



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 3 959 077

CHEMISTRY  
LIBRARY











Band XXXI.

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, A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris,  
C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, W. HEMPEL-Dresden, J. H.  
VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-  
Genf, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia,  
D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, 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.**

gegeben am 16. Mai 1902. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von  
chiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—  
Einzelpreis dieses Heftes M. 5.—

421

237

v. 31

**CHEMISTRY  
LIBRARY**

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 16. Mai 1902.

	Seite
G. BODLÄNDER und O. STORBECK, Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen I. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	1
FRANZ RUSS, Über Nioboxalsäure. Mit 1 Figur im Text . . . . .	42
R. G. VAN NAME, Die Bestimmung des Kupfers als Cuprorhodanid in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn und Arsen . . . . .	92
F. E. HALE, Die Anfangswirkung von Jod und anderen Oxydationsmitteln bei der Hydrolyse von Stärke und Dextrinen . . . . .	100
W. PLOTNIKOW, Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff . . . . .	127
V. ROTHMUND, Über die Bildung von Calciumcarbid . . . . .	136
JOSEF SCHMIDT, Beitrag zur Berechnung der Atomgewichte. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	146
W. O. RABE, Über die Löslichkeit analoger Salze . . . . .	154
PAUL ROHLAND, Über die Plastizität der Thone . . . . .	158

### Heft 2.

Ausgegeben am 10. Juni 1902.

TEODOR ÅKERBERG, Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. Mit 9 Figuren im Text . . . . .	161
P. PFEIFFER, Die Halogensalze . . . . .	191
THEODORE WILLIAM RICHARDS und BENJAMIN SHORES MERIGOLD, Neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans. Mit 1 Figur im Text	235
THEODORE WILLIAM RICHARDS, Neubestimmung des Atomgewichtes von Calcium. Vorläufige Mitteilung . . . . .	271
RICHARD LORENZ, Über Gasketten . . . . .	275

421

237

v. 31

**CHEMISTRY  
LIBRARY**



# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 16. Mai 1902.

	Seite
G. BODLÄNDER und O. STORBECK, Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen I. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	1
FRANZ RUSS, Über Nioboxalsäure. Mit 1 Figur im Text . . . . .	42
R. G. VAN NAME, Die Bestimmung des Kupfers als Cuprorhodanid in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn und Arsen . . . . .	92
F. E. HALE, Die Anfangswirkung von Jod und anderen Oxydationsmitteln bei der Hydrolyse von Stärke und Dextrinen . . . . .	100
W. PLOTNIKOW, Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff . . . . .	127
V. ROTHMUND, Über die Bildung von Calciumcarbid . . . . .	136
JOSEF SCHMIDT, Beitrag zur Berechnung der Atomgewichte. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	146
W. O. RABE, Über die Löslichkeit analoger Salze . . . . .	154
PAUL ROHLAND, Über die Plastizität der Thone . . . . .	158

### Heft 2.

Ausgegeben am 10. Juni 1902.

TEODOR ÅKERBERG, Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. Mit 9 Figuren im Text . . . . .	161
P. PFEIFFER, Die Halogensalze . . . . .	191
THEODORE WILLIAM RICHARDS und BENJAMIN SHORES MERIGOLD, Neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans. Mit 1 Figur im Text	235
THEODORE WILLIAM RICHARDS, Neubestimmung des Atomgewichtes von Calcium. Vorläufige Mitteilung . . . . .	271
RICHARD LORENZ, Über Gasketten . . . . .	275

### Heft 3.

Ausgegeben am 30. Juni 1902.

	Seite
JULIUS TAFEL, Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure . . . . .	326
MAX GRÖGER, Über das gelbe Kupferoxydul . . . . .	326
A. GUTBIER, Über die Verbindungen des Tellurs mit Wismut und die quantitative Trennung beider Elemente . . . . .	331
A. GUTBIER, Über einige Salze der Tellursäure . . . . .	340
W. FISCHER und W. HERZ, Über das Chromhydroxyd. (Nach Experimenten von W. FISCHER) . . . . .	352
L. PISSARJEWSKY, Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhypochlorit auf die Oxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium . . .	359
HENRY P. STEVENS, Über Metathoriumoxychlorid. (Herrn WYBOUBOFF zur Antwort) . . . . .	368
Berichtigung . . . . .	373

### Heft 4.

Ausgegeben am 17. Juli 1902.

RICHARD LORENZ, Zur Elektrolyse geschmolzener Salze . . . . .	385
JULIUS MEYER, Zur Kenntnis des Selens. II. Mitteilung . . . . .	391
P. PFEIFFER, Tetraquodipyridinchromsalze. (Beitrag zur Chemie der Aquosalze I) . . . . .	401
PAUL ROHLAND, Über die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reaktionen durch positive und negative Katalysatoren . . . . .	437
WALTHER HEMPEL, Über die Analyse der Gase durch Verbrennung . . . . .	445
A. GUTBIER, Über das flüssige Hydrosol des Goldes . . . . .	448
A. PICCINI und V. FORTINI, Über die Thalliumsesequioxydalaune. (Vorläufige Mitteilung) . . . . .	451
W. HERZ, Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden. (Zum Teil gemeinschaftlich mit W. FISCHER) . . . . .	454
G. BODLÄNDER und O. STORBECK, Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen II . . . . .	458
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band XXXI.	

---

### Litteraturübersicht.

Bücherschau . . . . .	279. 374
-----------------------	----------

---



## Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen I.

Von

G. BODLÄNDER und O. STORBECK.

Mit 3 Figuren im Text.

Die chemischen Eigenschaften der Metalle werden bedingt einerseits durch ihre Stellung im periodischen System, andererseits aber auch durch ihre Stellung in der Spannungsreihe, d. h. durch die Spannung, die nötig ist, um die Elemente — insbesondere die Metalle — aus gleich konzentrierten Lösungen ihrer normalen Salze abzuscheiden.

Diese als Haftintensität bezeichnete Größe fällt zum Teil mit der Elektroaffinität<sup>1</sup> zusammen; ihr Wert bestimmt die Widerstandsfähigkeit der freien Metalle gegen Atmosphärien, ihr Verhalten gegen Säuren und ihre Fähigkeit, sich gegenseitig zu verdrängen, während die Stellung im periodischen System vor allem die Wertigkeit und damit den Typus der Verbindungen bestimmt.

Die Haftintensität steht auch in naher Beziehung zu der Löslichkeit der Metallverbindungen und zu ihrer Fähigkeit, komplexe Verbindungen zu bilden. Es ist deshalb mit Freude zu begrüßen, daß die Haftintensitäten der meisten Metalle jetzt mit ziemlicher Genauigkeit festgestellt<sup>2</sup> sind. Nur für die Metalle, die fast nur in Form komplexer Ionen in Lösungen enthalten sind, wie z. B. Gold, Platin, Antimon, Arsen fehlen genaue Angaben.

Es kann immer nur direkt die Haftintensität eines Metalles gegen solche Lösungen bestimmt werden, die neben dem Metall existenzfähig sind; so läßt sich die Haftintensität des Eisens direkt

<sup>1</sup> ABEGG und BODLÄNDER, Die Elektroaffinität ein neues Prinzip der chemischen Systematik. *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 453—499.

<sup>2</sup> WILSMORE, Über Elektrodenpotentiale. *Zeitschr. phys. Chem.* 35, (1900), 291.

nur gegen Ferrosalzlösungen bestimmen, weil Ferrisalz in Berührung mit dem Metall in Ferrosalz übergeht. Es kann daher durch direkte Messung nur die Spannung ermittelt werden, welche man aufwenden muß, um die zweiwertigen Ionen des Eisens in metallisches Eisen überzuführen. Dagegen ist es nicht möglich, direkt festzustellen, welche Spannung man braucht, um den dreiwertigen Ferriionen ihre Ladung zu entziehen.

Wenn man Beziehungen aufsucht zwischen der Haftintensität und den Eigenschaften der Verbindungen, so gelten diese nur für die Ferrosalze; nur auf indirektem Wege ist es möglich, auch die Spannung zu bestimmen, welche Eisen gegen eine Ferrisalzlösung haben würde.

Ähnliches liegt beim Quecksilber vor.<sup>1</sup> Neben dem Metall sind fast nur Lösungen von Mercurosalzen existenzfähig, die Haftintensität des Quecksilbers bezieht sich also nur auf den Übergang von Quecksilber in Mercurioionen und umgekehrt. Nur für die Eigenschaften der Mercurverbindungen lassen sich Beziehungen aus der Haftintensität ableiten; die Eigenschaften der von den Mercur- gänzlich verschiedenen Mercurverbindungen lassen sich nur aus der indirekt bestimmbar Spannung ableiten, die beim Übergang von Quecksilber in Mercuriionen aufgewandt wird.

Kupfer ist in Berührung mit dem Metall meist nur in Form der Cuprosalze beständig, wenigstens so weit Lösungen von größerer Konzentration der Metallionen in Betracht kommen. Es ist daher auch nur die Spannung bekannt, die beim Übergang des Metalls in Cupriionen aufzuwenden ist. Es ist allerdings leicht, die Spannung zu messen, welche das Metall gegen die Lösung eines Cuprosalzes z. B. von Cuprochlorid in Chlorkalium zeigt. Für den Vergleich der Eigenschaften verschiedener Metalle können aber nur diejenigen Spannungen in Betracht kommen, die die Metalle gegen ihre Lösungen zeigen, welche gleiche Konzentrationen der freien Metallionen besitzen.

Als Haftintensität bezeichnet man gewöhnlich die Spannung, welche eine Lösung von normaler Konzentration der Metallionen gegen das Metall aufweist. Ist die Konzentration der Metallionen größer, so wird diese Spannung verringert, ist sie kleiner, vermehrt.

<sup>1</sup> Vergl.: Ogg, Über das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen. *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 285—311.

ABEL, Über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles. *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 361—437.

Kennt man die Konzentration der Metallionen, so kann man aus der beobachteten Spannung die der normalen Lösung berechnen. Für die Cuprosalze waren aber Lösungen von bekanntem Gehalt an Cuproionen noch nicht untersucht worden; es war daher die Haftintensität des Kupfers bei dem Übergang in Cuproionen noch nicht ermittelt. Die Kenntnis dieser Größe ist schon deshalb von Wichtigkeit, weil sie die Prüfung der Frage gestattet, ob die von den Eigenschaften der Cuprisalze gänzlich verschiedenen Eigenschaften der Cuprosalze sich aus der Haftintensität der Cuproionen ableiten lassen. Es lag daher in unserer Absicht, die Entladungsspannung der Cuproionen in Lösungen bekannter Ionenkonzentration zu bestimmen. Die Aufgabe wurde durch das Auftauchen zahlreicher Vor- und Nebenfragen im Laufe der Untersuchung erschwert. Während wir mit ihr beschäftigt waren, sind Arbeiten über denselben oder ähnliche Gegenstände, insbesondere von ABEL<sup>1</sup> und von LUTHER<sup>2</sup> erschienen. Wir werden auf diese Arbeiten, deren Ergebnisse nur teilweise durch die unseren bestätigt werden, später zurückkommen.

Die einfachen Cuproverbindungen gelten als in Wasser „unlöslich“. Soweit sie, wie z. B. Kupfercyanür oder Kupferchlorür, durch Zuführung von Neutralsalzen oder von Ammoniak in Lösung gebracht werden können, sind sie in diesen Lösungen in Form komplexer Salze bzw. komplexer Ionen enthalten.

Die Möglichkeit der Bestimmung der Cuproionen bot nur die Untersuchung der rein wässrigen Lösung von einfachen Cuproverbindungen.

Es war nach der Elektroaffinität des Chlors zu erwarten, daß von den Cuprohaloiden das Cuprochlorid am leichtesten löslich sein würde. BODLÄNDER<sup>3</sup> berechnet die Löslichkeit des Cuprochlorids angenähert zu  $8,5 \cdot 10^{-3}$  — es müßte also 1 Liter 0,85 g Cuprochlorid enthalten.

Wenn auch die wichtigste Grundlage der Berechnung, gerade die Haftintensität, fehlte, so war doch anzunehmen, daß die Löslichkeit etwa von dieser Größenordnung sein würde und somit analytisch leicht ermittelt werden konnte.

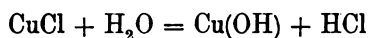
<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 385.

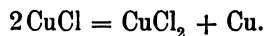
<sup>3</sup> BODLÄNDER, Über Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten. *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 55.

Bei Ausschluss jeder Oxydation durch den Luftsauerstoff sollte deshalb die Löslichkeit des Cuprochlorids festgestellt werden.

Es ergab sich bei diesen Versuchen, dass das Cuprochlorid nicht unzersetzt in Lösung geht. Das rein weisse Salz färbte sich bei Behandlung mit reinem Wasser rot. Das konnte herrühren von einer hydrolytischen Spaltung des Salzes in Kupferhydroxydul und Salzsäure. Die Farbe und Beschaffenheit des roten Niederschlages war aber von der des Kupferhydroxyduls verschieden. Dieses selbst trat auch in geringen Mengen als orangegelbe Trübung auf. Die Hauptmenge des dem Cuprochlorid beigemengten Niederschlages hatte aber rein kupferrote Farbe. Größere Partikeln, die sich bei längerem Stehen der sauerstofffreien Lösung in Berührung mit dem Cuprochlorid bildeten, hatten deutlich metallischen Glanz; das wies darauf hin, dass neben der in geringem Umfange stattfindenden hydrolytischen Spaltung:



auch ein Zerfall nach der Gleichung stattfindet:



Die erste Zersetzung des Cuprochlorids durch Wasser war von LESCOEUR<sup>1</sup> und von J. K. HAYWOOD<sup>2</sup> beobachtet worden, die zweite war bisher nicht bekannt; sie ist analog der Abscheidung von metallischem Kupfer aus cuprosulfathaltigen Lösungen von Cuprisulfat, welche FÖRSTER<sup>3</sup> beobachtet hat.<sup>4</sup> Der Kupfergehalt der Lösungen von Cuprochlorid in Wasser ist so groß, dass er analytisch leicht bestimmt werden konnte.

Die Lösungen enthalten aber neben dem Cuprochlorid, wie sich aus den Umsetzungsgleichungen ergibt, auch Salzsäure und Kupferchlorid, das letztere in überwiegender Menge. Es kam also darauf

<sup>1</sup> *Ann. Chim. phys.* [7] 2 (1894), 97.

<sup>2</sup> *Journ. phys. Chem.* 1 (1897), 411.

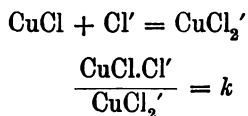
<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 14 (1896), 119.

<sup>4</sup> Die gleiche Zersetzung des Kupferchlorürs in Kupfer und Kupferchlorid hat GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 156) beobachtet. Er hat offenbar übersehen, dass wir über diese Reaktion schon im September 1900 auf der Naturforscherversammlung in Aachen berichtet haben. (Vergl. *Chem. Ztg.* 24 (1900), 82; *Zeitschr. Elektrochem.* 7 (1900), 159.)

an, auch die beiden Verbindungsstufen des Kupfers getrennt zu ermitteln.

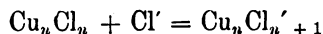
Das Kupfer des Cuprochlorids war nicht vollständig in Form von Cuproionen vorhanden, auf deren Bestimmung es allein ankam. Die Konzentration des Cuprochlorids war, wenn auch klein, doch immer so groß, daß man seine elektrolytische Dissoziation nicht als vollständig ansehen konnte.

Noch mehr zu berücksichtigen war, daß ein Teil des Cuprochlorids in Form komplexer Ionen vorhanden sein mußte. Es ist bekannt, daß Cuprochlorid sich in Salzsäure und Chloriden ziemlich leicht löst. Die Löslichkeit in Salzsäure ist von LE CHATELIER<sup>1</sup> und von ENGEL<sup>2</sup> sowie von ABEL<sup>3</sup> bestimmt worden, sie steigt bei zunehmendem Salzsäuregehalt sehr rasch an. Es war anzunehmen, daß das Cuprochlorid in diesen Lösungen in Form komplexer Anionen  $(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}_n$  vorhanden ist. Die Menge des in dieser Form gelösten Kupfers kann nur von der Menge der Chlorionen abhängen. Es mußten sich also solche Ionen auch bilden durch die Einwirkung der Chlorionen des Cuprichlorids und der Chlorionen des freien dissoziierten Cuprochlorids. Es war daher nötig, durch besondere Versuche die Abhängigkeit der Menge der komplexen Ionen von der der Chlorionen festzustellen. Wenn die komplexen Ionen die Formel  $\text{CuCl}_2'$  besaßen, so war nach der Gleichung:



zu erwarten, daß die Menge der komplexen Ionen bei Gegenwart von Cuprochlorid als Bodenkörper der Menge der freien Chlorionen proportional sein würde.

Gleiches gilt aber auch, wenn das Cuprochlorid die Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  oder  $\text{Cu}_n\text{Cl}_n$  besitzt, die komplexen Ionen aber durch Anlagerung von einem Chlorion an das neutrale Salz gebildet werden. Auch dann ist, wenn Cuprochlorid Bodenkörper ist,<sup>3</sup> nach den Gleichungen:



<sup>1</sup> *Compt. rend.* 98 (1884), 814.

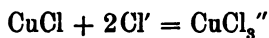
<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [6] 17 (1889), 376.

<sup>3</sup> l. c.

$$\frac{\text{Cu}_n \text{Cl}_n \cdot \text{Cl}'}{\text{Cu}_n \text{Cl}'_{n+1}} = k$$

die Menge der komplexen Ionen der Menge der freien Chlorionen proportional.

Wenn aber sich ein Molekül des Cuprochlorids mit zwei Ionen Chlor zu komplexen Ionen verbindet, so ist nach der Gleichung:



$$\frac{\text{CuCl} \cdot (\text{Cl}')^2}{\text{CuCl}_3''} = k$$

die Menge der komplexen Ionen dem Quadrat der Menge des freien Chlorionen proportional. Auch hier gilt dieselbe Beziehung, auch wenn dem Cuprochlorid die Formel  $\text{Cu}_n \text{Cl}_n$ , den komplexen Ionen also die Formel  $\text{Cu}_n \text{Cl}''_{(n+2)}$  zukommt.

Verbindet sich ein Molekül Cuprochlorid mit drei Chlorionen, so ist die Menge der komplexen Ionen der dritten Potenz der Chlorionen proportional.

Nach den Versuchen von ENGEL schien die Menge des Cuprochlorids dem Quadrat der Chlorionen proportional anzusteigen; es war zu prüfen, ob dieselbe Beziehung auch für die verdünnten Lösungen gilt, die hier allein in Betracht kommen, oder ob nicht in ihnen Moleküle  $\text{Cu}_n \text{Cl}_{n+1}$  vorhanden sind.

Für die Entscheidung der Frage, auf die es uns hauptsächlich ankam, war es ferner von Wichtigkeit zu wissen, ob die freien Cuproionen ein- oder zweiatomig sind, ob ihnen die Formel:

$\text{Cu}'$  oder  $\text{Cu}_2''$  zukommt.

Die Löslichkeit des Cuprochlorids ist ja nicht so groß, daß man direkt die Haftintensität der Cuproionen in normalen Lösungen bestimmen konnte. Bestimmt man sie aber bei geringerer Konzentration, so war es für die Umrechnung auf normale Konzentration nötig, die Anzahl der Ladungen zu kennen, welche jedes Ion trägt.

Ist die Konzentration eines Ions  $p$ -normal und seine Entladungsspannung bei dieser Konzentration =  $e$ , so ist seine Haftintensität in normalen Lösungen

$$E = e + \frac{0.058}{n} \log p.$$



Für die Berechnung von  $E$  aus  $e$  ist also wichtig, aufer der Konzentration  $p$  auch die Anzahl  $n$  der Ladungen jedes Ions festzustellen. Haben die Cuproionen die Formel  $\text{Cu}'$ , so ist  $n = 1$ , haben sie die Formel  $\text{Cu}_2''$ , so ist  $n = 2$ .

Die Lösung dieser für unseren nächsten Zweck sekundären Fragen haben wir in Angriff genommen und fortgeführt, obwohl uns bekannt war, daß ein Teil von ihnen auch schon im Laboratorium von NERNST durch ABEL bearbeitet wurde.

Es geschah dies, weil vor der Entscheidung dieser Fragen die Lösung der Hauptaufgabe, der Bestimmung der Haftintensität der freien Cuproionen, nicht möglich war. Es sind bei unseren Untersuchungen neue Methoden in Anwendung gekommen, so daß, was der Erfolg bestätigte, von ihnen eine neue Beleuchtung des Gegenstandes erwartet werden konnte.

#### Darstellung des Cuprochlorids.

Zur Darstellung des Cuprochlorids wurde Cuprichlorid mit starker Salzsäure und Kupferspänen in einem geräumigen Kolben so lange gekocht, bis die anfangs tief dunkelgrün gefärbte Mischung eine hellgrüne Färbung annahm und das gebildete Cuprochlorid sich auszuschcheiden begann. Um das heftige Stofsen beim Kochen möglichst zu vermeiden, verwandten wir lange spiralförmige Kupferstreifen, die bis in den Hals des Kolbens hineinragten; auch wurde die Kolbenöffnung mit einem Trichter bedeckt, um einem zu schnellen Verdampfen der Salzsäure vorzubeugen. Die Mischung wurde von dem Ungelösten in einen bis zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser angefüllten Kolben abgegossen, dieser mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen und die Flüssigkeit im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom abgekühlt. Nach dem Erkalten schied sich das Cuprochlorid zum größten Teil in prachtvoll schneeweißen Krystallen ab, die durch mehrfaches Auswaschen mit luftfreiem Wasser von dem beigemengten Cuprichlorid und der Salzsäure gereinigt wurden. Nachdem die Salzsäure vollständig ausgewaschen war, trat eine schön rote Färbung auf, die durch die unter Abscheidung von Kupfer erfolgende Zersetzung des Cuprochlorids bedingt war. Ein Beweis dafür, daß die rote Trübung nicht allein von Kupferoxydul, sondern auch von metallischem Kupfer herrührte, wurde dadurch geliefert, daß sich die

Trübung in luftfreier konzentrierter Salzsäure nicht klärte, was geschehen wäre, wenn nur Kupferoxydul vorhanden gewesen wäre.

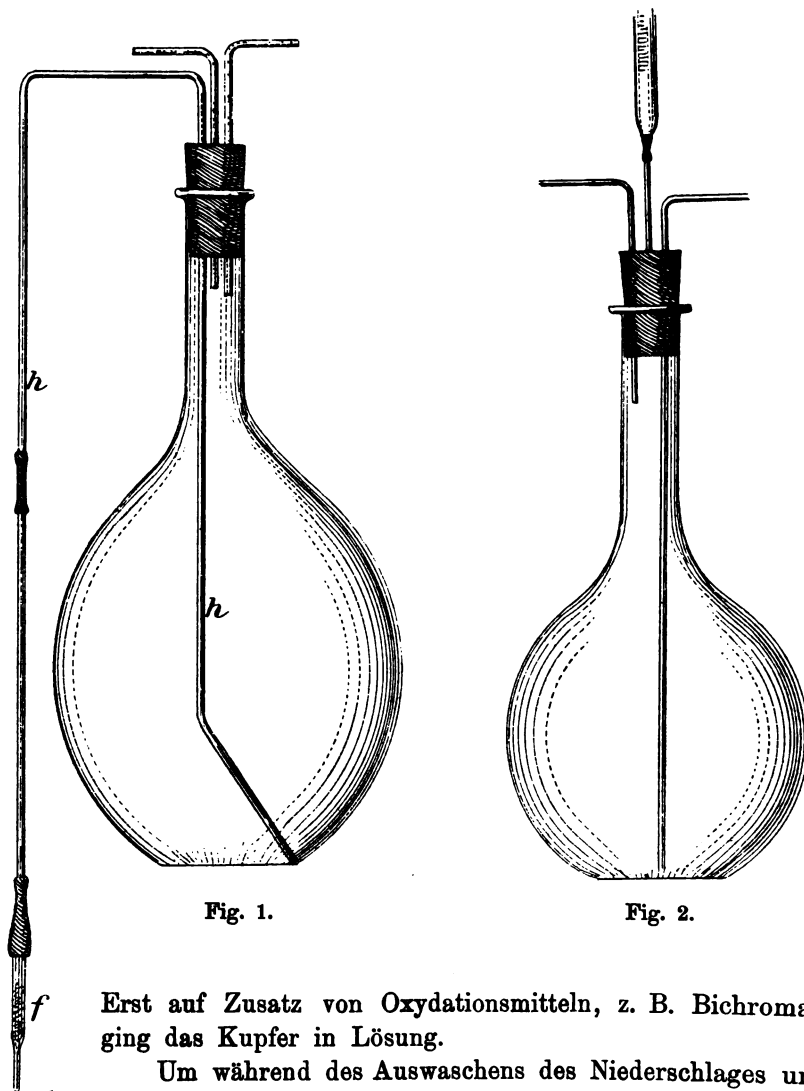


Fig. 1.

Fig. 2.

Erst auf Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. Bichromat, ging das Kupfer in Lösung.

Um während des Auswaschens des Niederschlages und für die Löslichkeitsbestimmungen das Kupferchlorür vor der Oxydation durch den Luftsauerstoff vollständig zu schützen, hatte der etwa zwei Liter fassende Kolben, in welchem sich das Kupferchlorür befand, die Form Figur 1. Durch zwei Öffnungen des dreifach durchbohrten Stopfens führten kurze, rechtwinklig gebogene Röhren

zum Zu- und Ableiten des Wasserstoffs oder der Kohlensäure und zum Einfüllen der Flüssigkeiten. In der dritten Bohrung war das zweimal rechtwinklig gebogene Heberrohr *h* befestigt, durch das die Lösung ziemlich vollständig aus dem Kolben entleert werden konnte. Zum Auswaschen des Niederschlages und zur Herstellung der gesättigten Lösungen diente ausgekochtes und in einer inaktiven Atmosphäre erkaltetes Wasser oder ebenso behandelte Lösungen von Salzen. Die Einfüllung erfolgte, ohne daß die Luft zutreten konnte, unter dem Druck des inaktiven Gases, indem die Flüssigkeit aus dem Kolben, in dem sie ausgekocht und erkaltet war, durch Glasröhren und Schlauchverbindungen in den Kolben 1 gedrückt wurde, während das Gas aus diesem Kolben durch das zweite Rohr unter einem Wasserventil austrat.

Mit dem Heber *h* war die Filtriervorrichtung *f* verbunden. Sie bestand aus einem dünnen Glasrohr, das mit einem weiteren, welches sich unten verjüngte und in eine Spitze auslief, verbunden war. Die weitere Glasröhre enthielt in ihrem verjüngten Teil den zum Filtrieren dienenden Wattepfropfen. Der Kolben, Figur 2, welcher das Filtrat aufzunehmen hatte, war ebenfalls mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen; das zum Boden führende Rohr war nur einmal gebogen und das eine kurze Zuleitungsrohr war gerade, damit es mit der Bürette verbunden werden konnte.

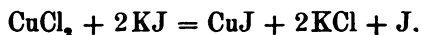
Vor der Filtration wurde der Kolben mit sauerstofffreier Kohlensäure gefüllt, das zum Boden führende Rohr mit der Filtriervorrichtung verbunden und das rechtwinklig gebogene mit einer anderen Glasröhre, die in Wasser tauchte, vereinigt, so daß die Filtration unter Kohlensäuredruck stattfand und ein Luftzutritt in jedem Falle ausgeschlossen wurde. Beim Titrieren mußte natürlich, um ein Zufliessen aus der Bürette zu ermöglichen, die den Kolben anfüllende Kohlensäure vorsichtig angesogen werden.

Das Cuprichlorid wurde mittels  $\frac{1}{20}$  Normal-Natriumthiosulfat, deren Titer auf 0.01 Normal-Kupfersulfatlösung wiederholt eingestellt wurde, titriert und zwar in der Weise, daß ca. 10 g Jodkalium<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Ein großer Überschuss an Jodkalium war für die Titration nötig, weil sonst die Entbindung des dem Cuprikupfer äquivalenten Jods äußerst langsam erfolgt. Der Entbindung des Jods muß die Abscheidung des Cuprojodids vorangehen; diese wird durch den Überschuss von Jodkalium wegen der Löslichkeitserniedrigung erleichtert.

in wenig Wasser gelöst und mit wasserlöslicher Stärke versetzt, ausgekocht und noch heiß unter Vermeidung von Luftzutritt dem Filtrat zugesetzt wurden. Da das Cuprichlorid mit Jodkalium, Cuprojodid, Jod und Chlorkalium bildet nach der Gleichung:



so konnte dasselbe durch die Bindung des freien Jods mittels Natriumthiosulfat leicht bestimmt werden.

Versuche, die freie Salzsäure durch Baryumhydroxyd mittels Methylorange oder Phenolphthalein als Indikator nach der Cuprititrierung in derselben Flüssigkeit zu bestimmen, waren nur möglich, wenn in der Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wurde, da die Kohlensäure auf den Indikator reagiert hätte. Da aber aus Gründen, die später erwähnt werden, die Bestimmung in der Kohlensäureatmosphäre vorzuziehen war, und da ferner die Hydrolyse des Cuprochlorids, die auch schon von LESCOEUR und HAYWOOD untersucht war, nur untergeordnetes Interesse besaß, so konnte in den meisten Fällen die direkte Bestimmung der Hydrolyse unterlassen werden, zumal deren Betrag sich auch auf indirektem Wege aus den Versuchszahlen ermitteln läßt.

Die Titration von Cuprochlorid mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Schwefelsäure gab keine zuverlässigen Resultate und zumal bei Gegenwart von Chlorkalium. Je nachdem langsam oder schneller titriert wurde, war der Verbrauch von Kaliumpermanganat ein verschiedener, so daß die Annahme wohl gerechtfertigt erscheint, daß der störende Einfluß der Gegenwart von Chloriden zuzuschreiben ist. Es ist möglich, daß das in Form komplexer Verbindungen vorhandene Cuprochlorid durch Permanganat gar nicht oder nur sehr langsam oxydiert wird. Wie die Reduktion des Cuprichlorids durch Kupfer bei Gegenwart von Chloriden erleichtert wird, wird der umgekehrte Prozeß, die Oxydation des Cuprochlorids durch die Gegenwart von viel Chloriden erschwert.

Die Lösung, welche zur Bestimmung des Cuprochlorids gedient hatte, oder eine frische Portion des Filtrates — 1 bis 2 Liter — wurde sowohl zur Bestimmung des Chlors auf gewichtsanalytischem Wege als auch zur Bestimmung des Gesamtkupfers nach elektrolytischer Methode verwandt, indem nach Ausfällung des überschüssigen Silbers und Abfiltrieren mit Schwefelsäure eingedampft und nach Zusatz von Salpetersäure elektrolysiert wurde.

Zur Ausschließung des Luftsauerstoffs wurde zuerst in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet. Gelegentlich der Bestimmung der Leitfähigkeit dieser Lösungen zeigte sich aber, daß aus ihnen Wasserstoff auf platinierter Platin fast das gesamte Kupfer in kurzer Zeit metallisch niederschlug. Bei Abwesenheit von Platin wurde eine solche Reduktion nicht beobachtet. Es war aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß eine solche Reduktion doch einmal eintreten konnte, und es wurde deshalb meist in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet. Die Versuche in einer Kohlensäureatmosphäre hatten übrigens dieselben Ergebnisse, wie die unter sonst gleichen Bedingungen angestellten Versuche in der Wasserstoffatmosphäre.

Der Ausschluß des Luftsauerstoffs war für das Gelingen der Versuche die wichtigste Bedingung. Das konnte nur erreicht werden, wenn der mit bestschließenden Stopfen und Schläuchen verschlossene Kolben beständig während der Sättigung und Filtration unter dem Druck eines inaktiven Gases stand, so daß auch die Diffusion von Sauerstoff in den Kolben ausgeschlossen war. Um das zu erreichen, mußte aber darauf verzichtet werden, die Sättigung bei durchaus konstanter Temperatur in einem Thermostaten vorzunehmen. Vielmehr erfolgte sie durch 6—8stündiges Schütteln bei Zimmertemperatur auf einer Schüttelmaschine, wobei der Kolben durch Glasröhren und Schläuche immer mit dem Kohlensäureapparat und der Waschvorrichtung verbunden blieb. Die Resultate zeigen, daß die Schwankungen der Zimmertemperatur die Resultate nicht wesentlich beeinflussen.

Es kam in jedem Falle darauf an, das Gesamtkupfer, das in Form von Cuprerverbindungen vorhandene Kupfer, das Chlor, das Cuprokupfer und die freie Salzsäure zu bestimmen.

Die drei ersten Bestimmungen geben scharfe Resultate, namentlich wenn bei der Bestimmung des Cuprikupfers die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln innegehalten wurden.

Sehr unzuverlässig war dagegen die Bestimmung des Cuprokupfers und der freien Salzsäure. Es konnte aber das Cuprokupfer genauer indirekt ermittelt werden, indem das Cuprikupfer von dem Gesamtkupfer abgezogen wurde. Auch die Salzsäure läßt sich

---

<sup>1</sup> Dadurch, daß sich im Kolben immer fein verteiltes metallisches Kupfer befand und Salzsäure durch Hydrolyse entsteht, werden Spuren eintretenden Sauerstoffs unschädlich gemacht.

berechnen, wenn man vom Gesamtchlor das an Cupri- und Cupropkupfer gebundene Chlor bei Gegenwart von Chlorkalium auch das daran gebundene abzieht; indessen ist diese Berechnung weniger zuverlässig, weil ihr alle event. Analysenfehler anhaften.

Tabelle 1.

Löslichkeit des Cuprochlorids in mg-Atomen im Liter.

Temp.	Ges. Kupfer	CuCl <sub>2</sub> mafs- analytisch	Cl	CuCl berechnet	CuCl mafs- analytisch	HCl berechnet
a) in Wasserstoffatmosphäre.						
—	2.752	2.124	5.672	0.628	—	0.796
20.2	2.919	2.254	5.525	0.665	0.420	0.352
19.6	2.971	2.294	5.464	0.677	0.474	0.199
19.3	2.861	2.245	5.464	0.616	0.499	0.358
b) in Kohlensäureatmosphäre.						
20.6	2.818	—	5.285	—	0.525	—
21.7	2.805	2.243	5.430	0.562	0.516	0.382
—	2.880	2.258	5.312	0.662	0.391	0.274
19.7	2.805	2.188	5.390	0.667	0.336	0.447
im Mittel						
	2.851	2.222	5.436	0.634	0.451	0.401

In der vorstehenden Tabelle sind die Bestimmungen der Löslichkeit des Cuprochlorids in reinem Wasser in einer Wasserstoff- und einer Kohlensäureatmosphäre zusammengestellt. Wenn auch die Versuchsergebnisse Schwankungen ergeben, so zeigt sich doch, daß die Menge des Cuprichlorids und Cuprochlorids annähernd konstant ist.

Es ist diese Konstanz ein weiterer Beweis dafür, daß das Cuprisalz aus dem Cuprosalz unter Abspaltung von metallischem Kupfer und nicht durch zufällige Oxydation des Cuprochlorids entsteht.

#### Löslichkeit des Cuprochlorids in Chlorkalium.

Es ist schon in der Einleitung hervorgehoben worden, daß keineswegs das gesamte Cuprokupfer der Lösungen in Form freier Cuproionen vorhanden ist und daß ein Teil in Form komplexer Verbindungen mit den Chlorionen zugegen sein muß. Die Menge der freien Cuproionen konnte nur ermittelt werden, wenn derjenige

Teil des Cuprokupfers, welches als komplexes Salz vorhanden, in Abzug gebracht wird.

Da Cuprochlorid sich in Lösungen von Salzsäure und Chloriden löst, ist es als sicher anzusehen, daß die Chlorionen das Cuprochlorid als neutralen Teil addieren und damit komplexe Anionen bilden. Es muß sich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen den freien Chlorionen und den kupferhaltigen Anionen bei Gegenwart von festem Cuprochlorid herstellen. Sind die Bedingungen dieses Gleichgewichtes, insbesondere auch seine Konstanten bekannt, so läßt sich daraus berechnen, wie viel von der komplexen Cuprochlorbindung neben einer bestimmten Menge freier Chlorionen sich in einer mit Cuprochlorid gesättigten Lösung befindet, wobei es gleichgültig ist, ob die Chlorionen von der Dissoziation von Chlorkalium oder von Salzsäure oder wie in unserem Falle von der Dissoziation des Cuprichlorids oder des freien Cuprochlorids herrühren.

Quantitative Bestimmungen der Löslichkeit von Cuprochlorid in Salzsäure rühren, wie oben erwähnt, von LE CHATELIER und ENGEL her. Beide Forscher untersuchten die Löslichkeit in recht konzentrierten Salzsäurelösungen; die geringste angewandte Salzsäurekonzentration betrug 0.8975 normal, die höchste 10.4 normal. Wenn wir nur die kleineren Konzentrationen in Betracht ziehen, für welche eine Veränderung des Lösungsmittels noch nicht angenommen zu werden braucht, so lassen sich die Resultate in der folgenden Tabelle zusammenstellen.

Tabelle 2.  
Löslichkeit von Cuprochlorid in Salzsäure.

Autor	Salzsäurekonzentration a	Cuprochloridkonzentration b	$\frac{a}{b}$	$\frac{a^2}{b}$
LE CHATELIER	0.8975	0.0475	18.9	17
LE CHATELIER	1.57	0.14	11.2	17.6
ENGEL . . .	1.75	0.15	11.7	20.4
LE CHATELIER	1.82	0.1575	11.6	21.1
ENGEL . . .	2.86	0.29	8.97	23.3
LE CHATELIER	3.45	0.45	7.75	26.4

Die Konzentrationen sind in Grammmolekülen im Liter angegeben, wobei für Cuprochlorid die Formel CuCl angenommen wurde. Wie die vorletzte Spalte der Tabelle ergibt, erfolgt die

Zunahme des gelösten Cuprochlorids nicht dem Chlorgehalt proportional, sondern schneller als dieser; es besteht aber auch keine Proportionalität des gelösten Kupfers mit dem Quadrate der Chlor-konzentrationen. Es ist also in keinem Fall zulässig, aus diesen Bestimmungen auf die Menge des Cuprochlorids zu extrapolieren, die in Form komplexer Ionen in den an Chlor weit ärmeren Lösungen vorhanden sind.

Besser für unsere Berechnung eignen sich die Bestimmungen, welche ABEL kürzlich veröffentlicht hat. Auch ABEL bestimmte die Löslichkeit des Cuprochlorids in Salzsäure, ging aber dabei von kleineren Konzentrationen aus. Die niedrigste Konzentration war 0.04222, die höchste 2.7 normal. Die Bestimmungen beziehen sich auf 15° C. Die Sättigung der Lösung mit Cuprochlorid suchte ABEL dadurch zu erreichen, daß er das Cuprochlorid erst mit konzentrierter Salzsäure schüttelte und die klare Lösung mit Wasser versetzte. Es scheidet sich hierbei Cuprochlorid aus; er liefs absetzen und pipettierte einen Teil der Lösung für die Analyse ab. Er glaubte dabei wirklich das Gleichgewicht erhalten zu haben, weil dieses von oben, d. h. durch Ausscheidung von Salz aus einer übersättigten Lösung sich einstellte. Da er aber nach dem Versetzen mit Wasser nicht mehr schüttelte, sondern nur absetzen liefs, ist zwar Untersättigung ausgeschlossen, wohl aber eine Übersättigung möglich. Bedenklicher ist ferner, daß zwar mit ausgekochtem Wasser und Salzsäure gearbeitet wurde, aber bei der Entnahme der Proben und der Titrierung die Oxydation durch den Luftsauerstoff nicht genügend ausgeschlossen war. Die Bestimmung des gelösten Cuprochlorids erfolgte durch Titration mit Kaliumpermanganat; es sind hierbei zwei Fehler möglich, einmal ein Verbrauch von Permanganat durch Oxydation der Salzsäure unter Entbindung von Chlor und ferner dadurch, daß lange Zeit anhaltende Rötung durch Permanganat eintritt, noch ehe alles Cuprochlorid oxydiert ist. Wartet man das Verschwinden der Rötung ab, so bleibt unsicher, ob die Entfärbung durch die Einwirkung der Salzsäure oder durch die des Cuprochlorids bewirkt wird.

Da diese Fehlerquellen gerade bei kupferarmen Lösungen einen erheblichen Einfluß üben, erklärt es sich, daß für das Gleichgewicht zwischen Salzsäure und Cuprochlorid ABEL gerade bei den verdünntesten Lösungen — 0.04222 bis 0.63 normal HCl — „Kon-

---

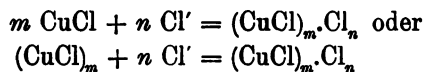
<sup>1</sup> Vergl. CAVEN und HILL, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 16 (1897), 981—983.



stanten“ erhielt, die von den übrigen sehr erheblich abweichen und auch mit unseren Resultaten am wenigsten im Einklang stehen.

ABEL prüfte, ob ein konstantes Verhältnis zwischen dem gelösten komplexen Salz und der ersten oder zweiten Potenz der freien Salzsäure besteht. Er findet, daß nur bei höheren Konzentrationen der Salzsäure zwischen 0.5—2 normal eine angenäherte Konstanz für den Ausdruck  $\text{Cl} : \sqrt{\text{CuCl}}$  besteht, bei niedrigeren Konzentrationen steigt dieser Ausdruck mit der Konzentration an, während der Ausdruck  $\text{Cl} : \text{CuCl}$  langsam abnimmt.

Bei der theoretischen Untersuchung dieses Gleichgewichtes zwischen Cuprochlorid und Salzsäure kommt ABEL zu dem Schluß, daß die Formel der freien Cuproionen aus diesen Versuchen nicht ermittelt werden kann, daß es also unentschieden ist, ob ihnen die Formel  $\text{Cu}^+$  oder  $\text{Cu}_2^{++}$  zuzuschreiben ist. Diese Folgerung ist richtig. Nicht richtig ist es dagegen, daß das Gleichgewicht über die Zusammensetzung der komplexen Verbindung vollkommenen Aufschluß erteilen kann. Die komplexen Verbindungen aus Cuprochlorid und Salzsäure entstehen, indem sich ein oder mehrere Moleküle Salzsäure an ein oder mehrere Moleküle Cuprochlorid anlagern. Die Anionen entstehen durch Anlagerung von ein oder mehreren Chlorionen an ein oder mehrere Moleküle Cuprochlorid. Wir können die Bildung der komplexen Anionen ausdrücken durch die Gleichung:



wo  $m$  und  $n$  ganze Zahlen sein müssen. Die Gleichgewichtsbedingung ist im ersteren Falle:

$$[\text{CuCl}]^m \cdot [\text{Cl}]^n = k \cdot [(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}'_n]$$

im zweiten Falle:

$$[(\text{CuCl})_m] \cdot (\text{Cl})^n = k [(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}'_n]$$

Da bei den Löslichkeitsversuchen Cuprochlorid Bodenkörper ist, geht seine aktive Masse in die Konstante ein und wir erhalten aus beiden Gleichungen dieselbe Beziehung:

$$\frac{[\text{Cl}]^n}{[(\text{CuCl})_m \cdot \text{Cl}'_n]} = k.$$

Experimentell kann man nur ermitteln, welchen Wert  $n$  besitzt, d. h. ob die erste, zweite oder  $n$ te Potenz der Chlorkonzentrationen dem in Form der komplexen Anionen gelösten Kupfer proportional ist. Die Formel des Cuprochlorids und damit die Formel der freien Cuproionen ist auf diesem Wege, wie auch ABEL auf andere Weise nachwies, nicht zu ermitteln. Aber auch die Formel des komplexen Salzes wird auf diese Weise nicht vollständig festgestellt, da die Konstanz der Beziehung gänzlich unentschieden läßt, welchen Wert  $m$  besitzt. Nur über die Anzahl  $n$  der von einem Molekül Kupferchlorür addierten Chloratome in dem komplexen Anion giebt die Konstanz irgend eines Ausdruckes Aufschluß. Wenn ABEL aus der Konstanz des Ausdruckes:  $\text{Cl}^2:\text{Cu}$  bei höheren Salzsäurekonzentrationen schließt, daß dem komplexen Anion die Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4''$  zukommen müsse, so ist das irrig; es kann nur geschlossen werden, daß ihnen die Formel:  $(\text{CuCl})_m\text{Cl}_2$  zukommt, wobei  $m$  jede beliebige ganze Zahl, die Formel also  $\text{CuCl}_3'$  oder  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4''$  oder  $\text{Cu}_3\text{Cl}_5'''$  sein kann. In Wirklichkeit trifft nicht die von ABEL angenommene Formel, sondern die Formel  $\text{CuCl}_3'$  zu, wie weiter unten gezeigt wird.

Bei geringen Salzsäurekonzentrationen ist der Ausdruck  $\text{Cl}:\text{Cu}$  konstant, daraus folgt nicht notwendig, daß bei kleinen Salzsäurekonzentrationen die Formel der komplexen Anionen  $\text{CuCl}_2'$  sein muß; sie kann auch  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3'$  oder  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4'$  u. s. w. sein.

Um die Menge des bei verschiedenen Konzentrationen der Chlorionen gelösten Cuprochlorids zu bestimmen, wurden in der oben angegebenen Weise luftfreie Chlorkaliumlösungen bekannter Konzentrationen mit Cuprochlorid 6—8 Stunden lang in einer Kohlensäureatmosphäre geschüttelt. Da dem Cuprochlorid von der vorhergehenden Behandlung mit Wasser immer eine gewisse Menge metallischen Kupfers beigemischt war, konnte eine Bildung von Cuprichlorid durch Oxydation nicht stattfinden, selbst wenn Spuren von Sauerstoff Zutritt gefunden hätten. Auch durch Zersetzung von Cuprochlorid entsteht kein Cuprichlorid, wenn die Chlorkaliumkonzentration 0.1 normal und höher ist. Das ergab die Prüfung mit Jodkalium, wodurch keine Spur von Jod aus den Lösungen entbunden wird. Wenn keine meßbaren Mengen von Cupriionen vorhanden sind, können sich auch keine meßbaren Mengen von freien Cuproionen in der Lösung befinden. Das gesamte Kupfer muß deshalb in der Lösung in Form des komplexen Salzes und seiner Ionen zugegen sein.

Tabelle 3.

Löslichkeit von Cuprochlorid in konzentrierteren Chlorkaliumlösungen.

Nr.	Temperatur	Chlorkalium	Kupfer	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
		g-Mol	g-Atom			
		im Liter				
1	18.8	0.05	0.002411	19.74	0.940	0.848
2	16	0.1	0.004702	20.27	1.931	1.75
3	16	0.2	0.009458	20.15	3.84	3.47
4	19.2	1.0	0.0970	9.31	8.40	6.70
5	16.4	2.0	0.3840	4.21	6.80	3.95

Es war zu prüfen, ob der Ausdruck  $\frac{[Cl']}{[Cu]}$  oder  $\frac{[Cl']^2}{[Cu]}$  oder ein anderer konstant ist.

Wenn das Cuprochlorid nur ein Chlorion addiert, also ein einwertiges Anion  $(CuCl)_m Cl'$  bildet, so ist in der gemeinsamen Lösung das Salz  $K (CuCl)_m Cl$  ebenso stark dissoziiert wie das Chlorkalium. Wir können also für das Verhältnis der Anionen das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der Salze setzen, wobei von dem angewandten Chlorkalium der Teil abzuziehen wäre, der in Form des komplexen Salzes in der Lösung vorhanden ist. Da  $m$ , wie aus unten zu beschreibenden elektrometrischen Messungen sich ergibt, gleich 1 ist, so müssen wir für jedes gelöste Kupferatom ein Chlorkaliumatom abziehen, es ist also die Konstante:

$$\frac{[Cl']}{[(CuCl)_m Cl]} = \frac{[KCl] - [Cu]}{[Cu]} = K_1.$$

Die Werte von  $K_1$  sind in der fünften Spalte der Tabelle angegeben. Sie sind bis zu einer Chlorkaliumkonzentration von 0.2 konstant. Dafs  $K_1$  in der 0.05 normalen Lösung etwas kleiner ist, liegt daran, dafs in ihr nicht das gesamte Kupfer als komplexes Salz vorhanden ist. Vielmehr läfst sich in dieser Lösung mit Jodkalium noch die Gegenwart von Cuprichlorid qualitativ und quantitativ nachweisen und ihr entspricht eine kleine Menge freier Cuproionen. Es ist also der Nenner etwas zu grofs, da in ihm die Gesamtkupfermenge eingesetzt ist, wodurch es sich erklärt, dafs der Quotient etwas zu klein ist.

Jedenfalls ist zu schliessen, dafs bis zu Konzentrationen von 0.2 Chlorkalium ein Chlorion mit dem Cuprochlorid verbunden ist, wobei es unentschieden bleibt, ob letzteres die Formel  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  u. s. w. besitzt, ob also dem komplexen Anion die Formel  $\text{CuCl}_2'$  oder  $\text{Cu}_2\text{Cl}_3'$  oder  $\text{Cu}_3\text{Cl}_4'$  zukommt.

In den normalen und doppelt normalen Chlorkaliumlösungen mufs dagegen ein Anion von anderem Typus vorhanden sein. Die einfachste Annahme ist, dafs diesem die Formel:



zukommt, dafs mit einem Molekül des einfachen oder polymerisierten Cuprochlorids zwei Chlorionen verbunden sind. Es mufs dann nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung gelten:

$$\frac{(\text{Cl})^2}{[\text{CuCl}_3]} = K_2,$$

wobei Cl die freien Chlorionen,  $\text{CuCl}_3$  die freien komplexen Ionen bedeuten. Diese Gleichung wird auch nicht verändert, wenn den komplexen Anionen die Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4''$  zukäme. Wenn wir aber von den Ionen zu dem Gesamtsalz übergehen, so ergeben die beiden Annahmen verschiedene Werte. Ist  $\alpha_1$  der Dissoziationsgrad des Chlorkaliums, so können wir  $[\text{KCl}.\alpha_1]$  für [Cl] einsetzen, wobei [KCl] das gesamte nicht zur Bildung des komplexen Salzes verwendete Chlorkalium bedeutet. Für  $[\text{CuCl}_3]$  können wir  $[\text{Cu}.\alpha_2]$  einsetzen, wo [Cu] das gesamte Kupfer,  $\alpha_2$  den Dissoziationsgrad des komplexen Salzes bedeutet. Wir erhalten also:

$$\frac{[\text{KCl}]^2 \cdot [\alpha_1]^2}{[\text{Cu}] \cdot [\alpha_2]} = k_2.$$

In jedem Falle ist das komplexe Salz zwei- und einionig, sei es, dafs es die Formel:  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$ , sei es, dafs es die Formel:  $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$  besitzt.

Es ergibt sich nun beim Vergleich der Dissoziationsgrade der Salze vom Typus des Chlorkaliums mit denen eines zwei- und einionigen Salzes, dafs bei gleicher Konzentration das Quadrat des einen der ersten Potenz des anderen gleich ist. Das folgt z. B. aus der nachstehenden, nach den Zahlen von KOHLRAUSCH berechneten Tabelle, in welcher als Dissoziationsgrade von  $\text{RCl}_2$  die Mittelwerte der Dissoziationsgrade von Chlorbarium und Chlorzink aufgeführt sind.

Tabelle 4.

Konzentration	KCl		RCl <sub>2</sub>
	$\alpha_1$	$\alpha_1^2$	
0.01	0.938	0.880	0.87
0.05	0.880	0.774	0.768
0.1	0.855	0.731	0.737
0.5	0.780	0.608	0.602

Machen wir nun die Annahme, daß in einer Lösung, die ein- und einionige neben ein- und zweiionigen Salzen enthält, der Dissoziationsgrad jedes von beiden so ist, wie wenn die Gesamtkonzentration nur von diesem Salz herrührte, so müßte in unserem Falle der Dissoziationsgrad  $\alpha_2$  des komplexen Kupfersalzes dem Quadrat des Dissoziationsgrades  $\alpha_1$  des Chlorkaliums gleich sein; wir erhielten also:

$$\frac{[\text{KCl}]}{[\text{Cu}]} = K_2.$$

Die Menge des nicht zur Bildung des Doppelsalzes verbrauchten Chlorkaliums ist gleich dem angewandten Chlorkalium vermindert um die einfache oder doppelte Konzentration des gelösten Kupfers, nachdem dieses in Form des Salzes  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  oder  $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$  vorhanden ist. Im ersten Falle müßte also konstant sein:  $\frac{[\text{KCl} - \text{Cu}]^2}{[\text{Cu}]}$

im anderen Falle  $\frac{[\text{KCl} - 2\text{Cu}]^2}{[\text{Cu}]}$ , wo KCl diesmal die gesamte Menge des angewandten Chlorkaliums bedeutet.

In der Tabelle 3 sind unter  $K_2$  und  $K_3$  die nach beiden Annahmen berechneten Werte der Konstanten eingetragen. Wir erkennen, daß bei kleineren Konzentrationen die Werte von  $K_2$  und  $K_3$  stark ansteigen, daß also in diesen Lösungen keinesfalls zwei Moleküle Chlorkalium sich mit einem Molekül Cuprochlorid vereinigen. Aber auch bei den höheren Konzentrationen ergibt sich weder für die eine noch für die andere Annahme eine Konstanz des theoretischen Ausdrucks.

Immerhin zeigen die Werte von  $K_2$  für normale und doppelt-normale Lösung eine größere Annäherung aneinander, als die von  $K_1$  und  $K_3$ . Daß die Konstanz nicht vollständig ist, liegt daran, daß unsere Annahme über die Dissoziationsgrade der Salze in der gemischten Lösung ungenau ist.

Die elektrometrischen Messungen, über die weiter unten berichtet wird, ergeben mit größter Sicherheit, daß in konzentrierten Lösungen die Formel des komplexen Salzes  $K_2CuCl_3$  ist.

Nachdem ermittelt worden ist, wie viel Cuprochlorid bei einem bestimmten Gehalt an Chlorionen unter Bildung komplexer Anionen addiert wird, können wir berechnen, wie viel von dem Cuprochlorid der reinwässerigen Lösung in Form von undissoziierten Salz, wie viel in Form von freien Cuproionen und wie viel in Form des komplexen Salzes bezw. seiner Anionen vorhanden ist. Der Gesamtchlorgehalt der reinwässerigen Lösung ist 0.005436 normal, die komplexen Anionen haben demnach in diesen Lösungen sicher die Formel  $(CuCl)_mCl'$ , da sich erst bei Chlorkonzentrationen von mehr als 0.5 die Gegenwart der höheren Komplexe  $CuCl_3$  bemerkbar macht. Wie wir oben gesehen haben, ist das Verhältnis  $Cl' : (CuCl)_mCl'$  für 0,1 normale Chlorkaliumlösungen 20.27, für 0.2 normale 20.15, im Mittel also 20.2. Die Konzentration der Chlorionen in der reinwässerigen Lösung ergibt sich aus der Gesamtkonzentration des Chlors und dem Dissoziationsgrad der einzelnen Salze. Es sind von den 0.005436 Grammatomen Chlor (S. 12) 0.004444 in Form von Cuprichlorid vorhanden, 0.000363 in Form von Salzsäure und der Rest 0.000629 in Form von komplexen und freien Cuproverbindungen. Enthielte die Lösung nur Cuprichlorid, so wäre der Dissoziationsgrad nach der Analogie mit  $ZnCl_2$  und  $BaCl_2$  etwa 0.9. Unsicher ist es, ob dabei das Cuprichlorid nur in  $Cu^{++}$  und  $2Cl'$  zerfällt oder auch zum Teil in  $CuCl'$  und  $Cl'$  oder in  $2CuCl_3'$  und  $Cu^{++}$ . Wenn nur die Dissoziation nach dem ersten Schema verläuft, würden vom Cuprichlorid geliefert werden  $2 \cdot 0.002222 \cdot 0.9 = 0.004$  Chlorionen. Die Salzsäure kann als vollständig dissoziiert angesehen werden, sie liefert 0.000363 Chlorionen. Das freie Cuprochlorid würde, nach der Analogie mit dem Chlorkalium zu schließen, in einer Lösung, die 0.005436 Chlor enthält, zu 0.955 dissoziiert sein. Setzen wir die Menge des in Form der komplexen Anionen vorhandenen Kupfers =  $x$ , so ist die Menge des freien Cuprochlorids  $0.000629 - x$  und die Menge der von ihnen gelieferten Chlorionen  $(0.000629 - x) \cdot 0.955$ . Die Gesamtmenge der freien Chlorionen ist also:

$$0.004 + 0.000363 + (0.000629 - x) \cdot 0.955 = 0.00498 - 0.955 x.$$

Die Menge der komplexen Ionen ist  $x$ , also ist:

$$\frac{0.00498 - 0.955 x}{x} = 20.2 \quad x = 0.00023.$$

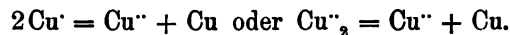
Da anzunehmen ist, daß das Salz ebenso stark dissoziiert ist, wie Chlorkalium in einer Lösung, die 0.005436 Chlor enthält, also zu 0.955, so ist die Menge des gesamten komplexen Salzes = 0.000241. Die Menge des gesamten freien Cuprochlorids ist also: 0.000629 — 0.000241 = 0.000388. Die Menge der gesamten freien Chlorionen ist 0.00498 — 0.955 · 0.00023 = 0.00476. Die Menge der freien Cuproionen ist = 0.000388 · 0.955 = 0.000371, wenn das freie Cuprochlorid die Formel CuCl besitzt und ebenso dissoziiert ist wie KCl in entsprechender Lösung. Wenn dagegen das freie Cuprochlorid die Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  besitzt, ist es ebenso wie das Cuprichlorid in dieser Lösung zu 0.90 dissoziiert; die Menge der Cuproionen  $\text{Cu}_2^{++}$  wäre dann:  $\frac{1}{2} \cdot 0.000388 \cdot 0.9 = 0.0001746$ .

Es wurde versucht, die Frage, ob die freien Cuproionen die Formel Cu' oder  $\text{Cu}_2^{++}$  besitzen, experimentell durch Untersuchung der Löslichkeit von Cuprochlorid bei Gegenwart eines Überschusses von Cupri- oder Chlorionen zu entscheiden.

#### Löslichkeit von Cuprochlorid in Gegenwart überschüssiger Cupriionen.

Es ist zwischen den beiden Annahmen zu entscheiden, ob die freien Cuproionen die Formel Cu' oder  $\text{Cu}_2^{++}$  besitzen.

Für die Spaltung der Cuprosalze in Kupfer und Cuprisalze ergibt sich dann entweder die Gleichung:



daraus folgt nach dem Massenwirkungsgesetz entweder:

$$\frac{(\text{Cu}')^2}{\text{Cu}''} = k \text{ oder } \frac{(\text{Cu}_2^{++})}{\text{Cu}''} = k.$$

Wenn also bei Gegenwart von metallischem Kupfer und wechselnden Mengen von Cupriionen ein Cuprosalz in Lösung gebracht wird, — wobei die Lösung für das Cuprosalz nicht gesättigt zu sein braucht, — so müßte sich aus der Konstanz für den einen oder anderen Ausdruck eine Entscheidung unserer Frage ergeben.

Es wurde deshalb die Löslichkeit des Cuprochlorids bei Gegenwart von metallischem Kupfer bestimmt, wobei die Menge der Cupriionen durch Zusatz wechselnder Mengen Cuprisulfat variiert

wurde. Es wurde wie in den oben angeführten Versuchen die Menge des Cuprikupfers, des Gesamtkupfers und des Chlors quantitativ bestimmt, die Menge des Cuprokupfers aus der Differenz des Cuprikupfers und des Gesamtkupfers ermittelt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5.  
 Löslichkeit von Kupferchlorür in Kupfersulfatlösungen.  
 Milligrammmoleküle im Liter.

Nr.	Temperatur	Konz. des Cuprisulfats	Cuprikupfer	Gesamtkupfer	Cuprokupfer berechnet	Chlor gefunden
1	19.7	—	2.258	2.880	0.622	5.312
2	16.8	0.49375	2.746	3.125	0.379	4.805
3	18.6	0.9875	3.145	3.602	0.457	4.908
4	17.5	1.4812	3.315	3.915	0.600	4.580
5	19.4	1.975	4.131	4.553	0.422	4.687
6	20.4	2.4687	4.349	4.786	0.437	4.287
7	20.5	2.9625	4.625	5.193	0.509	4.256
8	20.1	4.9375	6.546	7.276	0.730	4.329

Die Menge des gelösten Cuprochlorids steigt nicht beständig bei zunehmenden Cupriehalt der Lösung, sondern sie fällt und steigt in scheinbar unregelmäßiger Weise. Das liegt zum Teil daran, daß bei Zunahme der Cupriionen zwar die Menge der Cuproionen steigen muß, daß aber andererseits dadurch, daß Cupriionen durch das Cuprisulfat geliefert werden, die Menge des Cuprichlorids abnehmen muß; damit fällt die Menge der Chlorionen und hierdurch die Menge der komplexen Ionen  $\text{CuCl}_2'$ , so daß das Steigen der freien Cuproionen einer Abnahme der komplexen Ionen entspricht. Der Gesamtgehalt an Cuprokupfer kann also fallen, weil die Menge der komplexen Ionen abnimmt, obwohl die Menge der Cuproionen zunimmt. Da auch noch andere Störungen z. B. in Folge der Bildung komplexer Cuprosulfationen möglich sind, so erscheint eine Berechnung der Menge der freien Cuproionen und damit eine Prüfung der theoretischen Formel unmöglich.

Unabhängig von jeder Annahme über die Formel der freien Cuproionen müßte sich noch eine Beziehung zwischen den Mengen der Cupriionen und der Chlorionen ergeben.



Sei die Formel des undissoziierten Cuprochlorids  $(\text{CuCl})_n$ , so kann dessen Zerfall in Cuprichlorid und Kupfer durch die Gleichung ausgedrückt werden.



Wenn festes Cuprochlorid und metallisches Kupfer Bodenkörper sind, muß die Menge des undissoziierten Cuprichlorids konstant sein und damit das Produkt  $(\text{Cu}^+)(\text{Cl}^-)^2$ .<sup>1</sup> Die Tabelle ergibt in der That, daß der Chlorgehalt fällt, während der Cuprigehalt zunimmt. Wäre alles Cuprikupfer und alles Chlor in Form freier Ionen in der Lösung vorhanden, so müßte, wenn der Gehalt an Cuprikupfer von 2.258 auf 4.625 also etwa auf das doppelte steigt (Versuch 1 und 7), der Chlorgehalt von 5.3 auf 2.6 fallen; er fällt aber nur auf 4.25.

Eine quantitative Bestätigung ergibt sich auch nicht angenähert, selbst wenn das in Form der komplexen Ionen  $\text{CuCl}_2'$  gebundene Chlor berücksichtigt wird.

Der Grund liegt darin, daß die Dissoziation des Cuprichlorids und noch mehr die des Cuprisulfats ziemlich gering ist und sich bei steigender Konzentration sehr ändert. Eine genaue Berechnung des Dissoziationsgrades, die schon bei Salzen vom Typus des Chlorkaliums sehr schwer ist, ist bei Salzen wie das Cuprichlorid und Cuprisulfat noch dazu in gemischten Lösungen zur Zeit unmöglich.

#### Löslichkeit des Cuprochlorids bei Zusatz von Chlorkalium.

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse, wenn nur ein- und zweiwertige neben ein- und einwertigen Salzen vorhanden sind. Bestimmen wir die Löslichkeit des Cuprochlorids in Gegenwart von Chlorkalium, so wird durch die Vermehrung der Chlorionen die Menge der Cuproionen verringert werden. Da Cuprochlorid Bodenkörper ist, so muß entweder das Produkt  $(\text{Cu}^+)(\text{Cl}^-)$  oder  $(\text{Cu}_2^+)(\text{Cl}^-)^2$  konstant sein, je nachdem die freien Cuproionen ein- oder zweiatomig sind. Das Experiment läßt also hier die Entscheidung zu. Auch auf einem anderen Wege mußten dieselben Versuche eine Entscheidung bringen. Es ist in jedem Fall neben dem Cuprochlorid metallisches Kupfer Bodenkörper. Das Verhältnis zwischen Cupro- und Cupriionen muß ebenso, wie oben dargelegt wurde, eine Entscheidung geben, ob die

<sup>1</sup> Auf anderen Wege ist ABEL zu demselben Schlusse gelangt.

Cuproionen ein- oder zweiatomig sind. Ferner muß unabhängig hiervon in jedem Falle das Produkt aus der Konzentration der Cupriionen in das Quadrat der Chlorionen konstant sein. Die nachfolgende Tabelle giebt die experimentell gefundenen Zahlen.

Tabelle 6.

Löslichkeit von Kupferchlorür in Gegenwart wechselnder Mengen Chlorkalium.  
Konzentrationen in Millimolen.

Nr.	Temperatur	KCl	Cuprikupfer	Gesamtkupfer	Cuprokupfer berechnet	Chlor
1	20°	0	2.222	2.851	0.629	5.436
2	19	1	1.901	2.385	0.484	5.287
3	19	2	1.571	2.150	0.589	5.614
4	19	2.5	1.421	1.955	0.534	6.015
5	19	3	1.523	1.963	0.460	6.247
6	16	5	1.008	1.522	0.514	7.525
7	18	10	0.475	1.236	0.761	11.735
8	20	15	0.322	1.344	1.022	16.437
9	19	20	0.324	1.446	1.122	21.356
10	19	30	0.1308	1.761	1.630	31.911
11	18	50	0.1088	2.411	2.302	} nicht bestimmt
12	16	100	0	4.702	4.702	
13	16	200	0	9.485	9.485	
14	19	1000	0	97.0	97.0	
15	16	2000	0	384.0	384.0	

Eine Schwierigkeit bietet auch hier die Berechnung der freien Cupri- und Cuproionen und auch die der Chlorionen. Wenn alle in den Lösungen vorhandenen Chloride gleich stark dissoziiert wären wie Chlorkalium, so könnte man aus dem Gesamtchlorgehalt der Lösung die Menge der komplexen Cuproverbindung berechnen. Es müßte nach der oben S. 20 gefundenen Beziehung  $(Cl) - 2(KCuCl_2) = 20.2$  sein, woraus sich ergibt  $(Cl) : (KCuCl_2) = 22.2$ . Nach dieser Formel wurde aus dem Gesamtchlorgehalt die Gesamtmenge des komplexen Cuprosalzes berechnet. Diese Berechnung ist ungenau, weil das in den Lösungen immer vorhandene Cuprichlorid schwächer dissoziiert ist als das Chlorkalium und sein Chlor deshalb voraussichtlich weniger komplexes Salz bildet. Eine genauere Berechnungsweise konnte aber nicht angewandt werden, weil der Dissoziationsgrad des Cuprichlorids

insbesondere bei Gegenwart von Chlorkalium nicht bekannt ist. Aus dieser Quelle entspringt hauptsächlich die Unsicherheit in den nachfolgenden Rechnungen. Wird das doppelte der Konzentration des komplexen Salzes  $\text{KCuCl}_2$  von dem Gesamtchlorgehalt abgezogen, so erhält man das in Form freier Ionen oder in Form von undissoziierten  $\text{KCl}$  oder  $\text{CuCl}$  gelöste Chlor. Die Menge der Chlorionen  $a$  wurde berechnet, indem ein durchschnittlicher Dissoziationsgrad  $\alpha$  für  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{KCl}$  der Rechnung zu Grunde gelegt wurde. Das gesamte Cuprokupfer ergab sich aus der Differenz zwischen Gesamtkupfer und dem maafsanalytisch gefundenen Cuprikupfer. Wurde hiervon das wie oben berechnete  $\text{KCuCl}_2$  abgezogen, so erhielt man das freie Cuprochlorid und durch Multiplikation mit  $\alpha$  die freien Cupriionen  $b$ . Aus dem Gehalt an Cuprisalz ergibt sich durch Multiplikation mit  $\alpha$  die Menge der Cupriionen  $c$ . Die folgende Tabelle 7 enthält die auf diesem Wege berechneten Zahlen.

Tabelle 7.  
Löslichkeit von Kupferchlorür in Chlorkaliumlösungen.  
Millimole im Liter.

Nr.	Konzentration des $\text{KCl}$	durchschnittlicher Dissoziationsgrad für die Chloride $\alpha$	Gesamt- $\text{KCuCl}_2$	freie Chlorionen berechnet $a$	Freies $\text{CuCl}$ berechnet	freie Cupriionen $b$	freie Cupriionen $c$
1	0	0.91	0.248	4.55	0.398	0.362	2.05
2	1	0.91	0.238	4.38	0.246	0.224	1.73
3	2	0.91	0.253	4.65	0.336	0.306	1.43
4	2.5	0.92	0.271	5.03	0.268	0.242	1.31
5	3	0.93	0.282	5.28	0.178	0.165	1.42
6	5	0.93	0.339	6.37	0.175	0.162	0.938
7	10	0.93	0.528	9.97	0.238	0.216	0.442
8	15	0.92	0.740	13.76	0.282	0.259	0.289
9	20	0.91	0.917	17.80	0.205	0.186	0.295
10	30	0.90	1.437	26.10	0.193	0.173	0.118
11	50	0.88	2.360	42.00	0.051	0.0499	0.0957

Es sind nur die 11 ersten Reihen der Tabelle 6, in denen noch Cuprichlorid in meßbaren Mengen vorhanden war, berücksichtigt worden.

Die Tabelle 8 enthält die Bezeichnung der Größen, welche in dem einen oder dem anderen Falle hätten konstant sein müssen.

Tabelle 8.  
 Löslichkeit von Kupferchlorür in Chlorkaliumlösungen.  
 Fortsetzung von Tabelle 6 und 7.

Nr.	$\frac{b}{c}$	Abweichung vom Mittelwert	$\frac{b^2}{c}$	Abweichung vom Mittelwert	$c \cdot a^2$	Abweichung vom Mittelwert	$b \cdot a$	Abweichung vom Mittelwert	$b \cdot a^2$	Abweichung vom Mittelwert
1	0.176	+0.274	0.0640	+0.0254	42.5	+ 19.4	1.65	+0.42	7.51	+25
2	0.129	+0.321	0.0290	+0.0604	33.1	+ 28.8	0.98	+1.09	4.29	+28
3	0.214	+0.236	0.0654	+0.0240	30.9	+ 31.0	1.42	+0.65	6.60	+26
4	0.185	+0.265	0.0448	+0.0446	33.1	+ 28.8	1.22	+0.85	6.13	+27
5	0.117	+0.333	0.0194	+0.0700	39.5	+ 22.4	0.87	+1.19	4.62	+28
6	0.173	+0.277	0.0282	+0.0612	60.3	+ 1.6	1.04	+1.03	6.60	+26
7	0.490	-0.040	0.1060	-0.0166	43.9	+ 18.0	2.26	-0.19	22.60	+10
8	0.897	-0.447	0.2320	-0.1426	54.7	+ 7.2	3.57	-1.50	49.10	-15
9	0.633	-0.183	0.1180	-0.0286	93.3	- 31.4	3.32	-1.25	59.10	-25
10	1.470	-1.020	0.2560	-0.1666	80.4	- 18.5	4.54	-2.47	119.00	-85
11	0.469	-0.019	0.0211	+0.0683	169.0	-107.1	1.88	+0.19	79.30	-46
Mittelwert	0.450	±0.310	0.0894	±0.0644	61.9	+ 28.6	2.07	±0.98	33.17	±31

Die Resultate sind keineswegs befriedigend. Unabhängig von jeder Hypothese sollte die Beziehung gelten  $(Cu^{++})(Cl')^2 = c a^2 = \text{konstant}$ . Es beträgt aber die mittlere Abweichung dieser Werte vom Mittelwert 46.1%. Die größte Abweichung zeigen die Versuche mit hohem Chlorkaliumgehalt. Das liegt sehr wahrscheinlich daran, daß bei Gegenwart von viel Chlorionen die Dissoziation des Cupri-chlorids nicht einfach nach dem Schema  $CuCl_2 = Cu + 2Cl$  erfolgt, sondern daß daneben in beträchtlicher Menge Ionen  $CuCl'$ ,  $CuCl'_2$  oder andere auftreten. Unsere Kenntnis der Menge der  $Cu^{++}$ -Ionen ist deshalb sehr unsicher.

Die Unsicherheit der Werte von  $c$  beeinflusst naturgemäß die Werte  $\frac{b}{c}$  und  $\frac{b^2}{c}$ ; es kommt hinzu die große Unsicherheit in den experimentellen und theoretischen Grundlagen der Berechnung der freien Cuproionen. Schon das Cuprokupfer ergibt sich aus der Differenz zweier direkt bestimmter Größen und ist deshalb mit den Fehlern beider Bestimmungsarten behaftet. Hiervon muß wieder das in Form der komplexen Verbindung vorhandene Cuprokupfer abgezogen werden, dessen Bestimmung gleichfalls ungenau ist, und es muß der Einfluß des ungenau bekannten Dissoziationsgrades berücksichtigt werden. Die Abweichungen

der berechneten Werte vom Mittelwert betragen durchschnittlich 69 bzw. 72%. Eine Entscheidung, welcher von beiden Ausdrücken weniger von der Konstanz entfernt ist, kann demnach nicht getroffen werden.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse für die Berechnung der Ausdrücke  $b \cdot a$  bzw.  $b \cdot a^2$ . Die Menge  $a$  der freien Chlorionen ist voraussichtlich nicht mit sehr großen Fehlern behaftet und nur die Unsicherheit in den Werten von  $b$ , d. h. der Menge der freien Cuproionen bleibt bestehen. Die mittlere Abweichung vom Durchschnittswert beträgt für den Ausdruck  $b \cdot a$  47.5% für den Ausdruck  $a \cdot b^2$  95.3%.

Wenn man aus Berechnungen, die mit so großen experimentellen und theoretischen Fehlern behaftet sind, einen Schluss ziehen darf, so wäre es der, daß eher der Ausdruck  $b \cdot a$  als  $b \cdot a^2$  konstant ist, daß also die freien Cuproionen einatomig sind.

Der vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup> lagen nur einzelne von den hier angeführten Versuchen zu Grunde, welche die Annahme einatomiger Cuproionen besser begründet erscheinen ließen. Andere Versuche, deren Deutung voraussichtlich geringeren theoretischen Schwierigkeiten begegnen wird, sind zur Erscheinung der Frage nach der Wertigkeiten der freien Cuproionen in Angriff genommen; sie betreffen die Löslichkeit des Cuprobromids bei Gegenwart von Bromkalium.

Bevor die Frage nach der Formel der freien Cuproionen entschieden ist, soll auf die Frage nach ihrer Haftintensität und nach der freien Energie des Überganges der Cupro- in die Cuprionen nicht eingegangen werden.

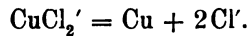
#### Messungen von Konzentrationsketten.

Es war oben gezeigt worden, daß die Löslichkeit des Kupferchlorürs in Chloridlösungen verschiedener Konzentration nur die Entscheidung liefert, daß in Lösungen von geringerem Chlorkaliumgehalt Moleküle der Formel  $(\text{CuCl})_n\text{KCl}$ , in solchen von höherem Chlorkaliumgehalt Moleküle der Formel  $(\text{CuCl})_m\text{K}_2\text{Cl}_2$  enthalten sind. Dagegen läßt sich auf diesem Wege nicht feststellen, welchen Wert  $n$  und  $m$  besitzen. Die Entscheidung dieser Frage ist durch Messungen von Konzentrationsketten möglich.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Chem.-Ztg.* 24 (1900), 82. Versammlg. deutscher Naturf. u. Ärzte in Aachen, Sitzung für Chemie, Vortrag v. BODLÄNDER.

<sup>2</sup> Vergl. G. BODLÄNDER. Die Untersuchung von komplexen Verbindungen. Aus der Festschrift für RICHARD DEDEKIND. Braunschweig 1901. S. 153—182.

Wenn die Verbindungen die Formel  $\text{KCuCl}_2$ , ihre Anionen also die Formel  $\text{CuCl}_2'$  besitzen, so sind diese ihrerseits wieder in geringem Umfange in Cuproionen und Chlorionen gespalten:



Es ist also:

$$\frac{(\text{Cu}')(\text{Cl}')^2}{(\text{CuCl}_2')} = k,$$

wo die Klammerausdrücke die Konzentration der Ionenarten bedeuten.

Wenn wir in zwei Gläser  $a$  und  $b$  dieselbe mit Cuprochlorid nicht gesättigte Lösung von Kaliumcuprochlorid bringen, die einen sehr beträchtlichen Überschuss von Chlorkalium enthält, und zu der Lösung in dem einen Gefäß noch eine Lösung von Chlorkalium, welche dieselbe Konzentration besitzt, wie diejenige, die zur Herstellung der Kaliumcuprochloridlösung gedient hatte, so ist der Gehalt an Chlorionen in beiden Gefäßen nahe derselbe; dagegen enthält das Gefäß  $a$  infolge der Verdünnung durch die Chlorkaliumlösung weniger Kaliumcuprochlorid.

Wenn die Verdünnung in dem Verhältnis  $1 : n$  erfolgt, so ist  $(\text{CuCl}_2')$  im Gefäß  $b$   $n$ mal so groß als im Gefäß  $a$ , also  $(\text{CuCl}_{2b}') = n(\text{CuCl}_{2a}')$ . Nun ist:

$$\frac{(\text{Cu}_a')(\text{Cl}_a')^2}{(\text{CuCl}_{2a}')} = \frac{(\text{Cu}_b')(\text{Cl}_b')^2}{(\text{CuCl}_{2b}')} = k,$$

$(\text{Cl}_a')$  ist gleich  $(\text{Cl}_b')$ , mithin

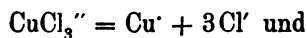
$$\frac{(\text{Cu}_a')}{(\text{Cu}_b')} = \frac{(\text{CuCl}_{2a}')}{(\text{CuCl}_{2b}')} = \frac{1}{n}.$$

Befindet sich in beiden Gefäßen eine Kupferelektrode und sind die Gefäße durch einen die Chlorkaliumlösung enthaltenden Heber verbunden, so erhalten wir eine Konzentrationskette.

Es wird das Kupfer in dem Gefäß  $b$  positiver Pol und die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ist, da die elektromotorische Kraft der Flüssigkeitskette  $= 0$  ist,

$$E = 0.058 \log n.$$

Wenn die Formel des komplexen Salzes  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  ist, die der Anionen also  $\text{CuCl}_3''$ , so ist:



$$\frac{(\text{Cu}')(\text{Cl}')^3}{(\text{CuCl}_3'')} = k.$$

Da auch hier wieder die Konzentration der Chlorionen in beiden Fällen dieselbe ist, die Menge des komplexen Salzes in *b* aber *n*mal so groß als in *a*, so ist:

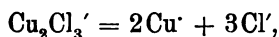
$$\frac{(\text{Cu}_a)}{(\text{Cu}_b)} = \frac{(\text{CuCl}_{3a}'')} {(\text{CuCl}_{3b}'')} = \frac{1}{n}.$$

Die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette ist also auch hier:

$$E = 0.058 \log n.$$

Es läßt sich also durch die Messung dieser elektromotorischen Kräfte nicht entscheiden, ob das komplexe Salz die Formel  $\text{KCuCl}_2$  oder  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  oder  $\text{K}_3\text{CuCl}_4$  u. s. w. besitzt.

Wenn aber die Formel des komplexen Salzes  $\text{KCu}_2\text{Cl}_3$  ist, wenn es also entsteht, indem 1 Molekül Chlorkalium ein Doppelmolekül  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  addiert, so wird ein sehr kleiner Teil der komplexen Anionen nach der Gleichung zerfallen:



es ist mithin:

$$\frac{(\text{Cu}')^2(\text{Cl}')^3}{(\text{Cu}_2\text{Cl}_3')} = k;$$

auch hier ist in den beiden Gefäßen (Cl') konstant. Dagegen ist:

$$(\text{Cu}_2\text{Cl}_{3a}') : (\text{Cu}_2\text{Cl}_{3b}') = \frac{1}{n}, \text{ mithin:}$$

$$\frac{(\text{Cu}_a')^2}{(\text{Cu}_b')^2} = \frac{(\text{Cu}_2\text{Cl}_{3a}')}{(\text{Cu}_2\text{Cl}_{3b}')} = \frac{1}{n},$$

$$\frac{(\text{Cu}_a')}{(\text{Cu}_b')} = \sqrt{\frac{1}{n}}.$$

Wenn die freien Cuproionen einatomig sind, so ist die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette

$$E = 0.058 \log \sqrt{n} = 0.029 \log n.$$

Das Gleiche ergibt sich, wenn die Formel des komplexen Salzes  $K_2CuCl_4$  oder  $K_3CuCl_5$  ist, d. h. immer dann, wenn 1, 2, 3  $n$ -Moleküle Chlorkalium sich mit einem Doppelmolekül  $Cu_2Cl_2$  vereinigen. Auch wenn die einfachen Cuproionen nicht ein-, sondern zweiatomig sind, erhalten wir dieselben Werte für die Konzentrationsketten.

Ist die Formel des komplexen Salzes  $KCuCl_2$ , die der freien Cuproionen aber  $Cu_2^{..}$ , so gilt die Beziehung:

$$2 CuCl_2' = Cu_2^{..} + Cl',$$

$$\frac{(Cu_2^{..})(Cl')^4}{(CuCl_2')^2} = k.$$

Wir erhalten wieder bei gleicher Anordnung wie oben eine Konzentrationskette. Die Konzentration der Chlorionen ist in  $a$  und  $b$  dieselbe, die Konzentration der Ionen  $CuCl_2'$  ist in  $b$   $n$ mal so groß, wie in  $a$ ; nun ist:

$$\frac{(Cu_2^{..})_a}{(Cu_2^{..})_b} = \frac{(CuCl_2')_a^2}{(CuCl_2')_b^2} = \left(\frac{1}{n}\right)^2.$$

Da die freien Cuproionen zweiwertig sind, so ist die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette:

$$E = 0.029 \log n^2 = 0.058 \log n,$$

sie ist also ebenso groß, wie wenn die freien Cuproionen einatomig wären. Über die Atomigkeit der freien Cuproionen giebt diese Konzentrationskette mithin keinen Aufschluss.

Dasselbe ergibt sich auch, wenn man annimmt, daß das komplexe Salz vom Typus  $KCu_3Cl_3$  oder  $K_2Cu_3Cl_4$  u. s. w. ist. Die elektromotorische Kraft ist dann, auch wenn die freien Cuproionen zweiatomig sind,  $0.029 \log n$  Volt.

Wir erfahren aus diesen Konzentrationsketten nichts über die Formel der einfachen Cuproionen und auch nichts über die Anzahl der Moleküle Chlorkalium, die sich mit einem Molekül Cuprochlorid vereinigen. Wohl aber giebt uns die Konzentrationskette darüber Aufschluss, ob ein Molekül der komplexen Verbindung ein, zwei oder drei Atome Kupfer enthält.

Es war notwendig, bei diesen Messungen die Oxydation der Lösungen durch den Luftsauerstoff vollständig auszuschließen. Dies wurde erreicht, indem den Zellen, in denen die Messungen erfolgten,



die Form Fig. 3 gegeben wurde. Sie bestanden aus zwei weithalsigen Glasflaschen von ca. 200 ccm Inhalt, die durch dreifach durchbohrte Gummistopfen verschlossen waren. Sie trugen je ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr *l* und ein kurzes Glasrohr *k*, die mit Schläuchen und Quetschhähnen verschließbar waren, sowie ein mit Dreiweghahn versehenes Heberrohr *h*. Außerdem waren in ihnen die elektrolytisch verkupferten Kupferelektroden *e* gasdicht

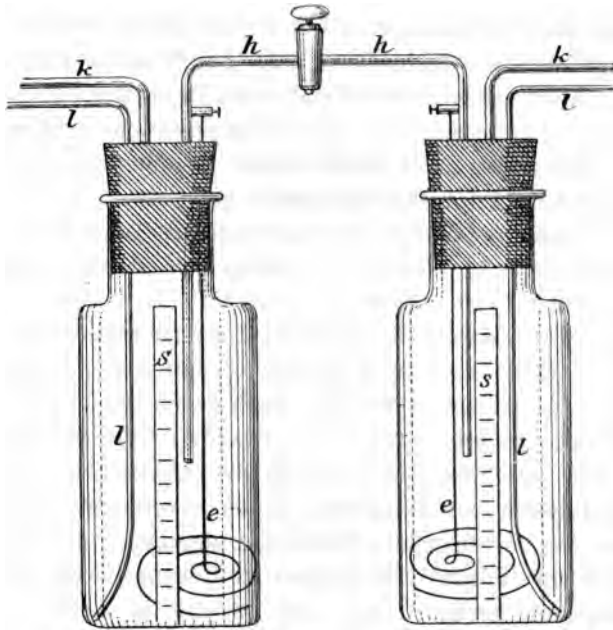


Fig. 3.

befestigt. Außen war eine Papierskala *s* angebracht, die die Flüssigkeit in den Gefäßen abzumessen gestattete.

Vor der Benutzung wurden beide Gefäße mit Kohlensäure gefüllt. Dann wurde in ein Gefäß aus dem früher beschriebenen Kolben die mit Kupferchlorür nahezu gesättigte Lösung filtriert, indem das Filterrohr mit *l* verbunden wurde, während die Kohlensäure durch *k* und ein Wasserventil austrat. Die Kupferchlorür-Lösung wurde dann mit einer gemessenen Menge derselben luftfreien Chlorkaliumlösung verdünnt, welche zur Sättigung mit Kupferchlorür verwendet worden war, so daß die Lösung jetzt für Kupferchlorür sicher untersättigt war. Sie wurde durch Kohlensäuredruck, der von *k* aus wirkte, durch die Röhren *l* und zwischengeschobene Glas-

und Kautschukverbindungen aus dem einen Gefäß in das zweite geprefst, dann wieder zurück und schliesslich in beiden Gefässen gleichmässig verteilt, wobei der Heber  $h$  mit der Flüssigkeit gleichfalls gefüllt wurde. Es wurde ein etwaiger Spannungsunterschied zwischen den Elektroden, der meist kleiner als 2 Millivolt war, festgestellt, und zur Korrektur der Messungen verwendet. Dann wurde die Lösung in dem einen Gefäß unverändert gelassen; die andere aber wurde mit der kupferfreien Chlorkaliumlösung verdünnt, so daß jetzt der Chlorkaliumgehalt an beiden Elektroden der gleiche, der Kupfergehalt ein verschiedener war. Die Messungen der elektromotorischen Kraft erfolgten mittelst des von BODLÄNDER und BREULL<sup>1</sup> beschriebenen Apparates nach dem Kompensationsverfahren. Der Hahn des Heberrohrs blieb dabei meist geschlossen, da die den Küken benetzende Flüssigkeit genügend gut leitete.

Ein Versuch, in dem der Chlorkaliumgehalt beider Lösungen 0.1 war, die Kupfergehalte aber im Verhältnis 1:4 standen, ergab eine elektromotorische Kraft von 0.0351 Volt.

Die elektromotorische Kraft dieser Zelle ist nicht ausschliesslich durch die Verschiedenheit im Kupfergehalt der beiden Lösungen bedingt, sondern zu einem kleinen Teil auch durch die Verschiedenheit des Chlorgehaltes. Zwar waren die angewandten Chlorkaliumlösungen identisch; von dem freien Chlorkalium den Chlorionen ist aber ein Teil durch Bildung der komplexen Ionen verbraucht worden. Es addiert, wie die nachfolgenden Messungen ergaben, jedes Äquivalent Cuprochlorid ein Molekül Chlorkalium in Lösungen, die für Chlorkalium etwa 0.1 normal sind. Die Lösung in Zelle  $b$  war für Kupfer 0.004 normal, die Lösung in  $a$  0.001, folglich war der Gehalt an freiem Chlorkalium in  $b$  nicht 0.1, sondern nur 0.096, in  $a = 0.099$ . Dieser Unterschied im Chlorgehalt bedingt, wie weiter unten gezeigt wird, eine elektromotorische Kraft von der Grösse  $0.058 \log \left( \frac{0.099}{0.096} \right)^2 = 0.0015$  Volt von demselben Vorzeichen wie diejenige, die durch den Unterschied der Kupferkonzentration bedingt ist. Letztere ist also  $0.0351 - 0.0015 = 0.0336$ .

Wenn die Lösung das Kupfer in Form des Salzes  $K_nCuCl_{n+1}$  enthielt, so mußte die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette sein:

<sup>1</sup> Die Bildung des Natriumbikarbonats. *Zeitschr. angew. Chem.* 14 (1901), 409.

$$E = 0.058 \log 4 = 0.0348,$$

während sich die elektromotorische Kraft:

$$E = 0.029 \log 4 = 0.0174$$

ergeben mußte, wenn die Formel des komplexen Salzes  $K_n Cu_2 Cl_{n+2}$  wäre.

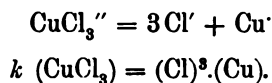
Die nahe Übereinstimmung des gefundenen Wertes 0.0336 mit dem theoretischen Werte 0.0348 beweist, daß nur 1 Atom Kupfer in dem Molekül des komplexen Salzes vorhanden ist, ohne über die Anzahl der Kalium- und Chloratome Aufschluß zu geben.

Eine kleinere elektromotorische Kraft ergab sich in Versuchen, in denen die Chlorkaliumkonzentration in beiden Zellen nur 0.05 normal war. Bei dem Kupferverhältnis von 1:4 ergab sich die elektromotorische Kraft 0.0229 Volt statt 0.0348. Indessen ist diese Abweichung nur eine scheinbare. In den 0.2 und 0.1 norm. Lösungen läßt sich durch die Reaktion mit Jodkalium die Gegenwart der Cuprerverbindung nicht mehr feststellen, dagegen enthält die Lösung von Cuprochlorid in 0.05 normaler Chlorkaliumlösung 0.0001088 mg Moleküle  $CuCl_2$ . Wäre das gesamte Kupfer in Form von Cupriionen vorhanden, so müßten diese bei der Verdünnung der Lösung auf das vierfache eine elektromotorische Kraft von  $0.029 \log 4 = 0.0174$  ergeben, da die Cupriionen zweiwertig sind. Wären dagegen gar keine Cupriionen und nur freie Cuproionen vorhanden, so wäre die elektromotorische Kraft wie oben  $0.058 \log 4 = 0.0348$  Volt; daß der gefundene Wert in der Mitte liegt, bestätigt, was die quantitative Untersuchung der Lösung ergeben hatte, daß Kupfer zum Teil als Cuprichlorid bzw. Cupriionen, zum Teil in Form des komplexen Salzes  $K_n CuCl_{n+1}$  bzw. seiner Ionen zum Teil in Form freier Cuproionen vorhanden ist.

Um zu ermitteln, in welcher Form das Kupfer in den konzentrierteren Lösungen vorhanden ist, wurde auch ein Versuch mit normaler Chlorkaliumlösung unternommen. Es wurden in der oben beschriebenen Weise zwei Lösungen verglichen, die für Chlorkalium 1 normal waren. Lösung *a* enthielt 0.0162 Grammmoleküle Cuprochlorid (als  $CuCl$  berechnet), Lösung *b* 0.0485 Grammmoleküle.

Die Löslichkeitsversuche S. 18 ergaben, daß in normaler Lösung zur Bildung des komplexen Salzes für ein Molekül  $(CuCl)_n$  zwei Moleküle Chlorkalium verbraucht werden. Nun ist unbekannt und soll erst ermittelt werden, ob das komplexe Salz die Formel  $CuCl_3 K_2$

oder  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4\text{K}_2$  besitzt. Im ersten Falle würden zur Bildung des komplexen Salzes in Lösungen  $2 \times 0.0162 = 0.0324$  Grammmoleküle Chlorkalium verbraucht werden, die Lösung enthielte also an freiem Chlorkalium nur noch 0.9676 Grammmoleküle Chlorkalium, die Lösung *b* enthält unter derselben Annahme  $1 - 2 \times 0.0485 = 0.9030$  Grammmoleküle Chlorkalium. Es sind also die Lösungen für Chlor nicht mehr gleich konzentriert. Wenn die Formel der komplexen Ionen  $\text{CuCl}_3''$  ist, besteht die Gleichung:



Daraus ergibt sich für den Gehalt der beiden Lösungen an Cuproionen (Cu) und  $(\text{Cu})_1$  die Beziehung:

$$\frac{(\text{Cu})}{(\text{Cu})_1} = \frac{(\text{CuCl}_3)}{(\text{CuCl}_3)_1} \cdot \frac{(\text{Cl})_1^3}{(\text{Cl})^3}.$$

Die elektromotorische Kraft müßte dann sein:

$$E = 0.058 \log \frac{(\text{CuCl}_3)}{(\text{CuCl}_3)_1} \cdot \frac{(\text{Cl})_1^3}{(\text{Cl})^3}$$

Wir könnten mit einiger Annäherung annehmen, daß das komplexe Salz ebenso wie das Chlorkalium in beiden Lösungen gleich stark dissoziiert ist und für die Konzentration der Ionen die der Salze selbst einsetzen. Der berechnete Wert wäre dann:

$$E = 0.058 \log \frac{0.0486 \cdot (0.9676)^3}{0.0162 \cdot (0.9030)^3} = 0.0328.$$

Gefunden wurde 0.0285 Volt.

Ist aber die Formel des komplexen Salzes  $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_4$ , so bindet ein Atom Kupfer nur ein Atom Chlorkalium, und der Gehalt an Chlorkalium in beiden Lösungen ist 0.9838 und 0.9515. Für die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette erhält man dann:

$$E = 0.029 \log \frac{0.0486 \cdot (0.9838)^3}{0.0162 \cdot (0.9515)^3} = 0.0151.$$

Der Versuch spricht zweifellos zu Gunsten der ersten Annahme, daß also auch in den komplexen Salzen, die in konzentrierteren Lösungen vorhanden sind, nur ein Atom Kupfer im Molekül vorhanden ist.

In Kombination mit den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche folgt für das komplexe Salz die Formel:

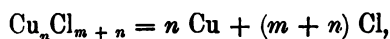


Dieser Schluß wird auch durch die Messung der elektromotorischen Kräfte der Ketten der zweiten Art bestätigt.

#### Konzentrationsketten bei verschiedenem Chlorkaliumgehalt.

Durch Messung der Konzentrationsketten war nur über die Anzahl der Kupferatome im Molekül und den Ionen des Kaliumcuprochlorids Aufschluß gewonnen worden und es hatte sich ergeben, daß zwischen Chlorkaliumkonzentrationen von 0.05—2 normal immer nur ein Atom Kupfer in dem Salz vorhanden ist. Unentschieden bleibt es, wie viel Moleküle Chlorkalium mit einem Molekül Cuprochlorid verbunden sind, ob also das komplexe Salz die Formel  $\text{KCuCl}_2$  oder  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  oder  $\text{K}_n\text{CuCl}_{n+1}$  besitzt. Auch darüber kann Aufschluß gewonnen werden, wenn man die Konzentrationsketten von Chlorkaliumlösungen mißt, die das komplexe Salz enthalten, ohne mit Cuprochlorid gesättigt zu sein; doch muß hierbei die Chlorkonzentration in den beiden Zellen des Elementes verschieden sein, während die Kupferkonzentration zweckmäßig gleich gemacht wird.

Wenn das komplexe Salz die Formel  $\text{K}_m\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$ , seine Anionen also die Formel  $\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$  besitzen, so unterliegen diese einer teilweisen Dissoziation nach der Gleichung:



woraus sich die Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\frac{(\text{Cu})^n \cdot (\text{Cl})^{m+n}}{(\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n})} = k.$$

Ist die Kupferkonzentration in zwei Lösungen identisch, so können wir in erster Annäherung auch die Konzentration der Anionen  $\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$  für gleich ansehen. Bei verschiedenem Chlorkaliumgehalt der beiden Lösungen ist allerdings der Dissoziationsgrad des komplexen Salzes etwas verschieden, so daß bei gleichem Gesamtkupfergehalt die Mengen der Anionen in der an Chlorkalium konzentrierten Lösung etwas kleiner sein wird. Nehmen wir aber, was

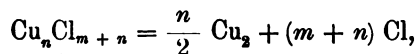
in erster Annäherung zutreffen wird, an, daß die Menge der Anionen  $\text{Cu}_n\text{Cl}_{m+n}$  praktisch gleich ist, so ergibt sich für die Konzentration der Cuproionen in den Lösungen *a* und *b* die Bedingung:

$$\frac{(\text{Cu}_a)^n}{(\text{Cu}_b)^n} = \frac{(\text{Cl}_b)^{m+n}}{(\text{Cl}_a)^{m+n}} \quad \text{oder} \quad \frac{(\text{Cu}_a)}{(\text{Cu}_b)} = \left[ \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \right]^{\frac{m+n}{n}}$$

sind die freien Cuproionen einatomig, so ist bei Anwendung von Kupferelektroden die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette:

$$E = 0.058 \log \frac{(\text{Cu}_a)}{(\text{Cu}_b)} = \left( \frac{m+n}{n} \right) 0.058 \log \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)}$$

Dieselbe Formel ergibt sich auch, wenn die Cuproionen nicht einatomig, sondern zwei- oder mehratomig sind. Sind sie nämlich zweiatomig, so erfolgt der Zerfall der komplexen Anionen nach der Gleichung:



woraus sich die Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\frac{(\text{Cu}_{2a})^{\frac{n}{2}}}{(\text{Cu}_{2b})^{\frac{n}{2}}} = \frac{(\text{Cl}_b)^{m+n}}{(\text{Cl}_a)^{m+n}} \quad \frac{(\text{Cu}_{2a})}{(\text{Cu}_{2b})} = \left[ \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \right]^{2\left(\frac{m+n}{n}\right)}$$

Da die Cuproionen als zweiatomig angenommen werden, ist die elektromotorische Kraft der Konzentrationskette:

$$\begin{aligned} E &= 0.029 \log \frac{(\text{Cu}_{2a})}{(\text{Cu}_{2b})} = 2 \left( \frac{m+n}{n} \right) 0.029 \log \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \\ &= \left( \frac{m+n}{n} \right) 0.058 \log \frac{(\text{Cl}_b)}{(\text{Cl}_a)} \end{aligned}$$

Die Formel ist also identisch mit der obigen, so daß auch hier die Messung der elektromotorischen Kraft nichts über die Anzahl der Kupferatome in den freien Cuproionen ergibt. Es wird ferner auch nicht direkt die Zahl  $m+n$  der Chloratome in den komplexen Anionen gefunden, sondern nur das Verhältnis  $\frac{m+n}{n}$ . Da aber die Konzentrationsketten bei wechselndem Kupfergehalt und gleichem

Chlorgehalt der Lösung zweifellos ergeben hatten, daß  $n = 1$  ist, so erhält man direkt die Anzahl der Chloratome in den komplexen Anionen. Die Art, wie diese Konzentrationsketten gemessen wurden, ergibt sich aus folgendem Beispiel:

Die Anordnung der Zellen war dieselbe wie bei den oben beschriebenen Messungen; es wurden in eine Zelle 20 ccm 0.1 normaler luftfreier Chlorkaliumlösung gegeben und dazu 120 ccm einer nahezu gesättigten Lösung von Cuprochlorid in 0.1 normaler Chlorkaliumlösung filtriert. Die gut durchgeschüttelte Mischung wurde zur Hälfte in die zweite Zelle hinübergetrieben. Die von Verschiedenheiten der Elektroden herrührende elektromotorische Kraft betrug 0.0019 Volt und zwar war das Kupfer in Zelle  $a$  positiv. Es wurden nun zu den 70 ccm in  $a$  30 ccm einer luftfreien 0.5 normalen Chlorkaliumlösung und zu den 70 ccm in  $b$  30 ccm einer luftfreien 0.1 normalen Chlorkaliumlösung hinzugefügt. Der Kupfergehalt beider Zellen war also jetzt identisch; der Chlorkaliumgehalt in  $a$  war  $0.01 (70 \cdot 0.1 + 30 \cdot 0.5) = 0.22$  normal, während der Chlorkaliumgehalt in  $b$  0.1 normal war. Bei der Messung erwies sich das Kupfer in  $a$  gegen  $b$  negativ und zwar betrug die elektromotorische Kraft 0.0355. Korrigieren wir für die ursprüngliche Potentialdifferenz der beiden Kupferelektroden, so ergibt sich die elektromotorische Kraft zu 0.0374.

Den Wert  $\left(\frac{m+n}{n}\right)$  erhalten wir aus obiger Gleichung:

$$\left(\frac{m+n}{n}\right) = \frac{0.0374}{0.058 \log \frac{Cl_a}{Cl_b}} = \frac{0.0374}{0.058 \log 2.2} = 1.9.$$

Man kann den wahren Wert in Anbetracht der mannigfachen Fehlerquellen unbedenklich gleich 2 ansetzen; da  $n = 1$  ist, so ergibt sich für  $m$  der Wert 1 und es hat somit das komplexe Salz in Lösungen, die für Chlorkalium 0.1—0.22 normal sind, die Formel:



seine Anionen haben also die Formel:  $CuCl_2'$ .

Würden wir nicht die Anzahl der Kupferatome in dem komplexen Salz von den früheren Messungen kennen, so wäre die elektromotorische Kraft dieser Kette auch vereinbar mit der Annahme, daß das komplexe Salz die Formel:



Die folgende Tabelle ergibt in der ersten Spalte die Konzentrationen des Kupfers, in den beiden folgenden die des Chlorkaliums in Normalitäten, in der vierten und fünften das Verhältnis beider Konzentrationen, in der sechsten die für die ursprüngliche Potentialdifferenz der Metalle korrigierten elektromotorischen Kräfte, in der siebenten und achten den Werth  $\left(\frac{m+n}{n}\right)$  bzw.  $\left(\frac{m+n}{n}\right)'$ .

Tabelle 9.

Konzentrationsketten mit gleichem Kupfer- und wechselndem Chlorgehalt.

Kupfergehalt g-Atome	Chlorkalium- gehalt g-Moleküle		Chlorionen- Verhältnis		E Volt	$\left(\frac{m+n}{n}\right)$	$\left(\frac{m+n}{n}\right)'$
	(KCl) <sub>1</sub>	(KCl)	(Cl) <sub>1</sub> '	(Cl) <sub>1</sub> "(Cl)"			
0.00008	0.2	0.05	3.73	3.73	0.0680	2.05	2.05
0.0002	0.22	0.1	2.1	2.1	0.0374	2.00	2.00
0.00014	0.3	0.1	2.8	2.8	0.0524	2.01	2.01
0.00007	0.4	0.1	3.69	3.69	0.0734	2.23	2.23
0.05	2.0	0.642	3.0	3.2	0.0805	2.90	2.75
0.0425	2.0	0.66	2.87	3.02	0.0803	3.03	2.89

Die Messung der elektromotorischen Kräfte und Ketten der zuerst beschriebenen Art hatte ergeben, daß auch in den konzentrierteren Chlorkaliumlösungen die komplexen Ionen nur je ein Atom Kupfer enthalten. Für die Berechnung des Verhältnisses der Chlorionen ist es wichtig, zu wissen, wie viel von dem Chlorkalium unter Bildung des Komplexsalzes gebunden wird; um nicht das, was zu beweisen ist, schon als bewiesen annehmen zu müssen, wurde die Berechnung so geführt, daß für jedes Kupferatom der Lösung ein oder zwei Moleküle des Chlorkaliums als gebunden angesehen wurden.

Die Spalten vier und fünf, bzw. sieben und acht zeigen, daß sich daraus für die verdünnten Chlorkaliumlösungen kein Unterschied im Resultat ergibt; aber auch für die konzentrierteren Lösungen ist der Unterschied ziemlich klein und nicht geeignet, das Gesamtergebnis zu modifizieren.

Es zeigt sich also, daß auf ein Atom Kupfer in den verdünnteren Chlorkaliumlösungen zwei Atome, in den konzentrierteren



drei Atome Chlor kamen. In den verdünnteren Lösungen enthalten die Moleküle — wie die früheren Versuche gezeigt haben — nur ein Atom Kupfer, die Formel des komplexen Salzes ist also:  $\text{KCuCl}_2$ .

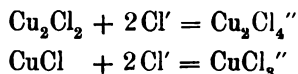
Auffällig könnte es erscheinen, daß auch die 0.05 normale Chlorkaliumlösung gegen die 0.2 normale nahezu die berechnete elektromotorische Kraft giebt, wie wohl doch in ihr neben den komplexen Ionen auch Ionen des Cuprisalzes vorhanden sind.

Die Störung, welche durch diesen Umstand bei den Versuchen mit gleichbleibender Chlorkonzentration beobachtet wurde, fällt aber hier fort, weil in Berührung mit dem Kupfer in der konzentrierten Chlorkaliumlösung das Cuprichlorid zu Cuprochlorid reduziert wird, welches als komplexes Salz in Lösung geht. Dafür spricht, daß die elektromotorische Kraft dieser Kette beim schnellen Schütteln dieser Lösung um 5—8 Millivolt zurückging, daß aber der normale Wert sich sofort einstellte, wenn die Lösung auch nur eine Minute wieder in Ruhe sich befindet. So lange geschüttelt wird, kommt immer eine an Cupriionen reichere Lösung in der konzentrierteren Chlorkaliumlösung mit der Kupferelektrode in Berührung, sowie die Lösung steht, werden Cupriionen aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Elektrode durch das Kupfer reduziert, da sie in der konzentrierten Chlorkaliumlösung neben Kupfer nicht existenzfähig sind; dadurch wird beim Stehen die Menge der freien Cuproionen in der konzentrierteren Lösung vermindert und die elektromotorische Kraft steigt. Die Formel der in den für Chlorkalium stärker als 0.05 normalen Lösungen enthaltenen Komplexionen muß  $\text{Cu}_n\text{Cl}_{3n}$  sein, wobei  $n$  den Wert eins, zwei u. s. w. haben könnte. Aus der oben angeführten Messung der elektromotorischen Kraft bei verschiedenem Kupfergehalt in beiden Lösungen ergibt sich, daß  $n$  den Wert 1 besitzt, daß also die Formel der komplexen Ionen  $\text{CuCl}_3$  ist, die des komplexen Kaliumsalzes  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  ist.

Die Grenze zwischen den Chlorkaliumkonzentrationen, in denen die Komplexionen die Formel  $\text{CuCl}_2'$  und  $\text{CuCl}_3''$  haben, ist natürlich nicht scharf, es ergibt sich aus der Tabelle 9, daß in 0.4 normalen Lösungen schon Ionen  $\text{CuCl}_3''$  neben den überwiegenden Ionen  $\text{CuCl}_2'$  vorhanden sind.

Es ist hierdurch nachgewiesen, daß die Annahme von ABEL, wonach die konzentrierteren Lösungen Ionen der Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4''$  ent-

halten, irrig ist. ABEL<sup>1</sup> und HAUSBATH<sup>2</sup> haben für diese Formel auch darin eine Stütze zu finden geglaubt, daß der Gefrierpunkt normaler Salzsäure auf Zusatz von Cuprochlorid steigt; eine Verminderung der Zahl der freien Moleküle und Ionen ist dadurch sicher bewiesen; eine solche tritt aber nicht nur ein, wenn durch Zufügung von Cuprochlorid aus zwei Chlorionen ein Ion  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4$  entsteht, was ABEL annimmt, sondern auch, wenn aus zwei Chlorionen ein Ion  $\text{CuCl}_3$  entsteht. Nur müßte im ersteren Falle die Gefrierpunktserhöhung für jedes Atom Kupfer halb so groß sein, als im zweiten Falle, wie die Gleichungen:



ergeben. ABEL und HAUSBATH beobachteten in der That eine größere Gefrierpunktserhöhung, als nach der von ihnen angenommenen ersten Gleichung zu erwarten war. Eine sichere Entscheidung konnte aber nur die Messung der Konzentrationskette ergeben.

Die Ergebnisse vorstehender Arbeit lassen sich in Kürze wie folgt zusammenfassen:

1. Cuprochlorid erleidet durch Wasser eine Spaltung einerseits in Kupferhydroxydul und freie Salzsäure, anderseits und überwiegend in Cuprichlorid und metallisches Kupfer.

2. Die letztere Spaltung wird durch Zusatz steigender Mengen von Chloriden zurückgedrängt, so daß in Lösungen, die stärker als 0.05 normal für Chlorkalium sind, das Cuprochlorid sich ohne Zersetzung löst.

3. Es wurde die Löslichkeit des Cuprochlorids in reinem Wasser und in Chlorkaliumlösungen bestimmt.

4. In den Lösungen in Wasser ist das Cuprochlorid zum Teil in freiem Zustande bzw. als dessen freie Ionen, zum Teil in Form komplexer Ionen enthalten.

5. Es wurde eine auf der Messung von Konzentrationsketten beruhende Methode zur Bestimmung der Formel, welche komplexe Salze in Lösung haben, erprobt.

<sup>1</sup> l. c. S. 405.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation Göttingen 1901.

6. Lösungen von 0.05—0.4 normal Chlorkalium lösen Cuprochlorid unter Bildung der Verbindung  $\text{KCuCl}_2$  auf, während in Chloridlösungen von höherer Konzentration die Formel des komplexen Salzes  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  ist.

7. Während die Moleküle der komplexen Cuprosalze sicher nur ein Atom Kupfer enthalten, konnte noch nicht endgültig entschieden werden, ob die freien Cuproionen ein- oder zweiatomig sind.

*Braunschweig, Elektrochemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1902.

---

# Über Nioboxalsäure.

Von

FRANZ RUSS.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung. — Experimenteller Teil: a) Material und dessen Verarbeitung b) Darstellung der Oxalate aus reiner Oxalsäure; c) Darstellung der Oxalate aus Niobaten; Alkaliniobathbildung beim Schmelzen; d) Darstellung größerer Mengen des Salzes  $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$ ; e) Methode der Analyse; f) Analyse des Salzes 1:3:6; g) Natronsalze; h) Ammonsalz; i) Rubidiumsalm; k) Darstellung der Salze 1:5:10; l) Freie Säure. — Natur der Oxalate a) Verhalten der Nioboxalsäure gegen Reagentien; b) Verhalten gegen trockene Reagentien: 1. Chlor; 2. Tetrachlorkohlenstoff; 3. Salzsäuregas; 4. Schwefelkohlenstoff. — Leitfähigkeitsmessungen. — Anhang: Tantal.

## Einleitung.

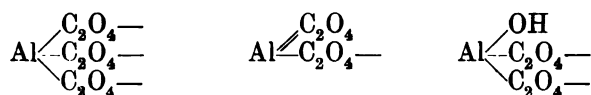
Zu den Säuren, die befähigt sind, Salze komplexer Natur zu bilden, gehört die Oxalsäure. Die Metalloxyde, die gepaarte Oxalate geben, sind entweder schwache Basen oder schwache Säuren. Man findet sie demnach in den Minimis der LOTHAR MEYER'schen Kurve, bezw. unmittelbar vor oder nach denselben.

In der folgenden Tabelle gebe ich eine nach dem periodischen System der Elemente geordnete Zusammenstellung derjenigen Metalloxyde, deren gepaarte Oxalate bereits untersucht sind.

III	IV	V	VI	VII	VIII
Al	Ti	V	Cr	Mn	FeCo
	Zr	As	Mo		
	Sn	(Nb)	W		Pt
		Sb			
		(Ta)			
		Bi			
	Th		Ur		

Vergleichbar sind natürlich nur die Oxalate der höchsten Oxydationsstufen. Der Grad der Komplexität dieser verschiedenartigen Verbindungen ist durch die Größe des hydrolytischen Zerfalles gegeben, den die freien Säuren in wässriger Lösung zeigen. Da aber die Säuren selbst in freiem Zustande nur bei den wenigsten Verbindungen bekannt sind, so mußte man nach einem anderen Beurteilungspunkte suchen. Dieser war durch das Verhalten der Ammonsalze dieser Säuren gegeben. Es ist möglich, sich durch die Beständigkeit oder Nichtbeständigkeit oder gar Nichtexistenz des Ammonsalzes ein Bild über den Grad der Komplexität zu verschaffen. Die komplexesten Säuren werden jene sein, die beständige Ammonsalze liefern, die am wenigsten komplexen, jene Säuren, bei denen durch hydrolytischen Zerfall ein Ammonsalz überhaupt nicht darstellbar war.

Die Thonerde als die stärkste der hier in Betracht kommenden basischen Oxyde bildet aufser dem normalen Oxalate drei Reihen komplexer Oxalate<sup>1</sup> und zwar



von denen die Ammonsalze der ersten zwei beständig, der dritten Verbindungsreihe unbeständig sind.

Das Titandioxyd als zu starke Säure ist nicht mehr befähigt eine Verbindung  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4-)_4$  zu liefern. Bekannt ist von demselben nur

die Verbindung  $\text{Ti} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \text{C}_2\text{O}_4- \\ \diagdown \text{C}_2\text{O}_4- \end{array}$ , von dem das Ammonsalz erhalten wurde.

Das in dieselbe Gruppe gehörende Zirkonoxyd liefert ebenfalls kein neutrales Oxalat. VENABLE und BASKERVILLE<sup>2</sup> erhielten bei ihren Versuchen nur basische und saure Oxalate.

PAYKULL<sup>3</sup> erhielt die Alkalisalze der Verbindung  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4-)_4$ , von denen VENABLE und BASKERVILLE zeigten, dafs sie unbeständig sind. Das in dieselbe Gruppe gehörende Thoroxyd bildet aufser einem neutralen Oxalate  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  die komplexe Verbindung

<sup>1</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 11, 176—196.

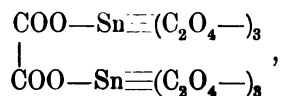
<sup>2</sup> ROSENHEIM, ebendas. 26, 253; PÉCHARD, *Compt. rend.* 116, 1513.

<sup>3</sup> *Am. Soc.* 19, 13 nach BEILSTEIN, Handb., Ergänzungsbd. I, S. 277.

<sup>4</sup> P. TRUCHOT, *Les terres rares*, Paris 1898, S. 190.

Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>—)<sub>4</sub>,<sup>1</sup> dessen Ammonsalz durch Wasser hydrolytisch gespalten und in Lösung nur bei einem Überschuss von Ammonoxalat beständig ist. Ebenso unbeständig ist das von CLEVE<sup>2</sup> dargestellte Kalisalz.

Von der Zinnsäure erhielt PÉCHARD die Verbindung  $\text{Sn} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \text{C}_2\text{O}_4\text{—} \\ \diagdown \text{C}_2\text{O}_4\text{—} \end{array}$  von der das Ammonsalz nicht dargestellt wurde. ROSENHEIM<sup>3</sup> konnte diese Verbindungsstufe nicht darstellen, sondern erhielt bei seinen Versuchen das Kalisalz der Zinnoxalsäure



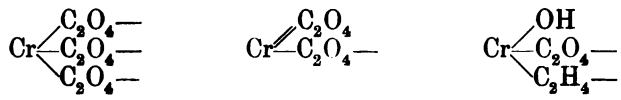
deren Ammon und Natronsalz nicht erhalten werden konnten.

In der 5. Gruppe des periodischen Systems ist es zunächst das Vanadin, das mit Oxalsäure zu einer komplexen Verbindung zusammen-

tritt. ROSENHEIM<sup>4</sup> erhielt die Vanadinoxalsäure  $\text{RO—Vd} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \text{C}_2\text{O}_4\text{R,} \\ \diagdown \text{C}_2\text{O}_4\text{R} \end{array}$

dessen Ammonsalz beständig ist. Da diese Gruppe ein besonderes Interesse erregt, sei hier noch des dreiwertigen Vanadins gedacht. Es bildet die Verbindung  $\text{Vd}\equiv(\text{C}_2\text{O}_4\text{—R})_3$ <sup>5</sup> mit beständigem Ammonsalz. Von den in die 5. Gruppe des periodischen Systems gehörenden Elementen Arsen, Antimon und Wismut sind Doppeloxalate, nur der niederen Oxydationsstufen As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bekannt.<sup>6</sup> Sie nehmen daher in dieser Betrachtung kein weiteres Interesse in Anspruch.

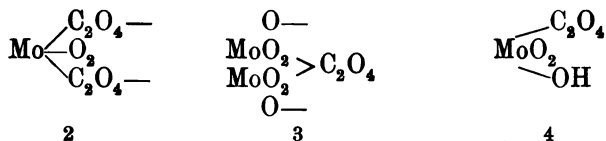
In der 6. Gruppe bildet das Chrom die der Thonerde entsprechenden Verbindungen:



<sup>1</sup> BRAUNER, *Journ. Chem. Soc. Lond.* 73, 955.  
<sup>2</sup> KOPPEL, *Chem. d. Th., Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge* 1901, S. 56.  
<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 20, 312.  
<sup>4</sup> *Ebendas.* 4, 369.  
<sup>5</sup> PICCINI, BRIZZI, *ebendas.* 19, 400.  
<sup>6</sup> As: SOUCHAY u. LENSSEN, *Lieb. Ann.* 105, 155; ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 20, 305; SB. PÉLIGOT, *Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 283; ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 20, 295. 299. 300; Bi: *ebendas.* 20, 306.

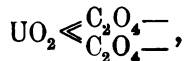
und das normale Oxalat  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . Die ersten zwei Reihen geben Ammonsalze.<sup>1</sup>

Vom Molybdän giebt PÉCHARD die Verbindung<sup>1</sup>  $\text{Mo} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{C}_2\text{O}_4 \end{array}$   
 an.<sup>2</sup> ROSENHEIM<sup>3</sup> stellte noch die Reihen dar



Die Säuren 2 und 4 geben beständige, 3 unbeständige Ammonsalze. Vom Wolfram ist nur die Säure  $\text{W}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{O}_4 \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  bekannt,<sup>3</sup> deren Ammonsalz nicht erhalten wurde.

Das Uran<sup>4</sup> bildet mit Oxalsäure

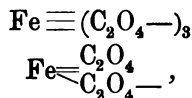


dessen Ammonsalz erhalten wurde.

PELIGOT<sup>5</sup> giebt noch die Verbindung  $\text{UO}_2 = \text{C}_2\text{O}_4$  an.

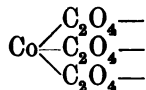
Das in die 7. Gruppe gehörende Mangan bildet unbeständige Verbindungen<sup>6</sup> vom Typus des Kobalts.

Von den Metalloxyden der 8. Gruppe des periodischen Systems giebt das Eisen aufser dem normalen Oxalate  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  die Doppeloxalate<sup>7</sup>



von denen nur das erste ein beständiges Ammonsalz liefert.

Das Kobalt giebt nach SÖRENSEN<sup>8</sup>



mit beständigem Ammonsalz.

<sup>1</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 11, 201.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 108, 1052.

<sup>3</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 4, 359.

<sup>4</sup> *Ebendas.* 20, 290.

<sup>5</sup> *Lieb. Ann.* 43, 275.

<sup>6</sup> KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1595.

<sup>7</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 11, 314.

<sup>8</sup> *Z. anorg. Chem.* 11, 1.

KEHRMANN<sup>1</sup> erhielt das Kalisalz dieser Reihe, die er als Doppelverbindung hinstellt.

Das Platin liefert eine Platosooxalsäure,<sup>2</sup> das Palladium eine Palladooxalsäure, die von VEZES<sup>3</sup> in Form ihres Kalisalzes erhalten wurde.

In der 5. Gruppe des periodischen Systems ist es die Niobsäure, von der man erwarten konnte, daß sie ebenfalls mit Oxalsäure zu Doppelverbindungen Veranlassung geben wird.

Das Niob befindet sich vor einem Minimum der LOTHAR MEYER'schen Kurve. Die Atomanalogien des Niobs, Zirkon und Molybdän einerseits, andererseits Vanadin bilden gepaarte Oxalate. Es mußte daher auch die Niobsäure befähigt sein, mit Oxalsäure Verbindungen einzugehen, doch mußte erwartet werden, daß ebenso wie bei Zirkon und Molybdän nicht der gesamte Sauerstoff der Niobsäure durch Oxalsäurereste vertreten werden kann. Diese Verbindungen konnten ein Interesse in Anspruch nehmen, da beim Niob außer den Fluoriden keine Verbindungen bekannt sind, die die Eigenschaft der Beständigkeit in wässriger Lösung besitzen und krystallinisch sind.

Thatsächlich gelang es, Alkalisalze einer Nioboxalsäure darzustellen, die diese Eigenschaften aufweisen.

Diese Salze nehmen noch ein weiteres Interesse in Anspruch, indem sie geeignet erscheinen, das Atomgewicht des Niobs, das bis heute noch nicht sicher ermittelt ist, festzustellen.

Bezüglich des Tantals ist zu erwähnen, daß auch dieses befähigt sein muß, gepaarte Oxalate zu bilden. Es erscheint auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Niobsäure und Tantalsäure gegenüber Oxalsäure und deren sauren Salzen eine Trennung des Tantals vom Niob aussichtsvoll.

### Experimenteller Teil.

#### a. Material und dessen Verarbeitung.

Das Rohmaterial zur Gewinnung der Niobsäure war ein von der Firma KRANTZ in Bonn bezogener Kolumbit aus Moss in Norwegen. Das spezifische Gewicht dieses Mineralen wurde bei 15° C. zu 5.42 gefunden. Dadurch war ein Anhaltspunkt für den Niob-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2325.

<sup>2</sup> WERNER, *Z. anorg. Chem.* 12, 50.

<sup>3</sup> *Bl.* [9] 21, 172.



säuregehalt gewonnen, da mit abnehmendem spezifischem Gewichte der Gehalt an Niobsäure bei den Kolumbiten zunimmt, während bei den Tantaliten mit abnehmendem spezifischem Gewicht der Gehalt an Tantalsäure zurückgeht.<sup>1</sup> Dem spezifischen Gewichte von 5.42 entsprach ein Niobsäuregehalt von beiläufig 79%, während Tantalsäure nicht oder in nur geringer Menge vorhanden sein konnte.

Für die Abscheidung der Niobsäure aus den Kolumbiten kommen heutzutage hauptsächlich zwei Methoden in Betracht, die ich, da sie allgemein in Verwendung stehen, nur im Prinzipie beschreiben will. Es sind dies die klassische Methode von MARIIGNAC und jene von GIBBS.

MARIIGNAC<sup>2</sup> schließt nach BERZELIUS' Vorschrift den Kolumbit mit Kaliumbisulfat auf, behandelt die geschmolzene Masse mit heißem Wasser, digeriert die eisen-, zinn- und wolframhaltigen Metallsäuren mit Schwefelammonium, wobei Schwefelzinn und Schwefelwolfram gelöst werden und behandelt den Rückstand mit Salzsäure, wodurch das Schwefeleisen entfernt wird, während Niobsäure und Tantalsäurehydrat zurückbleiben. Die Säurehydrate werden in Flußsäure gelöst. Die Lösung liefert mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium versetzt Kaliumnioboxyfluorid ( $2\text{KF.NbOF}_5$ ) und Kaliumtantalfuorid ( $2\text{KF.TaF}_6$ ). Die Trennung des Niobsäurehydrats vom Tantalsäurehydrat beruht nun auf der verschiedenen Löslichkeit dieser Salze. Kaliumnioboxyfluorid ist in kaltem Wasser leicht löslich (1:12.5), Kaliumtantalfuorid schwer (1:200).<sup>3</sup> Nach dem Ausfällen der Tantalsäure erhält man aus der Mutterlauge das Niobsalz; dieses wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit konzentrierter Schwefelsäure abgedampft und der Aufschluß mit Wasser ausgekocht. Durch Glühen des Rückstandes mit Ammonkarbonat erhält man die reine Niobsäure.<sup>4</sup>

GIBBS' <sup>5</sup> Methode beruht ebenfalls auf dem Prinzipie der Trennung der Fluoride. Er vermeidet aber den langwierigen Aufschluß mit Bisulfat, indem er von Haus aus den Kolumbit mit Fluorwasserstoffkalium schmilzt und die geschmolzene Masse in siedendem, flußsäurehaltigem Wasser auflöst. Die beim Erkalten sich bildenden

<sup>1</sup> RAMMELSBERG, Mineralchemie.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 63.

<sup>3</sup> Siehe FRESSENIUS, *Anal. chem. An.* 1895, S. 159.

<sup>4</sup> Über die Einzelheiten der Methode, s. GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chemie* 1897, II, 2, S. 65 u. 41.

<sup>5</sup> *Sill. Am. Journ.* [2] 37, 355; *J. B.* 1864, 685.

Krystalle des Kaliumnioboxyfluorids werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren, besser nach vorhergehender Behandlung mit Schwefelwasserstoff vom Eisen und Mangan befreit. Die weitere Behandlung ist wie bei MARIGNAC. Diese Methode des Aufschliefens soll bei der Darstellung größerer Mengen der Metallsäuren dem Aufschluss mit Kaliumbisulfat vorzuziehen sein. Sie erfährt dann insofern eine Modifikation, indem das mit Fluorwasserstoffkalium aufgeschlossene Mineral mit Wasser behandelt wird, die Lösung vom zurückbleibenden Quarz, Calciumfluorid und Fluorsiliciumkalium getrennt, zur Trockene erhitzt und bis zur Verjagung der Flusssäure mit Schwefelsäure behandelt wird. Durch Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung fällt als Niobsäure nieder. Sie wird durch heifse Behandlung mit weinsaurem Natronkali vom Eisen, Mangan, Wolfram und Zinn befreit.<sup>1</sup>

Die Änderungen, die in der Ausführung dieser Methoden zu Tage treten, beziehen sich hauptsächlich auf Einzelheiten in der Verarbeitung des aufgeschlossenen Mineralen und bezwecken eine möglichst vollständige und rasche Trennung der die Metallsäuren begleitenden Körper von diesen. Von den Forschern, die sich mit diesem Gegenstande befasst haben, sei neben BLOMSTRAND und HERMANN in erster Linie H. ROSE<sup>2</sup> genannt, wobei zu bemerken ist, dass ROSE's Unterniobsäureverbindungen der Niobsäure  $Nb_2O_5$  angehören, wie dies von BLOMSTRAND und MARIGNAC gezeigt wurde. In neuerer Zeit hat MARY ENGLE PENNINGTON<sup>3</sup> eine Arbeit über Derivate des Niobs und Tantals veröffentlicht. PENNINGTON schließt nach GIBBS auf und vertreibt durch scharfes Trocknen über freier Flamme die überschüssige Flusssäure. Das Gemisch der Fluoride wird beim Kochen mit Wasser, falls wenig Flusssäure zugegen ist, zerlegt unter Abscheidung der Verbindung  $Ta_2O_5 \cdot 2(TaF_5 \cdot 2KF)$ , der fast kein Niob beigemischt ist, während das Kaliumnioboxyfluorid verändert wird.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch einer Arbeit von LARSSON<sup>4</sup> über das Niob erwähnt, doch finden sich bezüglich der Aufarbeitung keine neuen Angaben. LARSSON schließt nach MARIGNAC auf.

---

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, II, 2, S. 66.

<sup>2</sup> ROSE, Handb. d. analyt. Chemie 1871, II, S. 339.

<sup>3</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 18, 38; C. B. 1896, 1, 537.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 12, 186.

Die Ausführung aller angegebenen Methoden ist sehr zeitraubend. Bei dem Aufschluß nach MARIIGNAC ist es, mit Rücksicht auf die Beschaffenheit des Niederschlages, die wiederholte Behandlung mit Schwefelammon, die viel Zeit in Anspruch nimmt. Die Methode von GIBBS erfordert ebenso wie die weitere Behandlung bei MARIIGNAC Gefäße von Platin, die bei der Aufarbeitung größerer Mengen nicht immer zu beschaffen sind. Außer den Fluoriden sind aber derzeit keine Salze des Niobs und Tantals bekannt, die die Eigenschaft der Beständigkeit in wässriger Lösung besitzen, krystallinisch sind und durch Umkrystallisation getrennt werden könnten. In den Oxalaten sind aber derartige Salze gegeben und es muß möglich sein, durch Umkrystallisation zu einem Salze zu gelangen, das nur Niob enthält.

Für die Gewinnung von Niobsäure benützte ich also die durch Versuche ermittelte Eigenschaft derselben, sich in Oxalsäure oder Alkalibioxalaten zu lösen. Diese Eigenschaft der Niobsäure findet man in den neueren Lehrbüchern, soweit sie mir zur Verfügung standen, nicht erwähnt, während bereits BERZELIUS in seinem Lehrbuche<sup>1</sup> angiebt, daß sich wasserhaltige Tantalsäure — zu jener Zeit war Niob- und Tantalsäure noch nicht unterschieden — in Kaliumbioxalat löst. Dagegen bestreitet er eine Angabe WOLLASTON's, daß die Tantalsäure in Oxalsäure löslich ist. ROSE<sup>2</sup> hingegen findet, daß durch Kochen mit einem Überschufs von Oxalsäure die Tantalsäure fast ganz gelöst wird. Doch giebt er bei der Niobsäure diese Eigenschaft nicht an.

Dieses Vermögen der Niobsäure, mit Oxalsäure Verbindungen einzugehen, wird aber auch von deren Begleiter im Kolumbit, die nach dem Aufschluß mit Bisulfat mit ihr vereinigt bleiben, geteilt: dem Eisen, Zinn und Wolfram in Form ihrer respektiven Hydrooxyde.<sup>3</sup> Der Gehalt an Zinn und Wolfram ist ein geringfügiger und überschreitet in den Kolumbiten selten den Betrag von 0.5%. Der Hauptbegleiter ist das Eisen, das mit durchschnittlich 15% vertreten ist. Dieses geht zum größten Teile beim Aufschluß mit Bisulfat als  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in Lösung, doch ist die Menge des zurückbleibenden so groß, daß das Digerieren mit Schwefelammonium oft wiederholt werden muß, um die Metallsäuren eisenfrei zu erhalten.

<sup>1</sup> Lehrb. d. Chemie, übersetzt von F. WÖHLER, 4. Aufl., 1836, III, S. 157.

<sup>2</sup> ROSE, *Ann. Chem.* 1, 479.

<sup>3</sup> ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 11, 220; 20, 312; 4, 356.

Diese Operation ist sehr zeitraubend. Durch Behandeln der ausgelaugten eisenhaltigen Metallsäuren — der Rohniobsäure — mit Oxalsäure oder Bioxalaten erhält man eine Lösung der Metallsäuren neben Eisenoxalat. Letzterer Körper ist der am leichtesten lösliche.

Von den Oxalaten der Niob- und Tantalsäure konnte man von Haus aus annehmen, daß letztere schwerer löslich sein werden als erstere, und so beim Einengen zu einer Zeit sich niederschlagen werden, wo die Niobsäure noch in Lösung ist. Man erhielt bei der Aufarbeitung größerer Mengen des Kolumbits thatsächlich Auscheidungen in so geringer Menge, daß sie keiner quantitativen Analyse unterworfen werden konnten, aber jedenfalls tantalsäurehaltig waren. Dem Niederschlage war auch Niobsäure beigemischt. Durch Zerstören der Oxalsäure mit Salpetersäure oder Chlor bezw. Schwefelsäure behielt man das Eisen in Lösung, während die Niobsäure rein erhalten wurde.

Es wurden auf diesem Wege zunächst 5 g des Kolumbits verarbeitet. Der Aufschluß gelang durch einmaliges Schmelzen fast vollkommen, wenn das äußerst fein gepulverte und gesiebte Material mit der dreifachen Menge calcinierten Natriumsulfats und der für die Bildung von Natriumbisulfat entsprechenden Menge konzentrierter Schwefelsäure gemengt und bis zur vollständigen Auflösung erhitzt wurde. Es wurde die Anwendung von Natriumbisulfat, der leichteren Löslichkeit der gewonnenen Sulfate wegen, dem Kaliumbisulfat vorgezogen. Die erkaltete Masse wurde, da Titan nicht vorhanden, mit heißem Wasser des öfteren digeriert, wobei Kaliumsulfat, Eisen-Mangan-Magnesiumsulfat und Wolfram in Lösung gingen, während unreine, d. h. Eisen, Zinn, Blei, tantalsäurehaltige Niobsäure zurückblieb. Zu dieser, deren Gewicht ca. 4 g betrug, wurde soviel einer 12%igen Oxalsäurelösung nach und nach zufließen gelassen, daß auf 1 Mol.  $Nb_2O_5$ , 5 Mol. Oxalsäure kamen und längere Zeit stehen gelassen. Die Lösung war infolge eines Eisengehaltes gelb gefärbt. Der nicht in Lösung gegangene Anteil bestand aus unaufgeschlossenem Material und einem darüber befindlichen weißen, teilweise krystallinen Niederschlag. Erwärmen begünstigt den Lösungsvorgang nicht. Da die Wahrscheinlichkeit vorlag, daß das Ammonsalz der Nioboxalsäure leichter löslich ist als die Säure selbst, so wurde zu obiger Lösung die molekulare Menge neutralen Ammonoxalats hinzugefügt, wodurch anscheinend ein weiterer Teil des Niederschlages in Lösung ging. Die Lösung durch einfaches Filtrieren vom unge-

lösten Anteile zu trennen erwies sich erst bei Zusatz von Essigsäure als möglich, da sonst kein klares Filtrat zu erzielen ist. Das Filtrat wurde teilweise eingedampft und mit der für die Zerstörung der Oxalsäure berechneten Menge Salpetersäure (1.: 3) am Wasserbade behandelt.

Die Niobsäure schied sich hierbei dicht ab. Ein Überschuss der Säure ist zu vermeiden, weil Niobsäurehydrat von Salpetersäure in der Hitze merklich gelöst wird. Dieser Übelstand und das Durchdringen der Niobsäure durch das Filter trotz des Hinzufügens von Ammonnitrat lassen sich kaum vermeiden. Statt mit Salpetersäure kann die Zerstörung mit gasförmigem Chlor vorgenommen werden, wobei man dieses in langsamem Strome in die Nioboxalsäurelösung eintreten läßt. Diese befindet sich vorteilhaft in einem Erlenmeyer, der auf einem langsam zu heizenden Sandbade ruht. Die Zerlegung mit Schwefelsäure ist wegen des Operierens über freier Flamme unvorteilhaft. In allen drei Fällen wird es nicht zu vermeiden sein, daß das Filtrat Niobsäure gelöst enthält. Um diese zu gewinnen, reduziert man die stark eisenhaltige Lösung unter Zusatz eines Tropfens Rhodankalium als Indikator mit einer 10%igen Natriumbisulfitlauge und fällt mit Ammoniak bis zur ersten Spur Eisen. Es ist dann sämtliche Niobsäure gefällt, die durch Dekantieren mit kochendem Wasser rasch gereinigt werden muß.

Eine zweite Methode grössere Mengen Niobsäure in kurzer Zeit zu gewinnen, ergab sich aus dem Studium der Darstellung von Alkalinioboxalaten. Durch Schmelzen von 1 Mol. Niobsäure und 3 Mol. Pottasche erhält man ein in Wasser vollständig lösliches Niobat, aus dem durch Salzsäure die Niobsäure quantitativ gefällt wird.

Es wurde dieser Rechnung gemäß der Kolumbit mit Pottasche am Gebläse geschmolzen und die Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen. Die Lösung war von kolloidalem Eisenhydroxyd tief braunrot gefärbt. Der Rückstand bestand aus Eisenoxyd, Bleikarbonat, kohlensaurem Kalk u. s. w. Um auch das Mn des Kaliummanganates zu fällen, wurde zu der Lösung ein Tropfen Alkohol hinzugefügt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure zur Trockene verdampft, mit wenig Salzsäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen, mit Ammoniak beinahe neutralisiert und mit Natriumbisulfat versetzt, um das Eisen zu reduzieren. Beim Aufkochen dieser Lösung fällt die Niobsäure rein weiß heraus und in einem Zustande, der eine rasche Filtration ermöglicht. Im Filtrate war mit Ammoniak keine Niobsäure nachweisbar.

Man erhielt auf diese Weise aus 5.4 g Kolumbit 3.5 g Niobsäure entsprechend 64.8%. Der in Wasser unlösliche Anteil der Schmelze wurde mit 50%iger Schwefelsäure in einem Erlenmeyer aufgeschlossen, wodurch das gesamte Eisen in Lösung ging. Mit Wasser verdünnt gab sie keine Ausscheidung von Niobsäure. Der durch Schwefelsäure unaufgeschlossene Anteil war weiß. Er wurde beim Glühen nicht gelb, war daher niobsäurefrei, wofür auch sein geringes spezifisches Gewicht sprach. Durch Flußsäure wurden 0.08 g oder 1.5% des Kolumbites abgeraucht. Der nach dem Behandeln verbleibende Rest von 0.16 g wurde mit 5 Mol. Pottasche — 0.23 g — geschmolzen, wobei er sich klar auflöste und 0.06 g CO<sub>2</sub> vertrieb.

Wie ich vorgreifend bemerke, kann man aus einer Lösung eines Kaliumnioboxalates durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indikator die gesamte Niobsäure quantitativ fällen. Dadurch vereinfacht sich der oben angegebene Weg, indem man den wasserlöslichen Anteil der Schmelze direkt mit Salzsäure und Methylorange titriert.

Das kolloidale Eisenhydroxyd hindert die Titration nicht, da es auf Zusatz der ersten Tropfen Salzsäure gelöst wird.

Die angeführten Methoden zur Gewinnung von Niobsäure sind präparativer Natur. Chemisch reine Niobsäure durch sie zu gewinnen war nicht bezweckt, da für die Darstellung der nun zu beschreibenden Oxalate in reinem Zustande dieselben an und für sich dem Umkrystallisieren unterworfen werden mußten.

#### b) Darstellung der Oxalate aus reiner Niobsäure.

Der naheliegende Weg, Alkalisalze der Nioboxalsäure darzustellen, war, Lösungen von Alkalibioxalaten auf hydratische Niobsäure einwirken zu lassen. Es wurden 10 g Kolumbit aufgeschlossen, der Niobsäuregehalt zu 70% angenommen und das erhaltene Niobsäurehydrat mit 5 Mol. Kaliumbioxalat = 37.7 g behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb. Die klare Lösung wurde am Wasserbade bis zur beginnenden Ausscheidung von Krystallen eingeengt und stehen gelassen. Diese Krystalle wurden, wie alle später erhaltenen, zwischen schwedischem Filtrierpapier getrocknet. Die erste Fraktion erwies sich als niobsäurefrei. Der Oxalsäuregehalt wurde durch Titration mit  $n/10$  KMnO<sub>4</sub> in schwefelsaurer Lösung bestimmt.

1. 0.1870 g verbrauchten 29.3 ccm entspr. 0.1862 g KH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
2 aq bzw. 56.40% C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2. 0.2458 g verbrauchten 38.7 ccm entspr. 0.2459 g  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{aq}$   
bezw. 56.68%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Sie war daher reines Kaliumtetraoxalat. Die Mutterlauge wurde weiter eingedampft und ergab Krystalle, die niobsäurehaltig waren.

1. 0.2044 g verbr. 24.35 ccm entspr. 42.86%  $\text{C}_2\text{O}_3$

2. 0.2152 g „ 25.85 „ „ 43.24%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Die Nichtübereinstimmung der Titrationsen lassen darauf schließen, daß man es nicht mit einem einheitlichen Körper zu thun hat. Der Niobsäuregehalt wurde im zweiten Falle zu 20.44% gefunden, im ersten Falle zu 21.23%. Man konnte auch durch Umkrystallisation zu keinem einheitlichen Körper gelangen. Es wurde daher der Versuch gemacht, eine konzentrierte Lösung von Kaliumbioxalat mit ungewogenen Mengen Niobsäurehydrat zu sättigen. Diese Lösung lieferte als erste Fraktion abermals Kaliumtetraoxalat, dem Spuren von Niobsäure beigemischt waren.

0.2203 g verbr. 33.8 ccm entspr. 0.2148 g  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{aq}$ .

Auch dieser Weg erwies sich als unbrauchbar und wurde deshalb verlassen.

### c) Darstellung der Oxalate aus Niobaten; Alkaliniobatbildung beim Schmelzen.

Schmilzt man gegläute Niobsäure mit Pottasche, so löst sich dieselbe in der Karbonatschmelze bei Austreibung von Kohlensäure unter Bildung eines Niobates. Ist das Verhältnis von  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$  größer als 1:1, so lösen sich die so erhaltenen Niobate in Wasser klar auf. Man kann auf diese Weise eine Lösung erhalten, in der jedes gewünschte Verhältnis von Niobsäure zu Kaliumoxyd vorhanden ist. Durch Hinzufügen von Oxalsäure im Verhältnis des Bioxalats muß man daher in der Lage sein Kaliumnioboxalate zu erhalten.

1. Es wurde zunächst auf diesem Wege die Darstellung des Salzes  $\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_5 = \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{C}_2\text{O}_3$  durch Glühen von 1 Mol.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit 5 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Hinzufügen von 10 Mol. Oxalsäure zu der in Wasser gelösten Schmelze versucht. Dieses Verhältnis erfordert auf 1 g Niobsäure 2,575 g Pottasche. Es wurden in einem Platintiegel zu 2.83 g gegläuter Pottasche 1.09 g Niobsäure hinzugegeben, der Inhalt vermischt und geschmolzen. Die Reaktion tritt

erst bei der Hitze des Gebläses ein. Sobald die ganze Masse einheitlich zusammengeschmolzen war, wurde sie über Schwefelsäure erkalten gelassen und der Kohlensäureverlust bestimmt. Derselbe betrug  $0.4764\text{ g} = 16.8\%$  des angewandten Kaliumkarbonats, während, wenn die gesamte Pottasche in Reaktion getreten wäre, der Verlust  $30.8\%$  betragen hätte. Mit anderen Worten:

1 Mol.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vertrieb aus 5 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2.7 Mol.  $\text{CO}_2$ . Die Schmelze löste sich in Wasser klar auf. Sie wurde mit 5.16 g Oxalsäure versetzt. Es schied sich zunächst Niobsäure aus, welche innerhalb zwei Stunden wieder in Lösung ging. Erwärmen am Wasserbade begünstigt diesen Vorgang. Trägt man aber die Lösung des Kaliumniobats in die Oxalsäurelösung partienweise unter Umrühren ein, so kommt es nur zu einer vorübergehenden Ausscheidung von Niobsäure. Dies zeigt mit den vorhin beschriebenen Versuchen, daß die Niobsäure, um in Lösung zu gehen, einen Überschufs von Oxalsäure verlangt. Die Lösung wurde am Wasserbade bis zur Ausscheidung von Krystallen eingeengt. Die Krystalle, zwischen Filtrierpapier getrocknet, hatten das beiläufige Gewicht von 3 g. Sie waren Kaliumtetraoxalat.

0.2036 g verbr. 31.7 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 0.2014 g Kaliumtetraoxalat. Die Mutterlauge lieferte beim Einengen kugelige Aggregate nadelförmiger Krystalle, die eine ganz charakteristische Form besaßen.

1. 0.2252 g verbr. 25.55 ccm entspr.  $40.8\%$   $\text{C}_2\text{O}_3$ ,
  2. 0.1818 g „ 20.70 „ „  $40.9\%$   $\text{C}_2\text{O}_4$ .
- 1.2751 g gaben 0.3096 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw.  $24.28\%$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Hierbei ist zu bemerken, daß die Niobsäurebestimmung in der Weise ausgeführt wurde, daß die titrierte Lösung aufgeköcht und die sich ausscheidende Niobsäure gewogen wurde. Da die Titration in schwefelsaurer Lösung vorgenommen wurde, bleibt ein Teil der Niobsäure in Schwefelsäure gelöst und man erhält zu niedrige Werte.

Zieht man dies in Rücksicht, so ergibt sich, daß die Fraktion einem Salze  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  angehört.

$\text{K}_3\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Gefunden:	Berechnet:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 24.28	25.4
$\text{C}_2\text{O}_3$ 40.85	41.0.

Die Mutterlauge dieser Krystalle lieferte eine nicht einheitlich aussehende Krystallmasse.



1. 0.1897 g verbr. 23.15 ccm  $n/10 \text{KMnO}_4$  entspr. 43.9%  $\text{C}_2\text{O}_3$
2. 0.2203 g „ 26.60 „ „ „ 43.46%  $\text{C}_2\text{O}_3$
3. 0.1897 g gaben 16.65%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$
3. 0.2203 g „ 16.98%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Das Salz  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  fordert 16.7%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und 44.9%  $\text{C}_2\text{O}_3$ . Da der Oxalsäuregehalt um 1% differiert, so ist man eher berechtigt, dieses Salz als ein Gemenge von dem Salze 1:3:6 und Kaliumbioxalat anzusehen.

Es folgt daraus, daß das Salz 1:5:10 unter diesen Verhältnissen im festen Zustande nicht erhaltbar ist, vielmehr stets Kaliumtetraoxalat neben dem Salz 1:3:6 entsteht.

2. Um zu entscheiden, ob das letztgenannte Salz bei seiner Darstellung aus den Komponenten auch Spaltungserscheinungen zeigt, wurden 1 Mol. Niobsäure mit 3 Mol. Pottasche geschmolzen. Diesem Verhältnisse entsprechen auf 1 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1.545 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Es wurden 1.1 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit 1.5806 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  geschmolzen. Der Verlust an Kohlensäure betrug 0.4514 g oder 2.5 Mol. Die Schmelze ist in Wasser klar löslich. Es wurden 6 Mol. Oxalsäure = 2.87 g hinzugefügt und die Lösung eingengt. Es schied sich zunächst eine geringfügige Menge eines weißen Pulvers aus, die nicht ausreichend zu einer quantitativen Bestimmung war. Qualitativ ließen sich Niobsäure und Oxalsäure erkennen. Es war in Wasser trübe löslich; die Lösung wurde auf Zusatz von Schwefelsäure klar. Beim weiteren Einengen bildeten sich kugelige Aggregate, die das charakteristische Aussehen des Salzes 1:3:6 besaßen.

1. 0.2262 g verbr. 25.60 ccm  $n/10 \text{KMnO}_4$  entspr. 40.74%  $\text{C}_2\text{O}_3$ ,
2. 0.2052 g „ 23.45 „ „ „ 41.10%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Gefunden:	Berechnet:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 25.26	25.4
$\text{C}_2\text{O}_3$ 40.9	41.0.

Man erhielt demnach das Salz  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Die Mutterlauge gab noch geringe Mengen eines Salzes ab, das mit dem eben beschriebenen identisch war.

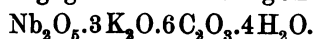
3. Es wurde noch versucht, ein Salz darzustellen, in welchem das Verhältnis  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} : \text{C}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 2$  vorhanden ist. Dementsprechend wurden 0.96 g Niobsäure mit 0.4984 g Pottasche geschmolzen. Verlust an Kohlensäure 0.168 g. Es trieb daher 1 Mol.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1 Mol.  $\text{CO}_2$

aus. Die so erhaltene Schmelze ist in Wasser nur teilweise löslich. Der in Wasser unlösliche Teil ist aus dem Tiegel auch durch Behandeln mit Oxalsäure nicht entfernbare. Es scheint dies das von SANTESSON<sup>1</sup> dargestellte Salz  $2K_2O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 11H_2O$  zu sein. Ohne Rücksicht auf diesen ungelösten Anteil wurde dieser und der lösliche mit 0.9070 g Oxalsäure behandelt. Als erste Fraktion erhielt man wieder Kaliumtetraoxalat. Die Mutterlauge lieferte Kristalle, die 40.3%  $C_2O_3$  enthalten, also identisch waren mit dem Salze 1:3:6.

Diese Versuche, welche zu dem Zwecke veranstaltet wurden, um einen Überblick über die Existenz verschiedener möglicher Kaliumnioboxalate zu gewinnen, zeigen, daß es nur ein beständiges derartiges Salz giebt, und zwar das Salz 1:3:6, während ein in Lösung eventuell vorhandenes Salz 1:5:10 im festen Zustande nicht erhaltbar ist; vielmehr erhält man stets Kaliumtetraoxalat und das Salz 1:3:6. Es wurde ferner nachgewiesen, daß ein Salz 1:1:2 auf diesem Wege nicht erhaltbar ist.

Bei den eben angeführten Schmelzversuchen zeigte sich ein eigenartiges Resultat. War das molekulare Verhältnis zwischen Niobsäure und Pottasche größer wie 1:2, so wurden ca. 2.5 Mol. Kohlensäure ausgetrieben, so daß das eingetretene Gleichgewicht sich im Schmelzrückstande durch das Vorhandensein von  $2Nb_2O_5 \cdot 5K_2O$  charakterisieren liefs.

#### d) Darstellung größerer Mengen des Salzes



Da durch die eben angegebenen Orientierungsversuche die Existenz des Salzes  $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$  als das beständigste ermittelt wurde und gleichzeitig die Arbeitsbedingungen gegeben waren, so wurden größere Mengen dieses Salzes dargestellt, durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt, wobei der Gehalt an Oxalsäure, da derselbe rasch und genau zu ermitteln ist, als Identitätsbestimmung benützt wurde.

Verwendet wurde eine Niobsäure, die durch Aufschließen des Kolumbits mit Pottasche gewonnen wurde. 10.06 g Niobsäure wurden mit 15.53 g Pottasche geschmolzen, die Lösung des Niobats

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, II, S. 281; SANTESSON, *Bull. Soc. Chim.* [2] 24, 53.

<sup>2</sup> Bezüglich des chemischen Verhaltens des Kaliumniobats und die Bildung von Natrium- und Rubidiumniobaten siehe dann unter e, g, i.

in eine Lösung von 28.36 g Oxalsäure eingetragen, auf 200 ccm eingeeengt und erkalten gelassen. Über Nacht schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der auch beim Erwärmen und Konzentrieren nicht in Lösung ging. Es wurde auf das frühere Volumen aufgefüllt und filtriert. Geglüht schmilzt der Niederschlag und entwickelt Kohlen- säure. Er scheint ein unlösliches Kaliumtantaloalat zu sein. Mit überschüssigem Kaliumkarbonat geschmolzen entwickelt er Kohlen- säure, um schliesslich eine klare farblose Schmelze zu bilden, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem hydrolysiert wird unter Ab- spaltung einer gallertartigen Masse, die erhitzt farblos bleibt, also nicht Niobsäure ist. Das Gewicht des abfiltrierten und geglühten Anteiles betrug 2.0288 g.

Die Lösung wurde zur Krystallisation gebracht. Man konnte nicht auf das Salz 1 : 3 : 6 kommen, wie das folgende Schema zeigt

Lösung.

- |  |
|--|
| 1. Krystallisation 44.6% $C_2O_3$ , Mutterlauge 41.7%. |
| 2. Kryst. 47.5% $C_2O_3$ , Mlg. (1 : 3 ?).             |
| 3. Kryst. 46.0% $C_2O_3$ , Mlg. 45.2%.                 |
| 4. Kryst. 52.0% $C_2O_3$ .                             |

Läfst man den Wert der 2. Krystallisation, der zu hoch aus- gefallen ist, unberücksichtigt, so sieht man, daß der Gehalt an  $C_2O_3$  mit dem Umkrystallisieren steigt, d. h. daß Kaliumtetraoxalat sich mit abnehmendem Gehalte an Kalisalzen der Nioboxalsäure ab- scheidet. Man ersieht ferner, daß die Mutterlaugen die reinen Salze enthalten, und zwar die erste das Salz 1 : 3 : 6. Die Bildung von Kaliumtetraoxalat scheint bedingt zu sein durch die Ausscheidung von 2.02 g Metallsäure beim Einengen. Man mußte daher bei den weiteren Versuchen auf eine baldige Abscheidung des überschüssigen Tetraoxalats hinarbeiten, das bei Gegenwart von Kalisalzen kom- plexer Säuren das schwerst löslichste ist.

Es wurden sämtliche Krystallisationen und Mutterlaugen ver- einigt, auf ein kleinstes Volumen gebracht und rasch abkühlen gelassen. Die Krystalle lösen sich klar in Wasser.  $C_2O_3 = 42.96\%$  als Mittel aus drei Bestimmungen.

0.4714 g gaben 0.1032 g oder 24.01%  $Nb_2O_5$ . Die Kali- bestimmung wurde nach einer später zu beschreibenden Methode durchgeführt und lieferte 28.07%  $K_2O$ . Daraus ergibt sich das molekulare Verhältnis  $Nb_2O_5 : K_2O : C_2O_3 : H_2O = 1 : 3.34 : 6.65 : 3.07$ .

Die vorliegende Krystallisation war somit das Salz 1 : 3 : 6, dem Kaliumbioxalat beigemischt war.

Versuch 2. 15.9801 g geglähte Niobsäure wurden mit 24.6911 g wasserfreiem Kaliumkarbonat in einer Platinschale am Gebläse geschmolzen. Beim Auflösen in Wasser verblieb ein Rückstand, der gegläht 0.1852 g wog und wahrscheinlich ein Tantaloxalat war. Die von diesem Anteil befreite Lösung wurde in eine Lösung von 45.09 g Oxalsäure einfließen gelassen. Beim Einengen schieden sich grobe kugelförmige Krystalle ab, die abgenutscht und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden. Ihr Gewicht betrug ca. 50 g.

0.2339 g verbr. 26.70 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 41.09%  $\text{C}_2\text{O}_3$   
ber. (41.0).

Das Salz war so rein, daß ein Umkrystallisieren unnötig war. Um das in der Mutterlauge enthaltene Salz unzersetzt zu gewinnen, wurde die Fällbarkeit mit Alkohol geprüft. Die Mutterlauge bildete nämlich beim weiteren Einengen eine übersättigte Lösung, die ölig erstarrte. Es wurde ein Teil der Krystalle in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Das so gefällte Salz ist dicht krystallinisch, löst sich aber in Wasser nicht klar auf.

0.2437 g verbr. 27.25 ccm bezw. 40.25%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Durch Lösen der mit Alkohol gefällten Partie in Wasser, Abfiltrieren des Rückstandes und Fällen des Filtrates mit Alkohol erhält man Krystalle, die, mit Alkohol gewaschen, in Wasser sich unter Bildung einer noch größeren Trübung lösen.

Diese Unregelmäßigkeiten bei der Alkoholfällung lassen die Anwendbarkeit dieser Methode fraglich erscheinen. Herbeigeführt können sie möglicherweise werden durch die OH-Gruppe des Alkohols. Dies führte auf den Versuch, Aceton als Fällungsmittel anzuwenden, da dieses ebenfalls mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, aber keine OH-Gruppe enthält. Die Ausfällung mit Aceton geht bei Anwendung des doppelten bis dreifachen Volumens nach einigem Stehenlassen gut von statten. Auch erscheint der Niederschlag dichter krystallinisch wie bei Alkohol. Es wurden, um vergleichende Resultate zu erzielen, je 0.5 g des zweimal krystallisierten Salzes in Wasser gelöst und eine Partie mit Alkohol, die andere mit Aceton versetzt. Die Abscheidung gelingt in beiden Fällen nur dann vollständig, wenn man konzentrierte wässrige Lösungen anwendet und das 2—3fache Volumen Alkohol bezw. Aceton hinzufügt.

Ausschütteln mit Äther führt bei verdünnten Acetonlösungen zu keiner größeren Ausscheidung.

0.1302 g enthalten 40.92%  $\text{CrO}_3$ .

Das Salz ist daher aus Aceton unverändert krystallisierbar. Der mit Alkohol gefällte Anteil löst sich in kaltem Wasser trüb auf; beim Kochen vermehrt sich die Trübung unter Bildung eines krystallinischen Niederschlages; auf Zusatz von Schwefelsäure wird die Lösung klar.

1. 0.1226 g brauchen 13.5 ccm  $n/10 \text{ KMnO}_4$  entspr. 39.64%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.1758 g „ 19.5 ccm „ „ 39.93%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Nimmt man den früher gefundenen Wert von 40.25% hinzu, so ersieht man, daß man in allen drei Fällen nicht übereinstimmende Resultate erhält, die aber das Gemeinsame haben, weit (bis 1.3%) unter dem theoretischen Werte zu liegen.

Die Alkoholfällung ist daher für die Erhaltung des Salzes unbrauchbar und ist die Annahme gerechtfertigt, daß es die OH-Gruppe des Alkohols ist, die die Änderung bewirkt, da bei der Fällung mit Aceton derartige Unregelmäßigkeiten nicht auftreten.

Die Mutterlauge wurde mit Aceton gefällt.

0.1622 g verbr. 18.50 ccm entspr. 41.06%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Diese Partie ist identisch mit der I. Krystallisation (41.09%). Das Salz war so rein, daß zu einer Analyse desselben geschritten werden konnte.

#### e) Methode der Analyse.

Die Bestimmung der Oxalsäure unterlag keinen Schwierigkeiten. Sie wird durch Titration mit  $n/10$  Permanganat in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Beim Aufkochen einer derartigen Lösung scheidet sich Niobsäure aus. Die Fällung ist aber keine quantitative, da ein Teil der Niobsäure von der Schwefelsäure gelöst wird.

Man könnte Niobsäure und Kaliumoxyd bestimmen, indem man nach dem Zerstören der Oxalsäure über freier Flamme das erhaltene Niobat mit Schwefelsäure aufschmelzt, die Schmelze in Wasser löst, den noch in Lösung befindlichen Anteil der Niobsäure mit Ammoniak fällt und im Filtrate das Kali gewichtsanalytisch bestimmt. Diese Methode ist, abgesehen davon, daß sie viel Zeit in Anspruch nimmt, sehr umständlich, aber auch unbrauchbar, weil sich die aufgeschlossene Niobsäure nicht flockig, sondern teilweise dicht abscheidet und in dieser Form durch das Filter geht.

Das aus dem Salze durch Glühen erhaltene Niobat  $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O$  bzw.  $K_2CO_3$  kann durch Salzsäure zerlegt werden. Durch Titration mit dieser Säure mußte es gelingen, den Kaligehalt zu ermitteln, während die ausgeschiedene Niobsäure, da kein Überschufs von Säure vorhanden ist, quantitativ bestimmbar sein mußte. Um zu prüfen, inwieweit der Gehalt an Niobsäure auf die maßanalytische Kalibestimmung einwirkt, wurden diesbezügliche Versuche angestellt.

Versuch 1. Es wurden 0.3486 g geglühten  $K_2CO_3$  mit 0.1525 g  $Nb_2O_5$  über einem Teclubrenner bei bedeckter Schale geschmolzen. Gewichtsabnahme: 0.0533 g  $CO_2$  oder 2.1 Mol.  $CO_2$ . Die Schmelze in Wasser gelöst, mit Phenolphthalein versetzt und mit HCl  $J = 0.10003$  g titriert. Es wurden 45.45 ccm hinzugefügt. Zum Zurücktitrieren brauchte man 0.9 ccm KHO  $J = 0.09856$  oder 0.89 ccm  $n/10$  KHO. Im ganzen wurden  $45.45 - 0.89 = 44.56$  ccm  $n/10$  HCl benötigt. Diese entsprechen 0.3073 g  $K_2CO_3$  oder 88.1%. Dieser niedrige Wert war auffallend.

Er konnte nur an dem Rücktitrieren mit KHO liegen. Fügte man noch 2.5 ccm Säure hinzu, so brauchte man zum Rücktitrieren 1.28 ccm  $n/10$  KHO, also gerade die Hälfte. Fügte man jetzt Methylorange hinzu, so wurden noch 3.9 ccm HCl verbraucht. Aus diesen Thatsachen ergibt sich, daß die Niobsäure befähigt ist, lösliche saure Salze zu bilden. Mit MO gelangte man auf 99.76%  $K_2CO_3$ . Die Ausscheidung von Niobsäure beginnt erst, nachdem die Titration mit Phenolphthalein beendet ist und jene mit MO ihren Anfang nimmt.

Versuch 2. 0.1433 g  $K_2CO_3$  und 0.0331 g  $Nb_2O_5$  wurden wie oben angegeben geschmolzen. Man verbraucht gegen Phenolphthalein 16.9 ccm oder 81.37%, gegen MO 20.3 ccm oder 97.76%  $K_2CO_3$ . Man erhält hier gegenüber 1. abweichende Resultate, obwohl nur die Werte gegen MO verglichen werden können.

Der Umstand, daß in beiden Fällen 100% nicht erreicht wurden, läßt auf eine Verflüchtigung der Pottasche schließen, andererseits auf Bildung von  $K_2SO_4$ , bedingt durch den Schwefelgehalt des zum Heizen verwendeten Leuchtgases.

Es wurden daher die folgenden Versuche mit Rücksicht auf diese beiden Umstände und den Umstand der Wasseranziehung des Karbonats beim Wägen durchgeführt.

Versuch 3. Es wurden 0.2945 g geglühten  $K_2CO_3$ , das gegen Phenolphthalein 100% ig gefunden wurde, in einem Platintiegel, der in einem verschließbaren Wägegläschen stand, eingewogen und

10 Minuten lang über einer Berzeliuslampe geglüht und abermals gewogen. Es war keine Gewichtsabnahme konstatierbar. Zu dieser Pottasche wurden 0.1018 g  $Nb_2O_5$  hinzugewogen und der Inhalt über einer Berzeliuslampe geglüht. Nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen verflüchtigten sich 0.001 g. Da die Temperatur der gewöhnlichen Lampe nicht ausreichte, die Pottasche zum Schmelzen zu bringen, so wurde ein Spiritusgebläse erzeugt, das den Inhalt innerhalb 5 Minuten zum Schmelzen brachte. Sobald die Niobsäure aufgeschlossen, was innerhalb 5 Minuten der Fall war, wurde der Tiegel über Schwefelsäure erkalten gelassen und in das Wägegölchen gebracht. Gewichtsabnahme: 0.0404 g  $CO_2$ . Es trieb 1 Mol.  $Nb_2O_5$  2.41 Mol.  $CO_2$  aus. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit  $n/10$  HCl titriert. Es wurden verbraucht:

Gegen Phenolphthalein 40.52 ccm entspr. 94.93%  $K_2CO_3$ .  
 „ MO 1.58 ccm „ 98.6 %  $K_2CO_3$ .

Da die Titration mit MO den Wert von 100% nicht erreichte, so konnte dies nur an einer Verflüchtigung der Pottasche bei der Temperatur des Spiritusgebläses liegen.

Versuch 4. 0.1547 g  $K_2CO_3$  wurden bei derselben Flammengröße 5 Minuten lang geschmolzen.

Verlust 0.0016 g oder 1.03%; die Differenz gegenüber dem theoretischen Werte war somit erklärt.

Da die wässrige Lösung des Salzes gegen verschiedene Indikatoren sauer reagierte, so wurde versucht, die an Niobsäure gebundene Oxalsäure in ähnlicher Weise zu bestimmen, wie dies bei den Salzen schwacher Basen, wie z. B. in schwefelsaurer Thonerde, ausführbar ist.

Versuch 5. Dadurch konnte es möglich werden, den Kaligehalt durch Differenz der Gesamtoxalsäure und der durch Kalilauge absättigbaren zu bestimmen.

0.2238 g  $K_2CO_3$  und 0.1214 g  $Nb_2O_5$  geschmolzen, die Lösung mit 0.2800g Oxalsäure versetzt und nach Austreibung der Kohlensäure mit Phenolphthalein und  $n/10$  KHO titriert. Verbraucht 15.13 ccm, d. i. 34.04% der Gesamtoxalsäure. Rechnet man auf  $\frac{1}{10}$  Mol., so ergibt sich:

Vorhandene Oxalsäure:	0.0222 $\frac{1}{10}$ Mol.
„ Niobsäure:	0.0045 $\frac{1}{10}$ „
„ $K_2O$ :	0.0162 $\frac{1}{10}$ „
Titrierte Oxalsäure:	0.0076 $\frac{1}{10}$ „
An $K_2O$ gebundene Oxalsäure:	0.0146 $\frac{1}{10}$ „

Es wurden durch Titration 0.0146 Mol.  $K_2O$  gefunden, während thatsächlich 0.0162 Mol. vorhanden waren. Der durch Titration mit Phenolphthalein gefundene Wert beträgt demnach 88.8% des theoretischen.

Versuch 6. Das Salz  $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$  wurde mit  $n/10$  KHO und Phenolphthalein titriert.

0.3046 g verbr.	20.77 $n/10$ KHO, d. i.	24.55% $C_2O_3$ .
Gesamttoxalsäure . . . . .		41.09% $C_2O_3$ .
An $K_2O$ gebundene . . . . .		16.54% $C_2O_3$ .

In  $1/10$  Mol. ausgedrückt:

Oxalsäure an $K_2O$ gebunden . . . . .	2.29 $1/10$ Mol.
$K_2O$ (26.7%) . . . . .	2.83 $1/10$ Mol.

Der durch Titration gefundene Wert ist auch hier kleiner und beträgt 80.92% des theoretischen.

Das Resultat dieses Versuches kann auch so ausgesprochen werden, daß mehr Alkali zum Neutralisieren der Oxalsäure, die nicht schon durch Pottasche abgesättigt wurde, nötig war. Das kann gedeutet werden: 1. Daß die Niobsäure gegen Phenolphthalein sich als Säure verhält, somit zu ihrer Neutralisation Alkali beansprucht. Es erschien somit möglich, daß einem stark sauren Indikator gegenüber sich die Niobsäure nicht als Säure verhält und somit bei dessen Anwendung richtige Resultate zu erwarten waren. Dieser Indikator mußte die Titration der Oxalsäure mit Schärfe gestatten. Somit konnten in Betracht kommen p-Nitrophenol, Corallin, Curcumin W, Lakmoid, Lakmus. Versuche mit Oxalsäure ergaben nur die Brauchbarkeit von Curcumin W und Corallin. Doch gelang es auch nicht mit diesen Indikatoren, richtige Resultate zu erzielen. Man erhielt mit Curcumin W 22.24%, mit Corallin 22.64% statt 26.7%  $K_2O$ .

2. Wenn auch die Niobsäure an sich nicht sauer reagiert, so konnte ihre Tendenz, komplexe Verbindungen zu bilden, ein Sauerwerden einer neutralen Kaliumoxalatlösung bewirken. Ein diesbezüglicher Versuch zeigte, daß diese Annahme unrichtig war. Die Ursache dieser Differenz ist somit nicht aufgeklärt.

Diese Versuche zeigen: 1. Daß man in den vorliegenden Kaliumoxalaten durch Titration mit KHO und Phenolphthalein durch Differenz den Kaligehalt nicht bestimmen kann, da derselbe zu niedrig ausfällt und auch in den niedrigen Werten keine Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist.



2. Dafs es nach dem Wegtreiben der Oxalsäure durch schwaches Glühen gelingt, in dem so erhaltenen Niobate durch Titration mit Salzsäure und MO das Kali bis gegen 99% zu bestimmen, so dafs der Fehler, auf das ursprüngliche Salz umgerechnet, 0.1—0.2% beträgt, diese Fehler aber immer unter dem theoretischen Werte zu liegen kommen.

Der Weg, die nioboxalsauren Alkalien zu analysieren, ergibt sich nun folgendermassen:

1. Durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung die Gesamtoxalsäure.

2. Durch Glühen über der Berzeliuslampe, Zerstoren der Oxalsäure und Titration mit  $n/10$  Salzsäure und MO das Kaliumoxyd

3. Die ausgeschiedene Niobsäure wägen. Im Filtrate das Kaliumoxyd als Kaliumchlorid bestimmen.

f) Analyse des Salzes 1:3:6.

1. Wasserbestimmung. Das Salz giebt von den 4 Mol. Wasser, die es enthält, die ersten zwei bei 36stündigem Stehen über Schwefelsäure, vollständig erst bei 100—110° ab, während die letzten zwei erst über dieser Temperatur, vollständig bei 150°, abgegeben werden.

0.3569 g verlieren über Schwefelsäure

		nach 12 Stunden	0.0099 g	oder	2.77%	
		„ 23 „	0.0109 g	„	2.97%	
		„ 36 „	0.0115 g	„	3.22%	
Zu je 2 Stunden	{	im Trockenkasten bei 100—110°	0.0119 g	„	3.33%	2 Mol.
					(3.3% theor.)	
		„ „ „ 130°	0.0227 g	„	6.36%	
		„ „ „ 150°	0.0231 g	„	6.47%	4 Mol.
					(6.84% theor.)	
		„ „ „ 178°	keine Abnahme.			

Das bei 150° getrocknete Salz war fast unzersetzt.

0.2555 g verbr. 31.1 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 43.43%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Berechnet für  $\text{NC}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$  43.99%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Die Zersetzung des Salzes beginnt erst bei dieser Temperatur.

Die ersten zwei Moleküle Wasser werden schon bei 60—65° abgespalten:

0.6660 g verloren 0.0200 oder 3.3%  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. Oxalsäure.

0.2339 g verbrauchten 26.7 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 41.09%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

3.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}$ .

1. 0.8227 g gaben 0.2108 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und 0.3469 g  $\text{KCl}$ .
2. 0.5027 g „ 0.1282 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  „ 0.2125 g  $\text{KCl}$ .
3. 0.4460 g „ 0.1145 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  „ 0.1896 g  $\text{KCl}$ .
4. 2.2658 g „ 0.5857 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  „ 0.9495 g  $\text{KCl}$ .

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	25.40	25.62	25.52	25.67	25.84
$\text{K}_2\text{O}$	26.75	26.65	26.72	26.84	26.49
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$	52.15	52.27	52.24	52.51	52.33

Die Werte der Niobsäure sind durchweg größer, jene des  $\text{K}_2\text{O}$  kleiner als die theoretischen, die Summe beider nahezu konstant mit Ausnahme des Wertes 3. Dies rührt daher, weil die Niobsäure hartnäckig Alkali zurückhält. Es wurde daher die in 4. erhaltene Niobsäure mit Ammonbisulfat nach ROSER'S<sup>1</sup> Vorschrift aufgeschlossen. Man erhielt dann für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  25.21%, für  $\text{K}_2\text{O}$  26.90%, deren Summe 52.11 mit dem theoretischen Werte von 52.15 vollkommen übereinstimmt. In der folgenden Zusammenstellung ist dieser Wert nicht berücksichtigt, sondern das Mittel aus den ersten 4 Bestimmungen genommen.

Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 0.6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	25.40	25.66
$\text{K}_2\text{O}$	26.75	26.68
$\text{C}_2\text{O}_3$	40.99	41.09
$\text{H}_2\text{O}$	6.86	6.47
	100.00	99.90

g) Natronsalze.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Die Darstellung des Natronsalzes war weit schwieriger als die des Kalisalzes, da ersteres noch mehr befähigt ist, übersättigte Lösungen zu bilden, als letzteres. Durch Einengen einer wässrigen Lösung ist man überhaupt nicht im stande, Krystalle zu erhalten,

<sup>1</sup> Handb. der analyt. Chem. 1871, II, 342.

vielmehr scheidet sich eine zähe, ölige Masse aus. Man erhielt das Salz durch Fällen mit Aceton krystallinisch. Es wurden analog wie beim Kalisalz 2.8582 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit 3.4094 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen. Die Schmelze bildet einheitliche, glänzende Krystalle, ist aber in kaltem und heißem Wasser unlöslich. Zu der in Wasser aufgerührten Schmelze wurde eine heiß gesättigte Lösung von 8.0638 g Oxalsäure hinzugefügt, die den größten Teil des Salzes sofort, den restlichen Anteil nach 2stündigem Erhitzen am Wasserbade löste. Beim Einengen schied sich ein amorpher Niederschlag ab, der auf Zusatz von Wasser wieder in Lösung ging. Dieser Vorgang wiederholte sich beim weiteren Einengen. Es wurde die klare Lösung mit Aceton gefällt und 12 Stunden stehen gelassen. Man konnte nadel-förmige Krystalle unterscheiden und Krystalle, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Kalisalze besaßen. Die Krystalle wurden mit Aceton gewaschen.

1. 0.2272 g verbr. 25.8 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 40.88%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.2011 g „ 22.8 „  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 40.81%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Die ganze Masse wurde umkrystallisiert. Beim Auflösen bleibt ein geringer Teil ungelöst zurück, der unter dem Mikroskop amorph erscheint. Qualitativ sind in demselben Oxalsäure und Niobsäure nachweisbar. Er ist in 50% Schwefelsäure löslich. Das Filtrat wurde bis zur beginnenden Trübung eingedampft und mit Aceton unter Umrühren gefällt. Der Niederschlag ist flockig und wird nach 4 Stunden dichter. Um die Krystallisation zu beschleunigen, wurde die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag mit Aceton versetzt. Aus dem Filtrate wurde durch weiteren Aceton-zusatz der restliche Anteil gefällt, der vollkommen krystallinischen Charakter besaß.

1. 0.1500 g verbr. 17.45 ccm entspr. 41.88%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.1664 g „ 19.40 „ „ 41.97%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Nochmals umkrystallisiert liefert die Masse ein einheitliches Produkt.

- 0.2031 g verbr. 23.65 ccm entspr. 41.92%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

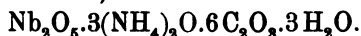
Mit dieser Krystallisation, die unverändert umkrystallisierte, wurde die Analyse durchgeführt. Der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt wurde durch Titration des geglühten Salzes ermittelt, die ausgeschiedene Niob-säure direkt gewogen.

1. 0.6176 g verbr. 14.25 ccm HCl,  $J=0.2497$  entspr. 17.86%  $\text{Na}_2\text{O}$ .
2. 1.0311 g „ 23.80 „ HCl,  $J=0.2497$  „ 17.87%  $\text{Na}_2\text{O}$ .
3. 0.6176 g gaben 0.1626 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  . . . . . 26.32%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
4. 1.0311 g „ 0.2739 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  . . . . . 26.56%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 26.02	26.44
$\text{Na}_2\text{O}$ 18.06	17.86
$\text{C}_2\text{O}_3$ 41.92	41.92
} 44.08	} 44.30

h) Ammonsalz.



Zur Darstellung des Ammonsalzes wurden 5.5555 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit Pottasche geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Niobsäure mit  $n/1$  HCl gefällt, gewaschen und das erhaltene Niobsäurehydrat in eine Lösung von 3 Mol. Ammonbioxalat eingetragen, die aus 8.8411 g Ammonoxalat und 7.8357 g Oxalsäure gebildet war. Die ersten Anteile der Niobsäure lösen sich leicht auf, doch bleibt ein Anteil ungelöst. Beim Erwärmen der Lösung tritt eine noch größere Ausscheidung auf. Um eine Krystallisation mit Ausschluß der Hydrolyse zu ermöglichen, wurde ein Überschufs von Ammonbioxalat zugesetzt. Das Ammonsalz scheidet sich, wenn auch unvollständig, beim Umrühren der stark konzentrierten Lösung und gleichzeitigem Kühlen in schönen, glänzenden Krystallen ab. Auf Zusatz von Aceton erfolgt vollständige Fällung.

1. 0.2774 g verbr. 37.50 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 48.66%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.2078 g „ 28.55 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 49.40%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Beim Umkrystallisieren wurde vor der Acetonfällung das Ammonbioxalat auskrystallisieren gelassen. Das so erhaltene Salz spaltet beim Auflösen in Wasser Niobsäure ab.

- 0.2304 g verbr. 30.45 ccm entspr. 47.57%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .  
 0.2206 g „ 28.95 ccm „ 47.24%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Der Hydrolyse wegen, die das Ammonsalz zeigte, konnte kein weiteres Umkrystallisieren vorgenommen werden. Die Niobsäure wurde durch direktes Verglühen des Salzes und Wägen des Rückstandes bestimmt. 0.7670 g geben 0.2291 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw. 29.87%.

Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	29.45	29.87
$\text{C}_2\text{O}_3$	47.47	47.41

i) Rubidiumsalsz.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1331$ .

Die Darstellung des Rubidiumsalszes erfolgte analog dem Kali- und Natronsalze aus 12.5144 g geglühten  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , 4.8060 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und 13.5616 g Oxalsäure.

Die Reaktion zwischen Niobsäure und Rubidiumkarbonat geht beim Schmelzpunkt des Karbonats glatt vor sich. Die Mischung schmilzt zu einer durchsichtigen, nach dem Erkalten farblosen Masse zusammen, die in Wasser leicht löslich ist. Es wurden 1.579 g oder 2 Mol. Kohlensäure abgespalten.

Das Rubidiumnioboxalat bildet leicht übersättigte Lösungen, aus denen trotz Abkühlens und raschen Umrührens das Salz nur schwer fällt. Da sich zeigte, dass Alkohol besser als Aceton fällt, so wurde ersterer Körper als Fällungsmittel benützt.

Die erste Krystallisation bildete einheitliche kleine, nadelförmige Krystalle:

1. 0.2976 g verbr. 26.2 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 31.69%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.2211 g „ 19.5 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 31.75%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Zweite Krystallisation:

1. 0.3133 g verbr. 27.65 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 31.77%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

$\text{Rb}_2\text{O}$  wurde mafsanalytisch,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wie beim Kalisalz bestimmt.

1. 0.9334 g verbr. 16.43 ccm  $\text{HCl}$ ,  $J = 0.2497$  entspr. 40.96%  $\text{Rb}_2\text{O}$ .
2. 0.6304 g „ 11.20 ccm  $\text{HCl}$ ,  $J = 0.2497$  „ 41.35%  $\text{Rb}_2\text{O}$ .

Aus 1. 0.1974 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  21.16%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .  
 „ 2. 0.1328 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  21.07%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Da diese Werte gegenüber den theoretischen zu große Abweichungen zeigen, so wurde das Salz ein drittes Mal dem Umkrystallisieren unterworfen.

1. 0.1820 g verbr. 16.42 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 32.46%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.2388 g „ 21.50 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 32.45%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

1.0086 g verbr. 18.15 ccm  $n/10$  HCl,  $J = 0.2497$  entspr. 41.89%  $\text{Rb}_2\text{O}$   
und gaben 0.2106 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  „ 20.88%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Rb}_2\text{O} \cdot 0.6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	20.13	20.88
$\text{Rb}_2\text{O}$	42.01	41.89
$\text{C}_2\text{O}_3$	32.45	32.45
$\text{H}_2\text{O}$	5.41	—

k. Versuche zur Darstellung der Salze 1 : 5 : 10.

1. Kalisalz. Die folgenden Versuche wurden angestellt, um ein Salz  $\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_5$  im festen Zustande zu erhalten. Die Methode, dieses Salz zu gewinnen, war analog der Darstellung des vorhin beschriebenen Salzes 1 : 3 : 6.

Es wurden 5.000 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit 12.875 g geglähten  $\text{K}_2\text{CO}_3$  geschmolzen und zu der wässrigen Lösung des Niobats 23.510 g Oxalsäure hinzugefügt. Die erste Krystallisation lieferte ein Salz, das 50.13%  $\text{C}_2\text{O}_3$  enthielt.

- 0.2915 g verbr. 40.6 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 50.14%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
- 0.2363 g „ 32.9 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 50.12%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
- 0.5004 g „ 35.0 ccm  $n/10$  HCl „ 32.87%  $\text{K}_2\text{O}$

und lieferten 0.0433 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw. 8.65%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Rechnet man in Mole um, so erhält man:

$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1.00
$\text{K}_2\text{O}$	10.88
$\text{C}_2\text{O}_3$	21.61
$\text{H}_2\text{O}$	14.41

Ein Salz von obiger Zusammensetzung erweckt den Verdacht, eine Doppelverbindung aus einem Salze 1 : 5 : 10 bzw. 1 : 3 : 6 mit Kaliumbioxalat zu sein. Um dies qualitativ festzustellen, wurde eine Partie des Salzes mit so viel siedendem Wasser versetzt, daß es sich gerade löste, und rasch abkühlen gelassen. Nach 2 Minuten setzten sich Krystalle ab, die rasch von der Lösung getrennt wurden.

Sie erwiesen sich als niobsäurefrei.

Es wurde das gesamte Salz aus einer heißen Lösung umkrystallisiert.

1. 0.1696 g verbr. 19.85 ccm entspr. 42.13% $C_2O_3$	} Mittel: 42.33%
2. 0.1796 g „ 21.25 ccm „ 42.59% $C_2O_3$	
3. 0.2618 g „ 30.75 ccm „ 42.28% $C_2O_3$	

Da ein Salz  $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 2H_2O$  42.43%  $C_2O_3$  enthält, so wurde auch eine Kali- und  $Nb_2O_5$ -Bestimmung durchgeführt.

0.4726 g verbr. 27.50 ccm  $n/10$  HCl entspr. 27.34%  $K_2O$   
und gaben 0.1114 g  $Nb_2O_5$  „ 23.57%  $Nb_2O_5$ .

Daraus berechnet sich das molekulare Verhältnis  $Nb_2O_5 : 3.3K_2O : 6.6C_2O_3$ . Die vorliegende Krystallisation besteht folglich aus 1 Mol. des 1 : 3 : 6-Salzes, dem 0.3 Mol. Kaliumbioxalat beigemischt sind.

Da man durch rasches Krystallisieren nicht zu dem Salze 1 : 5 gelangte, wurde die Darstellung desselben durch langsame Krystallisation versucht. Es wurden alle Krystallisationen und Mutterlaugen der vorigen Partie vereinigt und zur Darstellung benützt. Dabei schied sich als erstes Produkt jeder Krystallisation Kaliumbioxalat aus.

1. Krystallisation nicht einheitlich: 48.26%  $C_2O_3$ .
2. Krystallisation einheitlich: 43.27%  $C_2O_3$ .

Die Mutterlauge von 1. eingedampft liefert einheitliche Krystalle mit 43.15%  $C_2O_3$ , ist daher identisch mit 2. Beide Krystallisationen wurden vereinigt und nochmals umkrystallisiert. Sie lieferten Krystalle, die das Salz 1 : 3 : 6 deutlich erkennen ließen, das aber mit feinen, glänzenden Nadeln des Bioxalats durchsetzt war.

$$C_2O_3 = 41.41\%$$

Aus diesen Versuchen folgt, daß es weder durch rasche, noch langsame Krystallisation gelingt, ein Salz  $Nb(C_2O_4K)_6$  darzustellen, da dieses einen Zerfall in Bioxalat und das Salz 1 : 3 : 6 zeigt.

Es wurde noch versucht, dieses Salz zu gewinnen aus dem Salze 1 : 3 : 6, + 2 Mol. Kaliumbioxalat und Krystallisierenlassen über Schwefelsäure.

Es wurde zu einer konzentrierten Lösung von 2.7696 g  $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$  eine Lösung von 0.9686 g  $K_2C_2O_4$  aq und 0.6625 g Oxalsäure hinzugefügt und die so erhaltene Lösung über Schwefelsäure bis zur vollständigen Verdunstung stehen gelassen. Man konnte deutlich zwei verschiedene Körper unterscheiden. Dieselben wurden getrennt einer mikroskopischen Untersuchung unter-

zogen. Der erste Körper, der, an den Wänden des Krystallisationsgefäßes sich hinaufziehend, zuerst zur Abscheidung gelangte, bildet gestreifte, verfilzte Krystalle, die, am Objektträger umkrystallisiert, die charakteristischen Nadeln des Tetraoxalats erkennen lassen. Der untere, später abgeschiedene Anteil zeigt breite, tafelförmige Krystalle, die eine große Ähnlichkeit mit denen des Salzes 1 : 3 : 6 zeigen. Die vollständige Identität beider erkennt man beim Lösungsvorgang in Wasser. Sie zeigen beide dasselbe Bild der Spaltung der Krystalle und in Lösunggehen derselben.

Es zeigt sich somit, daß auch auf diesem Wege ein Salz 1 : 5 : 10 im festen Zustande nicht erhaltbar ist, sondern eine Spaltung in Kaliumtetraoxalat und das Salz 1 : 3 : 6 eintritt.<sup>1</sup>

2. Natronsalz. Versuche, ein Natronsalz zu erhalten, waren ebenfalls erfolglos. Der Zerfall verlief wie beim Kalisalz.

#### 1) Freie Säure.

Für die Darstellung der freien Nioboxalsäure mußte der Umstand in Betracht gezogen werden, daß die Möglichkeit mehrerer Verbindungsstufen zwischen Niobsäure und Oxalsäure vorhanden ist.

Es wurde die Darstellung jener Verbindungen versucht, die als Typen dienen konnten, und zwar für Salze  $Nb_2(C_2O_4)_5$  und für Säuren  $Nb(C_2O_4)_5H_5$ .

Zur Darstellung der Verbindung  $Nb(C_2O_4H)_5$  wurden 5.22 g Niobsäure aufgeschlossen und das erhaltene Niobsäurehydrat mit 24.39 g Oxalsäure behandelt. Die Niobsäure löste sich in der Oxalsäure bis auf einen geringfügigen Rest, der 0.47% der angewandten Niobsäure betrug. Die von diesem Rückstande befreite Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Die so erhaltenen Krystalle gehören zwei verschiedenen Körpern an, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt wurden.

Die erste Fraktion bestand aus Oxalsäure und wog 7 g.

1. 0.3522 g verbr. 54.9 ccm  $n/10$   $KMnO_4$  entspr. 98.21% Oxalsäure.
2. 0.2015 g „ 31.45 ccm  $n/10$   $KMnO_4$  „ 98.33% „

Die zweite Fraktion bestand ebenfalls größtenteils aus Oxalsäure und wog 5 g.

---

<sup>1</sup> Bezüglich der Existenz einer Verbindung 1 : 5 : 10 in Lösung siehe unter „Leitfähigkeitsmessungen“.



1. 0.2177 g verbr. 33.05 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 97.89% Oxalsäure.
2. 0.2947 g „ 45.80 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 97.90% „

Die nun verbleibende Mutterlauge scheidet beim Eindampfen Niobsäure aus, die sich beim Erkalten wiederum löst.

Um sich von dieser bei höherer Temperatur auftretenden Hydrolyse zu befreien, wurde zunächst die Fällbarkeit mit Alkohol untersucht. Man erhielt auf Zusatz von Alkohol eine milchige Trübung, die auch dann nicht krystallinisch wurde, als sie zwei Stunden auf  $0^\circ$  gehalten wurde.

Die Krystallisation mußte daher über Schwefelsäure vorgenommen werden. Man erhielt hierbei eine amorphe Masse, deren Oxalsäure- und Niobsäuregehalt bestimmt wurde.

1. 0.2736 g verbr. 26.90 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 35.39%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.1520 g „ 15.05 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 35.65%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
3. 5.3806 g geben durch Glühen 0.1083 g „ 28.45%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Es berechnet sich hieraus das molekulare Verhältnis  $1\text{Nb}_2\text{O}_5 : 4.65\text{C}_2\text{O}_3$ , das etwa der Formel  $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$  entspricht.

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation schied zunächst abermals Oxalsäure, der keine Niobsäure beigemischt war, aus.

Die restliche Lauge wurde über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Ein Teil wurde mit Alkohol behandelt.

Die alkoholische Lösung läßt mit Baryumchlorid Oxalsäure, und mit Zink — Schwefelsäure Niobsäure erkennen. Da hydratische Niobsäure von Alkohol nicht gelöst wird, so muß in der vorliegenden Lösung eine Nioboxalsäureverbindung vorhanden sein.<sup>1</sup>

Der in Alkohol unlösliche Teil ist auch in Wasser unlöslich, löst sich aber glatt in Oxalsäure.

1. 0.2376 g verbr. 7.9 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  entspr. 11.97%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
2. 0.2012 g „ 6.8 ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  „ 12.16%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
3. 0.2798 g geben 0.1715 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  „ 61.30%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Für  $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	61.4	61.3
$\text{C}_2\text{O}_3$	11.0	12.1

<sup>1</sup> Methylalkohol löst in geringerer Menge.

Doch hat man es hier keinesfalls mit einer einheitlichen Verbindung zu thun, da man bei Wiederholungen dieses Versuches zu verschiedenen zusammengesetzten Körpern gelangte.

Die alkoholische Lösung lieferte auch nicht einheitliche Körper, schied vielmehr Gemenge von Niobsäure und Oxalsäure wechselnder Zusammensetzung aus.

Da diese Versuche zu keinem positiven Resultate führten, wurde die Darstellung der Pentaverbindung durch Krystallisation über Schwefelsäure versucht.

Verwendet wurden 1.0534 g  $Nb_2O_5$  und 4.9486 g Oxalsäure. Nach dreiwöchentlichem Stehen scheiden sich am Boden Krystalle ab, während die an den Wandungen des Gefäßes vorhandenen Partien verwittert erscheinen. Die wohlausgebildeten monoklinen Krystalle wurden von der anhaftenden Mutterlauge getrennt, letztere mit den verwitterten Partien vereinigt und unter denselben Bedingungen krystallisieren gelassen.

Die monoklinen Krystalle waren sehr wasserreich und enthielten Niobsäure.

Analyse: 55.35%  $C_2O_3$ ; 2.40%  $Nb_2O_5$ .

Die letzte Krystallisation löste sich in Wasser leicht und klar auf.

1. 0.1893 g verbr. 23.5 ccm  $n/10$   $KMnO_4$  entspr. 44.69%  $C_2O_3$ .
2. 0.2231 g „ 27.65 ccm  $n/10$   $KMnO_4$  „ 44.62%  $C_2O_3$ .
3. 0.6935 g gaben 0.1188 g oder 17.13%  $Nb_2O_5$ .

Daraus berechnet sich das molekulare Verhältnis  $Nb_2O_5 : C_2O_3 : H_2O = 1 : 9.79 : 33.21$ , wie es eine Verbindung  $Nb(C_2O_4H)_5$  verlangt.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Krystalle anscheinend einheitlich sind. Durch Wasser erfolgt Zersplitterung oder Bildung von faserigen Aggregaten und Lösung. Sie können sich daher nur aus einer Lösung, die überschüssige Oxalsäure enthält, ausscheiden.

Auch durch Behandeln mit Alkohol erhält man Spaltung. Der ungelöste Anteil, der auch in Wasser unlöslich ist, wird durch Schwefelsäure nur sehr schwer angegriffen, so daß die Bestimmung der Oxalsäure ungenau wird.

0.1400 g verbr. 6.25 ccm  $n/10$   $KMnO_4$  entspr. 16.05%  $C_2O_3$ .

0.1376 g geben 0.0942 g  $Nb_2O_5$  „ 68.45%  $Nb_2O_5$ .

Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	69.79	68.45
$\text{C}_2\text{O}_3$	18.69	16.05

Zur Darstellung der Verbindung  $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$  wurden 5.1486 g Niobsäure aufgeschlossen und in 12.08 g Oxalsäure gelöst.

Es hinterblieb ein Rückstand von 0.3230 g.<sup>1</sup>

Beim Einengen der von diesem Rückstande befreiten Lösung zeigte sich auch hier eine Ausscheidung von Niobsäure, so daß die Krystallisation über Schwefelsäure vorgenommen werden mußte.

Die so erhaltene, anscheinend krystallinische Masse ist in kaltem und heißem Wasser unter Abspaltung von Niobsäure löslich.

Die Hydrolyse wird durch einen geringen Überschufs von Oxalsäure rückgängig gemacht.

- 0.6133 g lieferten 0.1643 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entspr. 26.79%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- 0.3770 g verbr. 36.5 ccm  $n/10 \text{KMnO}_4$  „ 34.85%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .
- 0.3364 g „ 32.37 ccm  $n/10 \text{KMnO}_4$  „ 34.64%  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Für  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	26.64	26.79
$\text{C}_2\text{O}_3$	35.78	34.75

Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die vorhandene Masse nicht einheitlich ist, vielmehr aus zweierlei Substanzen besteht. Die eine bildet große wasserklare Krystalle, die andere eine krümlige Masse, die zum Teil auf diesen Krystallen aufsitzt. Bei der Behandlung mit Wasser gehen die Nadeln in Lösung, während die krümligen Massen aufquellen und eine kugelige Gallerte bilden, die durch die Lösung der Krystalle selbst in Lösung geht.

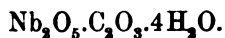
Durch Behandlung mit Alkohol verschwinden die Krystalle, während die krümlige Masse unverändert bleibt. Die Behandlung mit Wasser allein, auch in der Wärme, zeigt weder Quellung, noch Lösung, während Oxalsäure diese Masse ohne Quellung löst. Auf

<sup>1</sup> Dieser enthielt Niobsäure, Tantalsäure und Oxalsäure. Der Gehalt an  $\text{C}_2\text{O}_3$  betrug 9.1%. Der Gehalt an Tantalsäure wurde nach der Methode von DEMARÇAY (*Compt. rend.* 104, 111) mit Tetrachlorkohlenstoff bestimmt.

0.2630 g enthielten 0.0280 g oder 10.6%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . (Die verwendete Niobsäure demnach 0.54%) Es lag somit ein Gemenge eines unlöslichen Niob- und Tantaloxalats vor.

Grund dieser Beobachtungen wurde die ganze ursprüngliche Masse mit Alkohol 12 Stunden lang behandelt und so lange gewaschen, bis keine Oxalsäure mehr nachweisbar war.

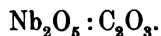
Der Rückstand wurde analysiert und ergab die Zusammensetzung



	Berechnet:	Gefunden:
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	65.05	66.12
$\text{C}_2\text{O}_3$	17.47	15.60

Der auffallend niedrige Wert für  $\text{C}_2\text{O}_3$  erklärt sich aus dem Umstande, daß die untersuchte Substanz in Wasser unlöslich ist und das Ende der Titration nur sehr schwer zu erkennen ist infolge des langsamen Verlaufes der Umsetzung.

Die hier angeführten Versuche zeigen, daß man in beiden Fällen durch Behandlung mit Alkohol einen Rückstand erhält, der dieselbe Zusammensetzung zeigt:



Da durch die Behandlung mit Alkohol eine Spaltung nicht stattgefunden haben kann, so kann man den Schluss ziehen, daß ein normales Nioboxalat nicht existiert und von den freien Säuren im festen Zustande nur die unlösliche Verbindung  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Man hat es bei allen diesen Körpern mit Produkten des heterogenen Gleichgewichtes der Komponenten  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  und der Möglichkeit mehrerer fester Phasen zu thun.

Mangel an Oxalsäure befördert das Überwiegen des Körpers  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{O}_3$ , Überschufs an Oxalsäure von  $\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_6$ . Die verschieden gewählten Mischungen führen zu Spaltungen in diesem Sinne.

#### Natur der Oxalate.

##### a) Verhalten der Nioboxalsäure gegen Reagentien.

Die folgenden Reaktionen wurden mit je 10 ccm einer Lösung des Kaliumnioboxalats 1:3:6, die 0.2 g dieses Salzes enthielt, durchgeführt.

Die Salze der Erdalkalisalze erzeugen weisse Niederschläge und zwar:  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  einen dichtflockigen Niederschlag,  $\text{CaCl}_2$  einen dichten krystallinischen und  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  einen ebensolchen Niederschlag. Die Niederschläge wurden abfiltriert und das Filtrat auf

Niob untersucht. In allen drei Fällen konnte Niob nachgewiesen werden. Die Niederschläge, die in kaltem und heißem Wasser unlöslich sind, enthielten ebenfalls Niobsäure. Der Calcium- und Strontiumniederschlag sind in warmer Salzsäure löslich, teilweise in Oxalsäure, vollständig auf Zusatz von Schwefelsäure. Verschieden von diesen verhält sich das Baryumsalz. Der dichtflockige Niederschlag wird an den Wänden krystallinisch. Diese gut ausgebildeten Krystalle besitzen ein charakteristisches Aussehen und lassen sich von dem übrigen Niederschlage durch Abschleppen trennen. Um eine für die Untersuchung derselben grössere Mengen zu gewinnen, wurde im Überschuss vorhandene hydratische Niobsäure mit Baryumbioxalat versetzt. Letzteres wurde in der Weise erzeugt, daß eine konzentrierte Lösung von Oxalsäure in gleiche Teile geteilt wurde, der eine mit Ammoniak gerade neutralisiert und mit Baryumnitrat gefällt, der Niederschlag gewaschen und mit der hydratischen Niobsäure vermenget; zu diesem Gemenge wurde die restliche Oxalsäure hinzugefügt. Beim Stehen über Nacht bildeten sich auf der Niobsäure büschelförmige Krystalle, die ihrem Aussehen nach mit den früher gefundenen identisch waren. Diese spezifisch schweren Krystalle wurden durch Abschleppen von der Niobsäure getrennt. Sie sind in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlöslich. Erhitzt man jedoch die Säurelösungen, so zersetzen sie sich unter Abscheidung von Niobsäure. Die Krystalle sind in warmer Oxalsäure löslich. Schwefelsäure fällt daraus Baryumsulfat. Diese Krystalle scheinen daher ein Baryumnioboxalat zu sein, und wurden einer Analyse unterworfen. Die titrierten Lösungen wurden vereinigt, die Niobsäure durch Oxalsäure am Wasserbade gelöst und das verbleibende  $BaSO_4$  gewogen.

1. 0.2248 g verbr. 20.9 ccm entspr. 33.47%  $C_2O_3$ .
  2. 0.4455 g „ 41.5 „ „ 33.53%  $C_2O_3$ .
- 0.6703 g gaben 0.3732 g  $BaSO_4$  oder 36.58% BaO.

Die Niobsäure wurde bestimmt, indem das verglühte Salz mit Schwefelsäure abgeraucht wurde.

0.9341 g gaben 0.6349 g  $BaSO_4 + Nb_2O_5$  entspr. 12.30%  $Nb_2O_5$ .

Für  $Nb_2O_5 \cdot 5BaO \cdot 10C_2O_3 \cdot 20H_2O = 2113$ .

	Berechnet:	Gefunden:
$Nb_2O_5$	12.68	12.30
BaO	36.29	36.58
$C_2O_3$	34.07	33.50.

Diese Verbindung konnte aus dem Salze 1:3:6 nur gebildet werden, indem gleichzeitig Niobsäure zur Ausscheidung kam.

Von den Elementen der Eisengruppe giebt Eisen einen anfangs hell, später eigelb aussehenden Niederschlag.

Fe<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Cr<sup>+++</sup> erzeugen erst nach langem Stehen geringfügige Ausscheidungen. Mn<sup>++</sup> und Zn<sup>++</sup> geben keinen, Cu<sup>++</sup> einen blafsblauen Niederschlag. UrO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> fällt einen klein krystallinisch gelbgefärbten Niederschlag. Ag<sup>+</sup> und Hg<sup>+</sup> erzeugen weisse amorphe lichtempfindliche Niederschläge. Hg<sup>++</sup> fällt nicht. Pb<sup>++</sup> giebt einen weissen dichtflockigen Niederschlag, der von Salpetersäure unter Abspaltung von Niobsäure zerlegt wird. Der Niederschlag ist in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt wird er schwarz. Durch diese Behandlung zu der freien Nioboxalsäure zu gelangen blieb erfolglos.

Die eben besprochenen Reaktionen lassen erkennen, daß die Nioboxalsäure sich von der Oxalsäure verschieden nur gegenüber Ba, Fe<sup>+++</sup> und Ur verhält. Während bei Ca und Sr in erster Linie die Bildung dieser Oxalate stattfindet, erzeugt das in Bezug auf Schwerlöslichkeit der Oxalate in der Mitte stehende Ba ein Baryumniboxalat von geringerem molekularem Niobsäuregehalt. Pb, Ag und Hg<sup>+</sup> erzeugen ebenfalls Niederschläge wie Oxalsäure. Fe<sup>+++</sup> und Ur erzeugen Niederschläge, während Oxalsäure solche nicht giebt. Die zuletzt angegebenen Reaktionen lassen den komplexen Charakter der Säure hervortreten, während die erstgenannten den Grad der Komplexität als gering erkennen lassen.

#### b) Verhalten gegen trockene Reagentien.

In den nun zu beschreibenden Versuchen wurde das Kaliumnioboxalat der Einwirkung von Chlor, Salzsäure, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff bei erhöhter Temperatur und Anwendung dieser Reagentien im Gaszustande ausgesetzt.

Während bekannt war, daß durch die Einwirkung von Chlor und Tetrachlorkohlenstoff auf Niobsäure die flüchtigen Produkte Niobochlorid und Niopentachlorid auftreten, lag die Möglichkeit vor, daß im vorliegenden Falle der Tetrachlorkohlenstoff, das Chlor u. s. w. durch Umsetzungen mit Kaliumnioboxalat (bei niederen Temperaturen), oder mit sehr fein verteilter Niobsäure (bei höheren Temperaturen), erleichtert durch die gleichzeitige Bildung von Verbindungen mit Kalisalzen, zu weitergehenden Reaktionen Veranlassung geben konnte.

Wenn auch diese Vermutungen nicht eintrafen, so will ich doch in Kürze die Einwirkung der angeführten Reagentien besprechen.

Diese Reaktionen wurden in der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Menge des Kaliumnioboxalats in ein Porzellanschiffchen abgewogen und dieses in das zu erhaltende Glasrohr gegeben wurde. Bei Anwendung von Chlor und Salzsäure wurden diese Gase direkt durch das Rohr geleitet, bei Anwendung von Tetrachlorstoff und Schwefelkohlenstoff wurde vorgezogen, um keine Fremdgase mitzuführen, die Vergasung dieser Stoffe im Rohre selbst durchzuführen. Die Anordnung wurde so getroffen, daß man diese Flüssigkeiten aus einem Scheidetrichter in ein am Anfange des Rohres befindliches Schiffchen nach Maßgabe der Vergasung zuzulassen liefs.

### 1. Einwirkung von Chlor.

Sie wurde zunächst bei 100° begonnen und bis 350° fortgesetzt, ohne daß sich ein Anteil verflüchtigt hätte. Die Umwandlung ging  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{KCl}$  vor sich.

1.0052 g Kaliumnioboxalat wogen nach der Behandlung 0.6743 g oder 67.08%.

Die Umwandlung in  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{KCl}$  verlangt theoretisch 67.83%.

Auf Zusatz von Wasser zu dem Endprodukte geht Kaliumchlorid in Lösung, während Niobsäure als  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zurückbleibt.

Die Umsetzung in Kaliumchlorid war eine vollständige, da die Lösung sowohl gegen Phenolphthalein als Methylorange neutral reagiert.

Bei höherer Temperatur — bei Rotglut des Glases — verlief die Reaktion im selben Sinne.

0.8704 g gaben 0.5782 g oder 66.43%.

### 2. Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff.

Auch hier wurde die Einwirkung zunächst bei im Trockenkasten erzielenden Temperaturen vorgenommen. Bei 200° beginnt die Substanz sich schwarz zu färben. Diese Färbung rührt von unterschiedlichem Kohlenstoff her. Bis 300° konnte keine vollständige Umsetzung in  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{KCl}$  erzielt werden, wie aus den folgenden Versuchen sich ergibt und aus dem Umstande, daß der in Wasser unlösliche Anteil gegen Methylorange sauer reagierte.

0.8478 g Salz bis 200° geben 0.6025 g oder 71.06 %  
0.8478 g „ bis 300° „ 0.5964 g „ 70.35 %.

Die Einwirkung bei 300° währte 25 Minuten.

Bei der Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff bei dunkler Rotglut verflüchtigt sich zunächst Nioboxychlorid, das sich an dem aus dem Ofen herausragenden Teile des Verbrennungsrohres festsetzt.

Erhitzt man stärker und leitet den Strom von Tetrachlorkohlenstoff kräftiger über das Salz, so erhält man in größerer Menge bernsteingelbe Tropfen des in Schwefelkohlenstoff gelösten Niobpentachlorids. Es konnte auf diese Weise die gesamte Niobsäure entfernt werden. Der im Schiffchen verbleibende Rest war Kaliumchlorid, dem etwas Kohlenstoff beigemischt war.

0.6992 g Salz hinterließen nach der Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff 0.2959 g oder 42.32% KCl; berechnet: 41.87%.

### 3. Verhalten gegen Salzsäuregas.

Dieser Versuch wurde bei Rotglut vorgenommen. Er zeigte, auch bei der höchst zu erzielenden Temperatur, die Umwandlung in  $Nb_2O_5 + 6KCl$ .

0.9885 g gaben 0.6617 g entspr. 67.96 %  
(theoretisch 67.83 %).

Fasst man das Ergebnis dieser drei Versuche zusammen, so zeigt sich, daß das Kaliumnioboxalat bei diesen Temperaturen gegenüber den angewandten Reagentien sich wie ein Gemenge von Niobsäure und Pottasche verhält, nicht aber, wie man vielleicht erwarten konnte, als ein Niobat. Die Einwirkung von Chlor und Salzsäure führte zur Bildung eines Gemenges von Niobsäure und Kaliumchlorid.

Tetrachlorkohlenstoff verhielt sich wie gegen Niobsäure allein, indem es diese, wie DEMARCAY zeigte, in Oxychlorid und Pentachlorid überführte. Es konnte dadurch DEMARCAY's<sup>1</sup> Angabe bestätigt werden, der diese Methode zur Trennung des Niobs vom Tantal benützt, daß Niobsäure quantitativ durch Tetrachlorkohlenstoff weg-treibbar ist.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 104, 111; s. auch DELAFONTAINE und LINEBERGER, *C. B.* 1896, II, 235.



#### 4. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoffdampf wurde in der Hitze auf das Salz einwirken gelassen. Bei verhältnismäßig niedriger Temperatur — die Rotglut des Glases war noch nicht erreicht — beginnt sich die Substanz schwarz zu färben, während sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff, später nach schwefliger Säure bemerkbar macht. Nach 1 stündiger Einwirkung wurde im Schwefelkohlenstoffstrome erkalten gelassen. Der Rückstand wog 63.56%.

0.9468 g Salz gaben 0.6218 g.

Das erhaltene Produkt ist schwarzbraun gefärbt. Es bildet schon in Berührung mit Luft Schwefelwasserstoff. Mit Wasser reagiert es heftig unter Bildung dieses Gases und Abscheidung eines gelben Niederschlages, wahrscheinlich Schwefel neben einem grau gefärbten. Da bei der Annahme der Bildung eines Polysulfurets neben Niobsäure dieser Körper die eben beschriebenen Zersetzungen nicht giebt, so mußte eine geschwefelte Niobverbindung vorliegen. Eine derartige Verbindung, das Nioboxysulfür  $Nb_2OS_3$  wurde von ROSE<sup>1</sup> beschrieben. Die Eigenschaften desselben stimmen mit dem hier erhaltenen überein, nicht aber ROSE's Formel mit dem oben gefundenen Werte von 63.56%. Nimmt man die Umsetzung in  $Nb_2S_5 + 3K_2S$  an, so berechnet sich 63.37% in Übereinstimmung mit dem gefundenen Werte von 63.56%.

Es wurde, um eine Entscheidung zu treffen, das Reaktionsprodukt einer quantitativen Analyse unterworfen. Es wurden 0.5851 g des Kaliumnioboxalats der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff wie oben ausgesetzt.

Um gleichzeitig ein Bild über die Veränderungen zu erhalten, die Pottasche unter denselben Bedingungen erleidet, wurden 0.7680 g Pottasche hinter das Schiffchen mit dem Nioboxalate eingeschaltet.

Während die Reaktion mit dem Nioboxalate in früher beschriebenen Sinne erfolgt, beginnt sie bei Pottasche viel früher. Dieselbe wird zunächst rotgelb, dann schwarz. Bei erhöhter Temperatur beginnt die Masse zu schäumen, wobei ein Teil verspritzte. Um die Bildung von Sulfokarbonaten hintanzuhalten, wurde im Wasserstoffstrome erkalten gelassen.

Das Produkt aus Kaliumnioboxalat wog dann 0.4137 g oder 70.71% gegen 63.56% im ersten Falle.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 111, 193.

Sowohl in diesem Produkte, als auch beim entstandenen Schwefelkalium wurde die Schwefelbestimmung in der Weise durchgeführt, daß die Substanz direkt mit Brom oxydiert wurde. Dabei zeigte sich, daß ein Anteil schwarzer Partien durch wiederholte Behandlung in alkalischer Lösung nicht oxydiert wurden. Sie erwiesen sich als Kohlenstoff. Die Niobsäure wurde durch Ammoniak gefällt und die erhaltene Schwefelsäure als  $\text{BaSO}_4$  gewogen.

Die Menge des Kohlenstoffs, der quantitativ nicht bestimmt werden konnte, erwies sich bei der Pottasche bedeutend größer als beim Oxalat. Dieser Gehalt an Kohlenstoff machte bei der Verwertung der Analyse Schwierigkeiten. Doch läßt sich mit Sicherheit annehmen, daß die Pottasche bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff nahezu in Kaliumdisulfid  $\text{K}_2\text{S}_2$  überging.

1.1106 g geschwefelte Substanz gaben 3.3403 g  $\text{BaSO}_4$  oder 41.30% Schwefel.

Die dazu gehörende äquivalente Kaliummenge berechnet sich zu 50.33%. Läge eine Verbindung  $\text{K}_2\text{S}$  oder  $\text{K}_2\text{S}_3$  vor, so würde die 41.30% Schwefel entsprechende Menge Kalium 116%, bezw. 33.5% betragen. Das erstere ist somit ausgeschlossen, auch das zweite unwahrscheinlich, da sie die Anwesenheit von 26% Kohlenstoff voraussetzt. Atomitisches Verhältnis zwischen Kalium und Schwefel angenommen, erübrigt nur noch die Formel  $\text{K}_2\text{S}_2$  und dieser Stoff würde neben 8.37% Kohlenstoff in dem Schmelzprodukt enthalten sein müssen.

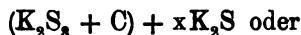
Diese Bildung von Disulfid steht im Widerspruche mit den Angaben SCHÖNE's,<sup>1</sup> der sich zuletzt mit diesem Gegenstande befaßt hat. SCHÖNE bestätigt die Angabe von BERZELIUS, wonach Schwefelkohlenstoffdampf über gelinde glühendes Kaliumkarbonat geleitet, letzteres in ein Gemenge von 1 Äquivalent  $\text{K}_2\text{S}_3$  und 1 Äquivalent Kohle verwandelt. Nach SCHÖNE bildet sich als erste Phase das rote  $\text{K}_2\text{CS}_3$ , das beim stärkeren Erhitzen in  $\text{K}_2\text{S}_3$  und C zerfällt. Allerdings dürfte die Temperatur, bei der SCHÖNE gearbeitet hat, nicht so hoch gewesen sein wie bei meinem Versuche, da er angiebt, daß bei höherer Temperatur ein Schäumen der Masse eintritt, das Verluste herbeiführt. Dieser Umstand hatte ihm nicht gestattet, die Umwandlung in Polysulfid durch Gewichtsänderung der angewandten Substanz zu verfolgen. Eine Schwefelbestimmung führte er aber nicht aus.

---

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 131, 380.

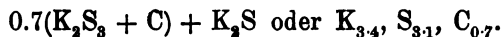
Aber selbst auf Grund von SCHÖNBE's Ansicht müßte im vorliegenden Falle dem Trisulfid Monosulfid beigemischt sein.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes ist dann:



$$\frac{96 + 32x}{186 + 110x} = 0.418, \text{ woraus } x = 1.43.$$

Es ergibt sich dann die Formel:



	Berechnet:	Gefunden:
S	41.3	41.3
K	55.2	—
C	3.5	—

Es liegt somit eine Verbindung vor, in der das Verhältnis K : S nahe 1 : 1 ist.

Die Analyse des aus dem Kaliumnioboxalat erhaltenen Produktes ergab:

0.4137 g Salz gaben 1.2094 g BaSO<sub>4</sub> oder 40.14% Schwefel.

Die Menge des Niobs und Kaliums wurde aus dem ursprünglichen Salze auf das neue umgerechnet.

Nb . . . . .	25.20%
K . . . . .	31.41%
S . . . . .	40.14%
	96.75%
Rest	3.25%

Dieser Rest kann auf Rechnung des Sauerstoffs und Kohlenstoffs kommen.

Rechnet man das atomistische Verhältnis K : Nb : S, so erhält man dasselbe zu 1 : 0.33 : 1.56.

Der Rest von 3.25% als Sauerstoff gerechnet giebt 0.203 Atome. Nimmt man an, daß dieser Sauerstoff von einer unvollkommenen Schwefelung der Niobsäure herrührt, so liegt ein Teil des Niobs als Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor. Dann berechnet sich die Zusammensetzung zu K<sub>12</sub>Nb<sub>4</sub>S<sub>19</sub>O<sub>3</sub>.

Macht man 1. die Annahme, daß das Kalium als K<sub>2</sub>S vorliegt und zieht diese Menge von der obigen Formel ab, so verbleibt

$Nb_4S_{13}O_8$  oder  $Nb_{14}S_{35} + 3Nb_2O_5$  statt  $Nb_{14}S_{35}$ , d. i.  $Nb_2S_5$ . Es muß daher das Kalium als Polysulfuret vorliegen.

2. Aus dem Versuche mit Pottasche ergibt sich, daß das Kalium als nahe  $K_2S_2$  vorliegt. Dann verbleibt  $Nb_4S_7O_8$ . Diese Formel entspricht dem fünfwertigen Niob. Es hat das Niob somit keine Reduktion erfahren, die es bei ROSE's Annahme hätte erfahren müssen.

Für  $Nb_4S_7O_8 + K_{12}S_{12}$

	Berechnet:	Gefunden:
Nb	25.06	25.20
K	31.20	31.41
S	40.53	40.14
O	3.20	—

3. Nachdem aber auch Kohlenstoff abgeschieden wurde, dessen Menge nicht angebar ist, ist der Rest von 3.25% nicht allein Sauerstoff; daher sind weniger als 0.1 Atome Niob in Abzug zu bringen und es wird das Verhältnis  $Nb:S = 4 : < 7$ . Eine derartige Formel liegt zwischen  $Nb_2S_3O_2$  und  $Nb_2S_4O$ .

Wenn auch nicht mit Sicherheit die Zusammensetzung des bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gebildeten Produktes angegeben werden kann, so ergibt sich mit Bestimmtheit, daß das Verhältnis von  $Nb:(O + S) = 1 : 5$  ist und somit nicht jene Zusammensetzung richtig ist, die ROSE mit  $Nb_2OS_3$  angiebt, und die er beim Behandeln von Niobsäure mit Schwefelkohlenstoff erhielt. ROSE kam bei seinen Versuchen, das „Unterschwefelniob“ darzustellen, zu nicht übereinstimmenden Resultaten.<sup>1</sup>

Da er nur die Niobsäure bestimmte, an dieser Stelle aber keine Schwefelbestimmung ausführte und seine Niobsäure wahrscheinlich tantalsäurehaltig war, sind seine Analysen nicht verläßlich. Durch diese Betrachtung ist aber auch die Unbrauchbarkeit der von RAMMELSBERG vorgeschlagenen Formel<sup>2</sup>  $Nb_2S_7O_8$  dargethan.

Es scheint demnach die Schwefelung der Niobsäure stufenweise vor sich zu gehen und es ist daher nicht ausgeschlossen, bei richtigen Arbeitsbedingungen zu der Verbindung  $Nb_2S_5$  zu gelangen, bezw. bei noch höherer Temperatur, wobei  $K_2S_2$  in  $K_2S$  übergeht, Sulfoniobate, z. B.  $K_3NbS_4$ , zu erhalten.

<sup>1</sup> Eine Zusammenstellung der Analysen findet sich in GMELIN-KRAUT, Handbuch II, 2, S. 73.

<sup>2</sup> GMELIN-KRAUT, ebendasselbst.

### Leitfähigkeitsbestimmungen.

1. Wenn auch das Verhalten der beschriebenen Salze erkennen läßt, daß die denselben zu Grunde liegende Säure wahrscheinlich eine komplexe ist, so konnte man die Entscheidung zwischen Doppelverbindung und komplexe Säure mit Sicherheit erst auf Grund der Leitfähigkeiten dieser Salze treffen. Diese Messungen konnten außerdem die Frage der Basizität der vorliegenden Säure mit Hilfe der OSTWALD'schen Valenzregel beantworten.

Bezüglich des technischen Teiles dieser Messungen ist zu erwähnen, daß dieselben zunächst mit dem von KOHLRAUSCH<sup>1</sup> angegebenen, von HARTMANN und BRAUN erzeugten Apparate ausgeführt wurden. Die Messungen wurden später unabhängig hiervon nach der bekannten von OSTWALD empfohlenen Methode und in der von KOHLRAUSCH angegebenen Anordnung<sup>2</sup> — das Telephon an das Brückenende geschaltet — wiederholt. Als Widerstandsgefäße wurden in beiden Fällen verschiedene ARRHENIUS-Gefäße mit platinieren Elektroden benutzt (Messungen  $p_1$  und  $p_2$ ); ferner Widerstandsgefäße mit blanken Elektroden und zwar das in neuester Zeit von OSTWALD gegebene (für die Messungen  $b$ ) und das ARRHENIUS-Gefäß (Messungen  $B$ ).

Die Lösungen wurden durch Einwägen der äquivalenten Mengen auf 100 ccm bereitet. 20 ccm dieser Lösung wurden in das Widerstandsgefäß pipettiert.

Bei den Messungen mit blanken Elektroden wurden die schwach trüben Lösungen filtriert.

Die Verdünnungen geschahen im Widerstandsgefäß selbst durch Pipettieren. Die Pipetten wurden durch Auswägen überprüft und richtig gefunden.

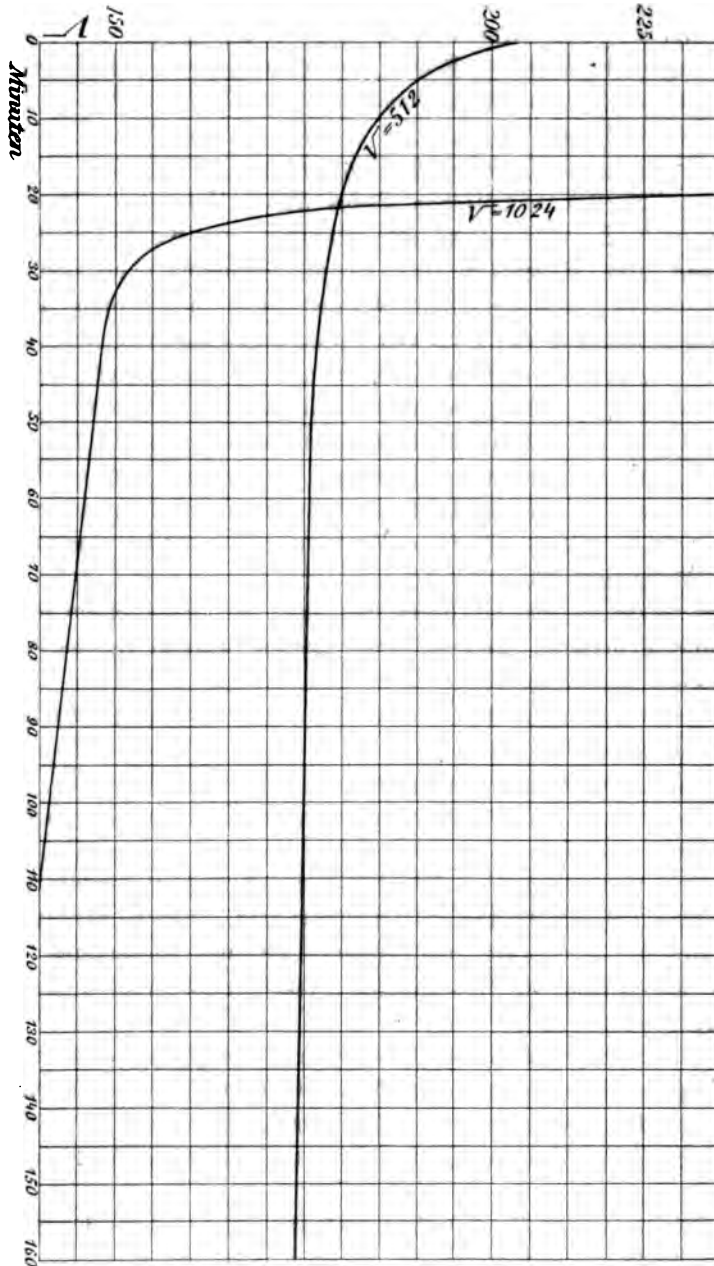
Bei Verdünnungen von  $V = 128$  aufwärts zeigen aber die Werte bei platinieren Elektroden starke Differenzen. Schon während der Versuchsdauer einer Messung ändert sich bei Anwendung platinierter Elektroden die Leitfähigkeit stark in der Weise, daß sie verringert wird.

Um die Ursache dieser Störungen zu ergründen, wurde die Änderung der Leitfähigkeit bei Anwendung platinierter Elektroden am Kaliumbioxalat studiert. Die Verringerung der Leitfähigkeit sprach für eine Zersetzung des Oxalats. Daß diese Zersetzung

<sup>1</sup> KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte 1898, S. 41.

<sup>2</sup> Ebendasselbst S. 40.

nicht durch den Wechselstrom bewirkt war, zeigte der Versuch, daß bei längerer Dauer desselben — ca. 5 Minuten — die Leitfähigkeit in demselben Maße abnahm, wie unter denselben Bedin-



gungen ohne Durchgang des Stromes. Die Ursache konnte demnach allein in den Elektroden gelegen sein; mit anderen Worten: der Platinmohr zersetzt Oxalatlösungen. ŠULC<sup>1</sup> zeigte, daß verdünnte Lösungen von Oxalsäure durch Palladium, Platin, Silber u. s. w. zersetzt werden, wenn diese Metalle in pulveriger oder schwammiger Form vorliegen.

Er bestimmte auch die Zersetzung solcher Lösungen mit der Zeit. Im vorliegenden Falle ist die Zersetzungsgeschwindigkeit eine bedeutend größere, was mit Rücksicht auf die Beschaffenheit des Platinmohrs begrifflich erscheint. Einen Schluß auf die Raschheit der Zersetzung kann man aus der Änderung der Leitfähigkeit ziehen, die die folgende Tabelle giebt und bei der eine frisch bereitete Lösung angewandt wurde, die 1 g-Äquivalent Kaliumbioxalat in 512 bzw. 1024 Litern aufgelöst enthielt.

Ebensolche Zersetzungen zeigen die Nioboxalate. Die Leitfähigkeit der außerhalb des Widerstandsgefäßes aufbewahrten n/512-Lösung änderte sich nach einem Tage unmerklich.

Wenn also die Ursache der Zersetzung der katalytischen Wirkung des Platinmohrs zugeschrieben werden mußte und diese Zersetzung um so rapider vor sich geht, je verdünnter die Lösung ist, so ist einesteils die Unbrauchbarkeit platinierter Elektroden für die Messung dieser Salze, als auch der Bioxalate, bei höheren Verdünnungen erwiesen und anderenteils die Differenz der Messungen unter einander, bedingt durch die verschiedene Berührungsdauer zwischen Lösung und Elektrode, erklärt.

Merkwürdig ist bei sämtlichen hier untersuchten Substanzen das Auftreten eines „Endwertes“, der sich nach einigen Stunden einstellt. Wenn auch dieser Punkt kein konstanter ist, so geht doch von ihm an die weitere Zersetzung unmerklich langsam vor sich.

Solche Zersetzungserscheinungen wurden auch an anderen Substanzen, so an der Übermangansäure, beobachtet. So erhielt LOVEN<sup>2</sup> höhere Werte als FRANKE<sup>3</sup> und führt dies auf den Umstand zurück, daß er für seine Messungen möglichst schwach platinieren Elektroden benutzte und so einer Zersetzung der Übermangansäure nach Möglichkeit vorgebeugt hat.

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 719.

<sup>2</sup> *Jahrb. f. Elektrochem.* 2, 4; *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 875.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 16, 463.

Um die Einwirkung des Platins auf ein Minimum herabzubringen, wurden blanke Elektroden im OSTWALD'schen Gefäß benutzt. Dieselben rufen infolge ihrer geringen Größe bei konzentrierteren Lösungen schwer erkennbare Minimis hervor. Da aber die Anfangswerte bei Anwendung platinierter Elektroden nur geringe Änderung zeigen, so wurden die Werte bei geringeren Verdünnungen mit platinieren Elektroden im ARRHENIUS-Gefäß nachgemessen. Um Störungen, die etwa durch Anlegen von Niobsäure an die Elektroden verursacht werden konnten, zu beheben, wurden die schwach trüben Lösungen filtriert und vollkommen klar zur Messung genommen.

Nachdem ich eine Reihe von Erfahrungen auf diese Weise geschöpft habe, unternahm ich die endgültige Ermittlung der Werte für das Leitvermögen unter Anwendung vollkommen klarer Lösungen im ARRHENIUS-Gefäß mit großen blanken Elektroden und mit möglichster Beschleunigung der Messung.

In der folgenden Tabelle gebe ich alle gefundenen Werte. Die mit dem KOHLBAUSCH'schen Apparate ermittelten auch aus dem Grunde, weil sie zeigen, daß die so gefundenen Werte mit denen mit der anderen Anordnung gemessenen sehr gut übereinstimmen.

Die Leitfähigkeit des Wassers wurde überall abgezogen. Dieselbe lag bei den einzelnen Versuchsreihen zwischen  $4.2-3.4 \times 10^{-6}$ .

Die Messungen wurden bei  $25^{\circ}$  C. vorgenommen.

Die Angaben verstehen sich als äquivalente Leitfähigkeiten in reciproken Ohm.

Jedes Resultat ist das Mittel aus drei Messungen.

Es werden in der folgenden Tabelle bezeichnet:

die mit dem KOHLBAUSCH'schen Apparate gemessenen Werte:  $p_1$ ,  
die mit dem langen Brücken-Draht gemessenen und zwar:

platinierter Elektroden (ARRHENIUS-Gefäß):  $p_2$ ,

blanke Elektroden (OSTWALD's Gefäß):  $b$ ,

blanke Elektroden (ARRHENIUS-Gefäß):  $B$ .

(S. Tabelle, S. 46.)

Von den Alkalibioxalaten sind nur die des Ammoniums<sup>1</sup> und Natriums,<sup>2</sup> ersteres von OSTWALD, letzteres von WALDEN bereits untersucht worden. Allerdings dürfte LENZ<sup>3</sup> auch das Kalium-

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. 32, 371.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 8, 446.

<sup>3</sup> Mém. de l'Ac. de St. Petersb. 26, Nr. 30 u. 31.



Tabelle.

$V =$		16	32	64	128	256	512	1024	2048	$\Delta$	End- werte
nonbioxalat . .	$p_1$	—	119.1	126.9	137.5	149.3	—	—	—		130.7
	$b$	—	—	—	—	172.2	194.0	222.8	—		
	$B$	—	120.5	131.4	145.7	162.0	181.9	210.7	238.4	90.2	
umbioxalat . .	$p_1$	106.0	114.6	122.3	132.1	141.4	151.2	157.4	—	42.8	
	$p_2$	109.4	117.4	126.2	132.7	138.7	146.8	153.0	—	35.6	
	$b$	104.8	117.3	130.4	145.0	162.5	186.1	211.1	—	93.8	
	$B$	—	119.6	131.2	144.9	162.1	181.8	209.1	235.9	89.5	
iumbioxalat . .	$p_2$	—	96.1	105.3	113.4	124.7	139.1	149.5	—		
	$b$	—	103.2	114.3	129.3	147.3	169.3	197.8	—	94.6	
	$B$	—	99.0	108.5	122.6	140.2	159.5	185.9	215.0	86.9	
umnioboxalat . .	$p_1$	100.4	109.2	117.1	125.7	133.8	143.4	156.0	171.4	46.8	140.7
	$p_2$	101.7	109.5	118.0	126.3	130.4	137.7	139.5	—	30.0	
	$b$	101.0	110.2	120.3	131.0	141.4	153.9	172.2	—	62.0	
	$B$	103.2	110.1	121.3	129.4	137.7	146.2	162.4	—	52.3	
nonnioboxalat . .	$p_1$	—	114.7	120.6	127.9	134.1	142.7	156.6	—	41.9	141.4
	$p_2$	—	118.2	124.8	130.7	—	—	—	—		
	$b$	—	124.4	133.9	142.9	151.7	165.0	182.9	—	58.5	
	$B$	—	116.4	125.7	135.1	143.8	150.8	165.3	—	48.9	
iumnioboxalat . .	$p_1$	92.0	99.2	106.9	114.6	122.0	131.9	146.6	—	47.4	
	$p_2$	92.4	100.2	108.4	115.8	—	—	—	—		
	$b$	93.9	104.7	114.1	122.5	131.2	144.4	162.0	—	57.3	
	$B$	—	[97.7]	108.9	117.0	124.3	137.0	150.0	—	[52.8]	
idiumnioboxalat	$p_1$	102.2	111.8	120.3	129.9	139.3	152.3	171.2	—	59.4	145.6
	$p_2$	103.8	113.0	122.0	129.6	—	—	—	—		
	$b$	108.4	117.2	128.0	137.8	151.5	162.3	180.9	—	63.7	
	$B$	103.0	111.2	121.7	132.2	138.8	151.6	164.5	—	53.3	

bioxalat gemessen haben, doch nur in Verdünnungen von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{64}$ . Außerdem stammen sie aus einer Zeit, in der die Methoden der Messung nicht so ausgebildet waren, als daß die Resultate den heutigen Ansprüchen auf Genauigkeit entsprechen würden.

OSTWALD giebt die Leitfähigkeit des Ammonsalzes an, doch nur auf Grund einer Messung, die er ausführte, um einen Vergleich mit der Oxaminsäure zu erhalten. Doch zeigen auch die Werte der letzteren gegenüber neueren Bestimmungen, die OSTWALD angiebt, nicht unerhebliche Differenzen, die ihren Grund in der Reinheit des zu diesen Bestimmungen verwandten Wassers (Riga gegenüber Leipzig) haben.

Derselbe Grund dürfte auch die Differenz gegenüber den WALDEN'schen Werten erklären. Ob diese Forscher bei ihren

Messungen platinierter oder blanke Elektroden gebrauchten, konnte aus ihren Abhandlungen nicht entnommen werden.

2. Eine Betrachtung der in der Tabelle enthaltenen Werte zeigt, daß die Differenzen der Leitfähigkeiten zwischen Kalium—Natrium, Kalium—Ammonium, Kalium—Rubidiumsalsz bei den Nioboxalaten abnorm sind.

(R—K) Nioboxalat. <sup>1</sup>						
R	V=32	64	128	256	512	1024
NH <sub>4</sub>	+6.3	+4.4	+5.7	+6.1	+4.6	+2.9
Rb	+1.1	+0.4	+2.8	+1.1	+5.4	+2.1
Na	—	-12.4	-12.4	-13.4	-9.2	-12.4

Bei Neutralsalzen ist  $K-NH_4 = -0.65 \pm 0.3$ ;  $K-Rb = -3.05 \pm 0.5$ ;  $K-Na = -22.05 \pm 0.8$ . Bei einigen sauren Salzen treten geringe Abweichungen auf.

Solche abnorme Differenzen beobachteten auch ROSENHELM und KOPPEL<sup>2</sup> bei den Alkalisalzen der Vanadin-, Chrom- und Aluminiumoxalsäuren. Besonders charakteristisch ist das mit dem Niob in dieselbe Gruppe des periodischen Systems gehörende Vanadin. So ist bei der Vanadinoxalsäure bei den Verdünnungen 32 bis 1024 die Differenz

Na—K:	-9.2	-14.7	-14.0	-12.9	-13.8	-13.1.
NH <sub>4</sub> —K:	-3.0	-8.1	-8.4	+2.4	-10.0	-9.3.

Die bei den Alkalisalzen der Nioboxalsäure auftretenden abnormen Differenzen können am einfachsten durch die Hydrolyse gedeutet werden; aber aufer dieser muß noch ein anderer Umstand mitwirken. Die Differenzen Na—K ergeben sich zu ca. 12, während sie normal 22 sind. Bei den Ammoniumsalszen erhält man Differenzen von ca. 5, während normal 0.7 erhalten wird. Die Abweichung ist somit bei den Ammoniumsalszen kleiner als bei den Natriumsalszen, während, wenn nur Hydrolyse wirksam wäre, sie größer sein müßte.

3. In der Tabelle sind ferner die Werte  $\Delta = \Delta_{1024} - \Delta_{32}$  enthalten, und zwar für

$$K = 52.3; \quad Na = 52.3; \quad Rb = 53.3; \quad NH_4 = 48.9.$$

<sup>1</sup> Die Werte sind den letzten Reihen jeder Gruppe entnommen.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 21, 17.

Die Werte für Kalium, Natrium und Rubidium zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung. Der Wert für das Ammoniumsalz liegt niedriger, was in Übereinstimmung steht mit den Beobachtungen von ROSENHEIM und KOPPEL bei Vanad- und Aluminiumoxalsäuren und wahrscheinlich auch für Chromoxalsäure.<sup>1</sup>

Die Zusammensetzung der Salze entspricht auf Grund der Analyse der Formel  $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{R}_3$ . Diesen Salzen einer dreibasischen komplexen Säure würde nach OSTWALD-WALDEN'S Valenzregel ein  $\Delta$  von ca.  $3 \times 11 = 33$  zukommen. Solche Werte beobachtete auch ROSENHEIM und KOPPEL bei den erwähnten Doppelsäuren. Nun zeigt aber die Beobachtung für  $\Delta$  im Mittel 52.6. Ein solcher Wert läßt sich nur deuten entweder durch die Annahme, daß die vorliegenden Salze in sehr weitgehender Weise hydrolysiert sind oder daß die molekulare Größe der Salze eine doppelt so große ist und somit die Verbindungsform  $\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6\text{R}_6$ , also Salze einer sechsbasischen Säure vorliegen, für welche der  $\Delta$ -Wert um 60 herum liegen müßte.

Was die erste Annahme anbelangt, so müßte bei Voraussetzung der hydrolytischen Spaltungsprodukte Niobsäure und Bioxalat bei vollständiger Hydrolyse ein Wert für  $\Delta$  von ca. 90 erwartet werden. Der beobachtete Wert  $\Delta = 52.6$  liegt zwischen den Werten 33 und 90. Die Hydrolyse würde sich danach zu ca. 33% berechnen; sie müßte aber bedeutend höher sein, da diese Berechnung nur unter der Annahme richtig ist, daß die Dissoziation, somit Leitfähigkeit und der  $\Delta$ -Wert für das Bioxalat unbeeinflusst durch den noch unveränderten Anteil des Nioboxalats in Ansatz gebracht werden darf. Mit Rücksicht auf die stark acide Natur der Vanadsäure gegenüber der Niobsäure wäre bei der Vanadoxalsäure eine stärkere Hydrolyse, somit auch größere Abweichung im  $\Delta$ -Werte zu erwarten, als bei den von mir untersuchten Substanzen.

Ich neige deshalb mehr der zweiten Annahme hin, daß die Nioboxalsäure eine sechsbasische Säure ist, somit einer dimolekularen Form der Vanadoxalsäure entspricht.

4. Diesen Leitfähigkeiten möchte ich noch die Mitteilung über zwei Versuchsreihen anschließen, bei denen eine Lösung des beschriebenen Kaliumnioboxalats mit wechselnden Mengen von Kaliumbioxalat vermischt wurde. Es wurde auf ein Molekül Kalium-

<sup>1</sup> Die Zahlen für das Ammoniumsalz dürften, wie sich aus dem Vergleich mit dem Kaliumsalz ergibt, entstellt sein.

nioboxalat ein bezw. zwei Moleküle Kaliumbiooxalat zugesetzt. Dabei erhielt ich folgende Zahlen:

	V = 16	32	64	128	256	512	1024	∞
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} : \text{C}_2\text{O}_3$								
1 : 3 : 6	103.2	110.1	121.3	129.4	137.7	146.2	162.4	52.3
1 : 4 : 8	105.5	115.5	125.8	135.8	144.0	152.8	167.0	51.5
1 : 5 : 10	104.8	114.9	126.8	137.2	147.9	159.5	177.5	62.6
Kaliumbiooxalat	[104.8]	119.6	131.2	144.9	162.1	181.8	209.1	[89.5]

Versucht man die in der zweiten und dritten Reihe gegebenen Zahlen aus denen des Kaliumnioboxalats und des Kaliumbiooxalats bei gleicher Verdünnung unter der Voraussetzung der Isohydrie in Bezug auf das Kalium zu berechnen, so bekommt man Zahlenreihen, die in ihren Anfangsgliedern ziemlich nahe mit den gefundenen Werten übereinstimmen. Bei höheren Verdünnungen tritt jedoch insofern eine Abweichung auf, als die gefundenen Werte unter den berechneten liegen, was wohl durch eine verringerte Hydrolyse erklärt werden kann. Ich möchte jedoch nicht mit Sicherheit den Schluss ziehen wollen, daß hier nur Gemenge, aber nicht eine höhere komplexe Nioboxalsäure vorliegt. Meine rein chemischen Untersuchungen haben diese Annahme unwahrscheinlich gemacht. Zur Erledigung auf physikalisch-chemischem Wege müßten jedoch noch Versuche anderer Art herangezogen werden.

#### d) Anhang: Tantal.

Aus der Zugehörigkeit des Tantals und Niobs zu derselben Gruppe des periodischen Systems konnte auf Bildung löslicher Doppeloxalate auch bei ersterem geschlossen werden. Versuche, Salze einer Säure  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{R}_2\text{O} \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$  zu erhalten, schlugen fehl, indem bei der analog der Niobsäure nachgebildeten Darstellungsmethode unter Abscheidung von Tantalsäure eine Verbindung in Lösung blieb, die der Zusammensetzung  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{R}_2\text{O} \cdot 10\text{C}_2\text{O}_3$  entsprach. Es zeigen demnach die Oxalate eine völlige Analogie mit den komplexen Fluoriden.

Von einer derartigen Säure konnte man erwarten, daß sie schwächer komplex sein wird als die Nioboxalsäure und demnach der Hydrolyse eher unterworfen sein wird als letztere. Thatsächlich gelang es in einem Falle, dessen Bedingungen nicht mehr erhalten werden konnten, durch hydrolytischen Zerfall eine Ausscheidung von

Tantalsäure zu erhalten. Dadurch war ein Weg gewiesen, eine Scheidung des Niobs vom Tantal vorzunehmen. Versuche zeigten aber die Unausführbarkeit dieser Methode. Es wurde demnach das Verhalten dieser Substanzen gegenüber Basen untersucht und zwar gegen Pyridin, Anilin und Ammoniak. Erfolgversprechend schien nur das Ammoniak. Verdünnte Lösungen der Nioboxalsäure werden durch diese Base nicht gefällt, verdünnte Lösungen der Tantaloxalsäure dagegen vollständig. Es wurden dementsprechend ein Gemenge von Niobsäure und Tantalsäure in die Oxalate übergeführt und die sehr verdünnte Lösung durch Ammoniak gefällt. Dabei fällt mit der Tantalsäure die gesamte Niobsäure. Eine analytische Trennung dieser beiden Elemente gelang mir auf diesem Wege nicht.

---

Am Schlusse dieser Arbeit ist es mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor L. STORCH, unter dessen Leitung die vorliegende Untersuchung entstand, für die stets bereitwillige Unterstützung und für das Interesse, das er den Ausführungen dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen besten Dank abzustatten.

*Prag, Deutsche techn. Hochschule, Februar 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1902.

---

## Die Bestimmung des Kupfers als Kuprorhodanid in Gegenwart von Wismut, Antimon, Zinn und Arsen.

Von

R. G. VAN NAME.<sup>1</sup>

Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß man die quantitative Trennung des Kupfers von einer Reihe anderer Metalle durch Fällung als Kuprosulfocyanid bewirken kann. Ferner hatte Rivot<sup>2</sup> zuerst im Jahre 1854 darauf hingewiesen, daß man den letzteren Körper direkt zur Wägung bringen kann; diese Angabe wurde etwa ein viertel Jahrhundert später durch die Versuche von Busse<sup>3</sup> bestätigt, der nicht nur das Kupfer als Sulfocyanid quantitativ bestimmte, sondern auch nach dem angegebenen Verfahren von Eisen, Nickel, Zink und Arsen trennte. In einer neueren Untersuchung habe ich nun zeigen können, daß Rivot's Methode genaue Resultate ergibt, wenn man den Niederschlag von Kuprorhodanid über Asbest filtriert und zur Wägung bringt.

Da Wismut, Antimon und Zinn in schwach salzsauren Lösungen Neigung zur Bildung unlöslicher basischer Chloride zeigen, und da es andererseits nicht gelingt, aus stark salzsaurer Lösung das Kuprosulfocyanid quantitativ abzuscheiden, so war anzunehmen, daß die Trennung des Kupfers von den vorher genannten Metallen nach dieser Methode auf Schwierigkeiten stößen würde. Es wurde deswegen die folgende Untersuchung ausgeführt, in deren Bereich auch das Arsen wegen seiner Verwandtschaft mit den anderen Elementen gezogen wurde.

In der ersten Versuchsreihe wurden die in Tabelle I zusammen-

---

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

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 38, 868.

<sup>3</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 17, 53.

<sup>4</sup> *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 10, 451.

gestellten Resultate erhalten und zwar nach der folgenden Methode: Aus einer Bürette wurde eine passende Menge von ca.  $\frac{1}{6}$ -Normal-Kupfersulfatlösung abgemessen, sodann verdünnt und mit einer bestimmten Quantität Salz- oder Schwefelsäure angesäuert. In den Fällen, wo die Trennung in Gegenwart von Weinsäure stattfinden sollte, erfolgte deren Zusatz, noch ehe die Lösung von Arsen, Wismut oder Antimon mit dem Kupfersulfat vermischt wurde; die Ausfällung des Kupfers geschah schliesslich mit Hilfe von Ammoniumbisulfid und Rhodanammun, und zwar wurden von dem letzteren bei allen Versuchen je 70 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -Normallösung angewendet. Die Ammoniumbisulfidlösung war in der üblichen Weise durch Einleiten von schwefliger Säure in Ammoniak hergestellt worden.

Arsen kam zur Anwendung in Form einer Lösung von arseniger Säure mit bekanntem Gehalt, die eben vor ihrem Zusatz zum Kupfersulfat schwach sauer (gegen Lackmus) gemacht wurde. Wismut und Antimon verwendete ich in Form einer Lösung ihrer Chloride in verdünnter Salzsäure; natürlich wurde dann die auf diese Weise in das Reaktionsgemisch eingeführte Säuremenge in Rechnung gezogen.

Bei allen Bestimmungen blieb der Niederschlag in der Flüssigkeit bis zur Filtration fünfzehn Stunden stehen, damit eine vollständige Ausfällung gesichert wäre. Abfiltriert wurde er über Asbest im Filtertiegel; sodann wurde er sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen, bei  $105^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Kuprosulfocyanid gewogen.

(S. Tabelle I, S. 94.)

Die Verluste bei den Versuchen 1 bis 3 der Tabelle I sind offenbar auf die große Menge freier Säure in der Lösung zurückzuführen; denn sie verschwinden, wenn der Zusatz von Ammoniumbisulfid hinreichend vermehrt wird (Versuch 4); auch die Verluste bei Nr. 5 und 6 sind durch die gleiche Ursache veranlaßt, da sie nicht wieder auftreten bei den folgenden Versuchen mit Arsen, wo geringere Säuremengen zur Anwendung kamen. Bei drei von den obigen Versuchen wurde auch Weinsäure zugesetzt, was aber bei Arsen offenbar unnötig ist.

Es ergibt sich aus den angeführten Resultaten, daß die Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von Arsen nach der beschriebenen Methode in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung gut ausführbar ist.

Tabelle I.

Vers.-Nr.	Angew. Cu in g	As, angew. als $H_3AsO_3$ in g	$H_2SO_4$ in ccm	Weinsäure in g	$HNH_4SO_3$ (ges. Lösung) in ccm	Gef. $Cu_2S_2(CN)_2$ in g	Gef. Cu in g	Fehler in g
1	0.3144	0.2	5		5	0.5889	0.3078	-0.0066
2	0.3144	0.2	5		10	0.5978	0.3124	-0.0020
3	0.3144	0.05	5		10	0.5919	0.3091	-0.0053
4	0.3144	0.2	5		15	0.6020	0.3146	+0.0002
HCl sp. Gew. ca. 1.17								
5	0.3144	0.4	15		10	0.5969	0.3120	-0.0024
6	0.3144	0.05	15		10	0.5995	0.3133	-0.0011
7	0.3144	0.6	10	1	10	0.6035	0.3154	+0.0010
8	0.3144	0.5	10	1	10	0.6082	0.3153	+0.0009
9	0.3144	0.4	10		10	0.6015	0.3144	0.0000
10	0.3144	0.2	10		10	0.6024	0.3148	+0.0004
11	0.3144	0.1	10		10	0.6017	0.3145	+0.0001
12	0.3144	0.1	9	1	10	0.6029	0.3151	+0.0007
13	0.3144	0.01	10		10	0.6022	0.3147	+0.0003

Tabelle I (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Angew. Cu in g	Wismut, angew. als $BiCl_3$ + HCl in g	HCl in ccm	Weinsäure in g	$HNH_4SO_3$ (ges. Lösung) in ccm	Gef. $Cu_2S_2(CN)_2$ in g	Gef. Cu in g	Fehler in g
Gesamtvolumen 500 ccm.								
14	0.3144	0.5	20		10	0.6534	0.3115	+0.0271
15	0.3144	0.4	25		10	0.5933	0.3101	-0.0043
16	0.3144	0.2	20		5	0.5932	0.3101	-0.0043
17	0.3144	0.2	20		10	0.6014	0.3143	-0.0001
18	0.3144	0.1	20		10	0.5977	0.3124	-0.0020
19	0.3144	0.05	20		10	0.5998	0.3135	-0.0009
Gesamtvolumen 300 ccm.								
20	0.3144	0.5	10	1	5	0.6007	0.3139	-0.0005
21	0.3144	0.4	10	1	5	0.6018	0.3145	+0.0001
22	0.3144	0.2	10	1	5	0.6003	0.3137	-0.0007
23	0.3144	0.1	7	1	5	0.6033	0.3153	+0.0009
24	0.3163	0.1	10	1	5	0.6033	0.3153	-0.0010
25	0.3163	0.1	8	1	5	0.6056	0.3165	+0.0002

Bei Anwesenheit von Wismut sind die Grenzen für das Gelingen der Trennung enger gezogen. Bei den Versuchen 14—19 sollte das Wismut nur durch Chlorwasserstoffsäure ohne Anwendung von Weinsäure in Lösung gehalten werden. Dies gelang nicht bei Versuch 14 durch die vorhandene Säuremenge; bei den anderen



Versuchen dagegen — mit Ausnahme von Nr. 17 — wurde durch die zugesetzte Säure die vollständige Fällung des Kupfers verhindert.

Bei den Versuchen 20—25 konnte die erforderliche Menge der Salzsäure wesentlich herabgesetzt werden, einmal wegen der angewendeten Weinsäure und andererseits wegen der Verminderung des Gesamtvolumens von 500 ccm auf 300 ccm. Die notwendigen Mengen von Chlorwasserstoff- und Weinsäure konnten vorläufig durch eine Reihe von Blindversuchen festgestellt werden; sie wurden so niedrig wie möglich bemessen. Die Resultate stimmen ziemlich gut mit den theoretischen Werten überein, doch ist im Durchschnitt ein geringer Verlust vorhanden und in allen Versuchen gaben die konzentrierten Filtrate bei der Behandlung mit Kaliumferrocyanid deutlich die Kupferreaktion. Außerdem aber würde bei geringen Abänderungen der Versuchsbedingungen leicht eine Ausfällung von Wismut stattfinden, so daß man die Resultate kaum als zufriedenstellend bezeichnen kann.

Tabelle I (Fortsetzung).

Vers.-Nr.	Angew. Cu in g	Sb, angew. als $SbCl_3$ + HCl, in g	HCl ccm	Wein- säure g	$HNH_4SO_3$ (ges. Lösung) ccm	Gef. $Cu_2S_2(CN)_2$ g	Gef. Cu g	Fehler in g
26	0.3163	0.5	10	2	5	0.6024	0.3148	-0.0015
27	0.3163	0.4	8	2	5	0.6043	0.3158	-0.0005
28	0.3163	0.3	8	2	5	0.6044	0.3159	-0.0004
29	0.3163	0.5	5	2	5	0.6046	0.3160	-0.0003
30	0.3163	0.4	5	2	5	0.6054	0.3164	+0.0001
31	0.3163	0.2	5	2	5	0.6058	0.3166	+0.0008

Die Lösungswirkung der Weinsäure ist beim Antimon wesentlich größer als beim Wismut, so daß bei hinreichendem Zusatz dieser Säure nur relativ wenig Salzsäure erforderlich ist, um alles Antimon in Lösung zu halten. Da die zugesetzte Weinsäuremenge praktisch ohne Einfluß auf die Fällung des Kupfers ist, so liegen hier die Verhältnisse für die Trennung günstig. Die Versuche 26—31 wurden bei Gegenwart von Antimon ausgeführt; sie zeigen, daß die Methode anwendbar ist.

Bei den sämtlichen bisher beschriebenen Versuchen war der über die theoretisch erforderliche Menge verwendete Überschufs an Ammonrhodanid relativ gering; es wurden nämlich 70 ccm einer

<sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normallösung zugesetzt, während 50 ccm notwendig waren. Es ist nun früher gezeigt worden,<sup>1</sup> daß eine Vermehrung des Rhodanammons den Einfluß der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure herabmindert. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit für die Trennung des Kupfers von Wismut, weil er es ermöglicht, das Kupfer durch viel überschüssiges Rhodanamon auch dann quantitativ auszufällen, wenn die Lösung größere Mengen von Wein- und Chlorwasserstoffsäure enthält, als erforderlich sind, das gesamte Wismut in Lösung zu halten.

Verwendet man dementsprechend stark saure Flüssigkeiten, aus denen mit Sicherheit kein Wismut ausgefällt wird, so erlangt man noch einen weiteren Vorteil, der darin besteht, daß infolge der langsamen Ausfällung des Kuprorhodanids Niederschläge erzielt werden, die leichter filtrierbar sind als die aus neutralen oder schwach sauren Lösungen erhaltenen.

Bei den in der Tabelle II verzeichneten Versuchen wurden die Fällungen in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt, nur wurde eine geringere Menge Kupfermenge verwendet, weil es sich gezeigt hatte, daß die früher benutzten Quantitäten zu groß waren, um sich in einem Tiegel gewöhnlicher Größe leicht abfiltrieren und auswaschen zu lassen. Zur Verwendung kam eine neue ca. <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normal-Kupfersulfatlösung; die anderen Lösungen blieben unverändert.

Unter Versuch 1—8 sind die Resultate der mit Wismut ausgeführten Versuche aufgeführt. Für die verwendete Kupfermenge sind theoretisch 12.5 ccm einer <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Normal-Rhodanamonlösung erforderlich; wegen der starken Acidität der Flüssigkeit fielen die Resultate aber so lange zu niedrig aus, bis 125 ccm zugesetzt wurden; eine stärkere Vermehrung der Rhodanamonmenge übte keinen weiteren Einfluß aus.

Führt man die Trennung des Kupfers von Wismut in dieser Weise aus, so erhält man zufriedenstellende Resultate.

Zinn in der vierwertigen Form kann — wie die Versuche 9—11 zeigen — in der gleichen Weise mit Erfolg von Kupfer getrennt werden. Durch Weinsäurezusatz kann die zur Lösung des (vierwertigen oder zweiwertigen) Zinns erforderliche Salzsäuremenge wesentlich vermindert werden.

<sup>1</sup> *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 18, 23.

Tabelle II.

Vers.-Nr.	An-gew. Cu in g	Bi in g	HCl vom sp. Gew. 1.17 ccm	Wein- säure g	NH <sub>4</sub> HSO <sub>3</sub> (ges. Lösung) ccm	NH <sub>4</sub> SCN (ca. 1/10- norm.) ccm	Cu <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> gef. g	Gef. Cu g	Fehler
Gesamtvolumen 200 ccm.									
1	0.0793	0.2	6	1	2	15	0.1329	0.0695	-0.0098
2	0.0793	0.2	6	1	2	35	0.1479	0.0773	-0.0020
3	0.0793	0.2	6	1	2	60	0.1504	0.0786	-0.0007
4	0.0793	0.1	6	1	2	100	0.1512	0.0790	-0.0008
5	0.0793	0.3	6	1	2	125	0.1515	0.0792	-0.0001
6	0.0793	0.2	6	1	2	125	0.1518	0.0793	0.0000
7	0.0793	0.2	6	1	2	125	0.1519	0.0794	+0.0001
8*	0.0793	0.2	6	1	2	230	0.1519	0.0794	+0.0001
Sn angew. als SnCl <sub>4</sub> + HCl g									
9	0.0793	0.2	5	1	2	40	0.1502	0.0785	-0.0008
10	0.0793	0.2	6	1	2	125	0.1514	0.0791	-0.0002
11	0.0793	0.2	5	1	2	130	0.1516	0.0792	-0.0001
Sn angew. als SnCl <sub>2</sub> + HCl g									
12	0.0793	0.2	6	1	2	125	0.1529	0.0799	+0.0006
As g									
13	0.0793	0.2	6	1	2	125	0.1523	0.0796	+0.0003
Sb g									
14	0.0793	0.2	6	2	2	125	0.1518	0.0793	0.0000
As, Bi, Sb, Sn je g									
15	0.0795	0.1	6	2	2	130	0.1523	0.0796	+0.0001
16	0.0795	0.1	6	2	2	130	0.1525	0.0797	+0.0002

\* Endvolumen 300 ccm.

Die Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von zweiwertigem Zinn erfordert einige Sorgfalt, weil dieses oftmals auf das Ammoniumbisulfit einwirkt, wodurch beim Stehen ein geringer Schwefelniederschlag gebildet werden kann. Wenn jedoch nicht mehr Zinn vorhanden ist als die dem Kupfer äquivalente Menge, so wird es leicht dadurch in den vierwertigen Zustand übergeführt, daß man das Rhodanamon vor dem Ammonbisulfit zu der Lösung hinzusetzt. Das Zinn wirkt dann als Reduktionsmittel; es wird eine ent-

sprechende Kupfermenge ausgefällt und durch den späteren Zusatz von Ammoniumbisulfit wird auch der Rest des Kupfers niedergeschlagen. In dieser Weise wurde Versuch 12 der Tabelle ausgeführt; da jedoch mehr zweiwertiges Zinn als die dem Kupfer äquivalente Menge vorhanden war, so fand wahrscheinlich eine geringe Schwefelabscheidung statt, was auch aus dem zu hohen Resultat hervorzugehen scheint. In allen solchen Fällen würde es zweckmäßiger sein, das Zinn vor der Fällung des Kupfers durch ein geeignetes Oxydationsmittel in die vierwertige Form überzuführen. Wenn es nicht darauf ankommt, das Gewicht des ausgefallenen Kupfers direkt zu bestimmen, sondern nur darauf, die Trennung desselben von Zinn zu bewirken, so ist diese Vorsichtsmaßregel natürlich überflüssig.

Aus den Versuchen 13 und 14 geht hervor, daß für Arsen und Antimon durch die für Wismut und Zinn ermittelten Versuchsbedingungen gute Resultate ergeben.

Bei Versuch 15 und 16 waren je 0.1 g Arsen, Antimon, Wismut und Zinn vorhanden, und auch unter diesen Umständen lassen die Resultate für Kupfer an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Wenn das Kuprosulfocyanid in Gegenwart einer mäßigen Menge freier Säure unter Anwendung eines entschiedenen Überschusses von Rhodanammon gefällt wird, wie bei allen Versuchen der Tabelle II, so zeigt der Niederschlag fast gar keine Neigung beim Auswaschen durchs Filter zu laufen. Diese Tendenz tritt aber um so ausgesprochener hervor, je schneller die Fällung erfolgt, d. h. je geringer die wirksame Menge von freier Säure ist. Nach meinen Erfahrungen liegt jedoch in dieser Tendenz zum „Durchlaufen“ keine große Gefahr für die Genauigkeit der Bestimmung. Wenn man beim Abfiltrieren nur schwach saugt, so kann man im allgemeinen das Auswaschen zu Ende führen und die geringe Menge des durch das Filter gegangenen Kupfers vernachlässigen. Eine sehr deutliche Trübung des Filtrates kann bereits durch ein bis zwei Zehntel Milligramm hervorgerufen werden und nur selten wird der Verlust größer sein. Obgleich man nun andererseits das Kuprosulfocyanid aus starksauren Lösungen in gut filtrierbarer Form abscheiden kann, so ist dies doch nicht empfehlenswert, weil dann ev. durch unvollständige Fällung größere Verluste entstehen können.

Die Filtrate bei den Versuchen 15 und 16, von denen das erste eine deutliche Trübung zeigte, wurden sehr sorgfältig geprüft,

um die darin enthaltene Kupfermenge zu bestimmen. Es wurde die früher beschriebene<sup>1</sup> kolorimetrische Methode verwendet, und das Ergebnis war, daß in den Filtraten 0.00034 bzw. 0.00020 g Kupfer enthalten waren. Diese Zahlen geben die Summe des durch das Filter gelaufenen und des in der sauren Flüssigkeit gelösten Kupfers an.

Unter den in Tabelle II zusammengestellten Versuchsbedingungen ist demnach die Bestimmung des Kupfers in Gegenwart von Arsen, Wismut, Antimon und Zinn gut ausführbar. Um Kupfer von unbekanntem Quantitäten Wismut oder von wismuthaltigen Gemengen zu trennen, wäre demnach der folgende Weg einzuschlagen: Man stellt eine salzsaure Lösung von Kupfer und Wismut her, setzt Weinsäure hinzu und bestimmt — ev. nach dem Verdünnen — durch Blindversuche mit kleinen aliquoten Teilen der Lösung, wie viel Ammoniumbisulfit hinzugefügt werden kann, ohne daß Wismut ausfällt. Dann wird — ohne das zulässige Maß von Bisulfit zu überschreiten — die Fällung des Kupfers in der geschilderten Weise ausgeführt und zwar mit einem großen Überschuss an Rhodanammon. Antimon- oder zinnhaltige Gemenge können — wenn Wismut nicht vorhanden ist — in der gleichen Weise behandelt werden; doch sind den Versuchsbedingungen bei diesen Elementen so weite Grenzen gezogen, daß Vorversuche im allgemeinen nicht erforderlich sind. Für die Trennung des Kupfers von Arsen ist außer einer gewissen Acidität der Lösung keine weitere Bedingung zu erfüllen.

Herrn Professor F. A. GOOCH fühle ich mich für seine freundlichen Ratschläge und seine Unterstützung bei dieser Untersuchung sehr verpflichtet.

---

<sup>1</sup> *Am. Journ. Sci. (Sill.)* 13, 22.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1901.

## Die Anfangswirkung von Jod und anderen Oxydationsmitteln bei der Hydrolyse von Stärke und Dextrinen.

Von

F. E. HALLE.<sup>1</sup>

In der Litteratur ist vielfach erwähnt, daß bei Anwendung von Stärke als Indikator bei den jodometrischen Methoden oft — aufser der bekannten Blaufärbung — auch eine rote Farbe auftritt, und es sind zahlreiche Vorschriften zur Herstellung von Stärkelösungen gegeben worden, in denen mit Sicherheit durch Jod eine Blaufärbung hervorgerufen werden soll, die sich andererseits aufbewahren lassen sollen, ohne zu verderben. Bei der Untersuchung nach den Gründen eines Jodverlustes, der sich bei einem titrimetrischen Verfahren gleichzeitig mit dem Auftreten der Rotfärbung einstellte, gelang es mir nun nicht nur, Wege aufzufinden, diese Verluste zu vermeiden, sondern ich konnte auch gleichzeitig die wahrscheinliche Erklärung für das Auftreten der roten Farbe, für die Ursachen der Jodverluste; sowie für die Beziehungen dieser beiden Erscheinungen erbringen.

Der erwähnte Verlust an Jod wurde zuerst bemerkt bei der Titration einer  $\frac{1}{10}$ -n Arsenitlösung mit einer  $\frac{1}{10}$ -n Jodlösung. Der Gesamtverbrauch an Jod war bei Anwendung einer gewöhnlichen Stärkelösung<sup>2</sup> als Indikator gröfser als ohne Indikator. Die Stärkelösung stellte ich her durch Verreiben von 5 g einer Stärkepaste mit einigen Kubikcentimetern kalten Wassers und 0.01 g Merkurijodid, Eingiefsen dieses Gemisches in 1 Liter siedendes Wasser und fünf bis zehn Minuten dauerndes Kochen der Flüssigkeit. Nur die oben stehende klare Flüssigkeit kam zur Verwendung.

---

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

<sup>2</sup> G. GASTINE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1889. 339.

Bei der Titration trat zuerst eine starke Rotfärbung auf, die langsam verblasste; als Endpunkt der Titration wurde jedoch erst die Bildung einer dauernden Blaufärbung angenommen.

Beim Titrieren ohne Stärke sah ich die Reaktion als beendet an, sobald sich eine schwache Gelbfärbung bemerklich machte; ein geübtes Auge kann die letztere bis auf einen Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -n Jodlösung genau erkennen. Die wichtigste Erscheinung, die sich nun zeigte, war, daß bei Zusatz eines Kubikcentimeters Stärkelösung nach Auftreten der Gelbfärbung eine schöne Blaufärbung ohne jede Nüance von Purpur erschien. Hieraus ergab sich, daß die Ursache für das Auftreten der Rotfärbung in den während der Titration herrschenden Versuchsbedingungen liegen mußte. Ausgeschlossen wurde dadurch eine Erklärung der Jodverluste durch Bildung von Jodat. Ausgeschlossen wurde dadurch auch der Versuch, das Auftreten der Rotfärbung auf die Bildung von Verbindungen der Stärke mit Arsensäure bzw. Antimonsäure bei der Titration von arseniger Säure oder von Brechweinsteinlösungen zurückzuführen. Die letztere Bemerkung ist deswegen notwendig, weil bei der Einwirkung von Arsensäure auf gewisse Zuckerarten eine Rotfärbung beobachtet worden ist, die aber weder durch arsenige Säure noch durch Arsenate hervorgerufen wird. Überdies aber tritt die erwähnte Rotfärbung bei Stärke weder durch arsenige oder Arsensäure noch durch Salze der letzteren auf.<sup>1</sup>

Es ist bekannt, daß Stärke durch Speichel, Malzextrakt, und viele chemischen Reagentien, wie Salzsäure, Kaliumhydroxyd, Salpetersäure u. s. w. reichlich hydrolysiert wird, wobei sich zuerst die sogenannten Dextrine bilden, die dann schließlic mehr oder weniger vollständig in Zuckerarten — gewöhnlich Maltose — zerfallen. Eines der ersten dieser Dextrine ist das Erythroextrin, das durch Jod rot gefärbt wird. Es schien nun möglich, daß auch in dem vorliegenden Falle eine derartige hydrolytische Spaltung einträte. Wasser oder Alkali — saures Kaliumkarbonat — könnten die Hydrolyse unter gewissen Bedingungen bewirken, oder, da hier ein Jodverlust auftritt, so könnte man auf eine Oxydationswirkung schließen und auch durch diese würde eine Hydrolyse hervorgerufen werden können. Es erschien auch nicht ausgeschlossen, daß sich die arsenige oder antimonige Säure mit der Stärke vereinigt, wie

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 1882, 124. (Das Original stand mir nicht zur Verfügung.)

etwa antimonige Säure mit saurem Kaliumtartrat zusammentritt, und daß diese Verbindung leicht der Hydrolyse unterliegt. Eine Andeutung hierfür lag vielleicht in der merkwürdigen Thatsache, daß bei alkalischer Titration die blaue Farbe zuerst und dann erst die rote verschwindet, obgleich wenige Tropfen einer Stärkelösung hinreichen, um in einer durch Jod rot gefärbten Erythroextrinlösung die blaue Färbung der Jodstärke hervorzurufen.

Durch eine derartige hydrolytische Spaltung der Stärke würde das Auftreten der roten und der purpurnen Färbung hinreichend zu erklären sein, da bei der Bildung von Erythroextrin durch Jod eine Rotfärbung entstehen müßte, aus der durch Mischung mit dem Blau der Stärke die verschiedenen Purpurnüancen sich bilden würden. Eine Oxydationswirkung des Jod konnte den bei der Titration auftretenden Verlust erklären, und durch eine Kombination beider Wirkungen würden auch die Beziehungen zwischen der Rotfärbung bei der Endreaktion und dem Jodverlust klargestellt werden.

Acceptiert man diese Annahmen, so liefse sich der Jodverlust auf drei verschiedene Reaktionen zurückführen: erstens auf die Bildung von Erythroextrin; zweitens auf die Entstehung von Erythroextrinjodid und drittens auf die Oxydation von Erythroextrin zu Achroodextrinen.

Die experimentellen Erfahrungen scheinen die folgenden Sätze zu begründen:

1. Jodverluste und Rotfärbung treten nicht auf bei Anwendung einer absolut reinen und frisch hergestellten Stärkelösung.

2. Gewöhnliche Stärke enthält meistens wenigstens zwei Verunreinigungen: eine, die sich mit Jod rot färbt, und eine andere, die sich blau färbt; die letztere wird unter dem Einfluß von Sauerstoff und Bikarbonat schnell in die erstere verwandelt. Diese Verunreinigungen bilden sich gleichfalls in reiner Stärke, sowohl in trockenem Zustande als auch in Lösung.

3. Die Verunreinigung, die sich mit Jod blau färbt, ist identisch oder analog mit Amidulin (löslicher Stärke), das bei Einwirkung von Speichel auf reine Stärke entsteht, während die sich rot färbende Verunreinigung, Erythroextrin, das zweite Produkt der Einwirkung von Speichel auf reine Stärke ist.

4. Die Jodverluste sind zurückzuführen auf die Bildung von Erythroextrin aus dem amidulinähnlichen Körper, während bei der Umwandlung von Erythroextrin in Achroodextrine kein Verbrauch von Jod stattfindet.



Einige qualitative Versuche über den Genauigkeitsgrad der Reaktion zwischen Jod und Stärke zeigten, daß durch den Farbumschlag keine Verluste verursacht werden, wenn man unter geeigneten Bedingungen wie bei den Titrationen arbeitet.

Tabelle I.

Gesamt- volum ccm	$\frac{1}{10}$ -% Jod- lösung Tropfen	Gewöhnliche Stärke ccm	Andere Reagentien	Färbung
75	1	1.25	—	—
75	2	1.25	—	blau
75	1	1.25	KJ (Krystall von 0.1—0.3 g)	"
35	—	1.25	KJ (einige Gramm)	rot (verblassend)
75	7—10	1.25	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1 g)	blau
75	5—6	1.25	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (1 g)	"
75	1	1.25	$\text{KHCO}_3$ (1 g)	"

Die benützte Jodlösung wurde in der üblichen Weise aus 12.685 g Jod und 18 g Kaliumjodid hergestellt, die zum Liter gelöst wurden. Die verwendete Arsenitlösung enthielt im Liter 4.95 g arsenige Säure und 70 ccm einer gesättigten Kaliumbikarbonatlösung.

In 5 ccm der Jodlösung sind ungefähr 0.09 g Kaliumjodid enthalten und ungefähr 0.06 g dieser Substanz bilden sich bei der Titration aus dem freien Jod; es ist demnach bei der gewöhnlichen Titration einer Arsenitlösung mit Jod eine Kaliumjodidmenge (0.15 g) vorhanden, die hinreicht, um — entsprechend den oben angeführten Versuchen — bei einem Tropfen Jod einen Umschlag auftreten zu lassen. Gegenwart von zu viel Kaliumjodid vermindert jedoch die Schärfe des Umschlages. Die einzigen bei dieser Titration verwendbaren Alkalien sind die Bikarbonate. Den Einfluß des Jodkaliums auf die Stärkereaktion, sowie die Wirkungen der Alkalien hat bereits LONNES studiert.<sup>1</sup>

Trotzdem die folgenden Titrationen unter günstigen Bedingungen, d. h. in Gegenwart von Kaliumbikarbonat und geeigneter Mengen von Kaliumjodid, ausgeführt wurden, traten doch, wie Tabelle II zeigt, beträchtliche Verluste an Jod auf. Die Reaktion, die diese

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 1894, 409—436.

Verluste — bei einer bestimmten Stärkemenge — veranlaßt, muß geschwind verlaufen, denn sie scheint bei Anwendung von 20 ccm Arsenitlösung vollständig zu sein. Bei der Titration von 20—50 ccm Arsenitlösung beläuft sich bei dieser Versuchsreihe der mittlere Jodverlust auf 0.14 der  $\frac{1}{10}$ -n Lösung. Die theoretisch erforderlichen Jodmengen wurden berechnet aus einigen Titrationsen mit 40 und 50 ccm Arsenitlösung.

Tabelle II.

Die  $\frac{1}{10}$ -n Lösungen wurden nicht verdünnt.

$\frac{1}{10}$ -n $\text{As}_2\text{O}_3$ - Lösung ccm	Der Umschlag in Tief- blau trat mit 1.25 ccm Stärke ein bei ccm $\frac{n}{10}$ - Jodlösung	Theoretisch erforder- liche Menge Jod- lösung; (berechnet) ccm	Fehler ccm
5	5.23	5.14	0.09
10	10.37	10.28	0.09
15	15.50	15.42	0.08
20	20.70	20.56	0.14
25	25.85	25.70	0.15
30	31.00	30.84	0.16
35	36.12	35.98	0.14
40	41.20	41.08	0.12
45	46.39	46.26	0.13
50	51.54	51.40	0.14

Bei der nächsten Versuchsreihe, die bei einer größeren Verdünnung ausgeführt wurde, zeigte sich eine entschiedene Verminderung des Jodverlustes, und die rötliche Färbung war nicht annähernd so störend.

Tabelle III.

Gesamtvolumen 110 ccm.

$\frac{1}{10}$ -n $\text{As}_2\text{O}_3$ - Lösung ccm	Der Umschlag in Tief- blau trat mit 1.25 ccm Stärkelösung ein bei ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung	Theoretisch erforder- liche Menge Jod- lösung; (berechnet) ccm	Fehler ccm
1	1.05	1.03	0.02
2	2.10	2.05	0.05
3	3.15	3.08	0.07
5	5.20	5.14	0.06
7	7.25	7.20	0.05
10	10.32	10.28	0.04
15	15.47	15.42	0.05
20	20.60	20.56	0.04
35	36.02	35.98	0.04

Es ist wahrscheinlich, daß man sogar bei Anwendung einer unreinen Stärke den Fehler zum größten Teile eliminieren kann durch hinreichende Verdünnung und durch Benutzung solcher Jodkaliummengen, daß scharfe Endreaktion eintritt.

Um den durch die Stärkelösung verursachten Jodverlust genau zu fixieren und um nachzuweisen, daß die Reaktion sich aus einer Oxydation und einer Hydrolyse zusammensetzt, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

1 a) Zu 1.25 ccm Stärkelösung wurden einige Kubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und das Ganze auf 100 ccm verdünnt. Ein Tropfen einer  $\frac{1}{10}$ -n Jodlösung brachte eine schöne blaue Farbe hervor; es übt also das Superoxyd in neutraler Lösung auf die Stärke keine Oxydationswirkung aus.

b) Wie bereits oben festgestellt wurde,<sup>1</sup> tritt auch bei alleiniger Gegenwart von Kaliumbikarbonat ein scharfer Umschlag ein. In heißen Lösungen hat diese Substanz keinen bemerkenswerten Einfluß, denn als 4 ccm Stärkelösung in 100 ccm Wasser mit einigen Kubikcentimetern Kaliumkarbonatlösung gekocht wurden, entstand in der abgekühlten Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Jodlösung ein blasses Blau.

c) Es wurden einige Kubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbikarbonatlösung zusammen zu wenig Stärkelösung in 100 ccm Wasser gebracht. Beim Auftreten der Farbe zeigte sich ein deutliches Rot und Purpur. Ferner wurden 3 ccm Stärkelösung mit 100 ccm Wasser in Gegenwart von einigen Kubikcentimetern Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbikarbonat gekocht. Jod brachte dann in der abgekühlten Lösung eine reichliche Rot- und Purpurfärbung hervor. Bei diesen beiden letzten Versuchen wurde bis zum Auftreten der Farbe viel Jod verbraucht, was jedoch für das hier vorliegende Phänomen ohne Bedeutung ist, da Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbikarbonat gemeinsam Jod aufnehmen unter Bildung von Jodat. Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist, daß sich eine Verbindung bildet, die sich mit Jod rot färbt, wenn eine Stärkelösung in Gegenwart von Bikarbonat mit einem Oxydationsmittel behandelt wird.

2. Der Versuch wurde wiederholt, doch so, daß an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd Kaliumpermanganat verwendet wurde.

a) In neutraler Lösung fand völlige Oxydation der Stärke statt.

---

<sup>1</sup> Vergl. Tabelle I.

Ich kochte in einem Erlenmeyerkolben 4 ccm Stärkelösung und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung nach dem Verdünnen auf 120 ccm 5 Minuten lang. Hierauf setzte ich zwei Tropfen einer sehr verdünnten schwefligen Säure zu und säuerte die Lösung an, um das überschüssige Permanganat zu reduzieren. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht, worauf ein Tropfen Jod nur eine Gelbfärbung hervorrief; diese war durch freies Jod verursacht, was sich durch erneuten Stärkezusatz nachweisen liefs.

b) Die Ausführung des analogen Versuches in alkalischer Lösung gab das gleiche Resultat wie beim Wasserstoffsperoxyd.

In einem Erlenmeyerkolben kochte ich 4 ccm Stärkelösung, 10 ccm Kaliumbikarbonat und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung nach dem Verdünnen auf 125 ccm etwa 5 Minuten lang. Zum Entfärben des überschüssigen Permanganats in der angesäuerten Flüssigkeit waren 3 Tropfen einer verdünnten schwefligen Säure erforderlich. Bei Zusatz von Jod zu der abgekühlten und mit Bikarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeit trat eine deutliche rote und purpurne Färbung auf.

Diese Versuche beweisen, dafs in der Stärkelösung Körper vorhanden sind, die sich in alkalischer Lösung zu Erythroextrin oxydieren lassen. Dafs die Reaktion sich nicht auf die Stärke selbst erstreckt, wird später gezeigt werden.

Es wurde nunmehr der Versuch gemacht, die in Frage stehende Schwierigkeit durch Abänderungen in den Methoden zur Bereitung der Stärke zu überwinden; zum leichteren Vergleich werden hier die verschiedenen Verfahren zusammengestellt.

#### **I. Stärkelösung, hergestellt durch Erhitzen mit Jodkalium.**

In 25 ccm kalten Wassers wurden 5 g reine Stärke und 2 g Jodkalium zerrieben; das Gemisch wurde in 75 ccm kochendes Wasser eingetragen und das Ganze nochmals aufgekocht, wobei das Gefafs durch Asbest geschützt war. Die Masse nahm eine schleimartige Beschaffenheit an; nach 15 Minuten wurde auf 500 ccm verdünnt und sodann noch 45 Minuten weiter gekocht. Beim Filtrieren, das 48 Stunden erforderte, blieb ein Rückstand auf dem Filter. Dies Verfahren wurde mir nahegelegt durch die auferordentliche Empfindlichkeit, die die Stärkereaktion bei Gegenwart von Jodkalium besitzt, und durch einige Angaben in der Litteratur,

die besagen, daß konzentrierte Jodkaliumlösungen Stärke zum Quellen und zur Auflösung bringen<sup>1</sup> und daß eine in ähnlicher Weise hergestellte Stärkelösung ein Jahr lang, ohne Zersetzung zu erleiden, aufbewahrt werden kann.<sup>2</sup>

## II. Stärkelösung durch Erhitzen mit Glycerin nach Zulkowsky.<sup>3</sup>

In 70 ccm reinem Glycerin wurden 5 g Kartoffelstärke etwa eine halbe Stunde unter fortwährendem Rühren auf 185—190° C. erhitzt. Die Stärke löste sich auf und die Lösung wurde zuerst gelb, sodann tiefrot. Nach dem Abkühlen auf 120° C. wurde sie langsam, in stetem Strome in 200 ccm Alkohol eingegossen. Der entstandene Niederschlag setzte sich nach dem Durchrühren ab, worauf Filtration in der Wärme erfolgte. Diese ging leicht von statten; das Auswaschen geschah mit Alkohol, bis das Filtrat völlig farblos war. Der farblose Rückstand wurde sodann in 500 ccm Wasser gelöst und auf 60—70° erhitzt.

Das Produkt wird amorphes Amylodextrin benannt; nach den vorhandenen Angaben ist es nicht krystallisierbar, färbt sich mit Jod blau und zeigt eine Drehung von  $(\alpha)_D = + 206.8^\circ$ .

## III. Lösliche Stärke durch Verzuckerung mit Speichel.

In wenig kaltem Wasser wurden 2 g Stärke mit 0.5 g Kaliumbikarbonat verrieben, sodann in 200 ccm kochendes Wasser hineingebracht und fünf Minuten gekocht. Die Lösung liefs ich dann auf 40—50° C. abkühlen. Inzwischen waren 10 ccm filtrierter Speichel mit 0.1 % iger Salzsäure neutralisiert worden, wobei ein in Essigsäure getauchtes und dann ausgewaschenes Stück blaues Lackmuspapier als Indikator diente. Der Speichel wurde der Stärkelösung bei geeigneter Temperatur zugesetzt. In drei bis vier Minuten wurde die Lösung völlig klar, worauf sie sogleich zum Sieden erhitzt und etwa 10 Minuten lang gekocht wurde.

Der Alkalizusatz erfolgte, um eine über die erste Stufe hinausgehende „Verzuckerung“ zu verhindern. Das Kochen am Ende der Operation verhinderte eine weitere Einwirkung des Speichels. Da

---

<sup>1</sup> PAYEN, *Compt. rend.* 60, 512.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 1886, 37.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 1395—1398.

Stärkecellulose sich durch Jod schwach rot oder braun färben soll,<sup>1</sup> so konnte diese Methode insofern vorteilhaft sein, als die Cellulose, welche durch den Speichel verzuckert wird, fortgeschafft wurde.

Nach allen diesen Vorschriften wurden Lösungen hergestellt. Das amorphe Amylodextrin war aus unreiner Stärke bereitet, die anderen beiden Lösungen wurden aus reiner Kartoffelstärke hergestellt. Die Tabelle IV zeigt die relative Schärfe der Endreaktionen bei Blindversuchen.

Tabelle IV.  
Volumen 125 ccm.

Angewandt n/10-Jodlsg. in Tropfen	Kalium- jodid	Stärkelösung ccm	Farbe
1	—	—	—
2	—	—	schwache Änderung
3	—	—	deutliche Änderung
4	—	—	schwach gelb
5	—	—	deutlich gelb
1	1 g	—	" "
1	1 Krystall	—	" "
1	—	1 (gewöhnliche)	blafs purpurn
1	—	2 "	etwas stärker purpurn
1	—	1.5(amorph. Amylodextrin)	Andeutung von Blau
2	—	3 " "	" " "
1	—	1.5 " "	deutlicher Blau
1	1 Krystall	1.5 " "	" "
1	—	1 (KJ-Stärke)	" "
1	—	2 "	tiefere Blau
1	—	1.5 (Amidulin)	schwache Änderung
2	—	3 "	sehr schwach rötlich
3	—	3 "	keine Änderung
3	—	3 "	blasses Blau
2	—	5 "	stärkeres Blafsblau

Es ist bemerkenswert, daß auch der nur durch Jod erzeugte Farbenumschlag bei Abwesenheit von Jodkalium nicht scharf ist, und das Gleiche gilt für Stärkelösungen. Die „gewöhnliche Stärkelösung“, auf die in dieser und der folgenden Tabelle Bezug genommen ist, war von der früher verwendeten verschieden. Sie war frisch

<sup>1</sup> BELLSTEIN I, S. 1082, Zeile 17.

bereitet und enthielt deswegen eine geringere Menge von Verunreinigungen. Bei der benutzten Bürette kamen 4—5 Tropfen auf 0.1 ccm, so daß 1 Tropfen annähernd 0.022 ccm entspricht.

Man erkennt, daß die Jodkaliumstärkelösung die schärfste und beste Endreaktion giebt, daß bei amorphem Amylodextrin 1 Tropfen und bei Amidulin 2 Tropfen Jod verloren gehen; das letztere gilt auch für den Farbumschlag mit Jod ohne Indikator. Bei Zusatz von einem Krystall Jodkalium werden die Umschläge jedoch alle auf einen Tropfen genau mit Ausnahme des Amidulins; es erklärt sich so die Übereinstimmung der Resultate in der folgenden Tabelle. In dieser erfolgte die Prüfung der Genauigkeit bei der regulären Titration einer frischen Arsenitlösung mit einer nur wenig stärkeren Jodlösung.

Tabelle V.  
Volumen 125 ccm.

Angew. n/10- As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösg. ccm	Verbr. ca. n/10 -Jod- lösg. ccm	Stärkelösung ccm	Färbung
50	{ 49.38 } { 49.40 }	1 (KJ-Stärke)	dauernd purpurn deutlich blau
50	49.40	1 (4 Krystalle KJ)	" "
50	{ 49.40 } { 49.42 }	2 (gewöhnliche)	langs. verblassend purp. dauernd blau
50	{ 49.38 } { 49.40 }	1.5 (amorphes Amylodextrin)	dauernd purpurn tiefblau
50	{ 49.42 } { 49.44 }	5 (Amidulin)	dauernd purpurn tiefer purpurn
50	49.55	25 (gewöhnl. Stärke)	reichlich rot

Die meisten dieser Resultate stimmen mit einander sehr gut überein und die etwa vorhandenen Abweichungen können als Versuchsfehler betrachtet werden; bei Anwendung von 25 ccm frischer Stärkelösung tritt jedoch ein nicht zu übersehender Verlust auf. Diese Titrationsen wurden überdies bei geringen Verdünnungen ausgeführt und der kleine beim Amidulin auftretende Verlust steht in Übereinstimmung mit späteren Versuchen. — Die Anwendung größerer Mengen von Jodkalium übten bei der Jodkaliumstärke auf die Schärfe des Umschlages keinen Einfluß aus; da dieses Präparat auch die besten Blaufärbungen ergab, so wurde es in einer Reihe von parallelen Titrationsen verwendet, bei denen der Endpunkt der Reaktion einmal mit Stärke als Indikator und andererseits ganz

ohne Indikator abwechselnd ermittelt wurde, um zufällige Fehler zu eliminieren. Übrigens wurde auch bei der letzteren Arbeitsweise stets nach Auftreten der Jodfarbe Stärke zugesetzt, um das Ende der Reaktion sicherzustellen, da die Gelbfärbung sehr empfindlich ist. Die „absoluten“ Jodmengen wurden erhalten durch Abzug eines Tropfens von den direkt abgelesenen Volumen. Um das Ende der Reaktion auch ohne Indikator deutlich zu erkennen, wurde bei den ersten beiden Titrationen ein Krystall Jodkalium zugesetzt.

Tabelle VI.  
Volumen 125 ccm.

Angew. Menge As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösung in ccm	Verbrauche n/10-Jodlösung (ohne Indikator) in ccm A	Verbrauche n/10-Jodlösung (mit KJ-Stärke) in ccm B	Abs. Verbrauch an Jodlösung in ccm A	Absol. Verbrauch an Jodlösung in ccm B	Absol. Verbrauch an Jodlösung (berechn. aus d. Wert für 50 ccm) in ccm	Fehler in ccm Jodlösung	
						A	B
—	1 Tropfen <sup>1</sup>	1 Tropfen					
5	4.94 <sup>1</sup>	4.96	4.92	4.94	4.94	-0.02	±0.00
10	9.88	9.90	9.86	9.88	9.88	-0.02	±0.00
15	14.83	14.83	14.81	14.81	14.82	-0.01	-0.01
20	19.78	19.78	19.76	19.76	19.76	±0.00	±0.00
30	29.64	29.64	29.62	29.62	29.63	-0.01	-0.01
40	39.55	39.55	39.53	39.53	39.51	+0.02	+0.02
50	49.41	49.41	49.39	49.39	49.39	±0.00	±0.00

Die bemerkenswerteste und wichtigste Thatsache aus dieser Tabelle ist, daß alle Verluste, von denen am Anfange dieser Mitteilung die Rede war, verschwunden sind, daß die Farbenumschläge mit und ohne Indikator genau übereinstimmen, mit Ausnahme der ersten beiden Versuche, bei denen aber auch nur ein Unterschied von einem Tropfen vorhanden ist. Die absoluten Fehler sind von Interesse, weil sie erkennen lassen, wie die absoluten Werte um eine durch den Verbrauch bei 50 ccm Arsenitlösung gegebene feste Zahl schwanken. Diese Schwankung beträgt nur einen Tropfen mehr oder weniger.

Es ist früher festgestellt worden, daß Stärke verschiedenen Ursprunges auch in verschiedenem Grade zur Absorption von Jod befähigt ist; so z. B. kann Kartoffelstärke dreimal soviel Jod aufnehmen wie Reisstärke.<sup>2</sup> Um zu ermitteln, ob dieser Umstand auf

<sup>1</sup> Unter Zusatz von 1 Krystall Jodkalium.

<sup>2</sup> GIRARD, *Ann. Chim.* [6] 12, 275.



die vorliegende Frage irgend welchen Einfluß hat, und um zu konstatieren, ob die in der gewöhnlichen Weise (nach G. GASTINE) hergestellte Stärke ebenso scharfe Farbenumschläge hervorruft, wie die Jodkaliumstärke, wurden Lösungen von reiner Kartoffel-, Reis- und Arrow-Root-Stärke, sowie von sogenannter reiner löslicher Stärke unbekanntem Ursprungs hergestellt. Die Resultate der mit diesen Präparaten ausgeführten Titrationsen sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Eine frische Arsenitlösung bereitete ich in der folgenden von der früheren Methode etwas abweichenden Weise: Zum Auflösen des Arsenitrioxids (4.95 g) wurden 4 g Kaliumhydroxyd zugesetzt, die nicht ganz genügten, das Dikaliumarseniat zu bilden, die aber völlig für die Bildung von Monokaliumarsenat ausreichten. Bei jeder Titration wurden noch 5 ccm einer gesättigten Bikarbonatlösung hinzugesetzt.

Tabelle VII.

Das Volumen betrug ungefähr 110 ccm.

Angew. n/10- As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösg. in ccm	Verbr. n/10-Jod- lösung in ccm	KHCO <sub>3</sub> in ccm	Stärkelösung in ccm	Farbe
50	{ 49.11 } { 49.13 }	5	1 (gew. reine Kartoffel- stärke)	blafsblau tiefblau
50	49.13	5	1 (gew. reine Reisstärke)	blau, schwach purp.
50	49.14	5	1 (gew. reine lösl. Stärke)	" " "
50	49.15	5	1 (gw. r. Arrow-Root-Stärke)	tiefblau
50	49.15	5	1 (Jodkaliumstärke)	deutliches Blau
50	49.13	5	—	gelb

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die Werte bis auf einen Tropfen übereinstimmen, daß die sämtlichen mit Stärkelösungen erhaltenen Resultate innerhalb zweier Grenzen liegen, deren eine die Ablesung mit Jodkaliumstärke, deren andere die Ablesung ohne jeden Indikator ist. Diese Übereinstimmung konnte erreicht werden, ohne daß die gewöhnlichen Lösungen noch weiter verdünnt wurden.

Um die Wirkung der Stärke weiterhin zu prüfen, wurden einige Titrationsen unter Anwendung wechselnder Mengen von reiner Kartoffelstärke ausgeführt und dann folgte eine Versuchsreihe, bei der die zugesetzten Mengen des Kaliumbikarbonats allmählich vergrößert

wurden. Da das Maximum des Jodverlustes, wie oben festgestellt wurde, bereits bei Anwendung von 10 ccm Arsenitlösung auftrat, so wurde mit dieser Quantität gearbeitet. Auch hier erfolgte keine weitere Verdünnung.

Tabelle VIII.  
Keine besondere Verdünnung.

Angew. $n/10$ - $As_2O_3$ -Lösg. in ccm	Verbr. $n/10$ -Jod- lösung in ccm	$KHCO_3$ (gesätt. Lösg.) in ccm	Stärke- lösung in ccm	Farbe
10	9.82	5	1.5 (gew. reine Kartoffel- stärke)	tiefblau, mit Stich ins Purpurne
10	9.82	5	5 (gew. reine Kartoffel- stärke)	tiefblau
10	{ 9.82 9.84 }	5	10 (gew. reine Kartoffel- stärke)	{ bläulichblau, mit Stich ins Purpurne tiefblau
10	9.82	5	15 (gew. reine Kartoffel- stärke)	"
10	9.84	5	20 (gew. reine Kartoffel- stärke)	"
10	9.85	5	25 (gew. reine Kartoffel- stärke)	"
50	49.15	5	25 (gew. reine Kartoffel- stärke)	mittelblau
50	49.35	5	25 (gew. unreine Stärke)	reichlich rot

Der letzte Versuch wurde ausgeführt, um festzustellen, ob die Versuchsbedingungen hier — abgesehen von der Stärke — die gleichen wären, wie bei den früheren Reihen: der Verlust von 0.20 ccm Jodlösung schien dies zu bestätigen. Es hat den Anschein, als ob bei Anwendung reiner Stärke — auch wenn 50 ccm Arsenitlösung titriert werden — keinerlei Verluste eintraten. Besonders bemerkenswert ist die schöne Blaufärbung, die nur zweimal einen Stich ins Purpurne zeigte. Das gleiche ergibt sich für die nächste Versuchsreihe, aus der hervorgeht, daß durch einen mäßigen Überschuß von Kaliumbikarbonat Verluste nicht herbeigeführt werden.

(S. Tabelle IX, S. 113.)

Zur weiteren Prüfung verwendete ich eine in der folgenden Weise bereitete Lösung von Brechweinstein.<sup>1</sup> Brechweinstein wurde

<sup>1</sup> GAÜSNER, *Ann. Journ. Sc. (Sill.)* 46, Sept. 1893.

Tabelle IX.

Ohne weitere Verdünnung.

Angew. $n/10$ - $As_2O_3$ -Lösg. in ccm	Verbr. $n/10$ -Jod- lösung in ccm	$KHCO_3$ in ccm	Stärkelösung (gew. Kartoffelstärke rein) in ccm	Farbe
10	9.82	5	1.5	tiefblau
10	9.82	10	1.5	"
10	9.83	15	1.5	"
10	9.82	20	1.5	tiefblau, ins Purpurne spielend
10	9.81	25	1.5	tiefblau

umkrystallisiert, an der Luft getrocknet und pulverisiert; 16 g von diesem Präparat wurden in 200—300 ccm Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 20 g Weinsäure und einem Kubikcentimeter starker Salzsäure versetzt; dann wurde zum Liter verdünnt. Bemerkenswert für die folgenden Titrationsen war, daß jede Rotfärbung fehlte, wie sie sonst immer bei Antimontitrationsen beobachtet worden war; FRESSENIUS<sup>1</sup> giebt sogar an, daß bei Titration auf Rot bessere Resultate erhalten werden.

Tabelle X.

Volumen in ccm	Angew. $n/10$ - Brechwein- steinlösung in ccm	Verbr. Jodlös. in ccm	Stärkelsg. (reine Kartoffel- stärke) ccm	$KHCO_3$ in ccm	Farbe
100	10	9.58	1.5	10	blau, kein rot
100	10	9.58	1.5	10	blau
75	10	9.56	—	10	gelb
125	50	47.75	1.5	25	blau, mit Stich ins Purpurne
125	50	47.75	—	25	gelb

Das mit 5 multiplizierte Mittel der absoluten Werte für 10 ccm giebt 47.73. Der abgelesene absolute Wert für 50 ccm (47.75—0.02) beträgt 47.73. Offenbar findet also auch bei der Titration von Brech Weinstein mit reiner Stärke kein Jodverlust statt, denn die Werte für 50 ccm stimmen mit den ohne Indikator erhaltenen Zahlen und mit den für 10 ccm erhaltenen Werten gut überein.

<sup>1</sup> FRESSENIUS, Quant. Analyse, 6. Aufl. II, S. 818.  
Z. anorg. Chem. XXXI.

Es wurde sodann mit der reinen Lösung von Kartoffelstärke die entscheidende Probe angestellt, indem ich sie der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpermanganat unterwarf.

1. In einem Erlenmeyerkolben erhitzte ich 100 ccm Wasser, 10 ccm Kaliumbikarbonatlösung, 4 ccm Stärkelösung und 5 ccm Wasserstoffsperoxyd 5 Minuten lang zum Kochen. Nach dem Abkühlen setzte ich Jodlösung zu, von der wenige Tropfen eine schöne Blaufärbung vielleicht mit einem ganz geringen Stich ins Purpurne hervorriefen.

2. Gleichfalls kochte ich im Erlenmeyerkolben 100 ccm Wasser, 10 ccm Kaliumbikarbonatlösung, 4 ccm Stärkelösung und 1 ccm Kaliumpermanganat ca. 5 Minuten lang. Die Permanganatfarbe wich einer hellbräunlich-gelben Färbung. Nach dem Ansäuern der Lösung und dem Entfärben des nicht verbrauchten Permanganats mit wenigen Tropfen verdünnter schwefliger Säure kühlte ich die Lösung ab, machte sie alkalisch und setzte Jodlösung hinzu. Wenige Tropfen riefen Blaufärbung ohne jedes Rot hervor.

Hieraus ergibt sich, daß bei der Titration von Arsen- und Antimontrioxyd unter Anwendung reiner Stärke weder Rotfärbung noch Jodverlust auftritt. Wenn sich bisweilen eine Purpurnüance zeigt, so behindert sie die Erkennung des Endpunktes der Reaktion nicht und verursacht auch keinen merklichen Jodverlust, da selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen der Jodverlust nur gering ist, auch wenn unreine Stärke verwendet wird.

In dem letzteren Falle liegt die Ablesung, die man beim Auftreten der ersten bleibenden Farbe macht — sei sie nun rot oder blau —, dem wahren Werte am nächsten. Derartige mit unreiner Stärke erhaltene Resultate kann man durch Titrationsen ohne Indikator korrigieren, da bei Anwendung derselben Stärkemenge auch der Verlust für 20—50 ccm Arsenitlösung konstant ist. Es ist vorzuziehen, bei Verdünnungen von 150—200 ccm zu arbeiten, und event. einen Krystall Jodkalium zuzusetzen, weil dann die auftretende Rotfärbung geringer und weniger störend ist und auch die Jodverluste fast verschwinden. Von unreiner Stärke sollen oft frische Lösungen hergestellt werden.

#### **Versuche, die die Ursache der Störung zeigen.**

Die bisher beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß reine Stärke in Gegenwart von Kaliumbikarbonat von Jod, Wasserstoff-

superoxyd und Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird, was bei unreiner Stärke der Fall ist. In der benutzten unreinen Stärke fanden sich zwei Verunreinigungen, von denen die eine sich mit Jod rot färbt; die andere geht unter dem Einflusse von naszierendem Sauerstoff und Kaliumbikarbonat in einen Körper über, der sich gleichfalls durch Jod rötet. In der Folgenden beschriebenen Weise ließen sich diese beiden Verunreinigungen von der Stärke trennen. Als Ausgangsmaterial diente eine Lösung von unreiner Stärke, von der zwei Portionen getrennt mit Jod behandelt wurden.

I. Zu der Stärkelösung wurde Jodlösung im Überschufs hinzugesetzt und das resultierende Stärkeblau mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und abfiltriert. Der Überschufs von Jod gab sich durch seine Einwirkung auf das Filtrierpapier zu erkennen, und auch durch die gelbe Färbung des Filtrates. Die letztere zeigte auch, daß etwa vorhandene Dextrine in dem Stärkeblau eingeschlossen waren; ein Versuch, sie mit Wasser auszuwaschen, schlug völlig fehl. Die Thatsachen, die zu diesem und dem folgenden Versuch führten, waren erstens die größere Löslichkeit des Dextrinjodids gegenüber dem Stärkejodid und zweitens der Umstand, daß die erstere, wenn sie allein vorhanden ist, durch Schwefelsäure nicht gefällt wird.

II. Zu der Stärkelösung wurde Jod vorsichtig so lange hinzugesetzt, daß nur die Stärke verbraucht wurde, während — wegen des minimalen Jodüberschusses — nach Möglichkeit Dextrinjodid nicht includiert wurde. Das Stärkejodid fällte ich mit verdünnter Schwefelsäure und filtrierte es ab. Daß überschüssiges Jod nicht vorhanden war, ergab sich aus dem Fehlen einer Einwirkung auf das Filtrierpapier und aus der Farbe des Filtrates, das zuerst blafsblau, sodann farblos durchlief. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlages fügte ich zu einigen Kubikcentimetern des Filtrates einen Tropfen Jodlösung, wodurch sofort eine Rotfärbung ohne Spur von Blau auftrat. Es war also hinreichend Dextrin vorhanden, um die blafsblaue Farbe der ersten Teile des Filtrates zu verbergen.

Diese blafsblaue Verbindung, die nur in geringeren Quantitäten gewonnen wurde, erwies sich als der interessantere Körper, da er die Ursache für die Jodverluste bei der Titration war. Es konnte jedoch keine Methode zur Trennung desselben von Erythro-dextrin gefunden werden, obgleich er sich von dieser unterscheidet, wie die folgenden Versuche zeigen. Einige Kubikcentimeter des erwähnten Filtrates wurden durch Jod tiefrot gefärbt und sodann — in getrennten Portionen — mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und

Amylalkohol ausgeschüttelt. Die letzteren Flüssigkeiten färbten sich sogleich durch freies Jod purpurn, purpurrot bezw. gelb und die wässrige Dextrinlösung nahm eine blafsblaue Farbe an, woraus zu schliessen war, dafs das Dextrin, das sich mit Jod blau färbt, zu diesem Element eine gröfsere Affinität besitzt, als das sich mit Jod rot färbende Dextrin. Bei Zusatz eines Tropfens Jod zu der wässrigen Schicht ohne Schütteln wurde diese rot, woraus hervorging, dafs Erythro-dextrin noch vorhanden war, d. h. das sich blau färbende Dextrin hält das Jod vom Erythro-dextrin ab.

Die nächste bemerkenswerte und interessante Eigenschaft dieses blau färbenden Dextrins ist, dafs sein Jodid weder von verdünnter, noch von konzentrierter Schwefelsäure gefällt wird, wodurch es sich von der Stärke unterscheidet. Es scheint deswegen dieser Körper eine Mittelstellung zwischen Stärke und Erythro-dextrin einzunehmen, weil erstens sein Jodid beständiger ist, als das des Erythro-dextrins und weil dasselbe zweitens löslicher ist als das Stärkejodid.

Einer Prüfung wurden auch die Lösungen von amorphem Amylo-dextrin und von Amidulin unterworfen, da diese beiden Körper sich mit Jod blau färben und wahrscheinlich eine Mittelstellung zwischen reiner Stärke und Erythro-dextrin einnehmen.

Das Amylodextrinjodidblau wird leicht durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt; das Amidulinjodidblau fällt weder durch verdünnte noch durch konzentrierte Schwefelsäure. Beide Substanzen: Amylo-dextrin und Amidulin unterwarf ich der Einwirkung von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumbikarbonat.

I. In einem Erlenmeyerkolben wurden 100 ccm Wasser, 10 ccm Kaliumbikarbonat, 1 ccm Kaliumpermanganat mit 25 ccm Amylo-dextrin 5 Minuten lang gekocht. An Stelle der Permanganatfarbe trat eine gelbe Nüance auf. Sodann wurde die Lösung angesäuert, mit wenigen Tropfen schwefliger Säure ganz entfärbt, nach dem Abkühlen alkalisch gemacht und mit Jodlösung versetzt. Nach 2 Tropfen trat eine Blaufärbung mit einem Stich ins Rötliche ein; die letztere Nüance ist wahrscheinlich auf eine geringe Verunreinigung zurückzuführen, da das Amylodextrin aus unreiner Stärke hergestellt war.

II. Ähnlich wie bei I wurden auch hier 100 ccm Wasser, 10 ccm Kaliumbikarbonat, 1 ccm Kaliumpermanganat und 25 ccm Amidulinlösung 5 Minuten lang gekocht. Es bildete sich ein brauner Niederschlag, der abfiltriert wurde. Das klare, farblose Filtrat wurde mit Jodlösung versetzt, die eine tiefe Rotfärbung hervor-

brachte, welche gleich und identisch war mit der Farbe aus Jod und Erythroextrin. Ein Jodverlust von 2 Tropfen trat auf.

Es wurden deswegen Versuche mit Amidulin bei der gewöhnlichen Titration angestellt.

Tabelle XI.

Volumen ccm	Verbrauch an $n/10\text{-As}_2\text{O}_3\text{-}$ Lösung ccm	Verbrauch an $n/10\text{-Jodlsg.}$ ccm	$\text{KHCO}_3$ ccm	Amidulinlsg. ccm	Farbe
A					
125	50	49.29	5	—	schwach gelb
135	50	49.40	5	25	tief rot bis tief purpurn
100	—	2 Tropfen	<sup>1</sup>	25	schön tiefes Blau
100	—	2 Tropfen	—	(1 g Kl) 25	purpurn
B					
	$\text{Sb}_2\text{O}_3$				
251	50	47.75	25	—	sehr schwach gelb
150	50	47.82	25	25	tief rot bis tief purpurn

Die beiden Blindversuche unter A zeigen, dafs in jedem Fall für den Farbenumschlag zwei Tropfen Jod erforderlich sind. Ein Gramm Kaliumjodid — die bei der gewöhnlichen Titration vorhandene Menge — gab dem Blau eine Nüance ins Purpurne. Dies entspricht wahrscheinlich der Einwirkung von überschüssigem Jodkalium auf die Jodstärke. Beide Vorgänge scheinen mit der hydrolytischen Wirkung nichts zu thun zu haben.

Ogleich diese Titrations bei ziemlicher Verdünnung ausgeführt waren, so trat doch ein Verlust von 0.08 ccm Jodlösung auf. Wenn man auf den Umschlag mit Amidulin zwei Tropfen und auf den Umschlag ohne Indikator einen Tropfen Jodverbrauch rechnet, so werden die „absoluten“ Werte unter A 49.36 und 49.28, was einer Differenz von 0.08 ccm Jod entspricht. Das reichliche Auftreten der Rotfärbung ist ebenso wichtig wie der Jodverlust.

Unter B — bei Anwendung von Antimon — zeigt sich ein ähnlicher Jodverlust und analoge Rotfärbung; die Erscheinungen sind jedoch nicht ausgeprägter als beim Arsen. Bemerkenswert ist

<sup>1</sup> Bei Zusatz von Kaliumkarbonat wurde die Lösung purpurn und das Blau zeigte Tendenz zu verblassen.

es, daß mit Brechweinstein gegen das Ende der Reaktion das Jod etwas langsamer entfärbt wird als beim Arsen und daß dementsprechend die rote Farbe etwas eher erscheint und länger andauert.

Ich wandte mich nunmehr zu Titrationsen ohne weitere Verdünnung und mit steigenden Mengen Amidulin. Die angeführten Färbungen waren alle dauernd und die zuletzt erwähnte Farbe hatte — soweit wie möglich — stets die gleiche Purpurnüance.

Tabelle XII.  
Keine weitere Verdünnung.

Angew. $n/10$ - $As_2O_5$ -Lsg. ccm	Verbrauch an $n/10$ -Jodlsg. ccm	$KHCO_3$ - Lösung ccm	Amidulin ccm	Färbung
10	9.85	5	—	gelb
10	{ 9.86 9.88	5	5	tief purpurrot tief blau, purpurstichig
10	{ 9.91 9.94 9.96	5	10	tief rot tief rot purpurn tief blau, purpurstichig
10	{ 9.89 9.91	5	15	tief purpurrot tief blau, purpurstichig
10	{ 9.90 9.93	5	20	tief rot, tief blau, purpurstichig
10	{ 9.94 9.96 9.98	5	25	sehr tief rot tief purpurn rot tief blau, purpurstichig

In dieser Tabelle zeigt sich deutlich ein mit der angewandten Amidulinmenge sehr langsam anwachsender Jodverlust, der etwas unregelmäßig steigt, wegen der wahrscheinlich vielfach veränderten Versuchsbedingungen wie Volumen, Einflufgeschwindigkeit des Jods, Stärke des Rührens u. s. w. Die bei Anwendung von 10 ccm Amidulin vorhandenen Verhältnisse scheinen dem Auftreten der hier betrachteten Erscheinungen besonders günstig zu sein, da das Rot sich sehr intensiv zeigte und der Jodverlust fast ebenso groß war wie bei Anwendung von 25 ccm Amidulin.

Das das Erythroextrin der unreinen Stärke identisch ist mit dem bei der Verzuckerung durch Speichel auftretenden Erythroextrin, liefs sich nach der folgenden Methode nachweisen. Eine Lösung von unreiner Stärke wurde 12 Tage lang dialysiert. Das durchgehende Produkt wurde durch Jod schwach braun gefärbt, und zwar wegen der außerordentlich starken Verdünnung; nach dem Konzentrieren dagegen trat eine tiefe Rotfärbung mit Jod auf.



Reines Erythroextrin wurde in der folgenden Weise hergestellt. Zu 200 ccm einer 1%igen reinen Stärkelösung setzte ich bei 40° C. 0.25 g Kaliumbikarbonat und 10 ccm filtrierten Speichel. Jede fünf Minuten wurde auf Erythroextrin geprüft und es zeigte sich, daß dieses innerhalb 20 Minuten nicht auftrat; in 30 Minuten waren die letzten Spuren von Amidulin verschwunden, wie sich aus der Reaktion mit Jod ergab. Die Flüssigkeit wurde sofort aufgeköcht, um eine weitere Einwirkung des Speichels zu verhindern, und dann wurde das Erythroextrin mit dem drei- bis vierfachen Volumen der Lösung an Alkohol gefällt und filtriert. Die Fällung erfolgte nur partiell und die Filtration ging sehr langsam vor sich. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde das Erythroextrin in 200 ccm warmen Wassers gelöst.

Die beiden in der beschriebenen Weise hergestellten Lösungen wurden mit dem Polarisationsapparat auf ihre Drehung geprüft und zwar wurden bei jeder Lösung zehn Ablesungen (mit Natriumflamme) gemacht, aus denen das Mittel genommen wurde. Der Prozentgehalt der Lösungen wurde nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt. Beim Erythroextrin, entstanden durch Speichelver-zuckerung, wurden 25 ccm aus einer Bürette in gewogene Gläser abgemessen und über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator zur Trockene gebracht. Zwei Versuche ergaben 0.0422 und 0.0424 g Dextrin. Es enthielten also 100 ccm dieser Lösung 0.1692 g Erythroextrin. Die Ablesungen am Polarisationsapparat stimmten alle mit einander gut überein und ergaben die Zahl + 0.26°. Da eine 1-Decimeterröhre verwendet worden war, so resultierte hieraus

$$(\alpha)_D = \frac{0.26}{0.001692} = + 153.66^\circ.$$

In einer vorläufigen Bestimmung war versucht worden, das Dextrin mit Alkohol und Äther zu fällen und auf dem Goochtiigel zu filtrieren; allein die Fällung erfolgte nicht vollständig.

Ein etwas abweichendes Verfahren wurde eingeschlagen bei dem dialysierten Dextrin, da die soeben geschilderte Methode ziemlich langwierig und zeitraubend war. Zur vorläufigen Bestimmung wurden Proben der nach den beiden Methoden gewonnenen Erythro-dextrinlösungen auf dem Wasserbade trocken gedampft. Es schien keinerlei Veränderung erfolgt zu sein. Beide Proben blieben ebenso löslich wie vor dem Eindampfen und gaben mit Jod reichliche Rot-färbung. Es wurden demnach 25 ccm der durch Dialyse erhaltenen Erythroextrinlösung aus einer Bürette in kleine gewogene Porzellan-

schalen abgemessen und zur Trockene verdampft. Auf diese Weise ergab sich der Gehalt der Lösung in 100 ccm zu 0.0716 g. Die Ablesungen am Polarisationsapparate stimmten wieder gut mit einander überein und ergaben die Zahl + 0.22°. Da eine 2-Decimeter-röhre verwendet worden war, so folgt hieraus  $(\alpha)_D = \frac{0.22}{0.000716 \times 2} = + 153.63^\circ$ . Diese spezifische Drehung stimmt so gut mit der des durch Speichel erhaltenen Produktes überein, das die Identität gesichert erscheint.

Dafs der Jodverlust bei der Titration auf die Bildung von Erythro-dextrin aus Amidulin und nicht auf die Entstehung von Achroodextrinen aus Erythro-dextrinen zurückzuführen ist, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

Zu 5 ccm des aus der unreinen Stärke abgeschiedenen Erythro-dextrins wurde zuerst Kaliumbikarbonat und dann nach einander — etwa acht- bis zehnmal — Arsenitlösung und Jodlösung hinzugefügt. Keine Verminderung der Rotfärbung war erkennbar.

Es wurde nunmehr das Verhalten des durch Speichel erhaltenen Erythro-dextrins bei der Titration untersucht und zwar zuerst die Schärfe des dabei auftretenden Farbumschlages.

Tabelle XIII.

Volumen ccm	n/10-Jodlsg. Tropfen	Erythro- dextrinlsg. ccm	KJ	Farbe
100	1	10	3 kleine Krystalle	gelb
	2			braunrot
	3			tiefer rot
	4			tiefer rot
40	1	10	1 kleiner Krystall	braunrot
	2			tief rot

Erythro-dextrin ist demnach gegen Jod nicht so empfindlich wie Stärke oder Amidulin. In konzentrierter Lösung und in Gegenwart von Jodkalium ist die Reaktion bis auf einen Tropfen scharf.

Tabelle XIV.

Keine weitere Verdünnung.

Angew. $n/10$ - $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. ccm	Verbrauchte $n/10$ -Jodlsg. ccm	$\text{KHCO}_3$ ccm	Erythro- dextrinlsg. ccm	Farbe
10	9.89	5	—	gelb
10	9.88	5	10	hell braunrot
10	9.89	5	20	tief rot
10	{ 9.87 } { 9.90 }	5	30	schwach rot sehr tief rot

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß bei Anwendung von selbst großen Quantitäten Erythro-dextrin auch in konzentrierten Lösungen kein Jodverlust auftritt. Es war in der Jodlösung hinreichend viel Jodkalium vorhanden — oder es wurden doch während der Reaktion genügende Mengen desselben gebildet — daß ebenso scharfe Farbumschläge auftraten wie ohne Indikator.

Wenn man immer bis zum Auftreten der ersten bleibenden Färbung titriert, sei sie nun purpurn, rot oder blau, so kann durch die Bildung des Erythro-dextrinjodids kein Jodverlust eintreten; wenn man jedoch immer bis zur Blaufärbung Jod zusetzt, so können 1 oder 2 Tropfen erforderlich sein, das Rot zu verdecken.

Dies geht aus den Versuchen mit Amidulin in Tab. XII. hervor. Daß sich in Gegenwart von Stärke überhaupt die Rotfärbung ausbildet, scheint eine Anomalie zu sein, denn die Stärke entzieht dem Erythro-dextrinjodid das Jod unter Bildung von Jodstärke; eine Erklärung der erwähnten Erscheinung ist vielleicht darin zu suchen, daß gegen das Ende der Reaktion zwischen Arsenit oder Brechweinstein und Jod, wo ein langsamerer Verlauf derselben stattfindet, eine Zeitlang ein Überschuss von Jod vorhanden ist, so daß beide Jodide gleichzeitig gebildet werden; dann bleicht das Arsenit zuerst das Blau, während das Rot langsamer verschwindet. — Das gleiche gilt für schweflige Säure; diese kann in sehr verdünnter alkalischer Lösung zuerst das Blau wegnehmen, so daß eine Spur von Rot bleibt, dessen Dauer aber nur sehr kurz ist, da die Reaktion sehr schnell vor sich geht. In saurer Lösung dagegen wird zuerst das Rot gebleicht und das Blau bleibt bestehen, selbst wenn sehr starke Rotfärbung vorhanden war, wie sie nach der Einwirkung von Permanganat auf unreine Stärke oder Amidulin sich einstellt. Durch

diese Thatsache erklärt es sich auch, weshalb man bei der Titration von Jod mit Thiosulfat nicht durch Rotfärbung gestört wird.

Man kann bisher nicht mit absoluter Sicherheit das Vorhandensein von Amidulin in unreiner Stärke beweisen, weil dieser Körper noch nicht in Substanz aus der Lösung isoliert ist; es sprechen aber viele Umstände dafür:

1. Unreine Stärke verursacht bei der Titration von Arsenit- oder Brechweinsteinlösungen mit Jod einen Jodverlust, der begleitet wird von dem Auftreten einer sich mit Jod rot färbenden Substanz.

2. Die gleiche, sich rot färbende Verbindung wird aus unreiner Stärke durch Kochen mit Kaliumpermanganat und Kaliumbikarbonat oder durch Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd in der Hitze oder in der Kälte erzeugt.

3. Reine Stärke verursacht keinen Jodverlust; sie erleidet auch weder durch Jod noch durch Wasserstoffsperoxyd oder Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumbikarbonat eine Einwirkung, bei der eine rotfärbende Substanz entsteht.

4. Die in der unreinen Stärke nachgewiesene, sich durch Jod rotfärbende Substanz verursacht nachgewiesenermaßen die gleiche spezifische Drehung des polarisierten Lichtes wie Erythro-dextrin, welches seinerseits bei der regulären Titration von Arseniten keine Jodverluste verursacht.

5. In der unreinen Stärke konnte eine Substanz nachgewiesen werden, die sich mit Jod blau färbt, deren Jodid jedoch durch Schwefelsäure nicht gefällt wird.

6. Die letztere Verunreinigung — die sich blau färbende Verbindung — nimmt eine Mittelstellung zwischen Stärke und Erythro-dextrin ein, da ihr Jodid stabiler als Erythro-dextrinjodid, aber weniger löslich als Stärkejodid ist.

7. Reines Amidulin verursacht bei der Titration von Arseniten oder Brechweinstein mit Jod einen Verlust an letzterem; es wird in Gegenwart von Kaliumbikarbonat angegriffen von Jod, Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpermanganat, wobei eine sich mit Jod rotfärbende Substanz entsteht.

8. Amidulinjodid wird durch Schwefelsäure nicht gefällt.

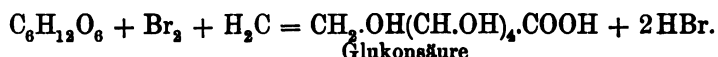
9. Amidulin nimmt eine Mittelstellung ein zwischen Stärke und Erythro-dextrin, einerseits weil sein Jodid stabiler als Erythro-dextrinjodid ist, andererseits, weil es Zwischenprodukt bei der Verzuckerung der reinen Stärke durch Speichel ist.

10. Erythroextrin ist das erste Produkt der Hydrolyse des Amidulins, und da ersteres nachweislich in der unreinen Stärke vorhanden ist, so ist es wahrscheinlich, daß die sich durch Jod blau färbende Verbindung identisch ist mit Amidulin, aus dem sich das Erythroextrin bildet.

Demnach erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die Färbungen, welche bei den jodometrischen Titrationsen unter Benutzung von unreiner Stärke als Indikator auftreten, darauf zurückzuführen sind, daß sich dem Blau der Stärke oder eventuell des Amidulins das Rot des Erythroextrins beimischt, welches aus Amidulin durch Hydrolyse infolge des oxydierenden Einflusses des Jods entsteht. Reine, von Amidulin oder Erythroextrin freie Stärke erzeugt bei der jodometrischen Titration nur blaue Nuancen. Andererseits ist es wahrscheinlich, daß Stärke, die eine partielle Hydrolyse erlitten hat, sowohl Amidulin als Erythroextrin enthält. Es kann nicht auffallen, daß diese beiden Körper als Verunreinigung in Stärke vorhanden sind, da sie in der angegebenen Reihenfolge als die ersten Dextrine aus der Stärke entstehen, wie sich durch Spaltung der Stärke mittels Speichel oder Malzextrakt zeigen läßt. Sowohl in festem Zustande als in Lösung zeigt die Stärke Neigung, sich durch die angegebenen Formen hindurch hydrolytisch zu spalten. In Lösungen von reinem Amidulin oder Erythroextrin treten bald Pilzwucherungen auf, wobei sich diese Körper hydrolytisch in niedrigere Dextrine umwandeln. Trockene, reine Stärke, die während des Sommers in einer Pappschachtel stand, gab nachher schwache Reaktion auf Amidulin; trockenes, in Filtrierpapier eingeschlagenes Amidulin war fast vollständig in Erythroextrin übergegangen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung möchte ich nicht unterlassen, noch einige Worte über den vermutlichen Mechanismus dieser Reaktion beizufügen. Die Bildung der verschiedenen Dextrine wird gewöhnlich als fortschreitende Hydrolyse betrachtet. Verbunden mit der Bildung von Erythroextrin aus Amidulin während der Oxydation durch Jod zeigt sich nun ein Jodverlust, der natürlicherweise einer Oxydation von Amidulin zugeschrieben wird. Es ist jedoch sicher, daß die Hydrolyse des Amidulins zu Erythroextrin auch ohne Sauerstoff stattfinden kann; dies folgt daraus, daß man durch Zersetzung von Stärke durch Speichel in einer Wasserstoffatmosphäre successive Amidulin und Erythroextrin erhalten kann, wie durch zwei Versuche nachgewiesen wurde, bei denen aus der Stärkelösung aller Sauerstoff durch Kochen entfernt war und während

der Reaktion ein Wasserstoffstrom eingeleitet wurde. Es erhebt sich nun die Frage, warum tritt die Hydrolyse, die durch Kaliumbikarbonat sogar beim Kochen nicht bewirkt wird, sofort ein, wenn ein Oxydationsmittel vorhanden ist? — In der Stärke und den Dextrinen sind verschiedene „Zuckerkerne“ vorhanden und bei der Bildung von Dextrinen soll Maltose oder eventuell Isomaltose in zunehmendem Maße gebildet werden, je mehr die Größe der Dextrinmoleküle abnimmt. Maltose wird leicht hydrolytisch in Dextrose gespalten und diese wird wiederum leicht zu Glukonsäure oder Dextronsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CH.OH})_4.\text{COOH}$ , oxydiert; d. h. Chlor oder Brom bewirken die folgende Reaktion:<sup>1</sup>



HABERMANN<sup>2</sup> hat durch dieselbe Reaktion Dextrin zu Dextronsäure — wie er sie nannte — oxydiert; HERZFELD<sup>3</sup> aber zeigte endgültig, daß Chlor oder Brom Dextrose, Maltose und Dextrin zu der gleichen Säure oxydieren, d. h. daß Glukonsäure, Maltonsäure und Dextronsäure identisch sind; ebenso wies er nach, daß die nicht übereinstimmenden Resultate anderer Forscher — wenigstens bei Anwendung von Brom — auf die stets stattfindende Bildung von Zuckersäure zurückzuführen sind. Es ist möglich, daß die eine oder auch beide Säuren auch durch Einwirkung von Jod entstehen können. Nun scheint die Wirkung des schwach oxydierenden Jods durch den katalytischen Einfluß des Arsenits verstärkt zu werden. Daß das letztere für die Reaktion nicht wesentlich ist, geht jedoch aus dem Umstand hervor, daß auch — ohne Arsenit — in Gegenwart von Kaliumbikarbonat durch Jod die langsame Bildung von Erythro-dextrin aus Amidulin bewirkt wird. In einer verkorkten Flasche liefs ich 20 ccm Amidulin, 10 ccm Kaliumbikarbonat, 5 ccm Jodlösung und 5 ccm Wasser stehen. Nach einiger Zeit war die blaue Farbe in die purpurne verwandelt. Die Rotfärbung verstärkte sich und nach 6 Monaten schliesslich war das Jod völlig verschwunden und die Flüssigkeit war farblos. Bei Zusatz von wenigen Tropfen Jod zu einigen Kubikcentimetern der Flüssigkeit trat wieder Rotfärbung ein. Beim sorgfältigen Schütteln mit Chloroform wurde

<sup>1</sup> HABERMANN, *Lieb. Ann.* 155, 121. KILIANI, ebendas. 205, 182.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 162, 297.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* 220, 335 ff.

dem Erythroextrinrot das Jod entzogen und es blieb nur eine schwache Blaufärbung, zum Zeichen, daß nur noch eine geringe Menge Amidulin vorhanden war. Die Reaktion war nicht auf Pilzvegetation zurückzuführen, weil erstens das Amidulin und daraus gebildete Erythroextrin in viel kürzerer Zeit zerstört worden wäre und weil außerdem das vorhandene Jodkalium derartige Vegetationen verhinderte; schliesslich war auch von dieser keine sichtbare Spur davon bemerkbar.

SCHÖNBEIN<sup>1</sup> hat durch den folgenden Versuch einen oxydierenden Einfluß des Jods auf Stärke wahrscheinlich gemacht. Er erhitzte in einem Gefäß eine Stunde lang das Gemisch einer wässrigen Jodlösung mit einer verdünnten Stärkepaste auf 100° C. Beim Abkühlen wurde die Flüssigkeit nicht blau; aber sie reagierte schwach sauer und bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und wenigen Tropfen Kaliumnitrat trat sogleich Blaufärbung auf. Aus Merkurinitrat wurde eine erkennbare Menge Merkurijodid gebildet.

Es erscheint wahrscheinlich, daß Jod die Hydrolyse des Amidulins fördert, indem es einen Zuckerkern zu einer organischen Säure oxydiert, worauf dann — nachdem die Zerstörung des Amidulinmoleküls einmal begonnen — der Rest schneller Hydrolyse anheim fällt. Es ist bisher kein Versuch gemacht worden, die etwa entstehende Säure zu isolieren, weil ihre Menge nur sehr gering sein kann. Einige indirekte Versuche aber scheinen für diese Auffassung zu sprechen.

1. Eine Stärkelösung wurde durch Speichel bis etwas über das Erythroextrinstadium hinaus „verzuckert“. Bei der Prüfung auf Zucker mit 50 ccm FEHLING'scher Lösung trat beträchtliche Reduktion ein.

2. Zu 25 ccm einer Lösung von unreiner Stärke, die mit 50 ccm Arsenitlösung versetzt war, wurde das letztere durch Jod in regulärer Weise titriert. Es trat bedeutende Rotfärbung ein. Das Gemisch behandelte ich mit Silbernitrat, um die Hauptmenge des Arseniates und das Jodkalium zu entfernen; das überschüssige Silber wurde durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Nachdem das Filtrat eben alkalisch gemacht war, kochte ich es mit 50 ccm FEHLING'scher Lösung. Es trat keine Spur einer Reduktion auf, woraus sich ergibt, daß der etwa bei der Hydrolyse der Amidulinverunreinigung der Stärke zu Erythroextrin gebildete Zucker völlig

---

<sup>1</sup> SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* 84, 402.

oxydiert worden sein muß. Zur weiteren Stütze dieser Ansicht über den oxydierenden Einfluß des Jods bei der Hydrolyse mag nochmals hingewiesen werden auf die Wirkung von Wasserstoff-superoxyd und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumbikarbonat auf unreiner Stärke und Amidulin, wobei sich Erythro-dextrin bildet.

Die Einwirkung des bei der Arsenitoxydation durch Jod entstehenden Sauerstoffes auf Amidulin scheint einige Ähnlichkeit zu besitzen mit den Sauerstoffwirkungen, die sich bei den im folgenden beschriebenen Erscheinungen zeigen. FR. GOPPELSRÖDER<sup>1</sup> giebt an, daß verschiedene Salze, wie z. B. Kaliumalaun, Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Magnesiumsulfat, die Jodstärkereaktion verhindern. Die Färbung — das wichtigste Kennzeichen bei unseren Betrachtungen — trat nach seinen Versuchen langsam auf und zwar in Tönen, die er als „rötlich“, „rötlichviolett“, „glänzend rotviolett“ u. s. w. bezeichnete. Das freie Jod wurde durch Vermischen verdünnter Lösungen von Jodkalium und Ammonium- oder Kaliumnitrit mit Schwefelsäure und den Lösungen der Salze und Stärke erzeugt; es bildete sich also durch Oxydation des Jodkaliums mittels Nitrit. Unter den vorhandenen Versuchsbedingungen trat aus dem Nitrat naszierender Sauerstoff auf, der in Gegenwart der Säure vielleicht sogar auf die Stärke hydrolytisch spaltend gewirkt hat, wodurch die zur Bildung von Erythro-dextrin führende Hydrolyse eingeleitet wird. Sehr verdünnte Schwefelsäure zeigt allein in der Kälte nur geringe Wirkungen auf Stärke und Erythro-dextrin und die erzeugten geringen Mengen Erythro-dextrin — deren Gegenwart durch die erwähnten Färbungen angedeutet war — würden die Möglichkeit nahelegen, daß in der angewendeten Stärke Amidulin als Verunreinigung vorhanden war.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. GOOCH für seine wertvollen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

<sup>1</sup> *Ann. Phys.* 209, 57.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1902.

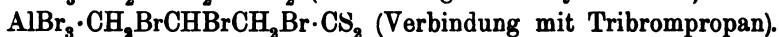
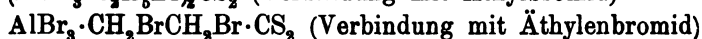
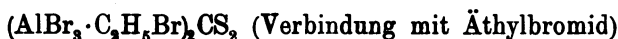


# Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff.<sup>1</sup>

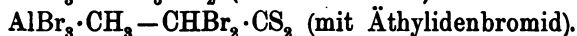
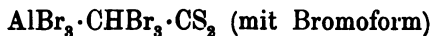
Von

W. PLOTNIKOW.

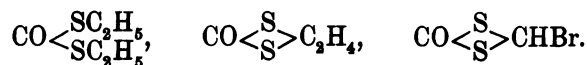
Von den zahlreichen zusammengesetzten Verbindungen der Aluminiumsalze sind besonders die Körper interessant, welche zum erstenmal M. KONOWALOW dargestellt und beschrieben hat. Diese Körper werden durch Vereinigung von drei Komponenten:  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  und organischen Bromüren gebildet. Die Untersuchungen von M. KONOWALOW<sup>2</sup> haben gezeigt, dass diesen zusammengesetzten Verbindungen folgende Formeln zukommen:



Auf Veranlassung von Herrn Prof. M. KONOWALOW habe ich einige ähnliche Verbindungen dargestellt:<sup>3</sup>



Alle diese Verbindungen werden sehr leicht durch Wasser zerlegt; als Zersetzungsprodukte erhält man Dithiokohlensäurederivate:



<sup>1</sup> *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 (1901), Nr. 2 u. 6, S. 91 u. 429.

<sup>2</sup> *Ebendas.* 30 (1898), 12.

<sup>3</sup> *Ebendas.* 21 (1899), 1020.

Auf diese Weise führen diese Verbindungen zu interessanten organischen Synthesen, welche andererseits wertvolles Material zur Beurteilung der Konstitution dieser Verbindungen geben können. Hier werde ich zwei analog zusammengesetzte Verbindungen von  $\text{AlBr}_3$  beschreiben; von den oben angeführten unterscheiden sie sich dadurch, daß sie statt organischen Bromürs Brom enthalten.

1.

Gießt man tropfenweise und unter Abkühlung in eine ziemlich konzentrierte Lösung von Aluminiumbromid in trockenem Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff oder reines Brom, so erhält man sogleich ein dunkelrotes, schweres Öl. Hat man eine solche Menge von Brom hinzugefügt, daß einem Grammolekül  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  ein Grammolekül  $\text{Br}_2$  entspricht, so erhält man bei weiterem Zugeben von Brom einen gelbroten Niederschlag; zuletzt wird alles Öl in einen festen gelbroten Körper verwandelt. Die maximale Menge von Brom, welche in die Reaktion eintreten kann, entspricht der Formel:  $\text{AlBr}_3 + 2\text{Br}_2$ . Arbeitet man ohne Abkühlung, so erhält man bei Zugeben der ersten Tropfen von Brom auch ein wenig Öl, aber bald wird die Flüssigkeit sehr stark erwärmt und es scheidet sich ein Niederschlag aus. Giebt man auf einmal eine große Menge von Brom zu, so entsteht nur der feste Körper ohne Beimischung von Öl; im letzten Falle geht die Reaktion sehr stürmisch vor sich, unter starker Erwärmung; noch heftiger wird die Reaktion, wenn man Schwefelkohlenstoff in eine Lösung von  $\text{AlBr}_3$  in Brom eingießt.

Diese Versuche zeigen, daß bei Einwirkung von Brom auf eine Lösung von  $\text{AlBr}_3$  in  $\text{CS}_2$  zwei verschiedene Verbindungen entstehen. Je langsamer man die Reaktion führt und je besser die Abkühlung ist, desto reiner wird der ölförmige Stoff erhalten; je mehr man sich der oben angeführten Menge von Brom nähert, desto schwerer ist die Bildung des Niederschlags zu vermeiden.

Die Reinigung dieser Verbindungen bietet sehr große Schwierigkeiten, weil sie sehr leicht auch durch Feuchtigkeit der Luft zerlegt werden. Nach vielen Versuchen habe ich gefunden, daß man die genauesten Resultate bekommen kann, wenn man die Reaktion in einem Saugkolben ausführt; nach Beendigung der Reaktion gießt man die Schwefelkohlenstoffschicht ab; schweren amorphen Niederschlag oder dickes Öl, welche auf dem Boden des Kolbens zurück-

bleiben, wäscht man einige Male, beim Ausschütteln, mit reinem, trockenem Schwefelkohlenstoff; jedesmal läßt man die Flüssigkeit absitzen und gießt den Schwefelkohlenstoff so schnell wie möglich von dem abgesetzten Öl oder Niederschlag ab; darauf verbindet man den Saugkolben mit dem Vakuumapparat, um den anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu verdunsten.

Beim sorgfältigen und mehrmaligen Ausschütteln mit frischem Schwefelkohlenstoff wird das auf eben beschriebene Weise erhaltene Öl dicker und verwandelt sich zuletzt in eine braune krystallische Masse. Nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs erhält man diesen Körper als trockenes krystallisches Pulver, welches im zugeschmolzenen Kapillarrohr bei ungefähr 80° schmilzt. Das langdauernde Stehen bei mäßigem Erwärmen befördert die Krystallisation auch; so wurde eine kleine Menge von Krystallen aus Öl, welches in einem Probierröhr während Sommerferien geblieben war, ausgeschieden.

Die Analysenresultate für trockene Krystalle sind die folgenden:

- I. 0.8079 g Substanz gaben, nach Methode von CARIUS, 0.4107 g BaSO<sub>4</sub>.
- II. 0.2604 g Substanz gaben, nach Methode von CARIUS, 0.7298 g AgBr.
- III. 0.5890 g Substanz wurde durch Wasser zersetzt: es wurde 0.0712 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten.
- IV. Bei Verbrennung mit PbCrO<sub>4</sub> gaben 0.4787 g Substanz 0.0173 g CO<sub>2</sub>.

Oder auf 100 Teile umgerechnet:

Gefunden:	Ber. nach Formel: 2AlBr <sub>3</sub> .Br <sub>4</sub> .CS <sub>2</sub> :
Al     6.41	5.83
Br <sub>2</sub> 86.17	85.98
S      6.98	6.90
C      0.99	1.29

Die Analysen beweisen, daß die Zusammensetzung des krystallisierten Körpers der Formel 2AlBr<sub>3</sub>.Br<sub>4</sub>.CS<sub>2</sub> entspricht. Zu derselben Formel haben die Resultate der Analyse des Öles und unreiner, mit Öl durchtränkter Krystalle geführt:

- I. 0.3991 g mit Öl durchtränkte Krystalle gaben, nach Cariusmethode, 0.2219 g BaSO<sub>4</sub>.
- II. 3.0531 g mit Öl durchtränkte Krystalle gaben 0.3499 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- III. 0.5084 g mit Öl durchtränkte Krystalle gaben, nach Methode von CARIUS, 1.0177 g AgBr.
- IV. 1.1881 g Öl gaben, nach CARIUS, 0.6813 g BaSO<sub>4</sub>.

V. 0.8556 g. Das Öl wurde durch Wasser zerlegt; die eine Hälfte von Flüssigkeit wurde für die Bestimmung von Al, ein Viertel für die Fällung von Brom angewendet; es wurde 0.0530 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0.9994 g AgBr erhalten; außerdem wurde 6.49 % freies Brom durch Titration gefunden.

Oder, in Prozenten ausgedrückt:

	Gefunden:		Berechnet für $2\text{AlBr}_3\cdot\text{Br}_4\cdot\text{CS}_2$ :
Al	5.87	6.56	5.83
Br	85.18	85.94	85.98
S	7.63	7.87	6.90

Nach aller Wahrscheinlichkeit wird die Krystallisation durch geringe Beimischungen, welche man durch  $\text{CS}_2$  beim Ausschütteln extrahiert, verhindert.

Die Ausbeute ist fast theoretisch, wenn man die hinzugefügte Menge von Brom berechnet. Aluminiumbromid reagiert aber nicht ganz und bleibt nach Beendigung der Reaktion in  $\text{CS}_2$  gelöst, weil man die Menge von  $\text{AlBr}_3$  fast zweimal so groß nimmt, als nach der Formel sich berechnet. Man kann diese Lösung dann direkt für andere Reaktionen benutzen, oder, nach Auflösen einer neuen Menge von  $\text{AlBr}_3$ , wieder mit Br reagieren lassen, um die Verbindung  $2\text{AlBr}_3\cdot\text{Br}_4\cdot\text{CS}_2$  zu erhalten.

Der andere oben besprochene Körper, welchen man als Niederschlag bei Einwirkung von Br auf Schwefelkohlenstofflösung von  $\text{AlBr}_3$  erhält, wurde im Saugkolben einige Male mit  $\text{CS}_2$  ausgeschüttelt und von überschüssigem  $\text{CS}_2$  durch Verdunsten im Vakuum befreit. Nach dieser Reinigung erhält man ein trockenes, amorphes, grünlich-gelbes Pulver; bei Einwirkung von direkten Sonnenstrahlen rötet es sich bald; dieselbe Farbenänderung beobachtet man auch bei der geringsten Menge von Feuchtigkeit, z. B. wenn man den Körper im offenen Gefäße eine Minute lang stehen läßt. In einem zugeschmolzenen Probierrohre, im Dunkeln, kann man ihn sehr lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren; die Korkpfropfen werden sehr bald zerstört; die Gummipfropfen halten auch nicht zu lange zur Aufbewahrung. Bei Erwärmung in einer zugeschmolzenen Kapillare schmilzt das Pulver bei  $86\text{--}90^\circ$  unter Zersetzung; beim Schmelzen entweichen rotbraune Dämpfe, welche sich in den oberen Teilen der Kapillare als dunkelrote Flüssigkeit kondensieren. Der Körper ist in Äther und  $\text{CS}_2$  löslich. Aus Ätherlösung scheidet sich ein

dunkelrotes Öl nach Verdunsten des Äthers aus; vielleicht findet eine chemische Einwirkung beim Auflösen des Körpers in Äther statt. Beim Ausschütteln mit Benzol wird der Körper erst in ein Öl verwandelt und hierauf gelöst. In Ligroin löst er sich nicht.

Die Analysenresultate sind die folgenden:

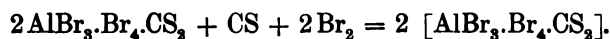
- I. 0.4425 g Substanz gaben, nach der Methode von ZULKOWSKY verbrannt, 0.8763 g AgBr.
- II. 0.7758 g Substanz gaben, nach der Cariusmethode 1.5489 g AgBr.
- III. 0.1240 g Substanz gaben, nach der Methode von ZULKOWSKY 0.2425 g AgBr.
- IV. Nach der Methode von BRÜGELMANN gaben 0.3838 g Substanz 0.2580 g BaSO<sub>4</sub>.
- V. Bei Zersetzung durch Wasser gaben 2.6488 g Substanz 0.2328 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- VI. Bei Zersetzung durch Wasser gaben 0.6908 g Substanz 0.0633 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- VII. Bei Zersetzung durch Wasser gaben 0.6060 g Substanz 0.0554 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- VIII. Bei Verbrennung mit Bleichromat gaben 0.6914 g Substanz 0.0434 g CO<sub>2</sub>.

Oder, in Prozenten ausgedrückt:

	Gefunden:								Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	AlBr <sub>7</sub> CS <sub>2</sub> :
S				9.23					9.67
Br	84.26	84.92	83.22						84.43
Al					4.66	4.85	4.84		4.09
C								1.71	1.81

Diese Analysen beweisen, daß die Zusammensetzung des untersuchten Körpers der Formel AlBr<sub>7</sub>CS<sub>2</sub> (= AlBr<sub>7</sub>.Br<sub>4</sub>.CS<sub>2</sub>) entspricht.

Also erhält man bei Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung von AlBr<sub>3</sub>: beim Zugeben von Brom zuerst die ölförmige Verbindung 2AlBr<sub>3</sub>.Br<sub>4</sub>.CS<sub>2</sub>, welche nach Reinigung kristallisierbar ist, bei weiterem Zugeben von Brom wird aber ein Niederschlag AlBr<sub>3</sub>.Br<sub>4</sub>.CS<sub>2</sub> ausgeschieden. Die Verwandlung der ersten Verbindung in die zweite kann man durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Diese Gleichung zeigt, daß man für die Verwandlung der ersten Verbindung in die zweite außer einem Überflus von Brom noch Schwefelkohlenstoff braucht. Wirklich löst sich die reine Verbindung 2AlBr<sub>3</sub>.Br<sub>4</sub>.CS<sub>2</sub> in Brom ganz ruhig auf, fügt man aber zu einer

Bromlösung ein wenig  $\text{CS}_2$ , so beginnt sogleich eine heftige Reaktion und es scheidet der Körper  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{CS}_2$  sich aus.

Die beiden oben beschriebenen Verbindungen lösen sich in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ,  $\text{CHBr}_3$ . Dabei treten die Bromüre in Reaktion ein und es scheiden sich aus der Lösung ganz andere ölförmige oder krystallinische Körper aus, welche im folgenden untersucht werden.

## 2. Zersetzung durch Wasser.

Die beiden oben beschriebenen Verbindungen sind äußerst hygroskopisch und schon die geringste Menge Feuchtigkeit bedingt eine Zersetzung derselben, indem sie Bromwasserstoff ausscheiden und sich mit einer weissen Schicht von Aluminiumhydroxyd bedecken. Für die Untersuchung der Produkte von der hydrolytischen Zersetzung wurden kleine Portionen dieser Verbindungen in einem Erlenmeyerkolben, welcher zur Hälfte mit Eiswasser gefüllt war, eingetragen; die Körper zerlegen sich unter Brausen,  $\text{Br}$  und  $\text{HBr}$  werden ausgestossen; das Wasser färbt sich rot und dünstet Brom aus; nach Beendigung der Reaktion bleibt auf dem Boden des Kolbens ein schweres dunkelrotes Öl. Unterläßt man die Kühlung, so wird die Reaktion zu stürmisch, unter grosser Gasentwicklung und heftigem Erwärmen. Verwendet man auf einmal eine grosse Menge von Krystallen oder Öl, so geht die Reaktion explosionsartig vor sich.

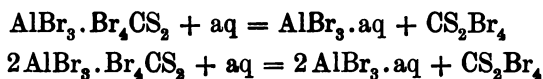
Das auf diese Weise erhaltene schwere dunkelrote Öl ist in Äther, Alkohol, Ligroin, besonders aber leicht in Schwefelkohlenstoff löslich; aus diesen Lösungen scheidet sich ein krystallischer weisser Körper ab; besonders reine farblose Krystalle erhält man aus der Lösung in Ligroin. Bei Ausschütteln mit Äther und Alkohol wird das Öl in krystallische Masse verwandelt. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin und Trocknen auf einer Thonplatte bildet der Körper ein krystallisches Pulver mit einem sehr schwachen aromatischen Geruch. Die Krystalle schmelzen bei  $126^\circ$  unter Rotfärbung. Sie sind in Alkohol, Äther, Ligroin, besonders leicht aber in  $\text{CS}_2$  löslich.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$ , wie folgende Analysen beweisen:

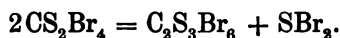
Gefunden: 79.36 % Br, 16.69 % S und 3.98 % C;  
Berechnet für  $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$ : 80.00 % Br, 16.00 % S und 4 % C.

Nach aller Wahrscheinlichkeit ist der oben beschriebene Körper nichts anderes, als das Carbotrithiohexabromid von HELL und URECH.<sup>1</sup> Diese Forscher geben für ihre Krystalle den Schmelzpunkt 125°; ich fand 125—126°. In verschiedenen Lösungsmitteln verhält sich Carbotrithiohexabromid von HELL und URECH sehr ähnlich. Die Analysen des von mir erhaltenen Körpers führen zu derselben Formel  $C_2S_3Br_6$ . Nach der Darstellungsmethode von HELL und URECH läßt man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Brom einige Tage stehen, und unterwirft dasselbe einer langsamen Destillation auf einem schwach siedenden Wasserbade; dabei wurde ein öliger Rückstand erhalten, welchem diese Autoren die Formel  $CS_2Br_4$  zuschreiben. Das äußere Aussehen und das Verhalten dieses Ols in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, daß dasselbe mit dem dunkelroten Öl identisch ist, welchen man bei der Zersetzung durch Wasser von den komplexen Verbindungen  $AlBr_3Br_4CS_2$  und  $2AlBr_3Br_4CS_2$  erhält. Nach HELL und URECH wird das Öl  $CS_2Br_4$  beim Stehen in feuchter Luft oder beim Behandeln mit Äther und Alkohol in krystallisiertes Carbotrithiohexabromid verwandelt; unter denselben Bedingungen krystallisiert auch das von mir beschriebene dunkelrote Öl.

Folglich kann man die Zersetzung der Verbindungen von  $AlBr_3$  durch Wasser auf folgende Weise ausdrücken:



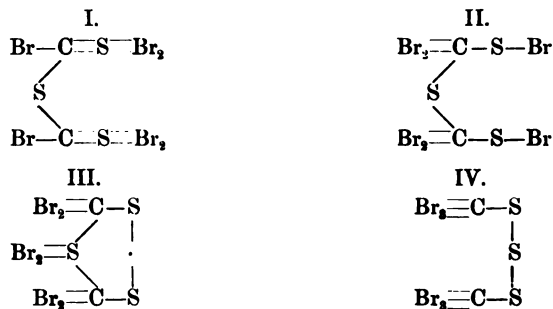
und weiter das Verwandeln in Carbotrithiohexabromid:



Nach HELL und URECH wird die Konstitution der Verbindung  $CS_2Br_4$  durch Formel  $Br_2 = S = C = S = Br_2$  oder  $Br_2C \begin{matrix} SBr \\ \diagdown \\ SBr \end{matrix}$  ausgedrückt. Es ist schon oben erwähnt, daß bei Zersetzung durch Wasser der Verbindungen von  $AlBr_3$  mit  $CS_2$  und organischen Bromüren die Dithiokohlensäurederivate gebildet werden. Weil die hier beschriebenen Verbindungen von  $AlBr_3$  analog den oben angeführten zusammengesetzt sind, so kann man auch in diesem Falle die Bildung von Dithiokohlensäurederivaten erwarten und der zweiten Formel den Vorzug geben.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 15 (1882), 273 u. 987.

Als Ausdruck für die Gruppierung der Atome in dem Carbo-dithiohexabromid kommen nach HELL und URECH hauptsächlich folgende Formeln in Betracht:



Aus denselben Gründen läßt meine Darstellungsmethode der zweiten Formel den Vorzug geben.

### 3. Zersetzung bei der trockenen Destillation.

Beide oben beschriebene Verbindungen von  $\text{AlBr}_3$  zersetzen sich beim Erwärmen. Um diese Zersetzung zu untersuchen, erwärmt man den Körper in dem einen Ende eines zugeschmolzenen gebogenen Rohres; das andere auch zugeschmolzene Ende wird durch kaltes Wasser abgekühlt. Es ist sehr interessant, daß beide Verbindungen sich ganz verschieden bei Erwärmen verhalten. Die Verbindung  $\text{AlBr}_3\text{Br}_4\text{CS}_2$  wird schon beim Schmelzen zersetzt; in den abgekühlten Teilen des Rohres kondensiert sich eine dunkelrote Flüssigkeit, welche nach der Prüfung eine Lösung von Brom in  $\text{CS}_2$  zu sein schien. Bei  $150^\circ$  (ungefähr) bleibt nur  $\text{AlBr}_3$  im erwärmten Ende des Rohres. Vielleicht wird die rote Färbung, welche diese Verbindung unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen annimmt, durch dieselbe Zersetzung bewirkt.

Erwärmt man unter denselben Bedingungen die Verbindungen  $2\text{AlBr}_3\text{Br}_4\text{CS}_2$ , so beginnt die Zersetzung bei  $100^\circ$  ungefähr; bei  $200^\circ$  bleibt nur  $\text{AlBr}_3$  im erwärmten Ende des Rohres zurück. In den abgekühlten Teilen des Rohres kondensiert sich ein dunkles Öl, welches durch eine Lösung von  $\text{NaOH}$  nicht entfärbt wird; beim Ausschütteln mit Alkohol und Äther verwandelt sich dasselbe in  $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$ . Folglich bildet die Verbindung  $2\text{AlBr}_3\text{Br}_4\text{CS}_2$  bei Erwärmung Aluminiumbromid und  $\text{CS}_2\text{Br}_4$ , während die andere Verbindung  $\text{AlBr}_3\text{Br}_4\text{CS}_2$  in  $\text{AlBr}_3$ , Brom und  $\text{CS}_2$  zersetzt wird.



Die oben beschriebenen Versuche zeigen also, daß die Vereinigung von Br mit  $\text{CS}_2$  und  $\text{AlBr}_3$  eine stürmische, fast augenblickliche Reaktion darstellt, während in Abwesenheit von  $\text{AlBr}_3$  sich Brom mit  $\text{CS}_2$  nur nach mehrtägigem Stehen verbindet.

Herrn Prof. M. KONOWALOW, welcher mich am Anfange dieser Arbeit aufs liebenswürdigste unterstützt hat, sage ich hier meinen besten Dank.

*Kijew, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1902.

---

## Über die Bildung von Calciumcarbid.<sup>1</sup>

Von

V. ROTHMUND.

Die Untersuchungen von MOISSAN über die Entstehung der Carbide im elektrischen Ofen und deren Eigenschaften haben uns mit einer großen Anzahl von ungemein interessanten Substanzen bekannt gemacht und unsere Anschauungen über die Fähigkeit des Kohlenstoffs Verbindungen einzugehen, in ungeahnter Weise erweitert. So oft aber auch die Darstellung des Calciumcarbids aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen wiederholt wurde und so eingehend auch die Carbide in ihrem chemischen Verhalten studiert wurden, so ist doch über die Bildungsbedingungen dieser Substanzen fast nichts bekannt. Man weiß über die Bildung des Calciumcarbids — wenn man von der WÖHLER'schen Synthese aus den Elementen absieht — nur, daß dazu eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist, so daß die Darstellung bis jetzt nur im elektrischen Ofen möglich war. Ob aber die Temperatur wirklich etwa 3000° erreichen muß und warum eine so hohe Temperatur notwendig ist, darüber kann man aus den bisherigen Versuchen keinen Aufschluß erhalten.

Eine Erhöhung der Temperatur hat auf einen chemischen Vorgang bekanntlich zwei Wirkungen, die nicht scharf genug aus einander gehalten werden können. Es kann sein, daß die Wirkung der erhöhten Temperatur nur darauf beruht, daß sie die Geschwindigkeit der Reaktion erhöht; es wird also dann ein Vorgang, der bei tieferen Temperaturen in dem gleichen Sinne, aber außerordentlich langsam und daher unmerklich vor sich geht, beschleunigt. Es kann aber auch sein, daß durch die höhere Temperatur die Affinität geändert wird oder, wie wir uns präziser ausdrücken können, die mit der Reaktion verbundene Abnahme der freien Energie, bezw.

---

<sup>1</sup> Vorgelegt durch Herrn W. NERNST in der Sitzung der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 21. Dezember 1901.

des thermodynamischen Potentials; dann wird das Gleichgewicht verschoben und folglich unter Umständen auch die Richtung, in der die Reaktion überhaupt vor sich gehen kann, umgedreht.

Im Verhalten der Kohle, die ja bei Zimmertemperatur chemisch vollkommen indifferent ist, haben wir Beispiele für beide Fälle. So müßte die Verbrennung der Kohle auch bei tiefen Temperaturen freiwillig vor sich gehen und thut es wohl auch, aber mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit; die Affinität ist sogar, wie sich thermodynamisch leicht zeigen läßt, bei tieferen Temperaturen größer als bei höheren. Hier liegt also der erste der beiden betrachteten Fälle vor. Dafs man sich mit der Annahme eines so enorm großen Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeit nicht auf dem Boden unbewiesener Vermutungen bewegt, zeigt eine einfache Überschlagsrechnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bekanntlich nach einer Exponentialfunktion der Temperatur zu und zwar steigt sie bei den verschiedensten Reaktionen um ungefähr den gleichen Betrag, nämlich bei einer Temperatursteigerung um  $10^{\circ}$  auf das 2- bis 3fache.<sup>1</sup> Nehmen wir im Mittel 2.5 an, so ergibt sich, dafs bei einer Temperaturerhöhung um  $500^{\circ}$  die Geschwindigkeit ungefähr auf das  $2.5^{50}$ fache steigt; eine Reaktion, die bei  $500^{\circ}$  in einer Sekunde vor sich geht, braucht also bei  $0^{\circ}$  einige Billionen Jahre.

Den entgegengesetzten Fall finden wir im Verhalten der Oxyde verschiedener Metalle, z. B. der Alkalimetalle der Kohle gegenüber. Die Reduktion tritt auch nur bei sehr hoher Temperatur ein. Aber bei tieferen Temperaturen findet die umgekehrte Reaktion statt. Es wird nämlich bei Rotglut Kohlenoxyd von Natrium oder Kalium zersetzt, wie GAY-LUSSAC und THÉNARD<sup>2</sup> fanden. Ähnliches gilt nach STAMMER<sup>3</sup> für Eisen.

Zur Entscheidung, welcher von den beiden Fällen vorliegt, kann zunächst das Zeichen der Wärmetönung der Reaktion herangezogen werden. Wenn die Reaktion unter Wärmeentwicklung erfolgt, so wird bekanntlich durch Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht in dem Sinne verschoben, dafs die Menge des unter Wärmeaufnahme entstehenden Produktes zunimmt, es wird also z. B. bei einer Verbrennung die Dissoziation um so weiter fortschreiten oder die Verbrennung um so unvollständiger werden, je höher die Temperatur

---

<sup>1</sup> VAN'T HOFF, Vorlesungen I, S. 226. Braunschweig 1898.

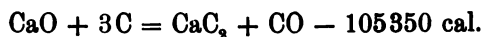
<sup>2</sup> GMELIN-KRATZ I, 73.

<sup>3</sup> Pogg. Ann. 82. 135.

steigt. Wenn hier die Temperaturerhöhung die Reaktion begünstigt, so kann dies also nur in einer Wirkung auf die Geschwindigkeit begründet sein.

Bei endothermen Reaktionen dagegen läßt sich von vornherein nichts Bestimmtes sagen. Es kann die Wirkung der erhöhten Temperatur auf einer Verschiebung des Gleichgewichtes oder auch auf einer Erhöhung der Geschwindigkeit beruhen. Eine Entscheidung ist möglich, wenn es gelingt, die Umkehrung der Reaktion von einem bestimmten Punkte ab nachzuweisen, wie es bei dem erwähnten Beispiel, der Reduktion der Oxyde der Alkalimetalle durch Kohle der Fall ist.

Warum zur Darstellung des Calciumcarbids aus Kalk und Kohle eine so hohe Temperatur erforderlich ist, läßt sich von vornherein nicht angeben; denn die Reaktion ist endotherm, wie aus einer Messung von DE FORCRAND<sup>1</sup> hervorgeht:



Die Versuche, die ich zur Feststellung der hier vorliegenden Verhältnisse ausführte, wurden nicht in einer der gewöhnlichen Typen des elektrischen Ofens ausgeführt; denn bei diesen hat man eine ganz ungleichmäßig verteilte und kaum regulierbare Temperatur. Ich benutzte vielmehr als Ofen ein vom Strom durchflossenes Kohlerohr. Einen ähnlichen Ofen hat sich bereits einmal DEVILLE gebaut; die technische Ausführung des von mir benutzten Ofens gründet sich auf eine Konstruktion von Herrn Prof. NERNST, dem ich auch sonst für wertvolle Ratschläge bei der Arbeit sehr zu Dank verpflichtet bin.

Das Rohr des Ofens läßt sich leicht durch Ausbohren einer großen Lampenkohle herstellen. Ich verwendete bei den ersten Versuchen mit Gleichstrom Kohlerohre von ca. 18 cm Länge, ca. 3 mm Wandstärke und 1.8 cm Dicke, bei den späteren in größerem Maßstabe mit Wechselstrom ausgeführten Versuchen solche von ca. 25 cm Länge, ca. 3—4 mm Wandstärke und 2—3 cm Dicke. Das Rohr ist umgeben von einem Gemisch aus Magnesia und Kohle und der ganze Ofen mit Asbest bedeckt. Auf guten Kontakt der Stromzuführung mit dem Kohlerohr, der sich am besten durch Ringe aus einem weiteren Kohlerohr erzielen läßt, ist zu

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 120 (1895), 628.

achten. Bei den Vorversuchen mit dem kleineren Modell des Ofens benutzte ich den der großen Akkumulatorenbatterie des Institutes entnommenen Gleichstrom von 12 oder 24 Volt und 60—100 Amp. Durch einen Vorschaltwiderstand wurde reguliert. Die mit einem Präzisionsvoltmeter gemessene Spannung an den Enden des Rohres betrug 9—14 Volt, so daß also der Ofen ca. 500—1500 Watt aufnahm. — Zu den Versuchen in größerem Maßstabe benutzte ich den von der Maschine des Institutes gelieferten Wechselstrom von 70—80 Volt. Derselbe wurde auf etwa den siebenten Teil der Spannung transformiert. Die Stromstärke im sekundären Kreise betrug 150—200 Amp. Im primären Stromkreis befand sich ein Flüssigkeitswiderstand, der aber nur zum langsamen Anheizen des Ofens verwendet und nachher ganz ausgeschaltet wurde. Die Regulierung geschah dann ausschließlich durch Veränderung des Widerstandes im Erregungsstrom der Maschine.

Das Reaktionsgemisch stand nicht in direkter Berührung mit der Ofenwand, sondern wurde in kleine Kohleröhrchen eingeführt, die sich in den Ofen einschieben lassen. Sie waren 6—8 cm lang und ebenfalls durch Ausbohren von Bogenlampenkohlen erhalten. Diese bestehen, wie ich auch durch eine Analyse fand, aus sehr reiner Kohle.

Für die Messung der Temperatur sind hier natürlich die gewöhnlich verwendeten Methoden unbrauchbar, Es bleibt nur die Untersuchung der ausgesandten Strahlung verwendbar. Diese Methode ist ja in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten ausgebildet und namentlich zur Bestimmung der Temperatur von verschiedenen Lichtquellen benutzt worden. Zur Messung der Temperaturen, bei denen eine chemische Reaktion stattfindet, hat diese Methode meines Wissens bisher noch keine Anwendung gefunden.

Wenn wir aus der engen Öffnung eines Hohlraumes Strahlung austreten lassen, so hat dieselbe bekanntlich die Eigenschaft der schwarzen Strahlung; ihre Gesamtintensität ist also proportional der 4. Potenz der absoluten Temperatur. Sehr viel bequemer als die Messung der Gesamtstrahlung ist aber die der optisch sichtbaren Strahlung, die natürlich ebenfalls eine bloße Temperaturfunktion ist. Es ist klar, daß dieselbe noch viel schneller mit der Temperatur wachsen wird als die Gesamtstrahlung, da ja das Maximum der Strahlungsintensität mit steigender Temperatur immer mehr in das Gebiet der sichtbaren Wellenlängen rückt. — Diese Methode zur Temperaturmessung ist zuerst von ED. BECQUEREL (1864) vor-

geschlagen worden. Doch war es erst in der allerjüngsten Zeit möglich, sie auf eine sichere Grundlage zu stellen, seit die Gesetze der Strahlung eines schwarzen Körpers genauer bekannt sind. Die Ausbildung dieser Methode zur Temperaturmessung verdanken wir den Arbeiten von WANNER,<sup>1</sup> von LUMMER und PRINGSHEIM<sup>2</sup> und von LE CHATELIER.<sup>3</sup> Lassen wir durch eine Öffnung von bekannter Gröfse die Strahlung aus dem Inneren des Hohlraumes austreten und messen die photometrische Helligkeit derselben, so ist diese durch die Temperatur vollständig bestimmt, aber es fehlt der Anschluss an die gewöhnliche Temperaturskala. Wollen wir nun unsere in Kerzen pro qmm ausgedrückte Temperatur in Celsiusgraden angeben, so sind wir auf die Extrapolation aus einem Gebiet von auf einem anderen Wege mefsbaren Temperaturen oder auf den Vergleich etwa mit dem Fortschreiten der Gesamtstrahlung mit der Temperatur, deren Gesetz ja bekannt ist, angewiesen. Genaue Bestimmungen hierüber fehlen zur Zeit. Auf meine Bitte hatten die Herren LUMMER und PRINGSHEIM in Charlottenburg die grofse Freundlichkeit, für mich einige Messungen auszuführen, welche einen Anschluss an die Celsiusskala möglich machen, wofür ich ihnen zu grofsem Dank verpflichtet bin. Sie teilten mir darüber folgende Resultate mit, die keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit machen, aber für unseren Zweck vollkommen ausreichend sind:

1 qmm schwarzer Strahlung sendet aus

bei 1176° C.	0.0042 HK (Hefnerkerzen)
„ 1324° C.	0.022 HK
„ 1484° C.	0.064 HK.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dafs die Helligkeit etwa mit der 16. Potenz der absoluten Temperatur fortschreitet. Nach Analogie mit dem Platin müfste man schliessen, dafs bei höheren Temperaturen die Potenz kleiner wird; auferdem müfs sie stets unter der für Platin erhaltenen Potenz bleiben. Wir können etwa die 15. Potenz als wahrscheinlich annehmen.

Mit Hilfe dieser Angaben lassen sich also die von mir in Kerzen pro qmm angegebenen Temperaturen auf Celsiusgrade umrechnen.

<sup>1</sup> DRUDES *Ann. Phys.* 2 (1900), 141.

<sup>2</sup> Verh. d. deutschen phys. Ges. 1901, S. 36. — Vergl. auch LUMMER und KURLBAUM, ebendas. 1900, S. 89.

<sup>3</sup> LE CHATELIER et BOUDOUARD, *Mésure des températures élevées*, Paris 1900, S. 154—179.

Es geschieht dies mit Hilfe der folgenden Tabelle, welche aus den angeführten Messungen extrapoliert worden ist und deshalb natürlich nur eine ungefähre Orientierung geben kann.

HK pro qmm	Temperatur
0.0640	1434°
0.10	1480°
0.20	1570°
0.30	1620°
0.40	1660°
0.50	1690°

Zur Messung der Helligkeit wurde der Ofen an dem einen Ende mit einem durchbohrten Kohlepfropfen von ca. 8 cm Länge verschlossen. Das äufsere Ende derselben trug eine Metallplatte, in welcher sich ein kreisförmiges Loch von 2.43 qmm Öffnung befand. Die aus derselben austretende sichtbare Strahlung wurde mittels eines gewöhnlichen Photometers mit einer geaichteten Glühlampe gemessen. Auf grofse Genauigkeit kommt es hierbei wegen des aufserordentlich raschen Ansteigens der Helligkeit mit der Temperatur nicht an. Somit ist auch die Unsicherheit, welche beim Photometrieren von Licht von verschiedener Farbe immer vorhanden ist, ohne Belang.

---

Bei den ersten mehr orientierenden Versuchen mit dem kleineren Ofen führte ich keine photometrischen Messungen aus, sondern begnügte mich mit der Messung der Stromstärke und des Spannungsabfalles im Ofen. Das Gemisch aus Kohle und Kalk im Verhältnis 12:7 (ein Überschufs von Kalk schadet nichts, da das Material des Rohres auch mit reagieren kann) wurde in einem engeren Kohlenrohr in den heifsen Ofen gebracht, erhitzt und weifsglühend herausgenommen. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt auf Carbid geprüft durch Behandeln mit Wasser. Stürmische Entwicklung von Acetylen, das aufser durch seinen Geruch auch durch seine Brennbarkeit mit stark rufsender Flamme nachgewiesen wurde, zeigte die Entstehung von Carbid an. Auch aus dem Aussehen der erhitzten Masse liefs sich in der Regel schon erkennen, ob Carbid entstanden war; wenn dies der Fall ist, erhält man eine harte geschmolzene oder wenigstens gesinterte Masse, im anderen Fall ein lockeres Pulver. —

Ich gebe als Beispiel das Protokoll eines Versuches, bei dem Carbid entstand. Der Ofen muß natürlich langsam angeheizt werden, sonst kann das Rohr leicht springen. Die Zeit ist gerechnet von dem Punkt ab, in dem ungefähr die gewünschte Temperatur erreicht war.

Zeit in Min.	Volt	Ampère	Watt
0	8.0	98	784
5	7.6	106	742
10	7.8	125	973
15	7.7	126	970
20	7.5	127	951
25	7.4	127	940.

Ich gehe auf diese Versuche nicht weiter ein, da sie doch nicht zum Ziel führten. Es zeigte sich zwar das bemerkenswerte Resultat, daß nur bei mehr als 700 Watt Carbid entstand, aber es gelang nicht diesen Punkt genau festzulegen. Denn bei der Wiederholung der Versuche zeigte sich, daß wenn die Anzahl der Watt die gleiche war, einmal Carbid entstand, ein anderes mal nicht. Der Grund hiervon ist leicht einzusehen. Bei gleicher Energie braucht die Temperatur des Ofens nicht gleich hoch zu sein, da der Übergangswiderstand sehr variabel ist. Die Versuche schienen aber doch mit einiger Sicherheit darauf hinzuweisen, daß es eine bestimmte nicht allzuhohe Temperatur giebt, von der an die Bildung des Calciumcarbids aus Kalk und Kohle möglich ist.

Um entscheidende Versuche, auszuführen mußte also eine direkte Temperaturmessung auf photometrischem Wege ausgeführt werden. Gleichzeitig ging ich zu einem größeren Modell des Ofens und zur Heizung desselben mit Wechselströmen über. Das Nähere über die Versuchsanordnung ist oben bereits angeführt.

Bei den Versuchen, die Temperatur im Inneren des Ofens photometrisch zu messen, trat mir eine Schwierigkeit entgegen, deren Beseitigung mir erst nach einiger Zeit gelang. In dem Kohlerohr bildeten sich bei den höheren Temperaturen dicke Rauchwolken, die das Photometrieren unmöglich machten. Aus denselben setzte sich an den kälteren Teilen des Rohres ein fast rein weißer leichter Niederschlag ab. Wie eine Analyse ergab, bestand derselbe zum großen Teil aus Magnesia und aus etwas Eisenoxyd. Diese Zusammensetzung wie auch der bekanntlich sehr geringe Aschengehalt der Bogenlampenkohlen wies darauf hin, daß der Rauch verursacht



war durch Eindringen der das Rohr außen umgebenden, grofsenteils aus Magnesia bestehenden Masse. Damit war denn auch ein einfacher Weg zur Abhilfe gegeben. Es gelang in der That, die Erscheinung vollständig zum Verschwinden zu bringen und genaue photometrische Messungen auszuführen, wenn das Rohr außen zunächst mit reinem Kohlepulver umgeben wurde.

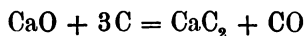
In den folgenden Tabellen gebe ich die Resultate der Versuche. Die Zeit ist von dem Punkt an gerechnet, in dem der Ofen die gewünschte Temperatur hatte und das Reaktionsgemisch hineingebracht wurde. Die Temperatur gebe ich in Hefnerkerzen (HK) pro qmm an. Die Umrechnung auf Celsiusgrade ist mit Hilfe der obigen Tabelle leicht möglich. Da sie doch nicht genau ist, führe ich sie nicht bei jeder Zahl aus.

Dauer des Versuchs, in Min.	Ampère (Mittel)	HK pro qmm (Mittel)	Resultat
15	143	0.61	Carbid
15	130	0.16	kein Carbid
15	135	0.35	Carbid
40	118	0.24	kein Carbid

Die Helligkeiten schwankten während der beiden letzten Versuche, die als entscheidend angesehen werden können, höchstens um 20%; es entspricht das ungefähr 20°. — Der letzte Versuch wurde sehr lange fortgesetzt, um zu zeigen, dafs nicht etwa blofs die Verminderung der Geschwindigkeit bei den tieferen Temperaturen die Ursache des Ausbleibens der Carbidbildung war.

Die Versuche zeigen aufs deutlichste, dafs es eine bestimmte Temperatur giebt, oberhalb welcher Carbidbildung eintritt, während sie unterhalb ausbleibt. Sie liegt, wenn wir als wahrscheinlichsten Wert das Mittel aus den beiden letzten Versuchen nehmen, bei etwa 0.3 HK pro qmm. Rechnen wir dies auf Celsiusgrade um, so erhalten wir etwa 1620°. Die Zahl erscheint auffallend niedrig.

Dafs es bei dieser Reaktion einen bestimmten Umwandlungspunkt giebt, wird sofort verständlich, wenn man sie als eine Dissoziationserscheinung auffafst. Kohle ist hier immer im Überschuß vorhanden, da ja die Wand des Behälters des Reaktionsgemisches aus Kohle besteht. Es kann sich also kein Calciummetall, sondern nur Carbid bilden und die Reaktion wird immer nach dem Schema



verlaufen. Da wir somit 3 Bestandteile und 4 Phasen haben, muß zu jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck gehören ganz ebenso wie in dem einfacheren Fall der Dissoziation des Calciumkarbonats. Die Umwandlungstemperatur ist dann diejenige Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck so groß ist wie der Partialdruck des Kohlenoxyds, wenn dasselbe mit Luft und Kohle im Gleichgewicht steht. Dieser Druck ist, da eine merkliche Dissoziation des Kohlenoxyds auch bei den hohen Temperaturen nicht anzunehmen ist, etwa  $\frac{1}{5}$  Atmosphäre.

Die Bildung des Calciumcarbids ist demnach eine umkehrbare Erscheinung. Es muß also unterhalb des Umwandlungspunktes die Zersetzung des Carbids durch Kohlenoxyd in Kalk und Kohle stattfinden. Ich konnte das durch den Versuch nachweisen. Zuerst erhitze ich größere Stücke technischen Carbids im Ofen auf eine Temperatur nahe dem Umwandlungspunkt. Sie wurden dadurch an der Oberfläche vollkommen verändert und mit Kohlepulver bedeckt. Mit Wasser gaben sie langsame Acetylenentwicklung, aber man konnte deutlich erkennen, daß die Gasentwicklung vom Innern, nicht von der Oberfläche ausging. Um den Angriff durch das Kohlenoxyd zu erleichtern, schien es also zweckmäßig, das Carbid fein zu pulvern. Ich erhielt damit folgende Resultate:

Dauer des Versuchs in Min. (Mittel)	Ampère	HK pro qmm (Mittel)	Resultat
25	175	0.34	Carbid
15	135	0.19	kein Carbid, lockere aufgeblähte Masse aus Kalk und Kohle bestehend.

Im zweiten Versuch war die Temperatur unterhalb der Umwandlungstemperatur geblieben und daher das Carbid durch das Kohlenoxyd vollkommen zersetzt. Durch die Temperaturerhöhung war die Geschwindigkeit der Reaktion so weit gesteigert worden, daß sie schon nach 15 Minuten vollständig war. Bei dem ersten Versuch dagegen war der Umwandlungspunkt überschritten und also das Carbid entweder zurückgebildet worden oder unverändert geblieben.

Die Auffassung der Entstehung des Calciumcarbids als eines Dissoziationsvorganges führt weiterhin zu dem Schluss, daß es möglich sein muß, durch Hindurchleiten eines indifferenten Gases den Partialdruck des Kohlenoxyds so weit herunterzusetzen, daß schon

bei wesentlich tieferen Temperaturen eine Bildung des Carbids eintritt. Um dies zu prüfen, habe ich noch einige Versuche angestellt, bei denen ein lebhafter Wasserstoffstrom durch das Rohr geleitet wurde.

Dauer des Versuchs in Min.	Ampère (Mittel)	HK pro qmm (Mittel)	Resultat
25	236	0.27	Carbid
30	242	0.21	Carbid
35	268	0.12	kein Carbid.

Bei dem ersten Versuch fand sich sehr viel Carbid; hier liegt aber die Temperatur um 0.03 HK über derjenigen, welche früher als untere Grenze für die Entstehung des Carbids gefunden worden war. Beweisend ist nur der zweite Versuch, bei welchem in der That unter dem Einfluss des Wasserstoffstroms eine deutliche, wenn auch nicht große Erniedrigung der Umwandlungstemperatur eingetreten ist. Beim dritten Versuch war offenbar die Temperatur so tief und der Druck des Kohlenoxyds so gering, dass auch Durchleiten von Wasserstoff keine Carbidbildung mehr bewirken konnte. Wahrscheinlich ist eben die Durchlässigkeit der Kohle für Gase bei den hohen Temperaturen so groß, dass man die Verminderung des Partialdrucks des Kohlenoxydes nicht unter eine gewisse Grenze treiben kann.

*Institut für physik. Chemie an der Universität Göttingen.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1902.

## Beitrag zur Berechnung der Atomgewichte.

Von

JOSEF SCHMIDT.

Mit 2 Figuren im Text.

Eine Auflösung der Zahlenreihe der Atomgewichte in eine aus einfachen Grundzahlen zusammengesetzte Zahlenreihe erhält man, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß die chemische Anziehung denselben Gesetzen unterworfen ist, wie die Anziehung zwischen Massenteilen überhaupt.

Ich nehme an, daß jedem chemischen Verbindungswerte eines Atoms ein bestimmter Teil des Atomgewichtes entspricht, und daß mit Ausnahme des ganz aus aktiver Masse bestehenden Wasserstoffatoms in jedem Atom außer den chemisch wirksamen Teilen noch ein chemisch unwirksamer Rest vorhanden ist. Bezeichnet man den chemisch unwirksamen Atomrest mit  $a$ , den einem Verbindungswerte entsprechenden Teil mit  $b$ , so läßt sich das einwertige Atom zerlegen in die Größen  $a + b$ , das zweiwertige in die Größen  $a_1 + b_1 + b_2$  u. s. w. Jede Größe  $b$  wirkt chemisch anziehend auf eine Größe  $b$  eines anderen Atoms.

Die Massenteile ziehen sich bei gleichen Entfernungen mit einer Kraft an, die dem Produkt der Gewichte der wirksamen Massen proportional ist. Überträgt man diese Regel auf die chemische Anziehungskraft, so erhält man das Gesetz, daß bei chemischen Verbindungen die einem Verbindungswerte entsprechende Kraft — ohne Berücksichtigung des Abstandes der Atome und ohne die gleichzeitig wirkende elektrische Anziehung oder Abstofsung — proportional ist dem Produkt aus den auf einen Verbindungswert entfallenden Gewichtsteilen der beiden Atome. In einem aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzten Molekül ist also die gesamte chemische Anziehungskraft:

bei einem einwertigen Element =  $b^2$ ,  
 bei einem zweiwertigen Element =  $b_1^2 + b_2^2$  u. s. w.

Die Größen  $a$  und  $b$  kann man hieraus nicht ohne weiteres berechnen. Es läßt sich aber annehmen, daß die einfachsten Zahlenverhältnisse vorhanden sind bei den Atomen mit der größten chemischen Energie und dem geringsten Eigengewicht, also bei den Elementen der beiden ersten Reihen.

Einfache Zahlenverhältnisse würden vorliegen, wenn die Größen  $a$  bei benachbarten Elementen gleich und die Größen  $b$  in jedem Atom unter sich gleich wären. Unter dieser Voraussetzung ist

das einwertige Atom =  $a + b$ ,  
 „ zweiwertige „ =  $a + 2b_1$ ,  
 „ dreiwertige „ =  $a + 3b_2$ ,  
 „ vierwertige „ =  $a + 4b_3$ .

Die chemische Anziehungskraft zwischen 2 Atomen desselben Elementes beträgt:

bei einwertigen Atomen  $b^2$ ,  
 „ zweiwertigen „  $2b_1^2$ ,  
 „ dreiwertigen „  $3b_2^2$ ,  
 „ vierwertigen „  $4b_3^2$ .

Im einfachsten Zahlenverhältnis sind sämtliche Anziehungskräfte einander gleich, also

$$b^2 = 2b_1^2 = 3b_2^2 = 4b_3^2.$$

Die Atomgewichte des ein- und vierwertigen Elementes der ersten Reihe, Li und C, auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit bezogen, nähern sich den ganzen Zahlen 7 und 12. Setzt man diese Werte ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} a + b &= 7, \\ a + 4b_3 &= 12, \\ b^2 &= 4b_3^2. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich  $a = 2$  und  $b = 5$ . Berechnet man aus diesen Grundzahlen die Atomgewichte der zwischenliegenden Elemente, so erhält man für das zweiwertige Element:

$$a + 2b_1 = a + 2 \frac{b}{\sqrt{2}} = 9.071,$$

für das dreiwertige Element:

$$a + 3b_2 = a + 3 \frac{b}{\sqrt{3}} = 10.660.$$

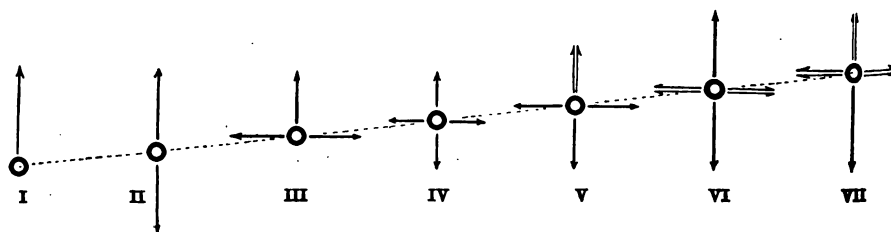
Die gefundenen Werte stimmen mit den bekannten Atomgewichten  $Be = 9.01$  und  $B = 10.86$  so nahe überein, daß die gefundene Zahlenreihe als richtig angenommen werden kann.

Bei den mehr als vierwertigen Atomen der beiden ersten Reihen tritt die eigentümliche Erscheinung auf, daß außer den dauernd bemerkbaren Verbindungswerten noch andere, und zwar stets paarweise, auftreten und verschwinden können. Da nun eine Kraft nicht vollständig verschwinden kann, so wird man annehmen müssen, daß diese veränderlichen Werte, solange sie nicht durch andere Atome gebunden sind, sich im eigenen Atom paarweise gegenseitig binden.

Bezeichnet man die dauernd bemerkbaren Verbindungswerte als Werte erster Ordnung, die zeitweise verschwindenden Werte als Werte zweiter, dritter und vierter Ordnung, so ergibt sich für eine ganze Atomreihe von 7 Elementen folgende Tabelle:

Stellung des Atoms in der Reihe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Zahl der Werte erster Ordnung .	1	2	3	4	3	2	1
Zahl der Werte zweiter Ordnung .	—	—	—	—	2	2	2
Zahl der Werte dritter Ordnung .	—	—	—	—	—	2	2
Zahl der Werte vierter Ordnung .	—	—	—	—	—	—	2
Höchstzahl aller Werte . . . .	1	2	3	4	5	6	7

Bildlich kann man die Zunahme der Verbindungswerte in einer Atomreihe darstellen, indem man, wie in den nachfolgenden Figuren, jeden Verbindungswert durch einen Pfeilstrich andeutet und die Pfeilstriche auf 2 im Atom sich kreuzende Axen aufträgt.



Figur 1. Schematische Darstellung der chemischen Anziehungskräfte einer Atomreihe von 7 Elementen.

Die leichteste Verbindung des an fünfter Stelle stehenden Stickstoffatoms  $NH_5$  ist dreiwertig und würde schematisch durch folgende Figur darzustellen sein:

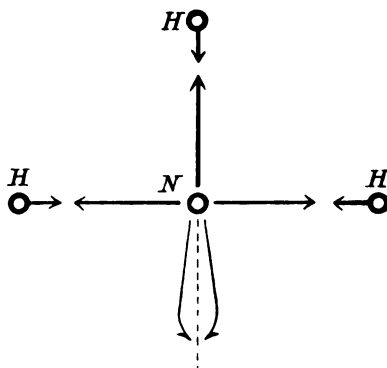


Fig. 2.

Wenn die Werte erster Ordnung, wie bei einem normalen dreiwertigen Atom, für N die Größe  $\frac{5}{\sqrt{3}}$  haben, so wirkt bei der Verbindung  $NH_5$  auf 3 Halbaxen des Atoms N eine Anziehungskraft von der Größe  $1 \cdot \frac{5}{\sqrt{3}}$ . Das Atom würde völlig im Gleichgewicht sein, wenn auf der vierten Halbaxe gleichfalls eine Kraft  $\frac{5}{\sqrt{3}}$  in Thätigkeit wäre, d. h. wenn die beiden Werte zweiter Ordnung mit einer Masse von  $\sqrt{\frac{5}{\sqrt{3}}}$  auf einander wirkten. Hieraus ergibt sich für N ein Atomgewicht von

$$a + 3 \frac{b}{\sqrt{3}} + 2 \sqrt{\frac{b}{\sqrt{3}}} = 2 + 3 \cdot \frac{5}{\sqrt{3}} + 2 \cdot \sqrt{\frac{5}{\sqrt{3}}} = 14.058,$$

das dem bekannten Atomgewicht = 13.93 sehr nahe kommt.

Beim Sauerstoffatom ist das Gleichgewicht in der leichtesten Verbindung  $H_2O$  vorhanden, wenn die Werte dritter und vierter Ordnung unter sich gleich sind; es ist nicht erforderlich, daß sie in einem bestimmten Zahlenverhältnis zu den Werten erster Ordnung stehen. Denkt man sich die Formel für das Atom O aus den vorhergehenden Formeln entwickelt und die Größen der Werte höherer Ordnung aus dem Atom N übernommen, so erhält man

$$O = a + 2 \sqrt[3]{\frac{b}{2}} + 4 \sqrt[3]{\frac{b}{3}} = 15.867,$$

was mit dem bekannten Atomgewicht übereinstimmt.

Für F scheint die Bildungsformel zu gelten:

$$F = a + b + 2\sqrt{b} + 4\sqrt{\frac{b}{2}} = 18.993.$$

Wir haben also für die erste Atomreihe folgende Zahlen erhalten:

Grundzahlen  $a = 2$ ,  $b = 5$ .

Stellung des Atoms in der Reihe	Bildungsformel	Berechn. Atomgewicht	Bezeichnung des Elementes	Gemess. Atomgewicht
I	$a + b$	7	Li	6.97
II	$a + 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{b}{2}}$	9.071	Be	9.01
III	$a + 3 \cdot \sqrt[3]{\frac{b}{3}}$	10.660	B	10.86
IV	$a + 4 \cdot \sqrt[4]{\frac{b}{4}}$	12	C	11.92
V	$a + 3 \cdot \sqrt[3]{\frac{b}{3}} + 2 \cdot \sqrt{\frac{b}{3}}$	14.058	N	13.93
VI	$a + 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{b}{2}} + 4 \cdot \sqrt{\frac{b}{3}}$	15.867	O	15.88
VII	$a + b + 2 \cdot \sqrt{b} + 4 \cdot \sqrt{\frac{b}{2}}$	18.993	F	18.91

Bei der Berechnung der Werte für die zweite Atomreihe lasse ich zunächst das Element Na ausser Betracht. Aus den Atomgewichten der übrigen Elemente folgen die Grundzahlen  $a = 14$  und  $b = 7$  (auf ganze Zahlen abgerundet). Hieraus ergibt sich allerdings für Na ein Atomgewicht von 21, das hinter dem wirklichen Atomgewicht um 2 Einheiten zurückbleibt. Es ist indes wahrscheinlich, dass in den schwereren einwertigen Elementen, in denen das Atom durch die chemische Anziehungskraft einseitig belastet wird, zum Ausgleich ein lose gebundener Gewichtsüberschuss  $c$  enthalten ist, dessen Grösse für Na gleich 2 zu setzen wäre. Unter Umständen kann dieser Gewichtsüberschuss  $c$  für sich eine chemische



Kraft ausüben, so daß also einwertige Elemente in manchen Verbindungen eine höhere Anzahl von Werten zeigen, als ihnen nach ihrer Stellung in der Reihe zukommt, zum Beispiel in den Verbindungen NaO, KO<sub>2</sub>, CuO, CuSO<sub>4</sub> und RbO<sub>2</sub>.

Demnach ergeben sich für die zweite Atomreihe folgende Werte:

Grundzahlen:  $a = 14$ ,  $b = 7$ ,  $c = 2$ .

Stellung des Atoms in der Reihe	Bildungsformel	Berechn. Atomgewicht	Bezeichnung des Elementes	Gemess. Atomgewicht
I	$a + b + c$	23	Na	22.88
II	$a + 2 \cdot \frac{b}{\sqrt{2}}$	23.900	Mg	24.10
III	$a + 3 \cdot \frac{b}{\sqrt{3}}$	26.124	Al	26.91
IV	$a + 4 \cdot \frac{b}{\sqrt{4}}$	28	Si	28.18
V	$a + 3 \cdot \frac{b}{\sqrt{3}} + 2 \cdot \sqrt{\frac{b}{\sqrt{3}}}$	30.145	P	30.75
VI	$a + 2 \cdot \frac{b}{\sqrt{2}} + 4 \cdot \sqrt{\frac{b}{\sqrt{3}}}$	31.942	S	31.83
VII	$a + b + 2 \cdot \sqrt{b} + 4 \cdot \sqrt{\frac{b}{\sqrt{2}}}$	35.291	Cl	35.18

Aus einer Vergleichung der gefundenen Werte mit dem Atomvolumen der Elemente ist zu ersehen, daß in der ersten Hälfte der Reihen die Atomvolumina annähernd umgekehrt proportional sind den Quadraten der chemisch wirksamen Masse. Hieraus kann gefolgert werden, daß bei den Elementen V, VI und VII der ersten Reihen — mit steigendem Atomvolumen — die Atome in den reinen Elementen nur mit den Werten erster Ordnung chemisch wirksam sind. Dagegen ist zu vermuten, daß bei den Elementen V, VI und VII der dritten Reihe — mit fallendem Atomvolumen — die Atome mit der gesamten chemisch wirksamen Masse gebunden sind, und daß in den Elementen Cu, Zn und Ga — mit niedrigem Atomvolumen — eine mit der Stellung der Elemente in der Reihe nicht unmittelbar zusammenhängende Kraft wirksam ist, welche das Atomvolumen verringert.

Nachstehend sind die Tabellen für die nächsten beiden Reihen zu 7 Elementen angegeben.

Elemente K bis Mn.

Grundzahlen  $a = 23$ ,  $b = 12$ ,  $c = 4$ .

Stellung des Atoms in der Reihe	Bildungsformel	Berechn. Atomgewicht	Bezeichnung des Elementes	Gemess. Atomgewicht
I	$a + b + c$	39	K	38.82
II	$a + 2 \cdot \frac{b}{\sqrt{2}}$	39.971	Ca	39.76
III	$a + 3 \cdot \frac{b}{\sqrt{3}}$	43.785	Sc	43.78
IV	$a + 4 \cdot \frac{b}{\sqrt{4}}$	47	Ti	47.79
V	$a + 3 \cdot \frac{b}{\sqrt{3}} + 2 \cdot \sqrt{b}$	50.713	V	50.99
VI	$a + 2 \cdot \frac{b}{\sqrt{2}} + 4 \cdot \sqrt{\frac{b}{\sqrt{2}}}$	51.623	Cr	51.74
VII	$a + b + 2 \cdot \sqrt{\frac{b}{\sqrt{2}}} + 4 \cdot \sqrt{b}$	54.682	Mn	54.57

Elemente Cu bis Br.

Grundzahlen  $a = 36$ ,  $b = 18$ ,  $c_1 = \frac{b}{2}$ ,  $c_2 = \frac{b}{6}$ ,  $c_3 = \frac{b}{9}$ .

Stellung des Atoms in der Reihe	Bildungsformel	Berechn. Atomgewicht	Bezeichnung des Elementes	Gemess. Atomgewicht
I	$a + b + c_1$	63	Cu	63.12
II	$a + 2 \cdot \frac{b}{\sqrt{2}} + c_2$	64.456	Zn	64.91
III	$a + 3 \cdot \frac{b}{\sqrt{3}} + c_3$	69.177	Ga	69.50
IV	$a + 4 \cdot \frac{b}{\sqrt{4}}$	72	Ge	71.93
V	$a + 3 \cdot \frac{b}{\sqrt{3}} + 2 \cdot \sqrt{\frac{b}{\sqrt{2}}}$	74.312	As	74.45
VI	$a + 2 \cdot \frac{b}{\sqrt{2}} + 4 \cdot \sqrt{b}$	78.427	Se	78.58
VII	$a + b + 6 \cdot \sqrt{b}$	79.456	Br	79.34

Ähnliche Zahlenreihen lassen sich für die folgenden Atomreihen aufstellen, jedoch ist die Berechnung unsicher, da die höheren Atomreihen nicht vollständig bekannt sind.

Die gefundenen Grundzahlen sind im vorstehenden durchweg auf ganze Zahlen abgerundet worden; auch werden einzelne Werte noch der Korrektur bedürfen. Immerhin ist schon jetzt ein bemerkenswerter Zusammenhang zwischen einzelnen Grundzahlen erkennbar. Die Quadrate der Werte  $b$  für die erste und zweite Atomreihe verhalten sich annähernd wie 1 zu 2. Der Wert  $a$  der ersten Reihe entspricht dem Gewicht eines aus 2 Atomen bestehenden Moleküls des leichtesten Elementes H, der Wert  $a$  der zweiten Reihe dem Gewicht eines zweiatomigen Moleküls des nächstschweren Elementes Li. Die Werte  $a$  der dritten und vierten Reihe zu 7 Elementen kommen dem Atomgewicht des ersten und letzten Elementes der zweiten Reihe nahe. Ferner beträgt bei dem mittelsten Element der zweiten, dritten und vierten Reihe die chemisch wirksame Masse ungefähr die Hälfte des Gesamtgewichtes des Atoms. Nimmt man das Gleiche für die Gruppe des Eisens an, so ist für Fe die Größe  $a$  bei 28, also entsprechend dem Atomgewicht von Si, zu vermuten.

*Düsseldorf, Februar 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1902.

---

## Über die Löslichkeit analoger Salze.

Von

W. O. RABE.

C. ROSSI<sup>1</sup> hat unlängst die Löslichkeiten von analogen Salzen solcher Metalle verglichen, die einander in ihrer chemischen Natur sehr nahe stehen und der gleichen Gruppe des periodischen Systems angehören. Ferner lag seiner Betrachtung jeder solchen Reihe von analogen Salzpaaren, wie sie z. B. von den Chloriden des Baryums, Strontiums und Calciums gebildet wird, immer eine bestimmte Temperatur zu Grunde.

Er fand so, daß das Verhältnis zwischen den Molekulargewichten von zwei derartigen Salzen ein in einfachen Zahlen ausdrückbares Multiplum des Verhältnisses der entsprechenden Löslichkeitskoeffizienten ist. Die gesättigten Lösungen solcher analogen Salze sind also bei gleichen Temperaturen entweder äquimolekular oder es steht wenigstens die Anzahl Moleküle der verschiedenen Salze, die sich in der gleichen Zahl von Wassermolekülen lösen, in einfachem Verhältnisse zu einander.

Diese Beziehung trat besonders deutlich bei den Chloriden und Bromiden von Baryum, Strontium und Calcium, sowie bei den Sulfaten von Kobalt und Nickel hervor. Sie scheint also ein Ausdruck großer Übereinstimmung im chemischen Charakter der betreffenden Metalle zu sein.

Es liegt nun nahe zu fragen, ob diese Gesetzmäßigkeit auch solche Metalle umfaßt, die einander in ihrer chemischen Eigenart zwar verwandt sind, dabei aber verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören, ferner, wie sie sich wechselnden Temperaturen gegenüber verhält, und schließ-

---

<sup>1</sup> CARLO ROSSI, *Gazz. chim. ital.* 2 (1901), 502—510; Ref.: *Centrbl.* (1902), I, 171.

ch, ob sie von einer Verschiedenheit der Anionen bei gleichleibenden Kationen beeinflusst wird.

Da ich schon seit einiger Zeit mit dem Studium der verschiedenen Oxydationsstufen des Thalliums beschäftigt bin und dabei ich wieder die in gewissen Salzen frappante Ähnlichkeit des einwertigen Thalliums mit den Alkalimetallen, besonders mit dem Kalium, beobachtete, so habe ich einige einander entsprechende Salze dieser Metalle auf die besagte Erscheinung hin untersucht, soweit es die vorläufig noch ziemlich spärlichen Angaben über die Löslichkeit der Thalloosalze gestatten. Denn man konnte erwarten, dass diese Untersuchung zur Beantwortung der eben gestellten Fragen beitragen und ferner die Beziehung zwischen Thallium und Alkalimetallen von einer neuen Richtung her beleuchten würde.

Es wurden verglichen Nitrat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat und Pikrat des einwertigen Thalliums mit den analogen Salzen von Kalium, Lithium, Natrium, Silber und Ammonium. Rubidium- und Cäsiumsalze ließen sich leider wegen der mangelhaften Kenntnisse ihrer Löslichkeitsverhältnisse nicht in den Kreis der Betrachtung ziehen. Sie würden sich aber wahrscheinlich dem Verhalten der Kaliumsalze anschließen. Die Löslichkeitsdaten für das Thallopikrat wurden einer an anderer Stelle erschienenen Arbeit<sup>1</sup> des Verfassers über die physikalische Isomerie dieses Salzes entnommen.

Das Ergebnis ist folgendes:

Der Vergleich der Löslichkeiten der genannten Thalloosalze mit denen der entsprechenden Salze von Lithium, Natrium, Silber und Ammonium läßt keine deutliche Gesetzmäßigkeit erkennen. Thallo- und Kaliumsalze dagegen weisen thatsächlich eine einfache zahlenmäßige Beziehung ihrer molekularen Löslichkeiten auf, wie man aus nebenstehender Tabelle ersieht. Durch dieses Resultat findet man die bekannte außerordentliche Ähnlichkeit gerade zwischen einwertigem Thallium und Kalium; die sich durch chemische und crystallographische Übereinstimmung einer Reihe ihrer Salze offenbart, eine neue Bestätigung.

Ferner läßt die beigelegte Tabelle trotz ihres noch geringen Materials an Beobachtungsdaten doch schon erkennen, dass außer der Ähnlichkeit der betreffenden Metalle, die wohl als Hauptbedingung für das Auftreten der Rossr'schen Gesetzmäßigkeit anzunehmen ist, auch die beiden anderen erwähnten Faktoren, Tem-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 174—184.

t°	Salzpaare	Molekular- gewichte	ε gelöstes Salz in 100 g Wasser	I.		II.		I: II	Diffe- renz	Anzahl Mole in 1000 g Wasser	α: β	Anzahl der Wasser- moleküle auf 1 Mol. gelöstes Salz	
				Verhältnis d. Molekular- gewichte	Verhältnis d. Löslichkeits- koeffizienten	gefunden	abgerund.						
58°	$\left. \begin{matrix} \text{TiNO}_3 \\ \text{KNO}_3 \end{matrix} \right\}$	266 101	43,51 104,22	2,63	0,42	6	0,11	α: 1,64 β: 10,63	1: 6	34 5,5	36 6		
15°	$\left. \begin{matrix} \text{Ti}_2\text{SO}_4 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{matrix} \right\}$	504 174	4,742 10,31	2,89	0,46	6	0,13	α: 0,095 β: 0,59	1: 6	590 94	600 100		
62°	$\left. \begin{matrix} \text{Ti}_2\text{SO}_4 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{matrix} \right\}$	504 174	11,51 16,42	2,89	0,7	4	0,09	α: 0,23 β: 0,94	1: 4	243 59	240 60		
100°	$\left. \begin{matrix} \text{Ti}_2\text{SO}_4 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 \end{matrix} \right\}$	504 174	18,522 26,21	2,89	0,71	4	0,05	α: 0,37 β: 1,5	1: 4	151 37	160 40		
0°	$\left. \begin{matrix} \text{TiClO}_3 \\ \text{KClO}_3 \end{matrix} \right\}$	288 122	2,84 3,32	2,35	0,8	3	0,05	α: 0,09 β: 0,27	1: 3	571 188	570 190		
50°	$\left. \begin{matrix} \text{TiClO}_3 \\ \text{KClO}_3 \end{matrix} \right\}$	288 122	12,674 16,22	2,35	0,78	3	0,01	α: 0,44 β: 1,32	1: 3	126 42	120 40		
100°	$\left. \begin{matrix} \text{TiClO}_3 \\ \text{KClO}_3 \end{matrix} \right\}$	288 122	57,34 48,12	2,35	1,19	2	0,03	α: 2 β: 4	1: 2	28 14	28 14		
15°	$\left. \begin{matrix} \text{KClO}_4 \\ \text{TiClO}_4 \end{matrix} \right\}$	198 303	1,545 10 <sup>4</sup>	0,46	0,154	3	0,002	α: 0,11 β: 0,33	1: 3	498 168	510 170		
0°	$\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OTl} \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OK} \end{matrix} \right\}$	432 267	0,1352 0,362	1,62	0,38	4	0,1	α: 0,003 β: 0,013	1: 4	17777 4120	16000 4000		
15°	$\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OTl} \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OK} \end{matrix} \right\}$	432 267	0,3522 0,447	1,62	0,80	2	0,02	α: 0,008 β: 0,016	1: 2	6818 3371	7000 3500		
20°	$\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OTl} \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{OK} \end{matrix} \right\}$	432 267	0,382 0,236	1,62	1,65	1	0,03	α: 0,009 β: 0,009	1: 1	6316 6449	6000 6000		

<sup>1</sup> N. Handwörterb. d. Ch., 6. Bd., (1898). <sup>2</sup> Лаврол-Вьякхен, Tab. (1894). <sup>3</sup> Бранд, С. г. 106 (1888), 208. <sup>4</sup> Грандк-Отто, 5. А. (1884). <sup>5</sup> Гмелин-Крафт, 6. А. (1886). <sup>6</sup> Фишер, J. В. (1867), 622. <sup>7</sup> N. Handwörterb. d. Ch., 5. Bd., (1890). <sup>8</sup> l. c.

peratur und Beschaffenheit des Säurerestes, von Einfluss zu sein scheinen.

Es scheint nämlich, dass die verglichenen Salzlösungen sich bei steigender Temperatur dem äquimolekularen Zustand zu nähern suchen, also dem Zustand, der die größtmögliche Übereinstimmung der beiden Lösungen darstellt. Und der zweite Punkt, die Beschaffenheit des Säurerestes, kommt ebenfalls in Betracht, insofern als mit wachsender Molekulargröße des Säurerestes bei gleichbleibenden Kationen dasselbe Bestreben zur Bildung äquimolekularer Lösungen aufzutreten scheint. Diese letztere Erscheinung ließe sich in Parallele stellen zu einer an isomorphen Verbindungen beobachteten Gesetzmäßigkeit,<sup>1</sup> die besagt, dass die morphotropische Wirkung, welche die isomorphe Vertretung eines Elementes durch ein anderes in solchen Verbindungen hervorruft, um so geringer ist, je größer und zusammengesetzter der gleichbleibende Molekularkomplex ist, je weniger sich also der differierende Einfluss des wechselnden Elementaratoms geltend machen kann.

Diese beiden nicht uninteressanten Faktoren, Einfluss der Änderung von Temperatur und Säurerest, bedürfen aber zu ihrer Sicherstellung noch weiterer experimenteller Daten. Ich beabsichtige, in einer Untersuchung von Salzen des Thalliums mit organischen Säuren, die ich gegenwärtig in Gemeinschaft mit Herrn H. STEINMETZ ausführe, auch die Kenntnis von den Löslichkeitsverhältnissen analoger Thallo- und Kaliumsalze zu vermehren und dadurch die erwähnten Fragen ihrer Entscheidung näher zu bringen.

<sup>1</sup> GROTH, Übers. d. Mineral., 4. Aufl. (1898), S. 6.

*München, Chem. Laboratorium des königl. mineralog. Institutes.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1902.

## Über die Plastizität der Thone.

Von

PAUL ROHLAND.

Über die Ursachen der Plastizität der Thone finden sich in den gebräuchlichen anorganischen Lehr- und Handbüchern keine Angaben. Dagegen stehen in den technologischen Lehrbüchern einige Bemerkungen über diesen Gegenstand. H. OST<sup>1</sup> spricht die Vermutung aus, daß die Plastizität der Thone durch eine poröse, schwammige Struktur ihrer äußerst feinen Teilchen hervorgerufen werden könne, welche die große Wasseraufnahmefähigkeit und Bildsamkeit erklären würde, die anderen feinstens zerkleinerten Stoffen abgeht. Ein anderer Autor, ARON,<sup>2</sup> schreibt diese Eigenschaften dem Gehalt an wasserhaltigen Thonerdesilikaten in den Thonen zu. BISCHOF<sup>3</sup> äußert dieselbe Ansicht und fügt hinzu, daß die Plastizität mit der Verwitterung, mechanischen Zerteilung, sowie der Bildung von schleimiger, organischer Materie und vielleicht der von Thonerdehydrat zunimmt; doch sei nicht zu verkennen, daß über die eigentliche Ursache und deren Gesetzmäßigkeit bisher noch kein Aufschluß gebracht sei; es fehle noch die Erklärung des Plastizitätsbegriffes, sowie des Vorganges bei dem Plastizitätseintritt. Bestimmter drückt sich SEGER<sup>4</sup> über dieses Thema aus; er bezeichnet als den Träger der Plastizität die Thonsubstanz, die auch durch die kugelförmige Gestalt das fettige Anfühlen der Thone hervorruft; er vermutet, daß die Plastizität wie die übrigen physikalischen Eigenschaften der Thone durch die Anlagerung der einzelnen Moleküle und Atome unter einander bedingt werden; ferner, daß die

---

<sup>1</sup> H. OSTWALD, Lehrbuch der techn. Chemie, 3. Aufl.

<sup>2</sup> O. DAMMER, Handbuch d. chem. Technologie, Bd. I.

<sup>3</sup> L. MEDICUS, Chemische Technologie.

<sup>4</sup> Thonindustrie-Ztg. 1877. Nr. 37.



Bildsamkeit zu der mechanischen Zerteilung, zu der Art der molekularen Anlagerung und der Form der kleinsten Thonpartikelchen in Beziehung steht, und dafs sie vielleicht schon in der Struktur des Urgesteins begründet ist.

Es dürfte aber in der That schwer sein, diese Eigenschaft auf mechanische Zerteilung, Lagerung und Art der Lagerung der Thon- und Wassermoleküle u. s. w. zurückzuführen; und es läfst sich nicht leugnen, dafs schliesslich damit nicht viel gesagt ist.

Dagegen bestehen thatsächliche Beziehungen, auf welche ich die Aufmerksamkeit lenken möchte, zwischen dem Wasser einerseits, Kolloiden, Krystalloiden und der Plastizität andererseits. Das Verhalten des Wassers gegen Stoffe als Lösungsmittel kann ein zweifaches sein; einen Teil derselben dissoziiert es elektrolitisch in schwächerem oder stärkerem Grade, womit zugleich eine bald kleinere, bald gröfsere Lösewirkung verknüpft ist. Solche Stoffe haben ein kleineres als normales Molekulargewicht, bedeutende Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung (Krystalloide). Zweitens vermag das Wasser mit einer anderen Gruppe von Stoffen kolloidale Lösungen zu bilden, welche sehr geringen osmotischen Druck, sehr geringe Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und sehr hohes Molekulargewicht aufweisen. Diese amorphen Stoffe besitzen die Eigenschaft einer unbestimmten Löslichkeit gegen Wasser.<sup>1</sup> Zu diesen Kolloiden, welche derartige Lösungen bilden, sind diejenigen von Kieselsäurehydrat, Eisenoxyd und einigen anderen Metalloxyden, Thonerdehydrat, ferner von organischen Stoffen, wie Stärkemehl, Dextrin, Tannin, Eiweifs, Leim u. s. w.<sup>2</sup> zu zählen. Zwischen den organischen Stoffen und den Thonen besteht auch insofern ein Zusammenhang, als letztere organische schleimige Beimengungen bis zu ungefähr 15% enthalten, welche wahrscheinlich kolloidalen Charakter besitzen.

Die Stoffe nun, welche mit dem Wasser kolloidale Lösungen bilden, sind es auch, welchen im Gegensatz zu den Krystalloiden eine kleinere oder gröfsere Fähigkeit der Plastizität zukommt; sie haben die Eigenschaften, welche bis jetzt dem Plastizitätsbegriff eigentümlich sind, vorzüglich der Bildsamkeit und ferner der Schwindungsfähigkeit bei dem Trocknen.

---

<sup>1</sup> W. OSTWALD, Analytische Chemie, 3. Aufl.

<sup>2</sup> W. NERNST, Theoretische Chemie, 2. Aufl.

Dafs die Plastizität keine Folge einer Hydratationsreaktion ist, ist daraus zu schliessen, dafs durch positive oder negative Katalysatoren keine Beeinflussung stattfindet, wie es bei den Hydratationsreaktionen z. B. des Calciumsulfats und des Portland-Cements der Fall ist.

Vielleicht ist die jedenfalls mehr als mechanische Vereinigung des Wassers mit den Thonen auf die Wirkung der Kapillaraffinität<sup>1</sup> auch hier zurückzuführen.

---

<sup>1</sup> Vergl. *Lieb. Ann.* 1 (1862).

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1902.

# Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Beitrag zum Studium der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit bei einem sekundären Prozesse.

Von

TEODOR ÅKERBERG.

Mit 9 Figuren im Text.

## Einleitung.

Es sind schon früher verschiedene Untersuchungen auf dem Gebiet der elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit vorgenommen worden. GOLDSCHMIDT<sup>1</sup> und HABER<sup>2</sup> haben die Geschwindigkeit der Wirkung von Wasserstoff und Sauerstoff auf Nichtelektrolyten untersucht, ebenso haben SCHRADER<sup>3</sup> und SAND<sup>4</sup> die Abscheidung von Wasserstoff und Kupfer bei der Elektrolyse von Kupfersulfat studiert. Weiter hat SIEGRIST<sup>5</sup> im hiesigen Laboratorium die Abscheidung von Kupfer aus einer Lösung von bestleitender Schwefelsäure und Kupfersulfat zum Gegenstand hatte. Dabei hat er gefunden, daß der Verlauf nach der allgemeinen Formel

---

<sup>1</sup>GOLDSCHMIDT, Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen, *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 263.

<sup>2</sup>HABER, Über die elektr. Reduktion von Nichtelektrolyten, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 193.

<sup>3</sup>ANTON SCHRADER, Über die Elektrolyse von Gemischen, *Zeitschr. Elektrochem.* 489.

<sup>4</sup>L. J. S. SAND, Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwicklung durch die Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure, *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 641.

<sup>5</sup>OS. SIEGRIST, Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure, *Z. anorg. Chem.* 26, 273.

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

stattfindet. Ist die Lösung konzentriert, so wird  $n$  gleich Null und es wird das FARADAY'sche Gesetz erreicht, indem die Konstante  $k$  allmählich in die Konstante des FARADAY'schen Gesetzes  $k'$  übergeht, also:

$$\frac{dx}{dt} = k'.$$

Beginnt durch Verdünnung von Kupfersulfat sich Wasserstoff auszuschcheiden, so nimmt  $n$  alle möglichen Werte zwischen 0 und 1 an, bis bei einer gewissen Verdünnung die Reaktion in ihrem ganzen Verlaufe monomolekular wird und sich also durch folgende Formel:

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

ausdrücken läßt.

Was die Beschaffenheit der Konstante betrifft, so hat er gefunden, daß die absolute GröÙe derselben in hohem Maße durch die Geschwindigkeit des Rührers beeinflusst wird.

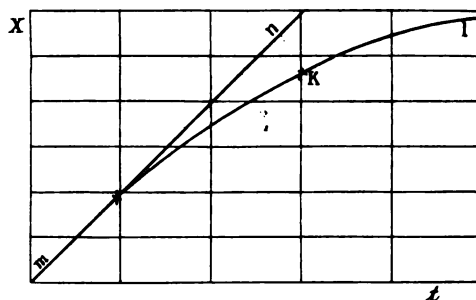


Fig. 1.

Weiter ist  $k$  von der Stromstärke abhängig nach einer Funktion, die sich sehr einer linearen nähert. Auch ändert sich  $k$  ungefähr proportionell mit dem Steigen der Temperatur zwischen 20—40° C.

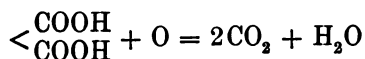
Die SIEGRIST'schen Versuche lassen sich durch folgende Kurve darstellen. Das  $x$  bedeutet die ausgefallten Mengen Kupfer; sie sind als Funktionen der Zeit  $t$  aufgezeichnet. Die Linie  $mn$  ist FARADAY's Gesetz und  $kl$  ist der monomolekulare Teil der Kurve.

Nachdem auf diese Weise durch SIEGRIST die Thatsache festgestellt war, daß bei der Elektrolyse von Mischungen von  $H_2SO_4$

und  $\text{CuSO}_4$  mit konstanter Stromstärke (bei gleichzeitiger kräftiger Bewegung des Elektrolyten) ein allmählicher Übergang der in der Zeiteinheit ausgefallten Menge Kupfer in das Schema einer gewöhnlichen monomolekularen Reaktion stattfindet, lag es nahe zu untersuchen, ob dieser Kurvenverlauf eine spezielle Eigentümlichkeit der sauren Kupferlösung ist, oder ob er im allgemeinen auch bei anderen Elektrolyten unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen stattfindet.

Herr Professor LORENZ stellte mir daher die Aufgabe, die Erscheinung der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit an der Zerlegung von sauren Oxalsäurelösungen zu studieren. Die Oxalsäure wurde hierzu aus dem besonderen Grunde gewählt, weil hier eine sekundäre Reaktion zu erwarten war. Bei der Elektrolyse von Mischungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$  wird sowohl der Wasserstoff als das gleichzeitig sich abscheidende Kupfer primär durch Entladung von  $\text{H}^-$ - und  $\text{Cu}^-$ -Ionen gebildet. Es ist bei dieser Reaktion zwar auch eine sekundäre Bildung von Kupfer an der Elektrode nach der Gleichung  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$  nicht völlig ausgeschlossen, jedoch ist dieselbe jedenfalls sehr gering und vielleicht gar nicht vorhanden; insbesondere sprechen die Ergebnisse der Untersuchungen von SIEGRIST dafür, daß unter den eingehaltenen Bedingungen diese Reaktion kaum eine Rolle spielt.

Ganz andere Verhältnisse waren bei der Elektrolyse von Mischungen von Oxalsäure und Schwefelsäure zu erwarten. Hier konnte neben der primären Entladung der  $\text{OH}^-$ -Ionen oder  $\text{SO}_4^{--}$ -Ionen auch eine primäre Entladung von  $\langle \text{COO}^- \rangle$ -Ionen erwartet werden. Jedoch mußte notwendigerweise neben dieser Reaktion unter dem katalytischen Einflusse der Elektrode auch die sekundäre Oxydation der Oxalsäure nach der Gleichung



hervortreten. Es war daher wichtig zu untersuchen, ob event. beide Arten der Bildung von  $\text{CO}_2$  (primär und sekundär) neben einander bestehen und vielleicht in gewünschter beliebiger Weise sich ablösen oder ergänzen könnten, oder ob eine der beiden Reaktionen überwiege. Es sei hier im voraus bemerkt, daß die Entladung der  $\langle \text{COO}^- \rangle$ -Ionen bei den Versuchsbedingungen, welche in der folgenden

Arbeit eingehalten sind, so gut wie gar nicht in Betracht kommt, da die Oxydation der Oxalsäure fast lediglich dem sekundären Prozesse zuzuschreiben ist.

Die Fragen, die in der vorliegenden Arbeit beantwortet werden, sind folgende:

1. Wie soll man die elektrolytische Zerlegung von Oxalsäure in einer Lösung von bestleitender Schwefelsäure nach den Gesetzen der chemischen Dynamik erklären?
2. Wie wird diese Reaktion von verschiedenen Bedingungen, namentlich durch Konzentration, Stromdichte und Temperatur beeinflusst?

## I. Die Arbeitsmethode.

### a) Der Apparat.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem dünnwandigen Glasgefäß, so daß die Versuchsflüssigkeit rasch die konstante Temperatur des Thermostaten annehmen mußte. Das Volumen des Troges war ca. 400 ccm. Als Anode wurde bei den Vorversuchen ein blankes Platinblech von  $50 \times 60$  mm verwendet und dieses nachher bei den eigentlichen Untersuchungen durch ein mit einer LUMMER-KURLBAUM'schen Lösung platinirtes Platinblech ersetzt. Als Kathode wurde ein blankes Platinblech von  $50 \times 25$  mm zu einem Cylinder von ungefähr 7 mm Diameter zusammengerollt. Die Kathode war dann noch in einen offenen Glascylinder von ca. 17 mm Durchmesser hineingesteckt, wie aus der Zeichnung (Fig. 2) ersehen werden kann. Diese Einrichtung hat den Zweck, zu vermeiden, daß der entwickelte Wasserstoff auf den bei der Anode abgeschiedenen Sauerstoff einwirkt. Daß eine Einwirkung des abgeschiedenen Wasserstoffs auf die Versuchsflüssigkeit nicht stattfindet, wurde durch folgenden Versuch festgestellt. Die Anode wurde durch ein Thondiafragma von der Oxalsäure getrennt, so daß keine Oxydation stattfinden konnte. Zur Titration von 25 ccm der Oxalsäurelösung aus dem Kathodenraume wurden 45.1 ccm Chamäleonlösung verbraucht. Nach zweistündiger Elektrolyse mit 1 Amp. wurden wiederum 25 ccm titriert, wobei wieder 45.1 ccm Chamäleonlösung verbraucht wurde.

Die Elektroden waren mit ihren Stielen durch kleine Hartammiklötzchen geführt, welche auf den Rand des Gefäßes festgeklemmt waren. Das Gefäß war auf eine Zinkplatte in dem Hermostaten montiert. Neben dem Gefäße befanden sich auf dieser Platte zwei mit Quecksilber gefüllte, unten zugeschlossene Glasröhrchen, die dazu dienten, die Leitungsdrähte mit den Elektroden, deren Stiele darin eintauchten, zu verbinden.

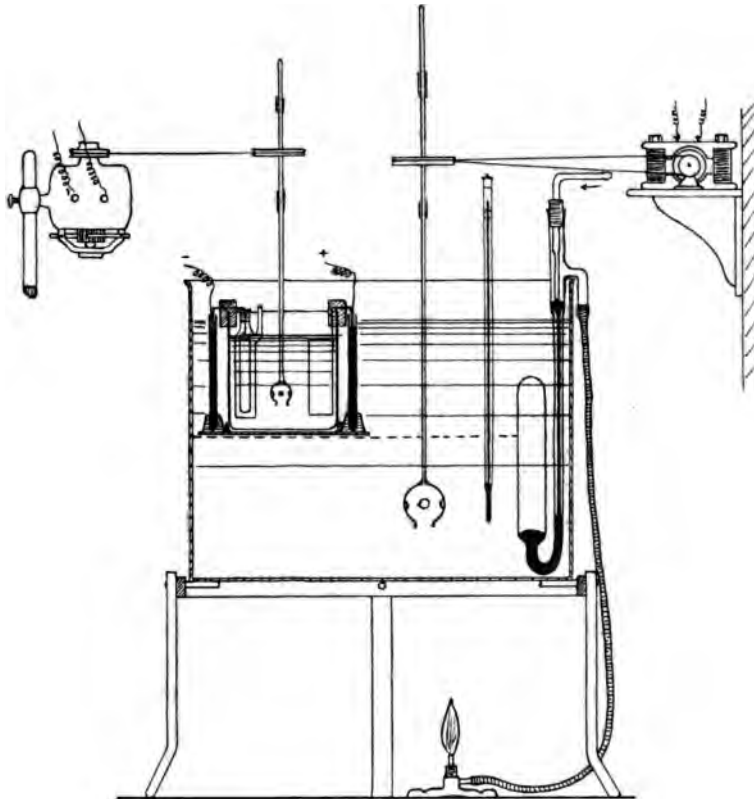


Fig. 2.

In der Mitte des Gefäßes war ein Witt'scher Rührer angebracht, dessen unterer kugelförmiger Teil einen Durchmesser von 5 mm hatte. Dieser Rührer wurde durch einen gut laufenden Motor (von der elektrotechnischen Werkstätte in Darmstadt) mittels einer seidenen Schnur angetrieben. Bei den Versuchen war es richtig, mit konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit zu arbeiten,

weil die Zersetzung von der Durchmischung der Flüssigkeit in hohem Maße abhängig ist, wie die Arbeiten von SAND und STREIBER in Bezug auf  $\text{CuSO}_4$  gezeigt haben. Deswegen wurde bei allen Versuchen eine konstante Tourenzahl von etwa 1000 Touren pro Minute eingehalten.

Der Thermostat bestand aus einem mit Wasser gefüllten, emaillierten Kessel, dessen Temperatur mit einem Toluolregulator eingestellt werden konnte. Um die Temperatur gleichmäßig halten zu können, ist hier auch ein Rührwerk verwendet, das durch einen einfacheren Motor in Bewegung gesetzt werden konnte. Als Heizflamme ist bei  $35^\circ \text{C}$ ., bei welcher Temperatur die Versuche im allgemeinen ausgeführt sind, ein Bunsenbrenner, dessen oberer Teil abgeschraubt war, benutzt. Bei höheren und niedrigeren Temperaturen wurde eine andere Einrichtung getroffen, die später an den betreffenden Stellen beschrieben werden wird. Die Temperatur wurde mit einem in  $\frac{1}{10}$  Graden eingeteilten Thermometer beobachtet.

In dem Hauptstrom, den eine Akkumulatorenbatterie von 24 Volt lieferte, wurden erstens 2 Reostaten von 10 Ohm Widerstand samt einem Kurbelreostat eingeschaltet, mit welchem die Stromstärke genau reguliert werden konnte.

Die Ablesung der Stromstärke geschah an einem genauen Millivoltmeter, das über einen Widerstand von  $\frac{1}{10}$  bzw.  $\frac{1}{5}$  Ohm im Hauptstromkreise geschaltet war, so daß die Skala von 100 Teilen einem bzw. zwei Ampère entsprach und auf 0.01 bzw. 0.02 Amp. genau abgelesen werden konnte.

Dieses so konstruierte Ampèremeter wurde mit einem Kupfervoltmeter geprüft; dabei wurde gefunden, daß den Ablesungen ein Fehler von 0.2% anhaftet. Von dem Ampèremeter wurde der Strom zum elektrolytischen Troge geleitet und ging von da zu den Akkumulatoren zurück.

Der Apparat wird durch Fig. 2 wiedergegeben.

#### b) Ausführung der Versuche.

Zuerst wurde eine maximale Schwefelsäure bereitet, indem in ein mit Wasser gefülltes, 10 Liter fassendes Gefäß chemisch reine konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 1.84 spez. Gew. vorsichtig hineingegossen wurde, bis die Mischung das spezifische Gewicht von 1.225 bei  $15^\circ \text{C}$ . angenommen hatte.



In dieser Schwefelsäure wurde reine Oxalsäure zu verschiedenen Konzentrationen aufgelöst. Der Gehalt an Oxalsäure wurde mit einer ungefähr  $\frac{1}{10}$  norm.-Kaliumpermanganatlösung geprüft, deren Titer mit Eisendraht (Blumendraht) bestimmt war. Die Berechnung der Titer ist so angenommen, als ob der Eisendraht 100.2 % Eisen enthielte.

Die Versuche sind anfangs so ausgeführt, daß der Trog mit 300 ccm der Lösung gefüllt wurde. Nach einer gewissen Zeit, z. B. 15 Minuten, wurde eine Probe entnommen und mit Chamäleonlösung titriert. Dann wurde das Gefäß entleert, wieder mit 300 ccm der Anfangskonzentration gefüllt und die Elektrolyse dieses Mal 30 Minuten fortgesetzt u. s. w. Diese Methode ist vielleicht am genauesten, hat aber den Übelstand, daß sehr viel Flüssigkeit verbraucht wird und daß die Elektrolyse verhältnismäßig zu lange Zeit dauern muß.

Wenn man z. B. die zunehmende Zersetzung einer während zwei Stunden geführten Elektrolyse von 15 zu 15 Minuten untersuchen wollte, würde die Gesamtzeit nach obiger Methode 9 Stunden betragen.

Um die Versuche schneller machen zu können, wurde bei den späteren Untersuchungen eine Lösung von ganz gleicher Konzentration, wie die entnommene Probe, bereitet und der Versuchsfüssigkeit wieder zugefügt, bevor der Versuch weitergeführt wurde. Es wurde berechnet, wie viele ccm Schwefelsäure  $x$  zu  $q$  ccm der ursprünglichen Lösung zugefügt werden mußte, um die gewünschte Konzentration zu erhalten. Das  $x$  ergibt sich aus folgender Formel:

$$x = q \cdot \frac{a-b}{b}.$$

Dabei bedeutet  $a$  die von  $q$  ccm der ursprünglichen, und  $b$  die von  $q$  ccm der elektrolysierten Lösung verbrauchte Menge Kaliumpermanganat.

Dieses Verfahren bringt wiederum gewisse Versuchsfehler mit sich. Sie erweisen sich aber als ziemlich unbedeutend. Zwei Versuche, die nach den beiden besprochenen Methoden parallel ausgeführt wurden, indem mit der gleichen Anfangskonzentration, der gleichen Stromstärke und während gleich langer Versuchsdauer von 3 Stunden gearbeitet wurde, zeigten eine sehr kleine Differenz in der Endkonzentration, indem 25 ccm der Lösung im ersten Falle

3.55 ccm, im zweiten Falle 3.50 ccm Permanganat reduzierten. Diese Differenz ist so klein, daß sie fast mit den Titrationsfehlern zusammenfällt.

### c) Berechnung der Versuche.

In den Tabellen bedeutet

$a$  die Anzahl ursprünglich im Gefäß vorhandener Mole,

$x$  die Anzahl der zersetzten und

$a-x$  die nach der Zeit  $t$  (in Minuten ausgedrückt) vorhandenen Mole.

Die Konzentration der mit Permanganat titrierten Oxalsäurelösung wurde berechnet, indem für das Molekulargewicht des zur Titerstellung verwendeten Eisens 56, für das Molekulargewicht der Oxalsäure 126 angenommen wurde.  $a$  und  $a-x$  wurden jeweils so bestimmt, daß aliquote Teile der Lösung titriert wurden;  $x$  erhielt man dann jeweils durch eine einfache Subtraktion.

Wie die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden, wird später beschrieben.

## II. Die speziellen Versuche.

### a) Die Vorversuche.

Zuerst wurden verschiedene Elektrolysen mit blanken Platinelektroden ausgeführt. Die Resultate der Versuche finden sich in Tabelle I zusammengestellt.

(S. Tabelle I, S. 169.)

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß man mit blanken Elektroden nur eine minimale Zersetzung hervorrufen kann und daß diese Zersetzung durch Änderung der Stromdichte und Konzentration der Schwefelsäure und Oxalsäure nicht in beträchtlichem Maße verändert wird. Dieser Umstand macht es unmöglich, in der obigen Weise eine passende Versuchsreihe anzustellen, an der man den Gesamtverlauf studieren könnte, weil die in einer Stunde zersetzten Mengen so außerordentlich klein sind, daß sie noch innerhalb der Größe der Versuchsfehler fallen. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde versucht, die zersetzten Mengen durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu vergrößern und zwar wurde zu diesem Zwecke

Tabelle I.

Temperatur 35° C.

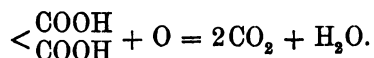
Konz. der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in %	Konz. der <COOH <COOH	Amp. auf 30 ccm ein- seitiger Anodenfläche	Zeitdauer d. Elektrolyse in Stunden	Aliquote Teile der Oxal- säure verbrauchten bei der Titration ccm KMnO <sub>4</sub>	
				vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse
30	0.1 n. ca.	3	1	45.30	45.20
30	0.1 n. ca.	1	1/2	45.30	45.30
30	0.1 n. ca.	1	1	45.30	45.20
30	0.1 n. ca.	1	2	45.30	45.20
30	0.1 n. ca.	0.3	4	45.30	44.92
30	0.2 n. ca.	0.5	1	21.47	21.33
10	0.1 n. ca.	1	1	49.20	49.00
10	0.5 n. ca.	1	1	40.60	40.05
10	0.5 n. ca.	0.2	1	40.60	39.70
5	0.5 n. ca.	0.7	1	45.10	41.40
2.5	0.5 n. ca.	0.7	1	43.55	39.80

die Anode platinirt. Ein erster roher Versuch zeigte auch, daß sich ungleich mehr Oxalsäure zersetzt hatte. Es liegt nun allerdings die Möglichkeit vor, daß diese Art der Zersetzung nicht mit der an blanken Elektroden beobachteten identisch ist.

An den blanken Elektroden kann man nicht ohne weiteres unterscheiden, ob die geringe Reaktion der Oxydation der Oxalsäure primärer oder sekundärer Natur ist. Daraus jedoch, daß an den platinirten Elektroden die Reaktion in so außerordentlicher Weise gesteigert wird, folgt, daß dieser Verlauf derselben sekundärer Natur ist. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß dabei die primäre Reaktion mitläuft. Die primäre Zersetzung beträgt aber jedenfalls nicht mehr als an den blanken Elektroden behandelt wurde, ist also nach der obigen Tabelle nur eine minimale.

b) Ermittlung der Reaktionsordnung.

Die Reaktion kann also in der Hauptsache als eine sekundäre Reaktion aufgefaßt werden, welche sich durch folgendes Schema ausdrücken lassen würde:



Da der Sauerstoff nach dem FARADAY'schen Gesetz entwickelt wird, also bei konstant bleibender Stromstärke stets in gleicher Menge wirksam ist, so lag der Gedanke nahe, daß man es hier mit einer monomolekularen Reaktion zu thun hätte, weil nur die Menge der Oxalsäure geändert wird. Nach den Gesetzen der chemischen Dynamik ist die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion in jedem Momente proportional der Konzentration des sich verändernden Stoffes und läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \text{Konz.} \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Folgt die Zersetzung wirklich diesem Reaktionsschema, so muß  $k$  für alle Werte von  $a$  und  $x$  konstant sein. Durch Integration der Gleichung erhält man für  $k$

$$(I) \quad k = \frac{1}{t} \int \frac{dx}{(a-x)} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

Wie die Tabellen zeigen, hat sich auch das  $k$  als nahezu konstant erwiesen, wenigstens hat man keinen Gang der Werte von  $k$  nachweisen können, d. h. wenn in einem Koordinatensystem die Werte von  $k$  als Ordinate und die Werte von  $t$  als Abscisse aufgetragen werden, so lassen sich die entsprechenden Punkte durch eine zur Abscissenaxe parallele Gerade verbinden. (Fig. 3).

Da es nicht ausgeschlossen war, daß auch andere Gleichungen als die monomolekulare in Betracht kommen könnten, indem Variationen, die vielleicht in den letzten Dezimalen vorkommen, von den Versuchsfehlern verdeckt sein könnten, wurden auch noch andere Reaktionsgleichungen auf ihre Anwendbarkeit auf die Oxalsäurezerersetzung einer Prüfung unterzogen.

Zuerst kam die Gleichung von GOLDSCHMIDT in Betracht. GOLDSCHMIDT hatte bei der Beobachtung einer sekundären Reaktion, der Reduktion von einem Nichtelektrolyten durch elektrolytischen Wasserstoff folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit gefunden:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{2/3}$$

Den Exponenten  $2/3$  führte GOLDSCHMIDT darauf zurück, daß, da die Reduktion in der Fläche stattfindet, nur die Konzentration

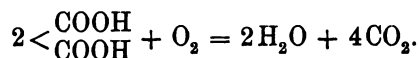
in der Fläche in Betracht kommt: diese aber ist gleich der  $2/3$ -Potenz der Raumkonzentration.

Durch Integration der GOLDSCHMIDT'schen Gleichung erhält man:

$$(II) \quad k = \frac{1}{t} \int \frac{dx}{(a-x)^{2/3}} = \frac{3}{t} (\sqrt[3]{a} - \sqrt[3]{a-k}).$$

Versucht man die Werte von  $k$  nach dieser Gleichung zu berechnen, um auf die oben beschriebene Weise in ein Koordinatensystem einzutragen, so lassen sich die entsprechenden Punkte nicht mehr durch eine zur Abscissenaxe parallele Gerade verbinden. Die Werte von  $k$  sinken mit zunehmendem  $t$ .

Der Vollständigkeit halber wurde die bimolekulare Reaktion auch noch berücksichtigt. Denn es wäre möglich, daß der Sauerstoff nach dem folgenden Schema mit der Oxalsäure reagiert.



In diesem Falle müßte die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^2.$$

Nach Integration der Gleichung berechnet sich  $k$  als

$$(III) \quad k = \frac{1}{t} \int \frac{dx}{(a-x)^2} = \frac{x}{t(a-x)a}.$$

Daß die Reaktion nicht nach dieser Gleichung verläuft, zeigt sich daraus, daß die nach Gleichung (III) berechneten Werte von  $k$  einen Gang aufweisen.

Diese Verhältnisse lassen sich aus den in der Tabelle II zusammengestellten Versuchen in der graphischen Darstellung in Fig. 3 ersehen.

Die Konstanten  $k_1$ ,  $k_{2/3}$  und  $k_2$  entsprechen den Gleichungen (I), (II) und (III). Sie sind die „lokalen Geschwindigkeitskonstanten“<sup>1</sup> und stellen die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Beobachtungsintervall (von 15 Minuten) dar.

<sup>1</sup> JOS. SIEGRIST, *Z. anorg. Chem.* 26, 293.

Tabelle II.

(Mittel aus 4 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.  
Temp. 35° C.

Anfangskonz. der Lösung  
0.1989 n.

$\alpha = 0.05968$  Mol.  
in 300 ccm.

$t$	$x$	$\alpha - x$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
90	0.02649	0.08319	—	—	—
105	0.08112	0.02856	0.0100	0.00314	0.3256
120	0.03573	0.02395	0.0117	0.00348	0.4493
135	0.03946	0.02022	0.0113	0.00318	0.5135
150	0.04231	0.01737	0.0101	0.00280	0.5410
165	0.04500	0.01468	0.0112	0.00270	0.7033
180	0.04712	0.01256	0.0104	0.00250	0.7665
195	0.04880	0.01088	0.0096	0.00216	0.8389
210	0.05085	0.00983	0.0102	0.00222	1.018
225	0.05160	0.00808	0.0096	0.00196	1.103
240	0.05284	0.00684	0.0110	0.00218	1.496

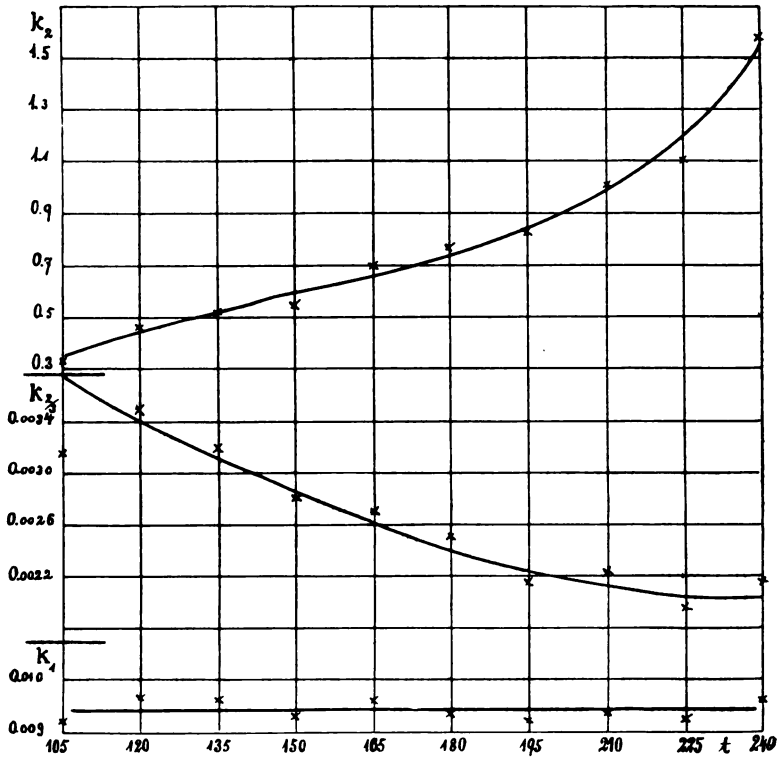


Fig. 3.

c) Variation der Anfangskonzentration.

Da man bei gewöhnlicher Temperatur wegen der Schwerlöslichkeit der Oxalsäure in Schwefelsäure keine höhere Konzentration als 0.3 norm. erreichen kann, so sind die Variationen der Anfangskonzentration auf einen ziemlich kleinen Umfang beschränkt. Die Versuche finden sich in den Tabellen II—VI. In der Versuchsreihe III wurde mit einer Anfangskonzentration von 0.0999, in Versuchsreihe VI von 0.2401 gearbeitet.

In Tabelle V ist auch ausgerechnet, wie die Kurve aussehen sollte, wenn das monomolekulare Gesetz die ganze Zeit gelten würde. Es sollte jedoch die theoretisch berechnete, über die ganze Zeit sich erstreckende Kurve in das bisher dazukommende Koordinatensystem so eingezeichnet werden können, daß der letzte Ast der gefundenen Kurve, der ja auch monomolekular läuft, zur Deckung mit der berechneten Kurve gelangt. Daher mußte die theoretische Kurve aus dem monomolekularen Teil der gefundenen Kurve von rückwärts extrapoliert werden, wie dies auch in der Arbeit von SIEGRIST<sup>1</sup> geschehen ist. Das  $x$ , und  $a-x$ , ergeben sich durch Extrapolation aus der Formel:

$$\ln(a-x_1) = \ln a - kt.$$

Als das  $k$  ist die mittlere Konstante genommen, nämlich 0.0103. Die Berechnung ist in demjenigen Punkte angefangen, wo diese Konstante am besten mit der „Lokalkonstante“ übereinstimmt. In diesem Falle trifft dieser Punkt nach 240 Minuten ein.

Die gerade Linie stellt dar, wie die Oxydation verlaufen würde, wenn sie dem FARADAY'schen Gesetze vollständig entsprechen würde, d. h. wenn beim Durchgang von 96540 Coulombs durch den Elektrolyten  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  oxydiert würde. In Tabelle V sind die Werte von  $x$  nach FARADAY's Gesetz ausgerechnet.

In Fig. 4 ist diese theoretisch berechnete Kurve durch die punktierte Linie angegeben.

<sup>1</sup> JOS. SIEGRIST, *Z. anorg. Chem.* **26**, 295.

Tabelle III.

(Mittel aus 3 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.

Anfangskonz. der Lösung

$\alpha = 0.02999$  Mol.

Temp. 35° C.

0.1 n.

in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$
15	0.00431	0.02568	0.0097
30	0.00781	0.02218	0.0113
45	0.01121	0.01878	0.0108
60	0.01403	0.01596	0.0119
75	0.01664	0.01335	0.0123
90	0.01888	0.01111	0.0124
105	0.02077	0.00922	0.0106
120	0.02244	0.00755	0.0111
135	0.02360	0.00639	0.0110
150	0.02456	0.00543	0.0106
165	0.02536	0.00463	0.0100
180	0.02599	0.00400	0.0118
195	0.02664	0.00335	0.0119

Mittel:  
0.0113

Tabelle IV.

(Mittel aus 4 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.

Anfangskonz. der Lösung

$\alpha = 0.04185$  Mol.

Temp. 35° C.

0.1395 n.

in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$
15	0.00492	0.03693	0.0083
30	0.00921	0.03264	0.0082
45	0.01349	0.02836	0.0094
60	0.01826	0.02359	0.0123
75	0.02213	0.01972	0.0119
90	0.02520	0.01665	0.0113
105	0.02779	0.01406	0.0113
120	0.03022	0.01163	0.0126
135	0.03199	0.00986	0.0110
150	0.03361	0.00824	0.0119
165	0.03490	0.00695	0.0114
180	0.03611	0.00574	0.0128
195	0.03692	0.00493	0.0101

Mittel:  
0.0116



**Tabelle V.**  
(Mittel aus 4 Versuchen.)  
Anfangskonz. der Lösung  
0.199 n.

Stromstärke: 1 Amp.  
Temp. 35° C.

$a = 0.05968$  Mol.  
in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$x$ theoretisch nach FARA- DAY's Gesetz	$x_1$	$a - x_1$	$k$
15	0.00440	0.05528	0.00466	—	—	0.0051
30	0.00873	0.05095	0.00932	0.00010	0.05958	0.0054
45	0.01316	0.04652	0.01398	0.00863	0.05105	0.0061
60	0.01724	0.04244	0.01865	0.01594	0.04374	0.0061
75	0.02205	0.03763	0.02331	0.02220	0.03748	0.0080
90	0.02649	0.03319	0.02797	0.02757	0.03211	0.0084
105	0.03112	0.02856	0.03263	0.03216	0.02752	0.0100
120	0.03573	0.02395	0.03729	0.03610	0.02358	0.0117
135	0.03946	0.02022	0.04196	0.03948	0.02020	0.0113
150	0.04231	0.01737	0.04662	0.04237	0.01731	0.0101
165	0.04500	0.01468	0.05128	0.04485	0.01483	0.0112
180	0.04712	0.01256	0.05594	0.04697	0.01271	0.0104
195	0.04880	0.01088	0.06061	0.04879	0.01089	0.0096
210	0.05035	0.00933	0.06526	0.05035	0.00933	0.0102
225	0.05160	0.00808	0.06993	0.05169	0.00799	0.0096
240	0.05284	0.00684	0.07459	0.05283	0.00685	0.0110
255	0.05372	0.00596		0.05383	0.00587	0.0093
285	0.05532	0.00436		0.05537	0.00431	0.0104
315	0.05642	0.00326		0.05652	0.00316	0.0097
345	0.05728	0.00240		0.05736	0.00232	0.0101

Mittel:  
0.0103

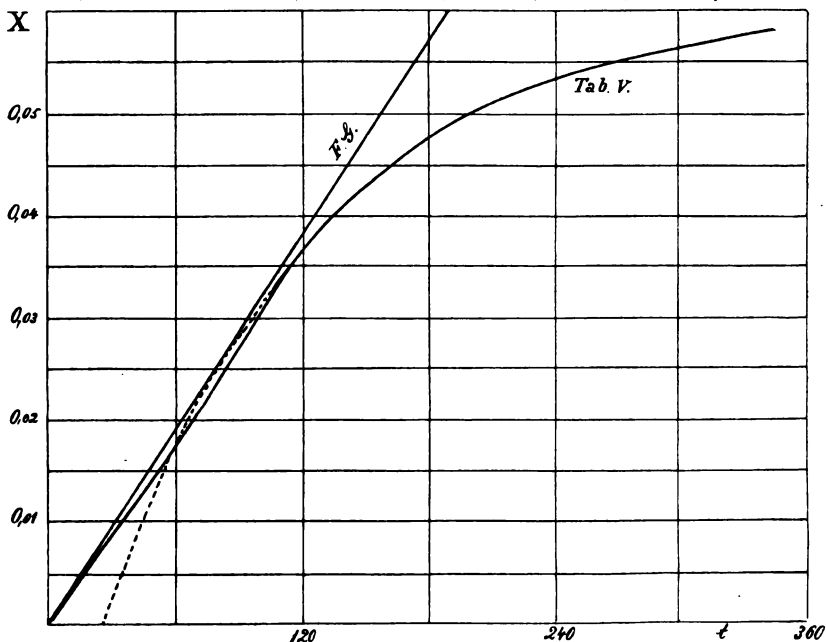


Fig. 4.

Tabelle VI.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.

Anfangskonz. der Lösung

 $\alpha = 0.07288$  Mol.

Temp. 35° C.

0.2409 n.

in 300 ccm

$t$	$x$	$\alpha - x$	1. $\alpha - x$ in ccm KMnO <sub>4</sub>	2. $\alpha - x$ in ccm KMnO <sub>4</sub>	Mittel $\alpha - x$ in ccm KMnO <sub>4</sub>	$k$
30	0.00898	0.06895	39.60	39.55	39.57	0.0035
45	0.01195	0.06093	37.25	36.90	37.07	0.0044
60	0.01697	0.05591	34.50	34.70	34.60	0.0045
75	0.02162	0.05126	31.80	31.65	31.72	0.0057
90	0.02602	0.04686	29.05	28.95	29.00	0.0060
105	0.03054	0.04234	26.20	26.20	26.20	0.0068
120	0.03520	0.03768	23.40	23.25	23.32	0.0078
135	0.03943	0.03345	20.60	20.80	20.70	0.0079
150	0.04387	0.02901	17.90	18.00	17.95	0.0110
165	0.04812	0.02476	14.95	15.00	14.97	0.0106
180	0.05276	0.02012	12.50	12.40	12.45	0.0123
195	0.05589	0.01699	10.60	10.40	10.50	0.0114
210	0.05882	0.01406	8.70	8.70	8.70	0.0125
225	0.06105	0.01183	7.30	7.35	7.32	0.0115
240	0.06307	0.00981	6.10	6.05	6.07	0.0125
255	0.06464	0.00824	5.10	5.10	5.10	0.0116
270	0.06601	0.00687	4.25	4.25	4.25	0.0122
300	0.06795	0.00493	3.10	3.00	3.05	0.0111
330	0.06932	0.00356	2.30	2.10	2.20	0.0101
350	0.07021	0.00267	1.70	1.60	1.65	0.0100

Mittel:  
0.0114

Um zu zeigen, wie im allgemeinen zwei Versuche mit einander stimmen, sind in Tabelle VI die experimentell gefundenen Werte von  $\alpha - x$  (in ccm KMnO<sub>4</sub>) von beiden Versuchen angegeben.

Die Versuche Tab. III, IV, V und VI werden durch folgende Kurvenzeichnung wiedergegeben. (Fig. 5.)

Es zeigt sich, daß die Kurven zuerst fast geradlinig gehen, obgleich die Neigung zu der, das FARADAY'sche Gesetz darstellenden Geraden, verschieden ist. Wenn die Lösung eine bestimmte Konzentration erhalten hat, dann wendet sich die Kurve ziemlich deutlich vom FARADAY'schen Gesetz ab und das monomolekulare Gesetz beginnt. Als Biegungspunkt ist immer diejenige Konzentration angenommen, wo das  $k$  anfängt konstant zu werden. Wie die Versuche Tab. III, IV, V und VI zeigen, sind dafür verhältnismäßig übereinstimmende Werte gefunden, nämlich die resp. Konzentrationen 0.86, 0.79, 0.95 und 0.95 normal. Eine große Genauigkeit ist hier-

bei natürlich nicht zu erwarten, da die Proben nur alle 15 Minuten genommen sind, und es deswegen möglich sein kann, daß die Biegungspunkte etwas später oder früher eintreten.

Weil die Winkelabweichungen, die die geradlinigen Teile der Kurven bei verschiedenen Anfangskonzentrationen unter einander

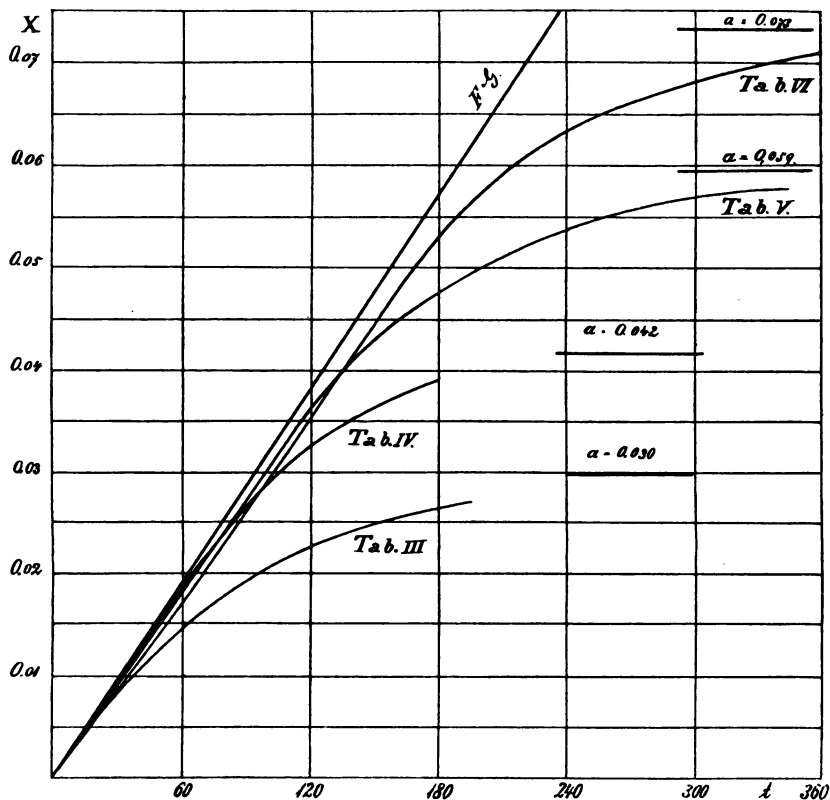


Fig. 5.

machen, sehr klein sind, ist es sehr schwierig eine Gesetzmäßigkeit aus denselben heraus zu finden. Doch scheint aus den Versuchen hervorzugehen, daß bei niedriger Anfangskonzentration die Linie sich dem FARADAY'schen Gesetze mehr nähert als bei größeren Anfangskonzentrationen. Hieraus müßte sich allerdings ein eigentümliches Verhalten für den an der Asymptote des FARADAY'schen Gesetzes ansteigende, sog. geradlinigen Ast der Kurve ergeben. Es würde folgende Eigentümlichkeit eintreten müssen: indem bei größerer Anfangskonzentration die Abweichung in den ersten Stadien der

Elektrolyse von FARADAY'S Gesetz größer ist, müßte sich dieselbe während des Verlaufes der Elektrolyse allmählich vermindern, indem durch den elektrolytischen Verbrauch an Oxalsäure sich die Konzentration der Elektrolyten vermindert. Da nun bei geringerer Konzentration die Abweichung von FARADAY'S Gesetz eine geringere zu sein strebt, so müßte sich der sogenannte geradlinige Ast der Kurve allmählich gegen die das FARADAY'sche Gesetz darstellende Asymptote bei wachsendem Verlaufe der Elektrolyte krümmen. In der That kann man bei Anlegung eines Lineals an die erhaltenen Kurven eine solche Krümmung wahrnehmen.

d) Variation der Stromdichte.

Um den Einfluß der Stromdichte feststellen zu können, wurden die Versuchsreihen, welche bis dahin ausschließlich bei 1 Amp. ausgeführt waren, nunmehr im Folgenden auch bei 0.5, 1.2 und 2 Amp. gemacht.

Die Versuchsergebnisse finden sich in den Tabellen VII, VIII und IX, sowie in Fig. 6 zusammenstellt.

Tabelle VII.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.  
Temp. 35° C.

Anfangskonz. der Lösung  
0.1395 n.

$a = 0.04185$  Mol.  
in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$
30	0.00485	0.03700	0.0041
60	0.00921	0.03264	0.0042
90	0.01373	0.02812	0.0050
120	0.01850	0.02335	0.0062
150	0.02327	0.01858	0.0075
180	0.02797	0.01388	0.0097
210	0.03224	0.00961	0.0123
240	0.03506	0.00679	0.0116
270	0.03724	0.00461	0.0129
300	0.03859	0.00326	0.0117
330	0.03951	0.00234	0.0110

Mittel:  
0.0115

**Tabelle VIII.**

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1.2 Amp.      Anfangskonz. der Lösung       $a = 0.04622$  Mol.  
 Temp. 85° C.                      0.1540 n.                                      in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$	
15	0.00486	0.04186	0.0086	} Mittel: 0.0111
30	0.01050	0.03572	0.0106	
45	0.01584	0.03038	0.0108	
60	0.02117	0.02505	0.0129	
75	0.02554	0.02068	0.0128	
90	0.02885	0.01737	0.0116	

**Tabelle IX.**

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 2 Amp.      Anfangskonz. der Lösung       $a = 0.04185$  Mol.  
 Temp. 35° C.                      0.1395 n.                                      in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$	
15	0.00711	0.03474	0.0124	} Mittel: 0.0117
30	0.01244	0.02941	0.0111	
45	0.01681	0.02504	0.0107	
60	0.02036	0.02149	0.0102	
75	0.02359	0.01826	0.0109	
90	0.02650	0.01535	0.0115	
100	0.02876	0.01309	0.0106	

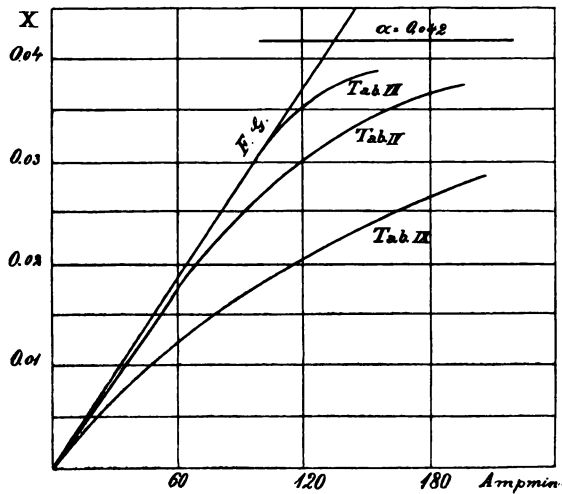
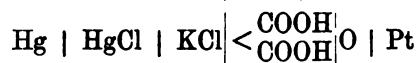


Fig. 6.

Unter denselben Versuchsbedingungen wie bei obigen Versuchen sind zwei Messungen der anodischen Spannung ausgeführt worden. Dabei wurden zuerst versucht, die Ausschläge des Galvanometers bei Abbrechen des Stromes und so die Polarisation zu messen. Dieses Verfahren zeigte sich aber als nicht anwendbar, weil wegen der rapid sinkenden Polarisation keine konstanten Ausschläge zu erhalten waren. Deswegen mußten die Polarisationsmessungen während des Stromdurchganges gemacht werden.

Dieses hatte aber zur Folge, daß nicht nur die Kette  $\left\langle \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \middle| \text{O} \right| \text{Pt}$ , sondern auch ein Teil der Klemmenspannung  $i w = e$  mitgemessen wurde. Da dieser konstant ist und es bei vorliegenden Versuchen sich nur darum handelt, die Änderungen des Potentials zu bestimmen, so war diese Methode vollständig genügend.

Mittels der Hilfselektrode:  $\text{Hg} | \text{HgCl} | \text{KCl}$ , wurde also die Kette:



samt dem  $i w$  gemessen. Um zu vermeiden, daß die Flüssigkeit der Hilfselektrode sich mit der Oxalsäurelösung vermische, wurde ein Gefäß mit Schwefelsäure und Oxalsäure gefüllt, dazwischen gestellt. Infolge dieser Anordnung war es aber nicht zu vermeiden, daß sich eine Konzentrationskette bildete, weil im Elektrolysergefäß der Gehalt an Oxalsäure sich immer änderte, während im Zwischengefäß die Konzentration konstant blieb. Um die Einwirkung jenes Unterschiedes zu verkleinern, wurde der Gehalt an Oxalsäure im Zwischengefäß so gewählt, daß man ein Mittel der Anfangs- und Endkonzentration der zu elektrolysierenden Lösung nahm. Die Gefäße waren miteinander durch einen Heber verbunden, welcher mit Membranen von Pergamentpapier versehen war. Da die elektromotorische Kraft der Hilfselektrode bekannt war und die Flüssigkeitskette  $\text{KCl} \left| \left\langle \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right| \right.$  samt der oben besprochenen Konzentrationskette ihrer minimalen Größe wegen nicht ins Gewicht fallen, so stellt sich die Differenz der gemessenen E.M.K. und der E.M.K. der Hilfselektrode als die Summe aus Anodenpotential und  $i w$  dar. (Tab. X.)

Diese Messungen haben keinen Anspruch, absolute Werte geben zu können, weil der Widerstand der Kette und damit das  $i w$  während der verschiedenen Versuche dadurch geändert wurde, daß der Platz des Hebers im Elektrolysergefäß nicht immer derselbe war.

Mit diesen Untersuchungen sollten auch nur die Änderungen des Potentials konstatiert werden, welche beweisen, daß bei einer bestimmten Konzentration von Oxalsäure die elektromotorische Kraft sehr stark ansteigt.

In Fig. 7 sind sowohl die zersetzten Mengen  $x$ , als auch die Potentiale  $V$  als Funktionen von  $t$  aufgetragen. Da die entsprechenden Messungen unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, so mußte nach Verlauf von gleichen Zeiten dieselben Konzentrationen im Elektrolysiergefäße erreicht werden. Es zeigt sich nun, daß für dieselbe Werte von  $t$  an den Funktionskurven von  $x$  und  $V$  eine Abbiegung auftritt. Die beiden Versuche, welche in Fig. 7 dargestellt sind, zeigen sehr schön, daß gerade dann ein starkes Steigen der Anodenpotentiale eintritt, wenn die Reaktion dem monomolekularen Gesetze zu folgen beginnt. Dieses tritt also auf im Zusammenhange mit den Zersetzungspunkten an der Anode. Welche Zersetzungspunkte hierbei beteiligt waren, konnte nicht direkt ermittelt werden.

Tabelle X.

$t$	Versuch Tab. IV Volt	Versuch Tab. VI Volt	$t$	Versuch Tab. IV Volt	Versuch Tab. VI Volt
5	1.440	1.458	125	2.310	1.740
10	1.440	1.466	120	2.315	1.770
15	1.445	1.472	135	2.320	1.775
20	1.445	1.480	140	2.334	2.004
25	1.451	1.483	145	2.334	2.052
30	1.445	1.490	150	2.342	2.077
35	1.469	1.498	155	2.342	2.093
40	1.469	1.503	160	2.350	2.120
45	1.483	1.521	165	2.350	2.136
50	1.499	1.538	170	2.350	2.155
55	1.516	1.538	175	2.350	2.164
60	1.582	1.538	180	2.350	2.186
65	1.800	1.538	185	2.350	2.200
70	1.926	1.547	190	—	2.200
75	2.070	1.554	195	—	2.206
80	2.158	1.578	200	—	2.206
85	2.176	1.580	205	—	2.206
90	2.203	1.590	210	—	2.206
95	2.214	1.607	215	—	5.243
100	2.240	1.614	220	—	2.243
105	2.254	1.616	225	—	2.243
110	2.283	1.648	230	—	2.246
115	2.291	1.668	235	—	2.255
120	2.305	1.703	240	—	2.264

Aus den Untersuchungen von dem Einflusse der Stromdichte ergibt sich:

1. Bei niedriger Stromdichte nähert sich der geradlinige Teil der Kurve FARADAY's Gesetz, sodafs bei einer Stromstärke von beispielsweise 0.5 Amp. die Zersetzung vollständig nach dem FARADAY'schen Gesetz erfolgt.

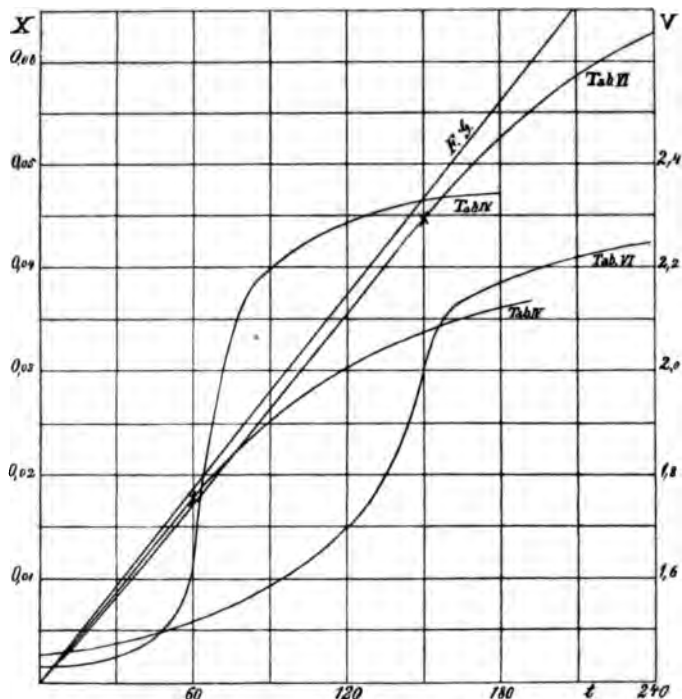


Fig. 7.

2. Nach einer gewissen Zeit verläuft die Reaktion nicht nur monomolekular, sondern die Geschwindigkeitskonstante ist bei verschiedenen Stromdichten immer gleich groß.<sup>1</sup>

3. Der Übergang von dem geradlinigen Teile der Kurve in das monomolekulare Gesetz tritt bei niedrigerer Stromstärke später ein.

Bei allen vorliegenden Beobachtungen tritt das monomolekulare Gesetz außerordentlich scharf und fast plötzlich auf, sodafs es sich beinahe unmittelbar aus dem geradlinigen Teil der Kurve herausentwickelt,

<sup>1</sup> Bei der von SREERIST untersuchten Kupferabscheidung steigt die Geschwindigkeitskonstante ungefähr prop. der Stromdichte.



auch wenn dieser mit dem FARADAY'schen Gesetz zusammenfällt. Eine Übergangerscheinung ist innerhalb der Beobachtungen nicht deutlich zu bemerken, und es scheint dieses Verhalten im Gegensatz zu den Erscheinungen bei den primären Reaktionen zu stehen, wie sie von SIEGRIST<sup>1</sup> beobachtet wurden. Hiernach verhält sich der Verlauf der Elektrolyse der Oxalsäure so, als wenn die gefundenen Kurven keinem einheitlichen Gesetze unterworfen wären, sondern als würden sie zwei verschiedenen Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k'J \text{ und } \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

gehörten. In Bezug auf die erste Gleichung ist jedoch zu bemerken, daß sie nur annähernd gilt, weil ja das  $k'$  mit der Stromstärke sich ein ganz klein wenig ändert. (Fig. 6.) Ferner wird das auch durch die scharfe Steigung des Potentials im Übergangspunkt von dem geradlinigen Teile der Kurve in das monomolekulare Gesetz bestätigt, daß hier zwei verschiedene Versuchsbedingungen vorhanden sein müssen, welche durch die beiden Gleichungen ihren Ausdruck finden.

Wenn nun die zwei Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k'J \text{ und } \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

gelten, so muß im Übergangspunkte  $k'J = k(a-x)$  da sein. Daraus ergibt sich  $\frac{J}{a-x} = \frac{k}{k'} = K$ , oder daß in diesem Punkte die Stromstärke dividiert durch die Konzentration eine konstante Zahl ist. Dies aber ist die Gleichung von F. Haber, welche dieser bei der Reduktion von Nitrobenzol geprüft hat. Aus dieser Gleichung ergibt sich auch, daß bei niedriger Stromstärke der Übergangspunkt später eintreten muß, d. h. erst dann, wenn eine niedrigere Konzentration erreicht ist.

Da  $\frac{J}{a-x} = K$  ist, so muß ein kleineres  $J$  auch ein kleineres  $(a-x)$  erfordern.

Die Gleichung wurde experimentell geprüft, und zwar hat man, trotz der kleinen Änderung von  $k'$ , ziemlich konstante Werte bekommen, wie Tab. XI zeigt.

<sup>1</sup> Seite 161.

Tabelle XI.

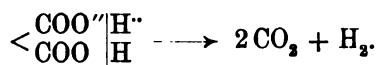
<i>J</i>	<i>a - x</i>	<i>K</i>
0.5	0.46	1.2
1.0	0.89	1.1
1.2	1.19	1.0

Dafs die Elektrolyse von Oxalsäure mit platinierter Elektrode ein rein chemischer Vorgang ist, dafür spricht folgende Überlegung.

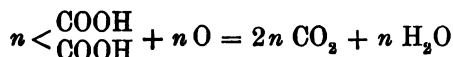
Es hat sich bei den Vorversuchen gezeigt, dafs die Zersetzung bei blanken Elektroden ganz unbedeutend ist, dagegen aber dafs durch eine Platinierung der Elektrode die Ausbeute viel gröfser wird. Wäre die Reaktion von primärer Art, so würde diese Platinierung ohne Bedeutung sein, indem man sich kaum vorstellen kann, dafs mit einer gleichen Strommenge z. B. mehr Kupfer auf einer platinirten, wie auf einer blanken Elektrode ausgeschieden würde; ebenso wenig kann man sich denken, dafs die primäre Zersetzung von der Platinierung abhängig sein könnte. Da nun von dem Platinmoor die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend vergrößert wird, so mufs dem ein sekundärer Vorgang zu Grunde liegen, der darin besteht, dafs Sauerstoff bei Gegenwart von dem kathalytisch einwirkenden Platinmoor auf Oxalsäure rein chemisch einwirkt.

Denkt man sich die Reaktion in chemischer Weise ausgedrückt, so könnte man sich vorstellen, dafs Sauerstoff, irgendwie chemisch dargestellt von einem platinirten Platinblech ausströmen würde und auf die Oxalsäure einwirken könne. Die Zersetzung wäre dann nur abhängig von der Oberfläche des Platinmoors, vorausgesetzt, dafs dieses mit Sauerstoff gesättigt wäre, denn würde man mehr oder weniger zuführen, so würde auch nur ein konstanter Teil reagieren, und das übrige entweichen. Die zersetzten Mengen und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante müssen also immer dieselbe sein. Nun ist aber das oben beschriebene nichts anderes als bei der Elektrolyse die Erhöhung der Stromdichte, welche wie die Versuche gezeigt haben, keine Änderung der Konstante hervorruft. Also ist aus diesen Gründen auch anzunehmen, dafs die Zersetzung von Oxalsäure elektrochemisch ausgeführt ein ähnlicher Vorgang sei und nur darin besteht, dafs elektrolytisch entwickelter Sauerstoff auf Oxalsäure rein chemisch einwirkt.

Man darf sich also die Reaktion nicht als eine nach dem Schema



verlaufende elektrolytische Zersetzung vorstellen, sondern muß ihr die chemische Gleichung:



zu Grunde legen. Da diese Reaktion sich als monomolekular ergeben hat, so folgt, daß  $n = 1$  ist, und daß der Sauerstoff sich dabei atomistisch bethätigt.

Es wäre naheliegend die kleinen Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetz auf eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder Überschwefelsäure zurückzuführen. Durch eine qualitative Prüfung mit Eisensulfat, Jodkalium und Stärkekleister liefs sich jedoch kein Wasserstoffsuperoxyd oder Überschwefelsäure nachweisen.

Die Erklärung muß deshalb anders gefafst werden. Es wurde früher gefunden, daß das Potential bis zum Knickpunkt ganz allmählich ansteigt. Die Ursache ist im teilweisen Entweichen des Sauerstoffs zu suchen. Wir können annehmen, daß durch Verarmungen der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektrode der nach dem FARADAY'schen Gesetz entwickelte Sauerstoff nicht vollständig zur Oxydation verwendet werden kann und deshalb teilweise entweichen muß.

Solche Verarmungen sind darauf zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit des Rührers nicht genügend stark gewesen ist, um eine überall gleichmäfsige Konzentration im Gefäfs zu erzielen. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß bei höherer Temperatur, wo die Diffusionsgeschwindigkeit gröfser ist, die Abweichung von FARADAY's Gesetz ganz unbedeutend wird, wie die Tabelle XIV zeigt. Bei niedriger Stromdichte wird auch die Abweichung kleiner, weil hier die Konzentrationsverminderung an Oxalsäure in der Nähe der Elektrode nicht den Punkt erreicht hat, daß Sauerstoff entweichen mußte. Bei kleinerer Anfangskonzentration kommt man FARADAY's Gesetz näher, trotzdem nach dem Diffusionsgesetzen das umgekehrte zu erwarten wäre, weil die Diffusionsgeschwindigkeit und dabei der Konzentrationsausgleich an der Elektrode bei konzentrierteren Lösungen gröfser sein sollte. Dies könnte aber so aufgefafst werden, daß durch die Überführung eine Entmischung von Schwefelsäure und Oxalsäure an der Elektrode eintritt, welche

mit einer Schichtenbildung verbunden ist. Nun kann man sich z. B. bei dem bekannten Experiment von NERNST<sup>1</sup> bezüglich der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit von  $\text{MnO}_4$ -Jonen leicht überzeugen, daß die Grenzschicht, in welcher sich die beiden Lösungen berühren, und in der die Wanderung vor sich geht, um so schärfer ausgebildet bleibt, je konzentrierter die Permanganatlösung ist. Einen solchen Vorgang kann man auch bei der Schichtenbildung zwischen Schwefelsäure und Oxalsäure annehmen, und dabei würde es kein Widerspruch sein, daß bei niedrigerer Konzentration, wenn auch hier die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner ist, das FARADAY'sche Gesetz an der Elektrode für die Oxalsäurezerersetzung dennoch eher erfüllt ist als bei höheren Konzentrationen, weil im letzteren Falle die Diffusionskraft größer ist, aber vermöge der Ausbildung einer deutlicheren Schicht die Entweichung ebenfalls gesteigert ist. Hierdurch würde der Einfluß der Diffusionskraft wieder kompensiert und bezw. durch die Schichtenbildung völlig aufgehoben, wodurch dennoch die Verarmung der Elektrolyte bei konzentrierten Lösungen größer sein kann als bei verdünnten.

#### e) Variation der Temperatur.

Bei den folgenden Versuchen wurde bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Temperatur in Intervallen von je  $10^\circ$  C. variiert.

Die Versuche bei  $15^\circ$  und  $25^\circ$  C. wurden so ausgeführt, daß eine Abkühlungsvorrichtung getroffen wurde, die in einigen Windungen von Glasröhren, durch welche kaltes Wasser strömte, bestand. Dadurch war es möglich den Thermostat auf einer niedrigeren Temperatur als die der Umgebung konstant zu halten. Bei  $55^\circ$  hat eine konstant brennende zweite Flamme neben der regulierenden unter dem Thermostat gestanden.

Die Versuche sind in den Tabellen XII—XIV mit zugehöriger Kurvenzeichnung Fig. 8 mitgeteilt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetz im geradlinigen Teil der Kurve mit steigender Temperatur kleiner werden, daß ferner das monomolekulare Gesetz später, d. h. bei niedrigerer Konzentration eintritt, weil das  $k$  in der

<sup>1</sup> NERNST, *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 308.

Tabelle XII.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.  
Temp. 15° C.Anfangskonz. der Lösung  
0.1013 n. $a = 0.03038$  Mol.  
in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$	
15	0.00194	0.02844	0.0044	} Mittel: 0.0048
30	0.00404	0.02634	0.0049	
45	0.00598	0.02440	0.0051	
60	0.00760	0.02278	0.0047	

Tabelle XIII.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.  
Temp. 25° C.Anfangskonz. der Lösung  
0.1013 n. $a = 0.03038$  Mol.  
in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$	
15	0.00355	0.02683	0.0083	} Mittel: 0.0082
30	0.00662	0.02376	0.0081	
45	0.00937	0.02101	0.0082	
60	0.01180	0.01858	0.0082	

Tabelle XIV.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.  
Temp. 45° C.Anfangskonz. der Lösung  
0.1007 n. $a = 0.03022$  Mol.  
in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$	
15	0.00469	0.02553	0.0112	} Mittel: 0.0154
30	0.00905	0.02117	0.0125	
45	0.01341	0.01681	0.0153	
60	0.01681	0.01341	0.0151	
75	0.01955	0.01067	0.0153	
90	0.02182	0.00840	0.0158	

Tabelle XV.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp.  
Temp. 55° C.

Anfangskonz. der Lösung  
0.1007 n.

$a = 0.03022$  Mo  
in 300 ccm

$t$	$x$	$a - x$	$k$
45	0.01342	0.01680	—
60	0.01761	0.01261	0.0192
75	0.02069	0.00953	0.0186
90	0.02295	0.00727	0.0180
105	0.02473	0.00549	0.0187
120	0.02610	0.00412	0.0192

Mittel:  
0.0187

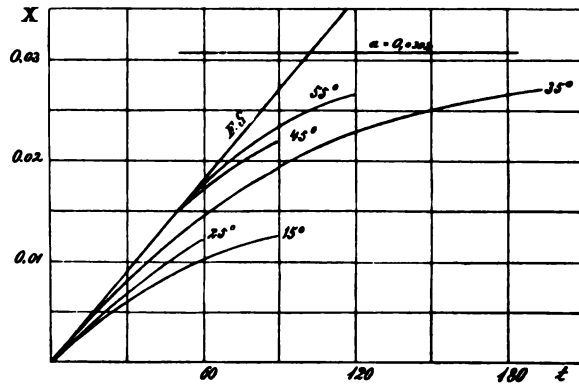


Fig. 8.

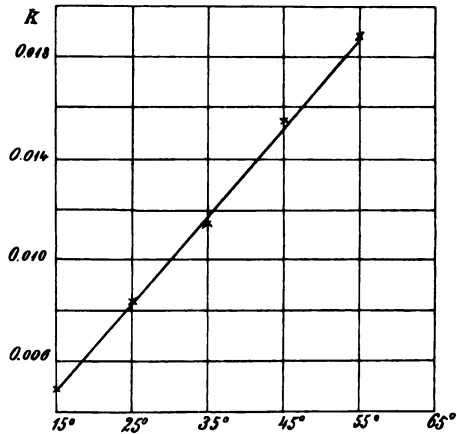


Fig. 9.

Gleichung:  $\frac{J}{a-x} = \frac{k}{k'}$  gröfser geworden ist.  $k'$  und  $J$  sind konstant, also wird die Konzentration kleiner und der Knickpunkt wird höher liegen. Weiter ergibt sich, dafs die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante innerhalb dem untersuchten Intervall (von 15—55°) wie bei der Arbeit von SIEGRIST ungefähr proportional mit der Temperatur ansteigt. (Fig. 9.)

### Die Resultate.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bei der Elektrolyse von Oxalsäure in Schwefelsäurelösung mit blanken Platinelektroden erfährt die Oxalsäure nur in sehr geringen, kaum wahrnehmenden Mengen eine Elektrolyse.

2. Durch Anwendung platinierter Anoden wird die Oxalsäure zersetzt; hieraus hauptsächlich läfst sich der Schlufs ziehen, dafs die Reaktion ein sekundärer Vorgang ist, d. h. dafs die Oxalsäurezerersetzung eine rein chemische Wirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffes ist.

3. Die Reaktion kann je nach der Konzentration nach zwei Gesetzen erfolgen. Ist der Gehalt an Oxalsäure grofs, so geschieht die Zersetzung annähernd nach FARADAY'S Gesetz oder unter gewissen günstigen Bedingungen, nämlich bei niedrigerer Stromdichte und höherer Temperatur vollständig nach demselben. Hat aber die Lösung eine gewisse Verdünnung erreicht, so erfolgt die Elektrolyse nach dem monomolekularen Gesetze

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

Zwischen diesen beiden Grenzen findet ein ziemlich scharfer Übergangspunkt statt.

4. Der Übergangspunkt ist von der Stromdichte abhängig in der Weise, dafs bei weniger Stromdichte das monomolekulare Gesetz später eintritt.

5. Da die Reaktion monomolekular ist, kann der Sauerstoff nicht als Molekül  $O_2$ , sondern muß als Atom O reagieren. Die Reaktion folgt also dem Schema



6. Die Konstante  $k$  ist von der Stromdichte unabhängig. Aus diesem Umstande läßt sich auch der Schlufs ziehen, daß die Reaktion sekundärer und chemischer Natur ist.

7. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ändert sich innerhalb der Grenzen von 15—55° C. ungefähr proportional der Temperatur.

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1900/1901 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. RICHARD LORENZ spreche ich hiermit für die Anregung und vielfache Unterstützung, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zu teil werden liefs, meinen aufrichtigsten Dank aus.

*Zürich, Elektrochem. Labor. d. eidg. Polytechnikums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1902.



# Die Halogenosalze.<sup>1</sup>

Von

P. PFEIFFER.

Vor einigen Jahren hat WERNER<sup>2</sup> im Anschluß an seine Theorie der anorganischen Verbindungen eine systematische Besprechung der Halogenosalze gegeben, worin er zu zeigen sucht, daß sich die bisher bekannten Verbindungen zwanglos in sein System einordnen lassen. Im Anschluß hieran soll im folgenden derselbe Versuch für die Brom- und Jodosalze durchgeführt werden. Ich werde, an Hand der eingehenden Charakteristik, darzulegen suchen, wie sich die bisher bekannten Chlorosalzen vollständig an die Seite stellen und manche Lücken im System der letzteren ausfüllen, andererseits auch in so fern eine Beziehung zu den Sauerstoff(Oxo)salzen treten, daß diese letzteren sämtlich als Glieder ein und derselben großen Verbindungsreihe aufgefaßt und ihnen daher analoge Konstitutionsformeln zugeteilt werden müssen. Fernerhin soll dann noch eine systematische Übersicht der wichtigsten bisher bekannten Brom- und Joddoppelsalze gegeben werden, in welcher sich auch die Litteraturangaben über die nachfolgenden Erörterungen befinden.

## I. Allgemeine Charakteristik der Halogenosalze.

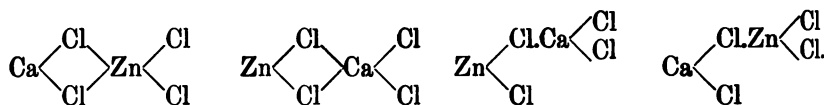
Die im folgenden gegebenen theoretischen Betrachtungen sollen der Einfachheit halber und um die Verhältnisse möglichst klar zu erschauen zu können, nur an der Addition von Metallhalogeniden der Halogenide einwertiger Metalle, bzw. einwertiger organischer, ammoniumähnlicher Radikale durchgeführt werden, wie es ja auch

---

<sup>1</sup> Diese Abhandlung bildet einen Teil der Habilitationsschrift des Verfassers (eingereicht im Juni 1901).

<sup>2</sup> WERNER, *Z. anorg. Chem.* 19, 158.

von WERNER bei den Chlorosalzen geschehen ist. Die Additionsprodukte der Halogenide mehrwertiger Metalle unter einander werden ja wohl denselben Gesetzen gehorchen, wie die ersterwähnten, aber sie sind bisher noch zu wenig zahlreich, um vergleichend betrachtet werden zu können und dann auch in ihren Konstitutionsverhältnissen nicht eindeutig. So läßt sich z. B. eine Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  gemäß WERNER's Prinzipien nach folgenden verschiedenen Arten formulieren:



was natürlich die Betrachtungen sehr erschwert, zumal bisher jegliche Anhaltspunkte fehlen, um zwischen diesen Formeln zu entscheiden.

Auffallen mag, daß in dieser Abhandlung Chloro-, Bromo- und Jodosalze unter einander in ihren Eigenschaften und Aufbauverhältnissen verglichen werden sollen, ohne Rücksicht zu nehmen auf die zahlreichen, zum großen Teil ebenfalls gut untersuchten Fluorosalze. Der Grund liegt darin, daß die Fluorosalze wohl in vielen Punkten das vollkommene Analogon der übrigen Halogenosalze darstellen, daß aber durch die Eigentümlichkeit der Alkalifluoride in bimolekularer Form sich mit Metallfluoriden zu vereinigen, ein neues Element in die Betrachtungen eingeführt wird, welches dieselben erheblich komplizieren und wenig einheitlich gestalten würde.

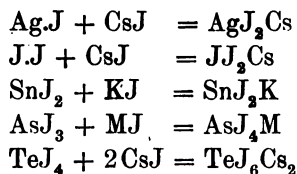
Die WERNER'sche Theorie der Doppelsalze, speziell seine Abhandlung über Chlorosalze wird als bekannt vorausgesetzt. Das in letzterer gesammelte Thatachenmaterial dient den nachfolgenden Erörterungen, soweit sie die Doppelchloride betreffen, als Grundlage.<sup>1</sup>

Durchforscht man die einzelnen Elemente in Bezug auf ihre Fähigkeit, in Form ihrer Halogenide sich mit Alkalihalogeniden zu vereinigen, so bemerkt man die Thatsache, daß solche aus fast allen Gruppen des periodischen Systems hierzu befähigt sind, sowohl 1-, wie 2-, 3-, 4- und 5wertige.

Vereinigungen der Alkalihalogenide unter einander sind allerdings bisher nicht bekannt geworden, ebenso fehlen noch vollständig hierher-

<sup>1</sup> Seither erschienene Arbeiten über Chlorosalze wurden ebenfalls soweit als möglich berücksichtigt. Bezügliche Litteraturangaben siehe namentlich in der tabellarische Zusammenstellung S. 230.

gehörige Additionsprodukte der Halogenide der Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba, wie auch bisher noch keine Doppelhalogenide von den nach ihren Eigenschaften gewissermaßen als dreiwertige Erdalkalimetalle zu betrachtenden Elementen Sc, Y, La aufgefunden worden sind. Ferner stellt sich das wohl unerwartete Ergebnis heraus, daß ebensowenig die Halogenide der stark negativen Elemente S, N, P Alkali-halogenide zu addieren vermögen, was um so eigentümlicher ist, als die Oxyde dieser Elemente bekanntlich zu den stärksten Säureanhydriden gehören. Von den übrigen Metalloiden sind ebenfalls von Bor, Kohlenstoff und Silicium keine Chloro-, Bromo- oder Jodo-salze bekannt geworden, dagegen bilden die höheren Homologen all dieser Metalloide, wie: Se, Te; As, Sb, Bi; Sn, Pb; Al schon recht beständige Doppelsalze. Abweichend von den übrigen Metalloiden verhalten sich die Halogene selbst. Diese sind in hohem Maße befähigt hierhergehörige Substanzen zu bilden, welche man allerdings gewöhnlich nicht zu den Doppelsalzen zu rechnen pflegt, denen man vielmehr als Perhalogenide den Rang einer besonderen Körperklasse giebt. Doch sind sie wohl unzweifelhaft zu den Halogenosalzen zu rechnen, worauf auch schon WELLS<sup>1</sup> aufmerksam gemacht hat; denn zwischen den Reaktionen, welche zur Bildung der Perhalogenide führen, und denen der Doppelsalzbildung besteht kein prinzipieller Unterschied. Z. B. entsprechen folgende Reaktionen einander vollständig (WELLS):



und die beiden ersten Produkte gleichen sich sogar außerordentlich in Bezug auf Krystallgestalt, Axenverhältnis und Spaltbarkeit.

Während demnach die Halogenide der positiven, alkaliähnlichen Metalle und der ausgesprochenen Metalloide (mit Ausnahme der Halogene selbst) nicht besonders befähigt erscheinen, als Halogeno-säureanhydride zu wirken, kommt diese Eigenschaft in hervorragendem Maße den Schwermetallhalogeniden zu, ja scheint direkt für dieselben charakteristisch zu sein. Elemente wie Pt, Au, Sn, Cd, Pb, die in Form ihrer Oxyde zu Alkalioxyden nur ein schwaches

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 1, 100.  
*Z. anorg. Chem.* XXXI.

Bindungsvermögen zeigen, können in Form ihrer Halogenide geradezu als typische Halogenosalzbildner bezeichnet werden.

Die Tendenz der einzelnen Elemente Oxo- und Halogenosalze zu erzeugen, geht also durchaus nicht parallel, dagegen herrscht grofse Übereinstimmung im Verhalten ihrer Chloride, Bromide und Jodide gegenüber den Alkalihalogeniden. Allerdings sind noch nicht von allen Elementen, welche Chlorosäureanhydride geben, auch Bromo- und Jodosalze bekannt, doch scheint das mehr an nicht gleichmäfsig durchgeführter Bearbeitung des Gebietes, als an dem Verhalten der Körper selbst zu liegen. Jedenfalls bilden diejenigen Elemente, welche als typisch für Halogenosalzbildung aufgezählt wurden, sowohl Chloro-, als Bromo- und Jodosalze. Welche von diesen drei Verbindungsklassen im allgemeinen beständiger ist, darüber läfst sich leider noch nichts Bestimmtes aussagen, da in dieser Beziehung das Beobachtungsmaterial noch zu lückenhaft ist.

Die einzigen einwertigen Metalle, von denen sich bisher Halogenosalze ableiten, sind  $\overset{\text{I}}{\text{Cu}}$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{Ag}}$  und  $\overset{\text{I}}{\text{Au}}$  und zwar vom Gold nur Chlorosalze, vom Silber Chloro- und Jodo-, und vom Kupfer alle drei Reihen.

Bei den zweiwertigen Metallen ist besonders bemerkenswert, dafs kein Jodocuprisalz und kein  $\text{MnJ}_2$  und  $\text{NiJ}_2$  Additionsprodukt existiert, während beim  $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$  und  $\overset{\text{II}}{\text{Mo}}$  ausserdem noch die Bromosalze fehlen. Vom  $\overset{\text{II}}{\text{Jr}}$  leiten sich eigentümlicherweise bisher nur Jodosalze ab. Bei den dreiwertigen Metallen stellen sich die Verhältnisse so, dafs unter 14 Elementen, welche Chlorosalze geben, Bromo- und Jodosalze von  $\overset{\text{III}}{\text{Jn}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Ru}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Os}}$  und  $\overset{\text{III}}{\text{Rh}}$  fehlen und ausserdem die Jodosalze von  $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}$  und  $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ .

Vom  $\overset{\text{IV}}{\text{Se}}$  kennt man bisher nur die Bromoreihe, von  $\overset{\text{IV}}{\text{Ru}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Pd}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Mn}}$  und  $\overset{\text{IV}}{\text{Sb}}$  nur Chlorosalze. Bei  $\overset{\text{IV}}{\text{Os}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Ur}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Sn}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Ti}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Th}}$  fehlen die Jodokörper, während  $\overset{\text{IV}}{\text{Jr}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Pt}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Pb}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Te}}$  Repräsentanten aller drei Klassen geben. Das einzige Element, welches im fünfwertigen Zustand in Form seiner Halogenide Alkalihalogenid addiert, ist das  $\overset{\text{V}}{\text{Sb}}$ . Chloro- und Bromosalze sind bekannt.

Folgendes kleine Schema möge ein klares Bild von den vorhandenen Lücken geben:

Einwertige Metalle.

Cl)	Cu	Ag	Au
Br)	Cu	—	—
J)	Cu	Ag	—

Zweiwertige Metalle.

Cl)	Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Co, Ni, Fe, Pd, Pt, Mo, —
Br)	Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Co, Ni, —, Pd, Pt, — —
J)	—, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, —, Co, —, —, —, Pt, — Jr

Dreiwertige Metalle.

Cl)	Al, Jn, Tl, Cr, Mn, Fe, Au, As, Sb, Bi, Ru, Os, Rh, Jr
Br)	Al, —, Tl, Cr, —, Fe, Au, As, Sb, Bi, —, —, —, Jr
J)	Al, —, Tl, —, —, —, Au, As, Sb, Bi, —, —, —, Jr

Vierwertige Metalle.

Cl)	Jr, Ru, Pd, Os, Pt, Sn, Pb, Te, —, Ur, Ti, Th, Mn, Sb
Br)	Jr, —, —, Os, Pt, Sn, Pb, Te, Se, Ur, Ti, Th, —, —
J)	Jr, —, —, —, Pt, —, Pb, Te, —, —, —, —, —

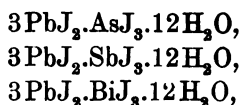
Bei näherer Betrachtung dieser Tabelle wird einem auffallen, daß sich einige Doppelsalze von Halogeniden ableiten (Beispiele sind  $\text{PdCl}_4$ ,  $\text{CeCl}_4$ ,  $\text{PbJ}_4$ ,  $\text{MnCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_4$ ), welche als solche in freiem Zustand nicht zu fassen sind. In anderen Fällen findet man, daß durch die Addition von Alkalihalogenid Verbindungsformen erheblich an Beständigkeit gewinnen, wofür  $\text{PbCl}_4$  ein klassisches Beispiel ist. Beide Erscheinungen sind jedoch nicht auf die Klasse der Doppelsalze beschränkt, sondern eine weit verbreitete Eigenschaft der Molekülverbindungen überhaupt. Wir finden sie ebensogut wieder bei der Addition von Oxyden an Oxyde zu Sauerstoffsalzen (z. B.  $\text{FeO}_3 \cdot \text{OK}_2 = (\text{FeO}_4)\text{K}_2$ ), wie auch bei der Bildung von Metallammoniak. (Bekanntlich leiten sich die meisten Kobaltiate in ihren beständigen Formen vom dreiwertigen Metall ab.)

Eine besondere Erwähnung verdienen noch die Halogenide des Phosphors, welche sich zwar nach den obigen Angaben nicht mit Alkalihalogeniden verbinden, dagegen mit  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{AuCl}$  so eigentümliche Additionsverbindungen bilden, daß sie hier kurz besprochen werden sollen.

Das einfachste Anlagerungsprodukt von  $\text{PtCl}_2$  an  $\text{PCl}_3$  besitzt nach SCHÜTZENBERGER<sup>1</sup> die Formel  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$ <sup>2</sup> und zeichnet sich durch die bemerkenswerte Eigenschaft aus, mit Wasser die Verbindung:  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OH})_3$  und mit Alkoholen die Ester  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OR})_3$ <sup>3</sup> zu geben; ferner hat LINDER<sup>4</sup> festgestellt, daß der Körper  $\text{AuCl} \cdot \text{PCl}_3$  mit absolutem Methylalkohol den Ester  $\text{AuCl} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3$  erzeugt. Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen muß man die sehr wahrscheinliche Annahme machen, daß sich  $\text{PCl}_3$  an  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{AuCl}$  mittels des Phosphoratoms anlagert, daß den obigen Verbindungen also die Konstitution



zukommt. Nach diesen Formeln ist es sofort verständlich, daß sich drei Chloratome von den übrigen gemäß obiger Reaktionen scharf unterscheiden; andererseits begreift man auch, warum Phosphorchlorür mit Alkalichloriden keine Additionsprodukte erzeugt, da  $\text{Cl}_3\text{P} \cdot \text{PtCl}_2$  und  $\text{Cl}_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$  vollständig den Metallammoniak (z. B.  $\begin{matrix} \text{H}_3\text{N} \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} > \text{PtCl}_2$ ) an die Seite gestellt werden müssen; letztere sind aber in ihren beständigen Formen für Schwermetalle charakteristisch. Phosphortrichlorid nimmt also unter sämtlichen Halogeniden eine Sonderstellung ein, indem ja nach WERNER die Vereinigung der sonstigen Halogenide unter einander zu Halogenosalzen vermittelt der Halogenatome geschieht, ähnlich wie sich die Oxyde vermittelt der Sauerstoffatome aneinanderketten, um Sauerstoffsalze zu bilden. Im Gegensatz zu dem oben skizzierten Verhalten des Phosphortrichlorids soll sich nach MOSNIER das Jodid des Phosphors mit  $\text{PbJ}_2$  zu der Verbindung:  $3\text{PbJ}_2 \cdot \text{PJ}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  vereinigen, welche vollkommen analog zusammengesetzt wäre mit den Salzen:



so daß in diesem Körper wohl ein Repräsentant gewöhnlicher Doppelhalogenide vorliegt.

<sup>1</sup> DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie III, S. 794.

<sup>2</sup> Außerdem existieren noch  $2\text{PCl}_3 \cdot \text{PtCl}_2$  und  $\text{PCl}_3 \cdot 2\text{PtCl}_2$ .

<sup>3</sup> BEILSTEIN, Handbuch, 3. Aufl., I, S. 337, SCHÜTZENBERGER.

<sup>4</sup> Ebendasselbst.

Betrachten wir nun die Zahlenverhältnisse, nach denen sich die Halogenosalze bilden, so ist zunächst festzustellen, daß sich die Halogenide eines und desselben Metalles im allgemeinen in verschiedenen Verhältnissen mit Alkalihalogeniden zu vereinigen vermögen, ähnlich wie es auch bei der Vereinigung von Oxyden zu Oxo-(Sauerstoff)salzen bekannt ist ( $P_2O_5 \cdot K_2O$ ;  $P_2O_5 \cdot 2K_2O$ ;  $P_2O_5 \cdot 3K_2O$ ), und zwar können die Halogenide sowohl in monomolekularem, wie polymolekularem Zustand als Halogenosäureanhydride wirken.

Eine große Neigung in Form polymolekularer Chloride, Bromide und Jodide, am Aufbau der Doppelsalze teilzunehmen, haben unter anderen die Elemente  $Sb$ ,  $Bi$  und  $Hg$ , in geringerem Maße auch das  $Pb$  und  $Tl$ .

$Sb_2Cl_7M$	$Bi_2Cl_7M$	$Hg_2Cl_5M$	$Hg_2J_5M$	$Tl_2Cl_9M_3$
$Sb_2Cl_9M_3$	$Bi_2Cl_9M_3$	$Hg_2Cl_7M$	$Hg_3J_8M_2$	—
$Sb_3Cl_{14}M_5$	$Bi_3Cl_{16}M_7$	$Hg_3Cl_8M_2$	$Hg_3J_{10}M_4$	$Tl_2Br_9M_3$
$Sb_3Cl_{16}M_7$	—	$Hg_3Cl_{10}M_4$	—	—
—	$Bi_2Br_9M_3$	$Hg_4Cl_9M$	$Pb_2Cl_6M$	$Tl_2J_9M_3$
$Sb_2Br_9M_3$	—	$Hg_5Cl_{11}M$	—	—
$Sb_3Br_{16}M_7$	$Bi_2J_9M_3$	$Hg_5Cl_{12}M_2$	$Pb_2Br_5M$	—
—	$Bi_3J_{11}M_2$	$Hg_5Cl_{14}M_4$	—	—
$Sb_2J_7M$	$Bi_3J_{18}M_4$	$Hg_6Cl_{13}M$	$Pb_3J_{10}M_4$	—
$Sb_2J_9M_3$	$Bi_3J_{14}M_5$	$Hg_2Br_5M$	—	—
$Sb_4J_{15}M_3$	$Bi_5J_{21}M_6$	$Hg_6Br_{13}M$	—	—

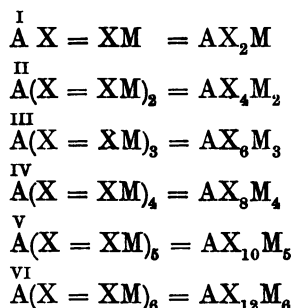
Vom Molybdän kennt man bisher überhaupt nur komplexe Halogenosalze, sie besitzen die Formel:  $Mo_3Cl_9M_2$ ; dagegen entsprechen beim Arsen zwar die Chloro- und Bromosalze nur den komplexen Typen  $As_2Cl_9M_3$  und  $As_2Br_9M_3$ , die Jodosalze aber aufser dem analogen Typus  $As_2J_9M_3$  auch noch der Zusammensetzung  $AsJ_4M$ . Beim Cadmium sind bisher derartige Salze nur in der Chloro- und Bromreihe beobachtet worden ( $Cd_2Cl_5M$ ,  $Cd_2Cl_7M_3$ ;  $Cd_2Br_7M_3$ ,  $Cd_3Br_8M_2$ ,  $Cd_4Br_9M$ ), nicht aber bei den Jodosalzen; aufserdem wurde noch bei  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Au$  festgestellt, daß sich ihre Halogenide in polymolekularer Form mit Alkalihalogeniden zu vereinigen vermögen, dagegen bisher bei keinem Abkömmling der vierwertigen Metalle.

Diese Eigentümlichkeit gewisser Halogenide findet ihre Analogie im Verhalten einzelner saurer Oxyde bei der Bildung von Sauer-

stoffsalzen. Unter anderen zeichnen sich  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch ihre grofse Neigung aus in polymolekularem Zustand Alkali-oxyde zu addieren und können sie in dieser Beziehung direkt den Halogeniden  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  an die Seite gestellt werden.

Grofses Interesse bietet die Erörterung der Frage, wieviel Halogenatome im Maximum in Halogenosalzen auf ein Schwermetallatom kommen, da in den von WERNER und REMSEN aufgestellten Theorien der Konstitution der Doppelsalze dieser Punkt eine grofse Rolle spielt und eine durchaus verschiedene Lösung erfährt.

Nach IRA REMSEN haben wir uns die Bildung der Halogenosalze bekanntlich derartig vorzustellen, dafs je ein Halogenatom des Schwermetallhalogenids mit dem Halogenatom des Alkalihalogenids in direkte Bindung tritt, so dafs sich nach dieser Theorie für die höchstmöglichen Verbindungstypen der Doppelsalze folgende Formeln ergeben:<sup>1</sup>



WERNER dagegen kommt durch vergleichende Betrachtung der Halogenosalze mit den Sauerstoffsalzen und den Metallammoniakenzu der Ansicht, dafs sich sämtliche Halogenatome in direkter Bindung mit dem Schwermetallatom befinden, und dafs dieser Komplex in seiner Gesamtheit die gewissermassen in einer zweiten Sphäre befindlichen Alkaliatome bindet. Die Zahl der Halogenatome, welche ein Metall so zu binden vermag, wird bei ihm durch die Koordinations-

<sup>1</sup> Späterhin hat REMSEN seine Theorie dahin erweitert, dafs in den Doppelsalzen auch aus Halogenen bestehende Ringsysteme vorhanden sein können wie z. B.  $\overset{\text{I}}{\text{A}}\text{X}-\overset{\text{I}}{\text{X}}\text{M}$  zeigt; hierdurch wird die theoretische Ableitung ein-

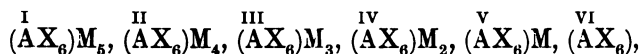


Grenzzahl natürlich unmöglich.



zahl begrenzt, d. h. die Zahl, welche angiebt, wieviel Atome irgend welcher Art in direkter Bindung mit dem Zentralatom stehen können. Diese scheint für die meisten Metalle 6 zu betragen, wonach also nicht mehr als 6 Halogenatome in den Doppelsalzen auf ein Schwermetallatom kommen dürfen.

Die Maximaltypen lauten demnach:



wobei natürlich die Existenzfähigkeit von Salzen eines niederen Verbindungstypus nicht ausgeschlossen ist.

Dafs die REMSEN'sche Anschauung den Thatsachen nicht gerecht wird, ist schon vor mehreren Jahren durch die Experimentaluntersuchungen von WELLS, WHEELER und ihren Schülern gezeigt worden, indem die sich aus derselben ergebende Grenzzahl bei den Metallen von geringerer Wertigkeit häufig überschritten, bei denen von höherer (4) aber nie erreicht wird.

In betreff der WERNER'schen Theorie wollen wir zwei Punkte erörtern. In welchen Fällen wird die maximale Zahl 6 in den Anlagerungsprodukten erreicht und wann wird sie eventuell überschritten. Ein geradezu typisches Beispiel für die Richtigkeit der WERNER'schen Anschauung bilden die Abkömmlinge der Halogenide vierwertiger Metalle; bei diesen scheint die grösste Tendenz zu herrschen durch Addition zweier Moleküle Alkalihalogenid ihrem Bindungsvermögen zu genügen.  $\text{TeBr}_5\text{H}$ ,  $\text{TeJ}_5\text{H}$  und  $\text{PtCl}_6\text{M}$  sind die einzigen Fälle unter den Chloro-, Bromo- und Jodereihen von 14 Metallen, in denen ein niederer Verbindungstypus existenzfähig erscheint, aber auch hier leiten sich die Mehrzahl der vorhandenen Salze vom Typus  ${}^{\text{IV}}(\text{AX}_6)\text{M}_2$  ab.

Schon nicht mehr so häufig beobachten wir den WERNER'schen Grenztypus bei den Halogenosalzen dreiwertiger Metalle, und zwar zeigt sich hier ein krasser Gegensatz bei den einzelnen Halogenen.

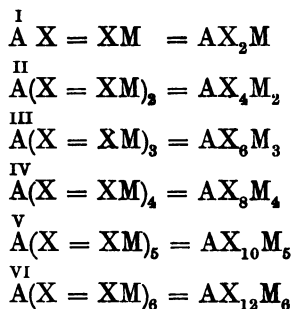
Während zahlreiche hierhergehörige Chlorosalze dem Typus  ${}^{\text{III}}(\text{ACl}_3)\text{M}_3$  entsprechen, sie leiten sich von den Metallen: Jn, Tl, Cr, Fe, Sb, Bi, Os, Rh, Jr ab, vermögen von den Bromiden und Jodiden nur  $\text{JrBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{TlBr}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$  und  $\text{JrJ}_3$  drei Moleküle  $\text{BrM}$  bzw.  $\text{JM}$  zu addieren.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den zweiwertigen Metallen. Jodosalze des Typus  ${}^{\text{II}}(\text{AJ}_2)\text{M}_4$  kennt man bisher über-

stoffsalzen. Unter anderen zeichnen sich  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch ihre grofse Neigung aus in polymolekularem Zustand Alkali-oxycide zu addieren und können sie in dieser Beziehung direkt den Halogeniden  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  an die Seite gestellt werden.

Grofses Interesse bietet die Erörterung der Frage, wieviel Halogenatome im Maximum in Halogenosalzen auf ein Schwermetallatom kommen, da in den von WERNER und REMSEN aufgestellten Theorien der Konstitution der Doppelsalze dieser Punkt eine grofse Rolle spielt und eine durchaus verschiedene Lösung erfährt.

Nach IRA REMSEN haben wir uns die Bildung der Halogenosalze bekanntlich derartig vorzustellen, dafs je ein Halogenatom des Schwermetallhalogenids mit dem Halogenatom des Alkalihalogenids in direkte Bindung tritt, so dafs sich nach dieser Theorie für die höchstmöglichen Verbindungstypen der Doppelsalze folgende Formeln ergeben:<sup>1</sup>



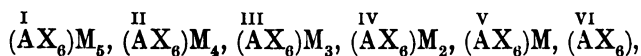
WERNER dagegen kommt durch vergleichende Betrachtung der Halogenosalze mit den Sauerstoffsalzen und den Metallammoniaken zu der Ansicht, dafs sich sämtliche Halogenatome in direkter Bindung mit dem Schwermetallatom befinden, und dafs dieser Komplex in seiner Gesamtheit die gewissermassen in einer zweiten Sphäre befindlichen Alkaliatome bindet. Die Zahl der Halogenatome, welche ein Metall so zu binden vermag, wird bei ihm durch die Koordinations-

<sup>1</sup> Späterhin hat REMSEN seine Theorie dahin erweitert, dafs in den Doppelsalzen auch aus Halogenen bestehende Ringsysteme vorhanden sein können, wie z. B.  $\begin{array}{c} \text{I} \quad \quad \text{I} \\ \text{AX} - \text{XM} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{X} \\ \quad \quad \text{M} \end{array}$  zeigt; hierdurch wird die theoretische Ableitung einer

Grenzzahl natürlich unmöglich.

zahl begrenzt, d. h. die Zahl, welche angiebt, wieviel Atome irgend welcher Art in direkter Bindung mit dem Zentralatom stehen können. Diese scheint für die meisten Metalle 6 zu betragen, wonach also nicht mehr als 6 Halogenatome in den Doppelsalzen auf ein Schwermetallatom kommen dürfen.

Die Maximaltypen lauten demnach:



wobei natürlich die Existenzfähigkeit von Salzen eines niederen Verbindungstypus nicht ausgeschlossen ist.

Dafs die REMSEN'sche Anschauung den Thatsachen nicht gerecht wird, ist schon vor mehreren Jahren durch die Experimentaluntersuchungen von WELLS, WHEELER und ihren Schülern gezeigt worden, indem die sich aus derselben ergebende Grenzzahl bei den Metallen von geringerer Wertigkeit häufig überschritten, bei denen von höherer (4) aber nie erreicht wird.

In betreff der WERNER'schen Theorie wollen wir zwei Punkte erörtern. In welchen Fällen wird die maximale Zahl 6 in den Anlagerungsprodukten erreicht und wann wird sie eventuell überschritten. Ein geradezu typisches Beispiel für die Richtigkeit der WERNER'schen Anschauung bilden die Abkömmlinge der Halogenide vierwertiger Metalle; bei diesen scheint die grösste Tendenz zu herrschen durch Addition zweier Moleküle Alkalihalogenid ihrem Bindungsvermögen zu genügen.  $\text{TeBr}_6\text{H}$ ,  $\text{TeJ}_6\text{H}$  und  $\text{PtCl}_6\text{M}$  sind die einzigen Fälle unter den Chloro-, Bromo- und Jodoreihen von 14 Metallen, in denen ein niederer Verbindungstypus existenzfähig erscheint, aber auch hier leiten sich die Mehrzahl der vorhandenen Salze vom Typus  ${}^{\text{IV}}(\text{AX}_6)\text{M}_2$  ab.

Schon nicht mehr so häufig beobachten wir den WERNER'schen Grenztypus bei den Halogenosalzen dreiwertiger Metalle, und zwar zeigt sich hier ein krasser Gegensatz bei den einzelnen Halogenen.

Während zahlreiche hierhergehörige Chlorosalze dem Typus  ${}^{\text{III}}(\text{ACl}_6)\text{M}_3$  entsprechen, sie leiten sich von den Metallen: Jn, Tl, Cr, Fe, Sb, Bi, Os, Rh, Jr ab, vermögen von den Bromiden und Jodiden nur  $\text{JrBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{TlBr}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$  und  $\text{JrJ}_3$  drei Moleküle  $\text{BrM}$  bzw.  $\text{JM}$  zu addieren.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den zweiwertigen Metallen. Jodosalze des Typus  ${}^{\text{II}}(\text{AJ}_6)\text{M}_4$  kennt man bisher über-

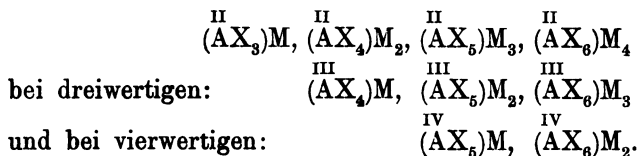
haupt noch nicht, dagegen sind zwei Bromosalzreihen und zwei Chlorosalzreihen  $(\overset{\text{II}}{\text{AX}}_6)\text{M}_4$  bekannt:  $(\text{CdBr}_6)\text{M}_4$ ,  $(\text{PbBr}_6)\text{M}_4$ ,  $(\text{CdCl}_6)\text{M}_4$ ,  $(\text{PbCl}_6)\text{M}_4$ .

Hexahalogenosalze mit einwertigem Zentralatom sind noch nicht dargestellt worden, von solchen mit fünfwertigem nur das Salz  $(\text{SbCl}_6)\text{Cs}$ , welches übrigens eins der wenigen bekannten Doppelsalze mit fünfwertigem Metalle ist.<sup>1</sup>

Hiernach nimmt die Fähigkeit zur Bildung des Hexahalogenotypus mit der Wertigkeit des Metalles ab, falls man die noch wenig untersuchten Salze mit fünfwertigem Zentralatom unberücksichtigt läßt.

Äußerst gering ist die Zahl der Halogenosalze mit mehr als 6 Halogenatomen auf 1 Schwermetallatom. Es sind dies die Chlorosalze:  $\text{SnCl}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_4$ ,  $\text{ThCl}_7\text{Cs}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{Cl}_{13}\text{M}_3$ ; die Bromosalze:  $\text{SbBr}_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbBr}_7(\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{CH}_3}{\text{NH}_3})_4$ ,  $\text{SnBr}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_4$ ,  $\text{SbBr}_7\text{M}_2$  und die Jodosalze  $(\overset{\text{III}}{\text{TlJ}}_8)\text{Tl}_6$ ,  $\text{SbJ}_7(\text{NH}_4)_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{BiJ}_7\text{K}_4$ ,  $\text{BiJ}_7(\text{NH}_4)_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SbJ}_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_4$ . Dieselben sind zum großen Teil bisher schlecht und ungenügend untersucht und kann daher noch nicht in eine Diskussion darüber eingegangen werden, inwieweit sie eine Modifikation der WERNER'schen Theorie verlangen, welche ja bisher den Thatsachen in weitem Mafse gerecht wird.

Einiges Interesse erwecken diejenigen Metalle, bei denen sämtliche nach der WERNER'schen Theorie zu erwartenden Verbindungstypen mit einem Zentralatom im Molekül vorkommen, d. h. bei zweiwertigen Elementen die Typen:



Diese Metalle sind sehr wenig zahlreich. Es sind dies nur  $\overset{\text{III}}{\text{Tl}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Sb}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Bi}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Rh}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Pt}}$  in ihren Chlorosalzen, außerdem  $\overset{\text{II}}{\text{Cd}}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{Te}}$  in

<sup>1</sup> Außerdem existiert noch ein vom fünfwertigen Molybdän sich ableitendes Chlorooxosalz, welches dem WERNER'schen Grenztypus entspricht  $(\text{Mo}^{\text{O}}\text{Cl}_5)\text{M}_2$ ; siehe weiter unten.

der Bromo-, und Bi, Te in der Jodoreihe; auch wenn man die Halogenosalze, also Chloro-, Bromo- und Jodosalze jedes Elementes zusammengenommen, in dieser Hinsicht zusammenstellt, vergrößert sich die Zahl nicht.

In betreff der Verteilung der Halogenosalze auf die einzelnen obigen Verbindungstypen ergibt sich folgendes: Der häufigst auftretende Typus bei zweiwertigen Elementen ist  $(\overset{\text{II}}{\text{AX}}_4)_2\text{M}_2$ , nur  $\overset{\text{II}}{\text{Ni}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Mo}}$ , und  $\overset{\text{II}}{\text{Mg}}$  bilden keine Salze dieser Zusammensetzung; ebenfalls sehr oft findet man den einfachsten Typus  $(\overset{\text{II}}{\text{AX}}_3)\text{M}$ , in diesem Falle aber fehlen die betreffenden Salze beim  $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Pd}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Jr}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{Mo}}$ . Die übrigen möglichen Reihen sind bedeutend seltener vertreten.

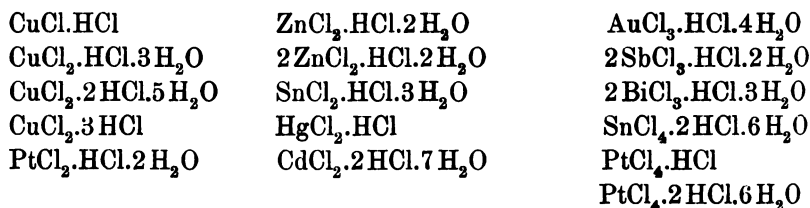
Bei den dreiwertigen Elementen tritt ebenfalls der dem obigen Typus  $(\overset{\text{III}}{\text{AX}}_4)_2\text{M}_2$  entsprechende  $(\overset{\text{III}}{\text{AX}}_6)_2\text{M}_2$  am meisten in den Vordergrund. Nur von  $\overset{\text{III}}{\text{As}}$  und  $\overset{\text{III}}{\text{Jr}}$  kennt man keine hierhergehörigen Verbindungen. In Bezug auf Häufigkeit des Auftretens kommt dann der nächsthöhere Typus  $(\overset{\text{III}}{\text{AX}}_6)_3\text{M}_3$ , der nur beim  $\overset{\text{III}}{\text{Al}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Au}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{As}}$  und  $\overset{\text{III}}{\text{Ru}}$  fehlt, während der Typus  $(\overset{\text{III}}{\text{AX}}_4)\text{M}$  noch zahlreichere Lücken aufweist ( $\overset{\text{III}}{\text{Jn}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Ru}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Os}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Jr}}$ ).

Bei den vierwertigen Metallen begegnen wir, wie schon oben erwähnt, großer Einförmigkeit, indem fast sämtliche Salze dem Typus  $(\overset{\text{IV}}{\text{AX}}_6)_2\text{M}_2$  angehören.

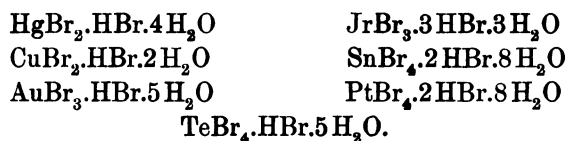
Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir Chloro-, Bromo- und Jodosalze einzeln betrachten; dann stellt sich heraus, daß bei den Chlorosalzen der zweiwertigen Metalle die beiden einfachsten Typen gleich oft vertreten sind (es fehlen  $\text{FeCl}_3\text{M}$ ,  $\text{PdCl}_3\text{M}$ ,  $\text{MoCl}_3\text{M}$  und  $\text{MgCl}_4\text{M}_2$ ,  $\text{MoCl}_4\text{M}_2$ ,  $\text{NiCl}_4\text{M}_2$ ), daß dagegen bei den Bromosalzen die Tetrabromoreihe am häufigsten auftritt ( $\text{NiBr}_4\text{M}_2$  und  $\text{MgBr}_4\text{M}_2$  fehlen), bei den Jodosalzen dagegen Trijodo- und Tetrajodosalze sich fast die Wage halten (es fehlen  $\text{CoJ}_3\text{M}$ ,  $\text{JrJ}_3\text{M}$  und  $\text{MgJ}_4\text{M}_2$ ,  $\text{PtJ}_4\text{M}_2$ ,  $\text{SnJ}_4\text{M}_2$ ). In der Chlororeihe der dreiwertigen Metalle bilden außer  $\text{As}$  und  $\text{Jr}$  alle Elemente Pentacidosalze; in der Bromoreihe dagegen dominiert überhaupt kein Verbindungstypus, während bei den Jodosalzen alle mit Ausnahme des  $\overset{\text{III}}{\text{Jr}}$  Verbindungen des Typus:  $(\overset{\text{III}}{\text{AJ}}_4)\text{M}$  geben.

In unseren bisherigen Betrachtungen haben wir uns im wesentlichen mit der Natur und der Zusammensetzung des negativen komplexen Radikals der Halogenosalze befaßt, ohne den positiven Bestandteil des Moleküls besonders zu berücksichtigen; da interessiert es nun vor allem, daß derselbe außer Li, Na,  $\text{NH}_4$  u. s. w. auch Wasserstoff sein kann. Es existieren also Verbindungen, welche in demselben Verhältnis zu den Halogenosalzen stehen, wie die Oxosäuren zu den Oxosalzen, wir werden sie deshalb als Halogenosäuren bezeichnen müssen. Folgende sind bisher dargestellt worden:

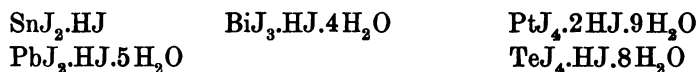
Chlorosäuren:



Bromosäuren:



Jodosäuren:



Aus dieser Zusammenstellung ersieht man sofort, daß bei weitem nicht bei sämtlichen Metallen, welche Halogenosalze bilden, auch die zugehörigen Säuren existieren. Ähnliches findet man, allerdings in weit geringerem Maße bei den Oxosalzen wieder; so lassen sich bekanntlich die zu den Salzen  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{K}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{K}_2$  gehörigen Säuren  $\text{CrO}_4\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}_2$  nicht gewinnen, da dieselben, falls primär entstanden, direkt in ihre Anhydride zerfallen, analog wie eben die meisten Halogenosäuren bei ihrer Bildung Halogenwasserstoff abspalten, unter Übergang in die Chlorosäureanhydride, d. h. die gewöhnlichen Chloride. Am beständigsten erweisen sich namentlich:  $(\text{PtX}_6)\text{H}_2$ ,  $(\text{SnX}_6)\text{H}_2$ ,  $(\text{AuX}_4)\text{H}$ , aus denen man leicht

durch Neutralisation mit den verschiedensten Basen oder Karbonaten die zugehörigen Salze gewinnen kann, während man sonst gezwungen ist, die Doppelsalze direkt aus den Komponenten zu gewinnen. Besonders interessant liegen die Verhältnisse beim Kupferchlorid; von ihm leiten sich nicht weniger als drei verschiedene Halogenosäuren ab, die den Formeln  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{HCl}$  entsprechen. Hierdurch tritt das Kupferchlorid in vollkommene Analogie mit dem Oxyd  $\text{P}_2\text{O}_5$ , welches ja folgende Säuren zu bilden vermag:  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PO}_4\text{H}_3$ .

Bemerkt mag noch werden, daß den Säuren  $\text{TeBr}_4 \cdot \text{HBr}$  und  $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ}$  keine Salze entsprechen. Vielmehr leiten sich dieselben sämtlich von den hypothetischen Säuren  $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{BrH}$  und  $\text{TeJ}_4 \cdot 2\text{JH}$  ab.

Die aus den obigen Zusammenstellungen schon hervorgehende große Analogie in den Aufbauverhältnissen der Chloro-, Bromo- und Jodosalze tritt noch besonders scharf in der Existenz von Mischsalzen hervor, in denen sich die Halogene in den verschiedensten Verhältnissen vertreten können. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß vielfach Chloro-, Bromo- und Jodosalze desselben Metalles isomorph mit einander sein werden. Dies ist in der That in manchen Fällen nachgewiesen worden. Von den Mischsalzen sind namentlich die folgenden gut untersucht:

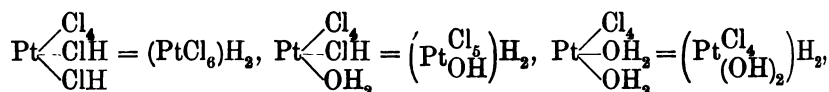
$\overset{\text{III}}{\text{Tl}}(\text{Cl}, \text{Br})_4$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{Tl}}, \overset{\text{III}}{\text{Tl}}(\text{Cl}, \text{Br})_6$ ,  $\overset{\text{I}}{\text{Tl}}_3$  von MEYER,  $\text{Pb}(\text{Cl}, \text{Br})_3\text{Cs}$ ,  $\text{Pb}_2(\text{Cl}, \text{Br})_6\text{Cs}$ ,  $\text{Pb}_2(\text{Br}, \text{J})_3\text{K}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  von WELLS,  $\text{Pb}_2(\text{Br}, \text{J})_5\text{K}$  von HERTY und WELLS und  $\text{Pt}(\text{Cl}, \text{Br})_6\text{K}_3$  von MIOLATI und HERTY.

Ob die zahlreichen, gleichzeitig verschiedene Halogene enthaltenden Doppelsalze, welche beschrieben worden sind, wirklich chemische Individuen und keine isomorphen Gemische wie die obigen darstellen, ist zum mindesten zweifelhaft, da sie in dieser Hinsicht fast nie genauer untersucht sind. Ein wirkliches chemisches Individuum scheint nach WELLS der Körper  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{CsCl}$  zu sein, da seine Eigenschaften nicht die Mitte halten zwischen denen von  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{CsJ}$ .

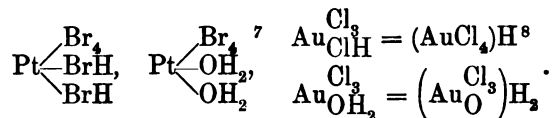
Diesen Übergangsgliedern zwischen Chloro-, Bromo- und Jodosalzen an die Seite zu stellen sind die Zwischenformen zwischen Halogeno- und Oxosalzen. Isomorphie bei den letzteren beiden Körperklassen werden wir kaum erwarten dürfen, sie ist auch noch nicht beobachtet worden, wohl aber kennt man einige gut charak-

terisierte, gleichzeitig Halogen und Sauerstoff enthaltende komplexe Salze, welche die nahe Verwandtschaft der Halogeno- und Oxosalze in ein klares Licht setzen. So wurde vor kurzem von KLASON<sup>1</sup> die Verbindungsklasse  $(\text{MoCl}_5^{\text{O}})_2\text{M}_2$  aufgefunden, während vom Uran schon länger die Körperreihen  $(\text{UrCl}_4^{\text{VI O}_2})_2\text{M}_2$  und  $(\text{UrBr}_4^{\text{VI O}_2})_2\text{M}_2$  existieren, welche sich eng anschließen an die reinen Bromosalze  $(\text{UrBr}_6^{\text{IV}})_2\text{M}_2$ ; ebenso entspricht wie  $(\text{CrCl}_3^{\text{VI O}})\text{K}$  dem reinen Oxosalz  $(\text{CrO}_4^{\text{VI}})\text{K}_2$ , außerdem vermochte ROSENHEIM das Salz  $(\text{TiBr}_5^{\text{O}})(\text{HPy})_3$ <sup>2</sup> darzustellen. Ein weiterer interessanter Fall ist beim Arsen beobachtet worden. Den Bromosalzen  $2\text{AsBr}_3 \cdot 3\text{CsBr}$  und  $2\text{AsBr}_3 \cdot 3\text{RbBr}$  schlossen sich die Oxobromokörper  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{CsBr}$  und  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{RbBr}$  eng an und sind auch durch die Einwirkung von Wasser direkt daraus zu erhalten.

Ebenfalls in diese Gruppe von Verbindungen gehören einige von JÖRGENSEN,<sup>3</sup> HITTORF,<sup>4</sup> KOHLRAUSCH<sup>5</sup> und MIOLATI<sup>6</sup> eingehend erforschte Abkömmlinge des  $\text{PtCl}_4$ . Dieses Chlorid vermag sowohl  $\text{ClH}$  wie auch  $\text{OH}_2$  zu addieren, ferner auch beide Körper gleichzeitig. Es entstehen so die Verbindungen:



deren Eigenschaften in vollem Einklang mit diesen Konstitutionsformeln stehen; sie stellen sämtlich zweibasische Säuren dar, welche gut charakterisierte Salze geben. Ähnlich sind die Beziehungen zwischen den Säuren:



<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 148.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 26 (1901), 249.

<sup>3</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 16, 345.

<sup>4</sup> Zeitschr. phys. Chem. 28 (1899), 546.

<sup>5</sup> Wied. Ann. 63 (1897), 423.

<sup>6</sup> Z. anorg. Chem. 22, 445; 26, 209.

<sup>7</sup> MIOLATI u. BELLUCCI, Z. anorg. Chem. 26, 222.

<sup>8</sup> HITTORF u. SALKOWSKI, Zeitschr. phys. Chem. 28, 546.



Analog wie nach obigem zwischen den Oxo- und Halogenosalzen Übergangsformen aufgefunden worden sind, analog lassen sich die Halogenosalze und die Metallammoniate unter einander verknüpfen.

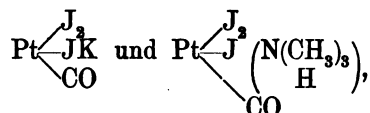
Zwischen den Körpern  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{---} \\ \text{ClM} \\ \text{---} \\ \text{ClM} \end{matrix}$  und  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$  sollte eine Zwischen-

form  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_4 \\ \text{---} \\ \text{ClM} \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$  existieren, was auch in der That der Fall ist. Ähn-

lich stellt der Körper  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{ClM} \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$  das Mittelglied zwischen  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{ClM} \\ \text{---} \\ \text{ClM} \end{matrix}$

und  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$  dar und besitzt auch alle durch diese Konstitutions-

formel zum Ausdruck gebrachten Eigenschaften. Zwischenformen zwischen Bromo- und Jodosalzen einerseits und den Metallammoniaten andererseits sind bisher nicht beschrieben worden, dagegen existieren nach MYLIUS und FÖRSTER die Substanzen



welche in ihren Aufbauverhältnissen völlig übereinstimmen mit dem

oben erwähnten komplexen Salz  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{Cl}_3 \\ \text{---} \\ \text{ClM} \\ \text{---} \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$ .

In unseren bisherigen Betrachtungen haben wir, um die Beziehungen der einzelnen Körper zu einander möglichst klar überschauen zu können, den Wassergehalt der Halogenosalze noch nicht in Berücksichtigung gezogen. In betreff der Chlorosalze ist derselbe eingehend von WERNER in seiner diesbezüglichen Abhandlung<sup>1</sup> besprochen worden. Seine damals aufgestellten Konstitutionsformeln für die Hydrate der Chromchloriddoppelsalze haben durch neuere experimentelle Untersuchungen desselben Forschers in Gemeinschaft mit GUBSER<sup>2</sup> ihre vollständige Bestätigung gefunden.

Für die Bindungsart des Wassers ergeben sich naturgemäfs drei Möglichkeiten, dasselbe kann ich entweder in der Anziehungs-

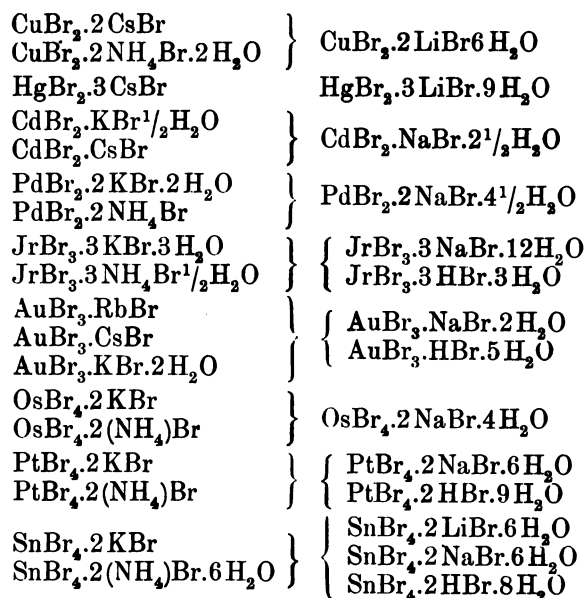
<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 177.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579.

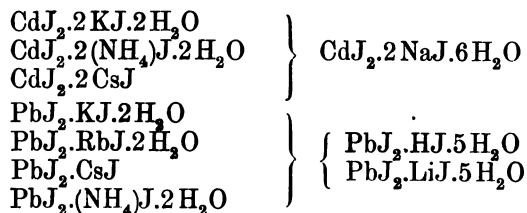
sphäre des Schwermetalls, des Alkalimetalls oder der Halogene befinden. Bisher ist es nur in einigen ganz speziellen Fällen (siehe die Abhandlung von WERNER und GUBSER) gelungen, Klarheit in diese Frage zu bringen. Nur soviel läßt sich allgemein aussagen,<sup>1</sup> daß in den Wasserstoff-, Lithium- und Natriumsalzen meistens ein Teil der etwa vorhandenen Wassermoleküle in direkter Bindung mit dem Alkalimetall steht, da die Abkömmlinge dieser Metalle fast immer einen bedeutend höheren Wassergehalt aufweisen als die Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammoniumsalsze, nie aber einen geringeren.

Folgende Gegenüberstellung von Bromo- und Jodosalzen möge diesen Schluß veranschaulichen:

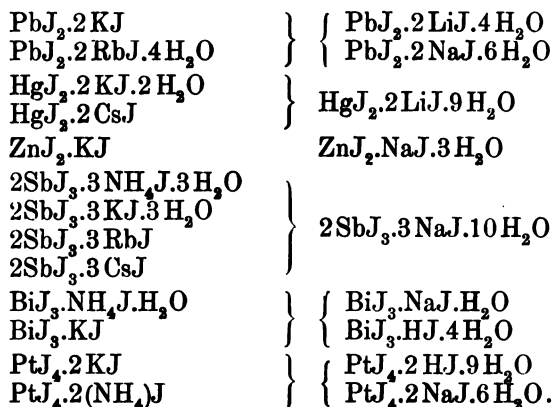
Bromosalze:



Jodosalze:



<sup>1</sup> Siehe WERNER, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 175.



Zu demselben Schlusse kommt KURNAKOW<sup>1</sup> bei den Halogenoppelsalzen des Kupfers und zwar durch Betrachtung der Farbe einzelner Salze. So nimmt er an, dass in dem rotbraunen Salze  $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{LiBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  die Wassermoleküle an Lithium gebunden sind ( $(\text{CuBr}_4)(\text{Li}(\text{OH})_2)_2$ ), da dessen Farbe übereinstimmt mit der des wasserfreien  $\text{CuBr}_2$  und nicht mit der des grünen Kupferbromidhydrats,  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , und weil fernerhin auch das wasserfreie  $\text{LiBr}_2 \cdot \text{KBr}$  rotbraun gefärbt ist. Umgekehrt entspricht das wasserhaltige Salz  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ClK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in seiner Farbe dem Hydrat  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und nicht dem wasserfreien  $\text{CuCl}_2$ , so dass in diesem Doppelsalz die Wassermoleküle nach ihm am Kupfer haften.

Zum Schluss noch einige Worte über das chemische Verhalten der Halogenosalze. Gut charakterisieren lässt sich bisher nur die Einwirkung des Wassers auf dieselben. In dieser Beziehung hat sich wiederum herausgestellt, dass sämtliche Eigentümlichkeiten der Oxosalze sich bei den Halogenosalzen wiederholen. Auf die Oxosalze wirkt, abgesehen von einer eventuellen Hydratbildung, das Wasser in zweierlei Richtung ein; einerseits bewirkt es elektrostatische Dissoziation in ein komplexes sauerstoffhaltiges negatives Ion und ein positives Metallion, andererseits ruft es Spaltung in die beiden Oxydcomponenten hervor, die ihrerseits wieder mit Wasser reagieren können (hydrolytische Dissoziation). Zu berücksichtigen ist, dass die beiden Arten der Dissoziation sich nicht gegenseitig aus-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 19, 335; 18, 230, hier siehe auch Betrachtungen über die Hydratformen anderer Doppelsalze.

schließen, sondern sehr häufig zusammen bei demselben Salze vorkommen.

Dieselben beiden Reaktionen finden wir nun bei den Halogenosalzen wieder, nur in der Hinsicht verschoben, daß in diesem Falle die Spaltung in die Komponenten bei weitem häufiger eintritt, als die normale Dissoziation in ein komplexes, halogenhaltiges Ion und ein Alkaliion. Die meisten Halogenosalze der zwei- und dreiwertigen Metalle, mit Ausnahme etwa der von  $\text{Pt}^{\text{II}}$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$  sich ableitenden, scheinen in wässriger Lösung zu einem hohen Prozentsatz in ihre Komponenten zu zerfallen, während bei den vierwertigen Metallen unter anderen die Salze des Platins und Zinns normale elektrolitische Dissoziation erleiden und nur wenig in ihre Bestandteile gespalten sind. Leider sind die meisten Doppelsalze noch nicht genügend in dieser Hinsicht untersucht.<sup>1</sup>

---

Aus all diesen vergleichenden Betrachtungen ergibt sich wohl zur Genüge, daß Chloro-, Bromo- und Jodosalze so große Analogien in ihrem Aufbau unter einander aufweisen, ebenso die Halogenosalze mit den Oxosalzen, daß der WERNER'sche Schluss berechtigt erscheint, all diese Körper in eine große Klasse einzureihen und ihre Konstitution analog zu gestalten.

## II. Systematische Zusammenstellungen der Halogenosalze.

Die im folgenden gegebenen tabellarischen Zusammenstellungen enthalten sämtliche Additionen der Bromide und Jodide von H, Li, Na, K, Rb, Cs,  $(\text{NH}_4)$ , Ca, Sr, Ba an irgend welche Bromide und Jodide; außerdem sind auch noch die Anlagerungsprodukte der Halogenide ammoniumähnlicher organischer Radikale aufgenommen worden, soweit sie theoretisches Interesse für die erörterten Fragen bieten.<sup>2</sup> Es liegt also nunmehr mit Einschluß der WERNER'schen Arbeit über Chlorosalze eine vollständige Systematik der Halogenosalze vor.

---

<sup>1</sup> Systematische Untersuchungen über dieses Problem sind in letzter Zeit namentlich von JONES und KNIGHT durchgeführt worden. *Chem. Centrbl.* 1899 II, 353; 1901 II, 11.

<sup>2</sup> Eine mit Litteraturangaben versehene Zusammenstellung sämtlicher bisher bekannter Brom- und Joddoppelsalze befindet sich in meiner Habilitationsschrift.

Das Anordnungsprinzip der Tabellen wird ohne weitere Erklärung sofort ersichtlich sein.

Bei jedem Salze ist, soweit mir die Originallitteratur zur Verfügung stand, kurz Farbe und Krystallgestalt, eventuell auch Schmelzpunkt angegeben, und sind die Litteraturnachweise im Zusammenhang hinter den Bromo- bzw. Jodosalzen mit Belegnummern angeführt. — Hieran schließt sich dann noch je eine tabellarische Zusammenstellung der Chloro-, Bromo-, Jodo- und endlich (durch Zusammenfassung dieser Salztypen gewonnen) der Halogenosalztypen, bei denen aber auf das im Molekül vorhandene Wasser keine Rücksicht genommen ist. Die Tabelle über Chlorosalze ist nach den in der WERNER'schen Abhandlung aufgezählten Chlorosalzen zusammengestellt. Neuere, seit Erscheinen derselben ausgeführte Arbeiten sind ebenfalls berücksichtigt unter Hinzufügung der nötigen Litteraturnachweise.

### 1. Bromosalze.

I  
Cu

1.  $\text{CuBr} \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; glänzende farblose Rhomboëder.
2.  $\text{CuBr} \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; sphenoidisch.
3.  $\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}$ .
4.  $\text{CuBr} \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ ; lange farblose Prismen.
5.  $2\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$ ; rotgelbe Nadeln.
6.  $2\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}$  (para); dunkelrot.
7.  $2\text{CuBr} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}$  ( $\beta$ ); feuerroter Niederschlag.

I  
Ag

8.  $\text{AgBr} \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; schneeweißes, krystall. Niederschlag, rhomboëdrisch.

II  
Cu

9.  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; schwarze unbeständige Krystalle.
10.  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{KBr}$ .
11.  $\text{CuBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ ; kurze, hexagonale Krystalle, dunkel, undurchsichtig.
12.  $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{LiBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; schwarze, prismatische Krystalle (Nadeln).
13.  $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$ ; undurchsichtige, schwarze Krystalle.
14.  $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; smaragdgrüne Krystalle.

II  
Mg

15.  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; orthorhombische Prismen.
16.  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{CaBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; farblose, rechteckige Tafeln.
17.  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; orthorhombische Prismen.

II  
Zn

18.  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$ ; farblose Tafeln.
19.  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Br}$  oder  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
20.  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; dicke, prismatische Tafeln.
21.  $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{CsBr}$ ; farblose, offenbar monokline Prismen.
22.  $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Br}$ .
23.  $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{Br}$  (meta); lange Nadeln.

II  
Cd

24.  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{NaBr} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; glänzende, sechseitige Platten.
25.  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; seidenglänzende, luftbeständige Nadeln.
26.  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ ; dimorph; isometrischer Niederschlag und gute Prismen.
27.  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$ ; dünne Nadeln.
28.  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{Br}$ ; tafelförmige Krystalle.
29.  $\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{CsBr}$ ; rektanguläre Tafeln.
30.  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{KBr}$ .
31.  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ ; Prismen.
32.  $2\text{CdBr}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{Br}$ ; durchsichtige Prismen.
33.  $3\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NaBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
34.  $4\text{CdBr}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \cdot \text{Br}$ ; dicke, kurze, glänzende Krystalle.
35.  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; farblose, monokline Krystalle.
36.  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{PapaverinHCl}$ ; Niederschlag F. 185°.

II  
Hg

37.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; Nadeln; F = 13°.
38.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{KBr}$ ; gelbe Oktaëder.
39.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; luftbeständige rhombische Säulen.
40.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ ; dimorph; regulär und monoklin; limonengelb.
41.  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$ ; Säulen.
42.  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$ ; dünne Blättchen.
43.  $\text{HgBr}_2 \cdot 3\text{LiBr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .
44.  $\text{HgBr}_2 \cdot 3\text{CsBr}$ ; weisse Prismen.
45.  $2\text{HgBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ ; kleine, dünne Blättchen.
46.  $6\text{HgBr}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SBr}$ ; F. 169°.
47.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{SrBr}_2$ ;  $2\text{HgBr}_2 \cdot \text{SrBr}_2$ .
48.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{CsCl}$ .
49.  $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{CsCl}$ .
50.  $\text{HgBr}_2 \cdot 3\text{CsCl}$ .
51.  $2\text{HgBr}_2 \cdot \text{CsCl}$ .
52.  $5\text{HgBr}_2 \cdot \text{CsCl}$ .
53.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$  (ortho); einheitliche Krystalle.
54.  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KBr}$ ; lange, seidenglänzende Nadeln.
55.  $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J} \cdot \text{Br}$  (para); kleine Nadeln; F. 189°.

II  
Sn

- .  $\text{SnBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- .  $\text{SnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$ ; rote Krystalschuppen.
- .  $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ ; reguläre Oktaëder.
- .  $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- .  $\text{SnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; grofse, prismatische, weifse, porzellanartige Krystalle.

II  
Pb

- .  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ; glänzende, rautenförmige, farblose Krystalle.
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; farblose, prismatische Krystalle.
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ ; dimorph, hellorange Prismen und weifse Nadeln.
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$ ; kleine Oktaëder.
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; glänzende Prismen.
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ .
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; stark lichtbrechende, dünne Prismen.
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{RbBr} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ; farblose, durchsichtige, dünne, flache Prismen.
- .  $\text{PbBr}_2 \cdot 4\text{CsBr}$ ; weifse Rhomboëder.
- .  $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{KBr}$ ; quadratische Blättchen.
- .  $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{RbBr}$ ; quadratische Platten.
- .  $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ ; dünne, weifse Blättchen.
- .  $\text{Pb}(\text{Cl}, \text{Br})_2\text{Cs}$ ; rechtwinkelige, gelbe Prismen.
- .  $\text{Pb}(\text{Cl}, \text{Br})_2\text{Cs}_2$ ; Rhomboëder.
- .  $\text{Pb}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2\text{Cs}$ ; weifse Plättchen.
- .  $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ .
- .  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
- .  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ .
- .  $2\text{PbBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ ; quadratische Plättchen.

II  
Mn

- .  $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHBr}$ ; weifse Nadeln.

II  
Co

- .  $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$ ; grofse, grüne Tafeln oder Prismen.
- .  $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{CsBr}$ ; grüne, kombinierte Würfel und Oktaëder.

II  
Ni

- .  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ ; gelb.

II  
Pb

- .  $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{NaBr} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; tiefrote Tafeln.
- .  $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$ ; rötlichbraune, glänzende Nadeln.
- .  $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; lange, dunkelbraune, glänzende Nadeln.
- .  $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ ; olivenbraune Krystalle.
- .  $\text{PdBr}_2 \cdot \text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; schwarze, kurze Prismen.

<sup>II</sup>  
Pt

89.  $\text{PtBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$ ; schwarze, rhombische Oktaëder und braunrote Nadeln.

<sup>III</sup>  
Al

90.  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{KBr}$ .

<sup>III</sup>  
Tl

91.  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; isomorph mit  $(\text{NH}_4)$ Salz.  
92.  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{RbBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; blafs gelbe, reguläre Würfel.  
93.  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{CsBr}$ ; blafs gelbe, reguläre Würfel.  
94.  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $5\text{H}_2\text{O}$ ; gelbe, verwitternde Nadeln.  
95.  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; rhombische Tafeln.  
96.  $\text{TlBr}_3 \cdot \text{TlBr}$ ; lange, gelbe Nadeln.  
97.  $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{RbBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; goldgelbe, tetragonale Krystalle.  
98.  $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlBr}$ ; rote, sechsseitige Blättchen.  
99.  $2\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{CsBr}$ ; gelblichrote Krystalle.  
100.  $\text{Tl}(\text{Cl}, \text{Br})_4 \cdot \text{Tl}$ .  
101.  $\text{Tl}(\text{Cl}, \text{Br})_3 \cdot \text{Tl}_2$ .  
102.  $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ ; dunkelblutrote, hexagonale Platten.  
103.  $\text{TlClBr}_2 \cdot 3\text{TlCl}$ ; orangefarbene, hexagonale Platten.  
104.  $\text{TlCl}_2 \cdot 3\text{TlBr}$ ; orangefarbene, hexagonale Platten.

<sup>III</sup>  
Cr

105.  $\text{CrBr}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NHBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; rotbraune, zerfiefsliche Prismen.

<sup>III</sup>  
Fe

106.  $\text{FeBr}_3 \cdot \text{CsBr}$ .  
107.  $\text{FeBr}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
108.  $\text{FeBr}_3 \cdot 2\text{RbBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; tiefdunkelgrün, fast schwarz.  
109.  $\text{FeBr}_3 \cdot 2\text{CsBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; tiefdunkelgrün, fast schwarz.  
110.  $2\text{FeBr}_3 \cdot \text{FeBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; dunkelgrüner Körper.  
111.  $2\text{FeBr}_3 \cdot \text{FeBr}_2 \cdot \text{RbBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; dunkelgrüner Körper.

<sup>III</sup>  
Jr

112.  $\text{JrBr}_3 \cdot 3\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; stahlblaue, zerfiefsliche Nadeln.  
113.  $\text{JrBr}_3 \cdot 3\text{NaBr} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; dunkelolivgrüne Oktaëder.  
114.  $\text{JrBr}_3 \cdot 3\text{KBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; olivgrüne, glänzende, vierseitige Nadeln.  
115.  $\text{JrBr}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)\text{Br} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; olivgrüne, mikroskopische Nadeln.  
116.  $\text{JrBr}_3 \cdot 3\text{AgBr}$ ; schmutziggrüne, amorphe Masse.  
117.  $\text{JrBr}_3 \cdot 3\text{HgBr}$ ; hellgelber Niederschlag.

<sup>III</sup>  
Au

118.  $\text{AuBr}_3 \cdot \text{HBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; flache, nadelförmige, zinnberrote, luftbest. Kryst.  
119.  $\text{AuBr}_3 \cdot \text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



- .  $\text{AuBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; purpurrote, monokline oder rhombische Krystalle.
- .  $\text{AuBr}_3 \cdot \text{RbBr}$ ; schwarze, monokline Krystalle.
- .  $\text{AuBr}_3 \cdot \text{CsBr}$ ; schwarze, monokline Krystalle.
- .  $\text{AuBr}_3 \cdot \text{AuBr}?$
- .  $\text{AuBr}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{Aminocyclohexan}$ ; hellrote Krystalle.
- .  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Hyoscin}$ ; Prismen, F.  $215^\circ$ .
- .  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Hyoscyamin}$ ; gelbrote Schuppen, F.  $164^\circ$ .
- .  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Atropin}$ ; F.  $104^\circ$ .

III  
P

- .  $\text{PBr}_3 \cdot \text{AuBr}$ ; grofse, farblose, schiefe Prismen.
- .  $\text{PCl}_3 \cdot \text{AuBr}$ ; farblose, stark lichtbrechende, schiefe Prismen.

III  
As

- .  $2 \text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{RbBr}$ ; glänzende, gelbe Krystalle.
- .  $2 \text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{CsBr}$ ; glänzende, gelbe Krystalle.
- .  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{RbBr}$ ; weifse Krusten.
- .  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{CsBr}$ ; weifse Krusten.
- .  $2 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ .

III  
Sb

- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NHBr}$ , gelbe Krystalle.
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}$ ; gelbe orthorhombische Krystalle.
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle \text{Br}$  (meta); hellgelbe Nadeln.
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$  (para); kanariengelb.
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle \text{Br}$  (ortho); kurze Prismen.
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle \text{Br}$  (para); kanariengelb.
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ ; gelbe, orthorhombische Krystalle.
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle \text{Br}$  (para); kanariengelb.
- .  $2 \text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{RbBr}$ ; sechsseitige, glänzende, flache Krystalle.
- .  $3 \text{SbBr}_3 \cdot 7 \text{RbBr}$  oder  $10 \text{SbBr}_3 \cdot 23 \text{RbBr}$ .
- .  $\text{SbBr}_3 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .
- .  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- .  $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{KBr}$ .

III  
Bi

- .  $\text{BiBr}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; gelbe Prismen, Tafeln oder Nadeln.
- .  $2 \text{BiBr}_3 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBr}$ ; bräunlichgelbe Krystalle.
- .  $2 \text{BiBr}_3 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBr}$ ; hellgelb.
- .  $2 \text{BiBr}_3 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsBr}$ ; citronengelb.
- .  $2 \text{BiBr}_3 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbBr}$ ; hellgelb.
- .  $\text{BiBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Cl}$ .

IV  
Ti

154.  $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; schwarzrote Krystalle.  
 155.  $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHBBr}$ ; schwarzrote, metallglänzende Krystalle.  
 156.  $\text{TiOBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NHBBr}$ ; gelbe Nadeln.

IV  
Th

157.  $\text{ThBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHBBr}$ ; weisse zu Krusten vereinigte Krystalle.

IV  
Ur

158.  $\text{UrBr}_4 \cdot 2\text{NaBr}$ ; dunkelgrüne Krystalle.  
 159.  $\text{UrBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ ; dunkelgrüne Krystalle.

IV  
Os

160.  $\text{OsBr}_4 \cdot 2\text{NaBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; schwarzbraune, metallischglänzende Prismen.  
 161.  $\text{OsBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ ; schwarzbraune Oktaëder.  
 162.  $\text{OsBr}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Br}$ ; schwarzbraune Oktaëder.  
 163.  $\text{OsBr}_4 \cdot 2\text{AgBr}$ ; indigblauer Niederschlag.

IV  
Jr

164.  $\text{JrBr}_4 \cdot 2\text{NaBr}$ ; schwarze, wasserhaltige Nadeln.  
 165.  $\text{JrBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ ; glänzende, schwarzblaue Krystalle.  
 166.  $\text{JrBr}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ ; schwarzblaue, kleine Oktaëder.

IV  
Pt

167.  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{HBr} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; karmoisinrote, durchsichtige, etwas zerfl. Prismen.  
 168.  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{NaBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; tafelförmige Prismen.  
 169.  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ ; rote Oktaëder.  
 170.  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{NOBr}$ ; mikroskopische, dunkelbraune Würfel.  
 171.  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$ ; glänzende Oktaëder.  
 172.  $\text{PtBr}_4 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; karmoisinrote, blättrige Krystalle.  
 173.  $\text{PtBr}_4 \cdot \text{SrBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; karmoisinrote, blättrige Krystalle.  
 174.  $\text{PtBr}_4 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; karmoisinrote, blättrige Krystalle.  
 175.  $\text{Pt}(\text{Cl}, \text{Br})_6\text{K}_2$ .  
 176.  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{NH}_2\text{Br}$ ; orangerote Blättchen.  
 177.  $\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{Cl}$ ; hellrote Krystalle.  
 178.  $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \overset{\text{Br}}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}}$

IV  
Sn

179.  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{HBr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; farblose, an der Luft zerfließliche Nadeln.  
 180.  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NaBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; farblose, oder schwach gelbliche Prismen.  
 181.  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{LiBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  
 182.  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ ; reguläre Oktaëder und Würfel.  
 183.  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; gelbe Krystalle.

184.  $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Br}$ ; hellgelbe Krystalle.  
185.  $\text{SnBr}_4 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; farblose, feine, zerfließliche Nadeln.  
186.  $\text{SnBr}_4 \cdot \text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; gelbliche, krystallinische, hygroskopische Masse.

IV  
Pb

187.  $\text{PbBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{NHBr}$ ; zinnoberroter Körper.  
188.  $\text{Pb}_2\text{Br}_3\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; dunkelbraune Prismen.

IV  
Se

189.  $\text{SeBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ .  
190.  $\text{SeBr}_4 \cdot 2\text{RbBr}$ ; rote Krystalle.  
191.  $\text{SeBr}_4 \cdot 2\text{CsBr}$ ; rote Krystalle.  
192.  $\text{SeBr}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Br}$ ; rote Krystalle.

IV  
Te

193.  $\text{TeBr}_4 \cdot \text{HBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .  
194.  $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ ; Oktaëder mit Würfelfläche; isometrisch.  
195.  $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; dunkelrote Krystalle; orthorhombisch.  
196.  $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{RbBr}$ ; prächtigrote Oktaëder; isometrisch.  
197.  $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{CsBr}$ ; glänzendrote Krystalle; isometrisch.

V  
Sb

198.  $\text{SbBr}_5 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHBr}$ ; schwarze Blättchen.  
199.  $\text{SbBr}_5 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{NHBr}$ ; gelblichweifse Nadeln.  
200.  $\text{SbBr}_5 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HBr}$ ; gelblichweifse Nadeln.

VI  
Ur

201.  $\text{UrO}_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Tafeln, äußerst zerfließlich.  
202.  $\text{UrO}_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; gelbbraune, zerfließliche Tafeln.

Belege.<sup>1</sup>

1. WELLS und HURLBURT, *Z. anorg. Chem.* 10, 159.
2. ROSENHEIM und STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* 25, 107.
3. SAGLIER, *J.* 1888, 1064.
4. WELLS und HURLBURT, *Z. anorg. Chem.* 10, 159.
5. HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1752.
6. Ebendasselbst.
7. SELLMANN und REMY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 810.
8. ROSENHEIM und STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* 25, 104.
9. SABATIER, *Compt. rend.* 118, 1260.
10. SABATIER, *Bull. Soc. Chim.* 11—12, 683; KURNAKOW und SEMENTSCHENKO, *Z. anorg. Chem.* 19, 337.
11. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 304.

<sup>1</sup> D = DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie.

12. KURNAKOW und SEMENTSCHENKO, *Z. anorg. Chem.* **19**, 336.
13. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 304.
14. DE KONINCK, *Z. anorg. Chem.* 1888, 507.
15. DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Chim.* [3] **17**, 167; *Chem. Centrbl.* 1897 I, 517;  
FEIT, *Journ. prakt. Chem.* **39**, 373.
16. WELLS und CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **5**, 276.
17. DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Chim.* [3] **17**, 167; *Chem. Centrbl.* 1897 I, 517.
18. WELLS und CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **5**, 275.
19. BÖDEKER, *J.* 1860, 17; ANDRÉ, *Compt. rend.* 1883, 46. 704.
20. BASE, *Am. Chem. Journ.* **20**, 646; *Chem. Centrbl.* 1898 II, 1045.
21. WELLS und CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **5**, 275.
22. JONES u. KNIGHT, *Am. Chem. Journ.* **22**, 110; *Chem. Centrbl.* 1899 II, 602.
23. BASE, *Am. Chem. Journ.* **20**, 646; *Chem. Centrbl.* 1898 II, 1045.
24. CROFT, *Phil. Mag.* **21**, 355.
25. Ebendas.; v. HAUER, *A. W.* **54**, 209; *J.* 1866, 224; JONES und KNIGHT,  
*Am. Chem. Journ.* **22**, 110.
26. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 270.
27. Ebendaselbst.
28. RAGLAND, *Am. Chem. Journ.* **22**, 417; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 281.
29. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **5**, 270.
30. v. HAUER — (D).
31. TASSILLY, *Am. Chim. Phys.* [7] **17**, 38; *Chem. Centrbl.* 1899 I, 1180.
32. RAGLAND, *Am. Chem. Journ.* **22**, 417; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 281.
33. JONES und KNIGHT, *Am. Chem. Journ.* **22**, 110.
34. RAGLAND, *Am. Chem. Journ.* **22**, 417; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 281.
35. v. HAUER, *A. W.* **20**, 40; *J.* 1856, 393; JONES und KNIGHT, *Am. Chem.*  
*Journ.* **22**, 110.
36. JAHODA, *M.* **7**, 506.
37. *Journ. prakt. Chem.* **2**, 11. 283; LÖWIG, D.
38. LÖWIG, (D); CLARKE, *Sill.* [3] **16**, 401; BERTHELOT, *Ann. Chem.* [5] **29**, 201.
39. BONSDORFF (D).
40. PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* **2**, 425; WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 409.
41. BONSDORFF (D); BERTHELOT, *Ann. Chim.* [5] **29**, 201; THOMSEN, *Thermochem.*  
*Unters.* **3**, 376.
42. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 409; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* **2**, 423.
43. KURNAKOW und BURDAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 324.
44. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 409; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* **2**, 420.
45. Ebendas. **2**, 410; Ebendas. **2**, 431.
46. STRÖMHOLM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 2288.
47. LÖWIG (D).
48. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **2**, 416.
49. Ebendas. **2**, 415.
50. Ebendaselbst.
51. Ebendas. **2**, 416.
52. Ebendaselbst.
53. SWAN, *Am. Chem. Journ.* **20**, 613; *Chem. Centrbl.* 1898 II, 1044.
54. HARTH, *Z. anorg. Chem.* **14**, 343.
55. CRAE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 98.

56. RICHARDSON, *Am. Chem. Journ.* 14, 89; *Z. anorg. Chem.* 1, 463.
57. COOK, *Am. Chem. Journ.* 22, 435; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 282.
58. TOPSOË, *Tidsskr. Chem. Phys.* [8] 1869, 326.
59. DAMMER, *Handbuch* II, 1, 675.
60. RAYMANN und PREIS, *J.* 1884, 436.
61. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 3, 208.
62. HERTY, *Am. Chem. Journ.* 14, 107; WELLS, *Z. anorg. Chem.* 3, 209.
63. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 3, 203.
64. LÖWIG, *Gmelin's Handbuch* (engl. Ausgabe) von 1850, 5, 162; WELLS, *Z. anorg. Chem.* 3, 197.
65. HERTY, *Am. Chem. Journ.* 15, 357; WELLS, *Z. anorg. Chem.* 3, 207.
66. FONZES-DIACON, *Bull. Soc. Chim. (Paris)* [3] 17, 346; *Z. anorg. Chem.* 19, 370 R.
67. WELLS und JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* 4, 121.
68. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 3, 203.
69. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4, 129.
70. Ebendas. 3, 209.
71. Ebendas. 4, 129.
72. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 3, 204.
73. WELLS und WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3, 205.
74. Ebendasselbst.
75. Ebendasselbst.
76. FONZES-DIACON, *Bull. Soc. Chim. (Paris)* [3] 17, 346; *Z. anorg. Chem.* 19, 370 R.
77. Ebendasselbst.
78. Ebendasselbst.
79. WELLS und JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* 4, 121.
80. MEYER und BEST, *Z. anorg. Chem.* 22, 182.
81. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 8, 126.
82. Ebendasselbst.
83. Ebendasselbst.
84. SMITT und WALLACE, *Z. anorg. Chem.* 6, 380.
85. Ebendasselbst.
86. Ebendasselbst.
87. Ebendasselbst.
88. Ebendasselbst.
89. THOMSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 15, 295. 436.
90. WEBER, *P. A.* 103, 259; *Journ. prakt. Chem.* 74, 166.
91. NICKLÈS, *Journ. Phys.* [4] 1, 28.
92. PRATT, *Z. anorg. Chem.* 9, 26.
93. Ebendasselbst.
94. NICKLÈS, *Journ. Phys.* [4] 1, 28; WILLM (D).
95. NICKLÈS (D).
96. WILLM, *Bull. Soc. Chim.* [2] 2 (1864), 89; MEYER, *Z. anorg. Chem.* 24, 353.
97. PRATT, *Z. anorg. Chem.* 9, 25.
98. WILLM, *Bull. Soc. Chim.* [2] 2, 89; MEYER, *Z. anorg. Chem.* 24, 331.
99. PRATT, *Z. anorg. Chem.* 9, 26.
100. MEYER, *Z. anorg. Chem.* 24, 355.

101. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **24**, 355.
102. CUSHMANN, *Am. Chem. Journ.* **24**, 222; *Chem. Centrbl.* **1900** II, 837.
103. Ebendasselbst.
104. Ebendasselbst.
105. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **24**, 286.
106. WALDEN, *Z. anorg. Chem.* **7**, 386.
107. Ebendas. **7**, 386.
108. Ebendasselbst.
109. Ebendas. **7**, 387.
110. Ebendasselbst.
111. Ebendasselbst.
112. BIRNBAUM, Bromverb. des Iridiums, Dissertation, Göttingen 1864.
113. Ebendasselbst.
114. Ebendasselbst.
115. BIRNBAUM, Dissertation, Göttingen 1864.
116. Ebendasselbst.
117. Ebendasselbst.
118. THOMSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **13**, 337.
119. BONDORFF, *P. A.* **17**, 261; **33**, 64; LEUCHS, *Journ. prakt. Chem.* [2] **6**, 156  
*Chem. Centrbl.* **1873**, 20.
120. SCHOTTLÄNDER *P. A.* **217**, 312; *J.* **1883**, 425; KRÜSS und SCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1887**, 324; BONDORFF, *P. A.* **19**, 346; **33**, 64.
121. WELLS und WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **2**, 304.
122. Ebendasselbst.
123. PETERSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **46**, 328; KRÜSS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1887**, 2640; *Z. anorg. Chem.* **3**, 421.
124. MARKOWNIKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 151; *Chem. Centrbl.* **1898** II, 579.
125. JOWETT, *Journ. Chem. Soc. Lond.* **71**, 679; *Chem. Centrbl.* **1897** II, 49
126. Ebendasselbst.
127. Ebendasselbst.
128. LINDET, *Compt. rend.* **101**, 164; *Journ. prakt. Chem.* [2] **32**, 494.
129. Ebendasselbst; ebendas. **32**, 495.
130. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **4**, 454—456.
131. Ebendasselbst.
132. Ebendasselbst.
133. Ebendasselbst.
134. RÜDORFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2678.
135. ROSENHEIM und STELLMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3378.
136. HIGBEE, *Am. Chem. Journ.* **23**, 150; *Chem. Centrbl.* **1900** I, 720.
137. Ebendasselbst.
138. Ebendasselbst.
139. Ebendasselbst.
140. Ebendasselbst.
141. Ebendasselbst.
142. Ebendasselbst.
143. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* **5**, 258.
144. Ebendasselbst.

145. BENEDICT, *Proc. Am. Acad. Arts and Sc.* 30, 9; *Z. anorg. Chem.* 8, 234 R.
146. ATKINSON (D).
147. ATKINSON, *Chem. News* 47, 175.
148. NICKLÈS, *Compt. rend.* 48, 837; WEBER, *P. A.* 107, 596.
149. JØRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 3, 341.
150. Ebendas. 3, 342.
151. Ebendaselbst.
152. Ebendaselbst.
153. MUIR, *Chem. News* 32, 277; FIELD, *Journ. Chem. Soc.* 63, 540—547.
154. ROSENHEIM und SCHÜTTE, *Z. anorg. Chem.* 26, 248.
155. Ebendaselbst.
156. Ebendas. 26, 249.
157. ROSENHEIM und SCHILLING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 977.
158. ALOY, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 21, 264; *Chem. Centrbl.* 1899 I, 917.
159. Ebendaselbst.
160. ROSENHEIM und SASSERATH, *Z. anorg. Chem.* 21, 134.
161. Ebendaselbst.
162. Ebendaselbst.
163. Ebendaselbst.
164. BIRNBAUM, Bromverb. des Iridiums, Göttigen, Dissertation 1864.
165. Ebendaselbst.
166. Ebendaselbst.
167. HALBERSTADT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1884, 2962; GMELIN-KRAUT III, 1081; TOPSOË, *N. Arch. ph. nat.* 35, 58; 45, 223; *J.* 1868, 273.
168. THOMSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 15, 295. 436; TOPSOË, *N. Arch. ph. nat.* 35, 68; 45, 223.
169. PITKIN, *Chem. News* 41, 118; HALBERSTADT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1884, 2962; GMELIN-KRAUT III, S. 1163; TOPSOË, l. c.
170. TOPSOË, *N. arch. ph. nat.* 35, 58; 45, 223.
171. Ebendaselbst; HALBERSTADT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1884, 2962.
172. TOPSOË, *N. arch. ph. nat.* 35, 58; 45, 223; *J.* 1868, 273.
173. Ebendaselbst.
174. Ebendaselbst.
175. MIOLATI, *Z. anorg. Chem.* 14, 237; HERTY, *Journ. Am. Chem. Soc.* 18 (1896), 130; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 411.
176. HERMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 3076.
177. MARKOWNIKOFF, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 30, 151; *Chem. Centrbl.* 1898 II, 579.
178. MICHAELIS und GIMBORN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 273.
179. RAYMANN und PREIS, *J.* 1884, 436; *Ann.* 223, 329; SEUBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1] 20, 794.
180. RAYMANN und PREIS, *J.* 1884, 436; *Ann.* 223, 330; SEUBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [1] 20, 796; LETTEUR, *Compt. rend.* 113, 540.
181. LETTEUR, *Compt. rend.* 113, 540; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 893 c.
182. TOPSOË, *Tidesk. Chem. Phys.* 8 (1869), 326.
183. RAYMANN u. PREIS, *J.* 1884, 436; *Ann.* 223, 330; LETTEUR, *Compt. rend.* 113, 540; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 893 c.

184. RICHARDSON und ADAMS, *Am. Chem. Journ.* 22, 446; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 282.  
 185. RAYMANN und PREIS, *J.* 1884, 436; *Ann.* 223, 331.  
 186. Ebendasselbst.  
 187. CLASSEN und ZAHORSKI, *Z. anorg. Chem.* 4, 107.  
 188. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4, 349.  
 189. LENHER, *Journ. Am. Chem. Soc.* 20, 555; *Chem. Centrbl.* 1898 II, 658; MUTHMANN und SCHÄFER.  
 190. LENHER, *Journ. Am. Chem. Soc.* 20, 555; *Chem. Centrbl.* 1898 II, 658.  
 191. Ebendasselbst.  
 192. Ebendasselbst.  
 193. METZNER, *Compt. rend.* 124, 1448; *Z. anorg. Chem.* 18, 245 R.  
 194. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3, 436.  
 195. HAUER, *Journ. prakt. Chem.* 72, 108; WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3, 436.  
 196. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3, 435.  
 197. Ebendasselbst.  
 198. ROSENHEIM und STELLMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 3379.  
 199. Ebendasselbst.  
 200. Ebendasselbst.  
 201. SENDTNER, Verbindungen des Urans, Erlangen 1877.  
 202. Ebendasselbst.

## 2. Jodosalze.

I  
Cu

1.  $\text{CuJ.NH}_4\text{J}$  oder  $\text{CuJ.NH}_4\text{J} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , lange, weiße Nadeln.
2.  $\text{CuJ.NH}_4\text{J} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , quadratisch, sphenoidisch.

I  
Ag

3.  $\text{AgJ}, x\text{HJ}$ .
4.  $\text{AgJ}, \text{KJ}$ ; weiße Nadeln.
5.  $\text{AgJ.CsJ}$ ; haarähnliche, monokline Krystalle.
6.  $\text{AgJ.NH}_4\text{J} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
7.  $\text{AgJ} \cdot 2\text{KJ}$ ; rhombische Krystalle oder prismatische Krystalle.
8.  $\text{AgJ} \cdot 2\text{RbJ}$ ; Blättchen.
9.  $\text{AgJ} \cdot 4\text{KJ} \cdot 4\text{J}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; schwarze, glänzende Krystalle.
10.  $2\text{AgJ} \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J} \end{matrix}$ ; Blätter und Schuppen; F. 120—130°.
11.  $2\text{AgJ} \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J} \end{matrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ; glänzende, asbestähnliche Nadeln.
12.  $2\text{AgJ} \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J} \end{matrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ; glänzende Nadeln.

II  
Mg

13.  $\text{MgJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; flache, hygroskopische Prismen.
14.  $\text{MgJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; hygroskopische Prismen.



II  
Zn

- 1.  $\text{ZnJ}_2 \cdot \text{NaJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; zerfließliche Krystalle.
- 1.  $\text{ZnJ}_2 \cdot \text{KJ}$ ; zerfließliche Krystalle.
- 1.  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{CsJ}$ ; farblose Tafeln.
- 1.  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$ ; zerfließliche Krystalle.
- 1.  $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{CsJ}$ ; farblose, offenbar monokline Prismen.
- 1.  $2\text{ZnJ}_2 \cdot \text{BaJ}_2$ ; zerfließliche Krystalle.
- 1.  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{Papaverin} \cdot \text{HCl}$ ; dünne Blättchen.

II  
Cd

- 2.  $\text{CdJ}_2 \cdot \text{CsJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; dünne Tafeln.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SJ}$ ; lange Nadeln; F. 167—168°.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ ; krystallinische Körner.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NaJ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; zerfließliche, lange Prismen.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; verzerrte Oktaëder.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{CsJ}$ ; quadratische Tafeln oder Prismen.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot \text{SrJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; groÙe, verwitternde Krystalle.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot \text{BaJ}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; zerfließliche Krystalle.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot 3\text{CsJ}$ ; groÙe, derbe Zwillingsprismen.
- 1.  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{Papaverin} \cdot \text{HCl}$ ; sehr dünne Blättchen.

II  
Hg

- 3.  $\text{HgJ}_2 \cdot x\text{HJ}$ .
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; F. 105°, lange, hygroskopische Nadeln.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; lange, gelbe Säulen.
- 3.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{CsJ} (\text{H}_2\text{O}?)$ ; dünne, quadratische Blättchen.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; gelbe, luftbeständige Nadeln.
- 3.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgJ}$ ; gelbes Pulver.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Drusen matter Krystalle.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{CsJ}$ ; lange Prismen oder quadratische Blättchen.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{LiJ} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; gelbliche Blättchen.
- 2.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{CuJ}$ ; krapprote Blättchen.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{CsJ}$ ; spitze, gelbe Pyramiden.
- 1.  $2\text{HgJ}_2 \cdot \text{CsJ}$ ; dünne, gelbe Prismen.
- 1.  $2\text{HgJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$ ; gelbe Nadelchen; F. 117°.
- 1.  $2\text{HgJ}_2 \cdot (\text{CH}_3)_4\text{PJ}$ ; gelbe Prismen; F. 172°.
- 1.  $3\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{CsJ}$ ; dreiseitige Blättchen.
- 1.  $3\text{HgJ}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ .
- 1.  $3\text{HgJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ .
- 1.  $3\text{HgJ}_2 \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbJ}$ ; Krystalle.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{CsCl}$ ; weißer, körniger Niederschlag.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgCl}$ .
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{SbCl}$ .
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{SJ}$ ; F. 55—56°.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{CaBr}$ ; blafs-gelb, monoklin.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{CaBr}$ ; gelblich-weiß.
- 1.  $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{CaBr}$ ; blafs-gelb.

II  
Sn

58.  $\text{SnJ}_2 \cdot \text{HJ}$ ; hellgelbe Nadeln.
59.  $\text{SnJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .
60.  $\text{SnJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .
61.  $\text{SnJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ; grünlichgelbe Nadeln.
62.  $\text{SnJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .
63.  $\text{SnJ}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SJ}$ ; lange, feine, gelbe Nadeln.

II  
Pb

64.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{HJ} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ; schön krystallisiert; leicht zersetzlich.
65.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{NaJ} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ; nadelförmige Krystalle.
66.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{LiJ} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .
67.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; weisse, nadelförmige Krystalle.
68.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{RbJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; dünne, blafs gelbe Prismen.
69.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{CsJ}$ ; dünne, gelbe, rechtwinkelige Prismen.
70.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; blafs gelbe, haarähnliche Krystalle.
71.  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{KJ}$ ; feine Nadeln.
72.  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{NaJ} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .
73.  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{NaJ} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .
74.  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{LiJ} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; gelblich.
75.  $\text{PbJ}_2 \cdot 2 \text{RbJ} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ; gelbliche Nadeln.
76.  $2 \text{PbJ}_2 \cdot \text{CaJ}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ; gelbliche Oktaëder; regulär.
77.  $2 \text{PbJ}_2 \cdot \text{SrJ}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ; rötliche, oktaëdrische Krystalle; regulär.
78.  $2 \text{PbJ}_2 \cdot \text{BaJ}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ; gelbliche Nadeln.
79.  $3 \text{PbJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_4\text{J} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .
80.  $3 \text{PbJ}_2 \cdot 4 (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ ; seidenartige Prismen.
81.  $3 \text{PbJ}_2 \cdot 4 \text{KJ} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .
82.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; mattgelbe Nadeln.
83.  $\text{PbJ}_2 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Cl}$ ; kleine, gelbliche, seidenglänzende Nadeln.
84.  $\text{PbJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; feine, seidenglänzende Nadeln.
85.  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .
86.  $2 \text{PbJ}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ .
87.  $\text{Pb}_2(\text{Br}, \text{J})_6\text{K}$ ; olivgrüne, tafelförmige Krystalle.

II  
Co

88.  $\text{CoJ}_2 \cdot 2 \text{CsJ}$ ; grüne, grofse Tafeln oder Prismen.

II  
Jr

89.  $\text{JrJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{J}$ ; schwarze, mikroskopische Prismen.

II  
Pt

90.  $\text{PtJ}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HJ} \cdot \text{CO}$ ; orangegelbe Tafeln; F. 95°.
91.  $\text{PtJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{CO}$ ; gelbbraune, blättrige Krystalle; F. 150—180°.
92.  $[\text{PtJ}_2 \cdot (\text{NO}_2)_2]\text{M}$ ; 30 verschiedene Salze.

III  
Al

- .  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{KJ}$ ; wachsglänzende, durchsichtige Masse.

III  
Tl

- .  $\text{TlJ}_3 \cdot \text{KJ}$ ; groÙe, schwarze, im durchfallenden Licht granatrote, kubische Krystalle.
- .  $\text{TlJ}_3 \cdot \text{RbJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; glänzende, reguläre, hochrote Krystalle.
- .  $\text{TlJ}_3 \cdot \text{CsJ}$ ; glänzende, reguläre, hochrote Krystalle.
- .  $\text{TlJ}_3 \cdot \text{NH}_4\text{J}$ ; rote Tafeln.
- .  $\text{TlJ}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$ .
- .  $\text{TlJ}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$ .
- .  $\text{TlJ}_3 \cdot 5\text{TlJ}$ ; mikroskopische, rhombische Tafeln.
- .  $2\text{TlJ}_3 \cdot 3\text{KJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; stark glänzende, schwarze, reguläre Oktaëder.

III  
Jr

- .  $\text{JrJ}_3 \cdot 3\text{KJ}$ ; undeutliche Krystalle.
- .  $\text{JrJ}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{J} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; mikroskopische, glänzende Nadeln.

III  
Au

- .  $\text{AuJ}_3 \cdot \text{KJ}$ ; schwarze, glänzende Säulen.

III  
P

- .  $\text{PJ}_3 \cdot 3\text{PbJ}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; gelbliche Nadeln.

III  
As

- .  $\text{AsJ}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{AsJ}$ ; rotbraune Tafeln oder rötliche Nadeln.
- .  $\text{AsJ}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsJ}$ .
- .  $2\text{AsJ}_3 \cdot 3(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ .
- .  $2\text{AsJ}_3 \cdot 3\text{RbJ}$ ; tiefrote Krystalle.
- .  $2\text{AsJ}_3 \cdot 3\text{CsJ}$ ; tiefrote Krystalle.
- .  $\text{AsJ}_3 \cdot 3\text{PbJ}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; Nadeln.
- .  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{CsJ}$ ; sechsseitige, gelbe Blättchen.
- .  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{RbJ}$ ; sechsseitige, gelbe Blättchen.
- .  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{KJ}$ ; sechsseitige, gelbe Blättchen.
- .  $2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4\text{J}$ ; sechsseitige Säulen.

III  
Sb

- .  $\text{SbJ}_3 \cdot \text{KJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- .  $\text{SbJ}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{J}$ ; körnige Krystalle.
- .  $\text{SbJ}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{J} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; fast schwarze,  $\text{H}_2\text{O}$  frei karminrote Prismen.
- .  $\text{SbJ}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{J}$ ; goldgelbe Krystalle.
- .  $\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{PbJ}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; schwarze, oktaëdrische Krystalle.
- .  $2\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{KJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- .  $2\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{NaJ} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; orangerote, rechtwinklige Tafeln.

123.  $2\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{RbJ}$ ; tiefrote, warzenförmige Krystalle.  
 124.  $2\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{CsJ}$ .  
 125.  $2\text{SbJ}_3 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; scharlachrote Prismen.  
 126.  $2\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{J} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; dunkelbraune, schwarze Blättchen.  
 127.  $2\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{J}$ ; karminrote Nadeln.  
 128.  $4\text{SbJ}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{J} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; rote Prismen.

III  
Bi

129.  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{HJ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; an der Luft rauchende Krystalle.  
 130.  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{NaJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; braune Krystalle.  
 131.  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{KJ}$ .  
 132.  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; schwarze Nadeln.  
 133.  $\text{BiJ}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SJ}$ ; orangegelber, krystallinischer Niederschlag.  
 134.  $\text{BiJ}_3 \cdot 2\text{KJ}$ ; braune Tafeln.  
 135.  $\text{BiJ}_3 \cdot 2\text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 136.  $\text{BiJ}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{J} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; rote Krystalle.  
 137.  $\text{BiJ}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HJ}$ .  
 138.  $\text{BiJ}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4 \cdot \text{HJ}$ , zinnoberrote, mikroskopische Säulen.  
 139.  $\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{KJ}$ ; rubinrote Blättchen.  
 140.  $\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4 \cdot \text{HJ}$ ; amorpher, orangefarbener Niederschlag.  
 141.  $\text{BiJ}_3 \cdot 4\text{KJ}$ .  
 142.  $\text{BiJ}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{J} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; rotbraune Prismen.  
 143.  $\text{BiJ}_3 \cdot 4\text{KJ} \cdot \text{HJ}$ .  
 144.  $\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{PbJ}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; feine, rötliche Nadeln.  
 145.  $2\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
 146.  $2\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{CsJ}$ .  
 147.  $2\text{BiJ}_3 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SJ}$ ; orangegelber, krystallinischer Niederschlag.  
 148.  $2\text{BiJ}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{NH}_2\text{J}$ ; krystallinischer Niederschlag.  
 149.  $2\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{OHJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Guanin); mikroskopische, rote Nadeln.  
 150.  $2\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{HJ}$ (Adenin); mikroskopische, rote Nadeln.  
 151.  $3\text{BiJ}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \text{C}_6\text{H}_{11}^{\text{CH}_3} \text{HJ}$ ; dunkelbraunrote Krystalle.  
 152.  $3\text{BiJ}_3 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HJ}$ .  
 153.  $3\text{BiJ}_3 \cdot 5\text{CH}_3\text{NH}_2\text{J}$ ; zinnoberroter Niederschlag.  
 154.  $3\text{BiJ}_3 \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{J}$ .  
 155.  $3\text{BiJ}_3 \cdot 5(\text{CH}_3)_2\text{NHJ}$ .  
 156.  $5\text{BiJ}_3 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HJ}$ .  
 157.  $2\text{BiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$ ; goldgelbe Krystalle.  
 158.  $2\text{BiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbJ}$ ; gelbrote Tafeln.  
 159.  $\text{BiBr}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{J} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; zerfließliche, dichroitische Krystalle.  
 160.  $2\text{BiBr}_3 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbJ}$ .  
 161.  $(\text{Bi}, \text{Sb})\text{J}_3 \cdot \text{NH}_4\text{J} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; schwarze Krystalle.

IV  
Jr

162.  $\text{JrJ}_4 \cdot 2\text{NaJ}$ ; dunkelbraungrünes Pulver.  
 163.  $\text{JrJ}_4 \cdot 2\text{KJ}$ ; dunkle, metallglänzende Oktaëder.

IV  
Pt

164.  $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{HJ} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; grofse, monokline Krystalle.
165.  $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{NaJ} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; monoklin.
166.  $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{KJ}$ .
167.  $\text{PtJ}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$ ; regulär.
168.  $\text{PtJ}_4 \cdot \text{CaJ}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; hexagonal.

IV  
Pb

169.  $\text{PbJ}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{NHJ}$ ; braunschwarzes Pulver.
170.  $\text{Pb}_2\text{J}_6\text{K}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; glänzende, schwarze Prismen.
171.  $\text{Pb}_2(\text{Br}, \text{J})_6\text{K}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

IV  
Te

172.  $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .
173.  $\text{TeJ}_4 \cdot 2\text{KJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; lange, schwarze Prismen.
174.  $\text{TeJ}_4 \cdot 2\text{RbJ}$ ; mikroskopische, schwarze Oktaëder.
175.  $\text{TeJ}_4 \cdot 2\text{CsJ}$ ; amorphes, schwarzes Pulver.

Belege.

1. SAGLIER, *Compt. rend.* 104, 1440; WELLS und HURLBURT, *Z. anorg. Chem.* 10, 159.
  2. BRUN, *Compt. rend.* 114, 667; ROSENHEIM und STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* 25, 107.
  3. DEVILLE, *Compt. rend.* 32, 894; BERTHELOT, *Compt. rend.* 91, 1024.
  4. BOULLAY, *Ann. Chem.* [2] 34, 377; HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* 25, 157; ANTHON, *Rep.* 43, 174.
  5. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 1, 100.
  6. ROSENHEIM und STEINHÄUSER, *Z. anorg. Chem.* 25, 105.
  7. BOULLAY, *Ann. Chem.* [2] 34 oder 24, 377; WELLS, WHEELER u. PENFIELD, *Sill.* [3] 46, 155; WELLS und WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 2, 303.
  8. WELLS und WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 2, 303.
  9. JOHNSON, *Soc.* 33, 183.
  10. ZINCKE, LAWSON, *Ann.* 240, 128.
  11. Ebendasselbst.
  12. Ebendas. 240, 129.
  13. DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 23, 158; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 753.
  14. Ebendasselbst.
  15. RAMMELSBERG, *P. A.* 43, 665.
  16. Ebendasselbst.
  17. WELLS und CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 5, 275.
  18. RAMMELSBERG, *P. A.* 43, 665.
  19. WELLS und CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 5, 275.
  20. RAMMELSBERG, *P. A.* 43, 665.
  21. JAHODA, *M.* 7, 515.
  22. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 272.
- Z. anorg. Chem.* XXXI.

23. KLINGER und MAASSEN, *Ann.* 252, 259.
24. RAGLAND, *Am. Chem. Journ.* 22, 417; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 281.
25. CROFT, *Phil. Mag.* [3] 21, 355; *J.* 1856, 394.
26. Ebendasselbst.
27. Ebendasselbst.
28. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 271.
29. CROFT, *Phil. Mag.* [3] 21, 355; *J.* 1856, 394.
30. Ebendasselbst.
31. WELLS und WALDEN, *Z. anorg. Chem.* 5, 271.
32. JAHODA, *M.* 7, 506.
33. BOULLAY, *Ann. Chem.* 34, 340; BERTHELOT, *Ann. Chem.* [5] 29, 231.
34. PAWLOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 32, 732; *Chem. Centrbl.* 1901 I, 363.
35. BOULLAY, *Ann. Chem.* 34, 340; BONSDORFF, *P. A.* 17, 265; JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 2, 357; BERTHELOT, *Journ. Phys.* 14, 186; CLARKE, *Sill.* [8] 16, 401; BRANDES und BÖHM, *N. Br. Arch.* 23, 175.
36. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 412; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 425.
37. BOULLAY, *Ann. Chem.* 34, 345; FRANZOIS, *Compt. rend.* 128, 1456; *Chem. Centrbl.* 1899 II, 175.
38. BOULLAY (D); COLIN (D); INGLIS, *Phil. Mag.* 8, 17.
39. PAWLOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 32, 732; *Chem. Centrbl.* 1901 I, 363.
40. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 412; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 424.
41. DOBROSSERDOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 32, 774; *Chem. Centrbl.* 1901 I, 664.
42. MEUSEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 123; CARVENTON und WILN, *Bl.* [2] 13, 194. 220; HESS, *D.* 218, 183.
43. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 411; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 420.
44. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 413; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 431.
45. PARTHEIL u. VAN HAAREN, *Arch. Pharm.* 238, 28; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 587.
46. Ebendasselbst.
47. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 413; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 430.
48. RISSE, *Ann.* 107, 223.
49. MÜLLER, *Ann.* 108, 6; SONNENSCHN, *Ann.* 101, 20; GEENSHEIM, *Ann.* 195, 381.
50. BEILSTEIN, 3. Aufl., Bd. I, S. 1515.
51. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 418; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 423.
52. CAREY LEA, *Sill.* [3] 7, 34; ORME, *Chem. News* 30, 205.
53. PATEIN, *Bl.* [3] 2, 164; SMILES, *Proc. Chem. Soc.* 15, 240.
54. PATEIN, *Bl.* [3] 2, 164.
55. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 418; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 425.
56. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 417; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 423.
57. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 2, 417; PENFIELD, *Z. anorg. Chem.* 2, 420.
58. YOUNG, *Journ. Am. Chem. Soc.* 19, 851; *Chem. Centrbl.* 1898 I, 89.
59. PERSONNE, *Compt. rend.* 54, 219; *J.* 1862, 172.
60. PERSONNE, *Compt. rend.* 54, 119; *J.* 1862, 172.
61. DAMMER, *Handbuch* II, 2, 288.
62. BOULLAY, *Ann. Chem.* [2] 34, 372.
63. KLINGER, MAASSEN, *Ann.* 252, 257.
64. GUYOT, *J. ch. méd.* 12, 247; LASSAIGNE (D); BERTHELOT, *Compt. rend.* 91, 1024.
65. POGGIALE, *Compt. rend.* 20, 1180; HERTY, *Am.* 14, 107.

3. BOGORODSKY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1894 I, 216; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 617 R.
1. BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.* 1827 II, 34, 336; SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 57; WELLS, *Z. anorg. Chem.* 3, 210; HERTY, *Am.* 14, 107; 15, 81.
3. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4, 129.
3. WELLS und WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3, 204.
1. WELLS und JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* 4, 122.
1. BROOKS, *Chem. News* 77, 191; *Chem. Centrbl.* 1898 II, 89.
1. MOSNIER, *Compt. rend.* 120, 444; *Z. anorg. Chem.* 9, 441 R.
1. Ebendasselbst.
1. Ebendasselbst.
1. MOSNIER, *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 374; *Chem. Centrbl.* 1897 II, 1137.
1. MOSNIER, *Compt. rend.* 120, 444; *Z. anorg. Chem.* 9, 441 R.
1. Ebendasselbst.
1. Ebendasselbst.
1. FONZES-DIACON, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 346; *Chem. Centrbl.* 1897 I, 796 (?)
1. MOSNIER, *Compt. rend.* 120, 444; *Z. anorg. Chem.* 9, 441 R.
1. Ebendasselbst.
1. FONZES-DIACON, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 346; *Chem. Centrbl.* 1897 I, 796.
1. VÖLKELE, BEHRENS, *P. A.* 62, 152.
1. POGGIALE, *Compt. rend.* 20, 1180.
1. FONZES-DIACON, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 17, 346; *Chem. Centrbl.* 1897 I, 796.
1. Ebendasselbst.
1. HERTY, *Am. Chem. Journ.* 15, 94; WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4, 132.
1. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* 8, 126.
1. OPPLER, Jodverb. des Iridiums, Göttingen 1857; *J.* 1857, 263.
1. MYLIUS, FÖRSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2435.
1. Ebendasselbst.
1. NILSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1877, 930; 1878, 879; GROTH, *Zeitschr. f. Kryst.* 4, 492.
1. WEBER, *Journ. prakt. Chem.* 74, 165.
1. WILLM, JOHNSON, *Soc.* 33, 183.
1. PRATT, *Z. anorg. Chem.* 9, 26.
1. Ebendasselbst.
1. NICKLÈS, *J. Ph.* [4] 1, 25 (D).
1. JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 6, 89.
1. Ebendas. 6, 87.
1. JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 6, 83; KNÖSEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 576. 893.
1. RAMMELSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 276; MEYER, *Z. anorg. Chem.* 24, 327.
1. OPPLER, Jodverb. des Iridiums, Göttingen 1857; *J.* 1857, 263.
1. Ebendasselbst.
1. JOHNSTON, *Phil. Mag.* 9, 266.
1. MOSNIER, *Chem. Centrbl.* 1897 II, 1137; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 374.

106. CAHOURS, *Ann.* 122, 200.
107. CAHOURS, *J.* 1873, 519.
108. KLINGER, MAASSON, *Ann.* 252, 263.
109. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 4, 454.
110. Ebendasselbst.
111. MOSNIER, *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 374; *Chem. Centrbl.* 1897 II, 1137.
112. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 4, 457.
113. Ebendasselbst.
114. Ebendasselbst.
115. RÜDORFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 2678.
116. NICKLÈS, *J.* 1860, 176.
117. HIGBEE, *Am. Chem. Journ.* 23, 150; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 720.
118. (D).
119. HIGBEE, *Am. Chem. Journ.* 23, 150; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 720.
120. MOSNIER, *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 374; *Chem. Centrbl.* 1897 II, 1137.
121. (D).
122. (D) II 2, S. 188.
123. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 5, 259.
124. WELLS und METZGER, *Chem. Centrbl.* 1901 II, 166.
125. NICKLÈS, *J.* 1860, 176; *Compt. rend.* 51, 1097.
126. Ebendasselbst.
127. HIGBEE, *Am. Chem. Journ.* 23, 150; *Chem. Centrbl.* 1900 I, 720.
128. (D).
129. ARPPE, *P. A.* 64, 237.
130. (D) II<sup>3</sup>, 188.
131. (D) II<sup>1</sup>, 236.
132. LINAU, *P. A.* 111, 240; WURTZ, *Dict.* I, 608.
133. KRAUT, *Ann.* 210, 321.
134. (D) II<sup>2</sup>, 88.
135. ARPPE, *P. A.* 64, 237.
136. LINAU, *P. A.* 111, 240; WURTZ, *Dict.* I, 608.
137. KRAUT, *Ann.* 210, 324.
138. LEY, *Ann.* 278, 60.
139. ASTRE, *Compt. rend.* 110, 525, 1137.
140. LEY, *Ann.* 278, 59.
141. ARPPE, *P. A.* 64, 237.
142. LINAU, *P. A.* 111, 240; WURTZ, *Dict.* I, 608.
143. ARPPE, *P. A.* 64, 237.
144. MOSNIER, *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 374; *Chem. Centrbl.* 1897 II, 1137.
145. ASTRE, *Compt. rend.* 110, 525, 1137.
146. WELLS und FOOTE, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* [4] 3, 461; *Z. anorg. Chem.* 18, 243 R,
147. KRAUT, *Ann.* 210, 321.
148. Ebendas. 210, 312.
149. WULFF, *H.* 17, 488.
150. BRUHNS, *H.* 13, 574.
151. CLAUS, RAUTENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14, 623.
152. KRAUT, *Ann.* 210, 324.



1. KRAUT, *Ann.* 210, 812.
2. Ebendas. 210, 814.
3. Ebendas. 210, 816.
4. Ebendas. 210, 824.
5. JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 3, 345.
6. BELSTEIN, 3. Aufl., Bd. I, S. 1515 (JÖRGENSEN).
7. LINAU, *P. A.* 111, 240; WURTZ, *Dict. I.*, 608.
8. JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 3, 343.
9. LINAU, *P. A.* 111, 240; WURTZ, *Dict. I.*, 608.
10. OPPLER, *Jodverb. des Iridiums*, Göttingen 1857; *J.* 1857, 263.
11. Ebendaselbst.
12. TOPSOË, *N. Arch. ph. nat.* 38, 207; *Chem. Centrbl.* 1870, 683.
13. Ebendaselbst.
14. Ebendaselbst.
15. Ebendaselbst.
16. Ebendaselbst.
17. Ebendaselbst.
18. CLASSEN, ZAHORSKI, *Z. anorg. Chem.* 4, 107.
19. WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4, 347.
20. Ebendas. 4, 351.
21. METENER, *Compt. rend.* 124, 1448; *Z. anorg. Chem.* 18, 245 R.
22. WHEELER, *Z. anorg. Chem.* 3, 438.
23. Ebendaselbst.
24. Ebendaselbst.









6. Tabelle der Halogenosalztypen (Fortsetzung).

1 : 1	III Al	III In	III Ti	III As	III Sb	III Bi	III Cr
1 : 2	AlX <sub>4</sub> M <sub>2</sub> AlX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	InX <sub>3</sub> M <sub>2</sub> InX <sub>5</sub> M <sub>3</sub>	TiX <sub>3</sub> M TiX <sub>4</sub> M <sub>2</sub> TiX <sub>5</sub> M <sub>3</sub> TiX <sub>6</sub> M <sub>4</sub> TiX <sub>7</sub> M <sub>5</sub> TiX <sub>8</sub> M <sub>6</sub>	AsX <sub>3</sub> M — As <sub>2</sub> X <sub>3</sub> M <sub>3</sub>	SbX <sub>3</sub> M SbX <sub>4</sub> M <sub>2</sub> SbX <sub>5</sub> M <sub>3</sub> SbX <sub>6</sub> M <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> X <sub>3</sub> M <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> X <sub>5</sub> M <sub>6</sub> u. s. w.	BiX <sub>3</sub> M BiX <sub>4</sub> M <sub>2</sub> BiX <sub>5</sub> M <sub>3</sub> BiX <sub>6</sub> M <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> X <sub>3</sub> M <sub>4</sub> u. s. w.	— CrX <sub>3</sub> M <sub>2</sub> CrX <sub>5</sub> M <sub>3</sub>
1 : 1	III Mn	III Fe	III Au	III Ru	III Rh	III Os	III Ir
1 : 2	MnX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	FeX <sub>4</sub> M FeX <sub>5</sub> M <sub>2</sub> FeX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	AuX <sub>4</sub> M AuX <sub>5</sub> M <sub>2</sub> — Au <sub>2</sub> X <sub>3</sub> M	RuX <sub>5</sub> M <sub>2</sub> —	RhX <sub>4</sub> M RhX <sub>5</sub> M <sub>2</sub> RhX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	OsX <sub>4</sub> M <sub>2</sub> OsX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	— — IrX <sub>5</sub> M <sub>3</sub>
1 : 1	IV Ti	IV Th	IV Sn	IV Pb	IV Sb	IV Te	IV Ur
1 : 2	TiX <sub>3</sub> M <sub>2</sub> TiX <sub>6</sub> M <sub>4</sub>	ThX <sub>4</sub> M <sub>2</sub> ThX <sub>7</sub> M <sub>3</sub>	SnX <sub>6</sub> M <sub>3</sub> SnX <sub>9</sub> M <sub>4</sub>	PbX <sub>3</sub> M <sub>2</sub>	SbX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	TeX <sub>5</sub> M TeX <sub>8</sub> M <sub>2</sub>	— UrX <sub>3</sub> M <sub>2</sub>
1 : 1	IV Mn	IV Ru	IV Pd	IV Os	IV Ir	IV Pt	V Sb
1 : 2	MnX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	RuX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	PdX <sub>4</sub> M <sub>2</sub>	OsX <sub>6</sub> M <sub>3</sub>	IrX <sub>5</sub> M <sub>2</sub>	PtX <sub>5</sub> M PtX <sub>8</sub> M <sub>3</sub>	SbX <sub>6</sub> M SbX <sub>7</sub> M <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> X <sub>11</sub> M <sub>6</sub>

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1901.

# Neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans.<sup>1</sup>

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und BENJAMIN SHORES MERIGOLD.<sup>2</sup>

Mit 1 Figur im Text.

## Einleitung.

Unsere Kenntnisse über das Uran reichen zurück bis auf das Jahr 1789, in welchem es zuerst von KLAPROTH als Element erkannt wurde. Man kann deswegen das Uran nicht zu den neueren Elementen rechnen; auch zeichnet es sich nicht durch große Seltenheit aus; trotzdem sind bisher nur verhältnismäßig wenig Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes ausgeführt worden und nur bei einer einzigen von diesen wurde der für solche Untersuchungen erforderliche Grad von Genauigkeit erreicht. Im Laufe der ersten fünfzig Jahre nach der Entdeckung des Urans bestimmten BERZELIUS, ARFVEDSON, SCHÖNBERG, MARCHAND und RAMMELSBERG das Atomgewicht dieses Elementes. Diese älteren Untersuchungen sind jetzt nur noch von historischem Interesse, denn die erhaltenen Resultate variieren in weiten Grenzen, und einige dieser Bestimmungen kann man kaum als quantitativ im modernen Sinne dieses Wortes betrachten; so z. B. schwanken die von RAMMELSBERG erhaltenen Zahlen von 184 bis 234 (umgerechnet auf die jetzt gültige Basis).

Im Jahre 1841 entdeckte PELIGOT, daß der Körper, den man bis dahin als das Element Uran betrachtet hatte, in der That ein Oxyd sei. Hierdurch wurde zwar der Wert der früheren analytischen Daten nicht vermindert, doch war man zu einer Neuberechnung des numerischen Wertes des Atomgewichtes von Uran gezwungen. Der

---

<sup>1</sup> Der größere Teil der vorliegenden Untersuchung wurde der Faculty of Arts and Sciences der Harvard Universität von B. S. MERIGOLD im Juni 1901 vorgelegt zur Erlangung des Grades eines Ph. D.

<sup>2</sup> Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

neue Wert ergab sich zu 120, und diese Zahl blieb in den nächsten 30 Jahren fast unverändert. Als das periodische System der Elemente zuerst aufgestellt wurde, gehört das Uran mit dem Atomgewicht 120 zu denjenigen Elementen, für die sich im System kein Platz fand. Aus dem Studium der Eigenschaften des Urans und seiner Verbindungen folgerte MENDELEEFF, daß das Atomgewicht desselben nicht 120, sondern 240 sei.<sup>1</sup> Die von MENDELEEFF aufgestellte Behauptung wurde erst zur Gewissheit erhoben, als ZIMMERMANN im Jahre 1885 Bestimmungen von spezifischer Wärme und von Dampfdichten ausführte.<sup>2</sup>

Wegen der großen Abweichungen der einzelnen veröffentlichten Werte von einander wurde das Atomgewicht des Urans seit langem als eine nur recht wenig genau bestimmte Größe betrachtet.

Ein Blick auf die bisher erhaltenen Atomgewichtszahlen reicht hin, um zu zeigen, daß weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete erforderlich sind. Eine vollständige Zusammenstellung über die älteren Bestimmungen des Atomgewichtes von Uran findet sich in CLARKE's neuerem Werke über die Atomgewichte.<sup>3</sup> In der folgenden Tabelle sind die Untersuchungen aufgeführt, die einigen quantitativen Wert besitzen.

**Die genaueren älteren Bestimmungen des Atomgewichtes vom Uran.**

O = 16.000.

1841.	PÉLIGOT <sup>4</sup> — Analyse des grünen Chlorids . . .	± 240.0
1842.	EBELMEN <sup>5</sup> — Verbrennung des Oxalats . . . .	± 238.0
1843.	WERTHEIM <sup>6</sup> — Doppelacetat von Uran und Natrium	± 239.0
1846.	PÉLIGOT <sup>7</sup> — Verbrennungen von Oxalat und Acetat	± 240.0
1886.	ZIMMERMANN <sup>8</sup> — Reduktion des Oxyds $U_3O_8$ zu $UO_2$	± 239.6
1886.	ZIMMERMANN <sup>9</sup> — Glühen der Doppelacetate. . .	± 239.5

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* Suppl.-Bd. 8, 178 ff.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 216, 1.

<sup>3</sup> A Recalculation of the Atomic Weights, by F. W. CLARKE, Smithsonian Misc. Coll. Constants of Nature. Part. V (1897), S. 263.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 12, 735. — *Ann. Chim. Phys.* [3] 5 (1842), 5.

<sup>5</sup> *J. pr. Chem.* 27 (1842), 385.

<sup>6</sup> *J. pr. Chem.* 29 (1843), 200.

<sup>7</sup> *Compt. rend.* 22 (1846), 487.

<sup>8</sup> *Ann. Chem.* 252 (1886).

<sup>9</sup> Ebendasselbst.



Die Untersuchungen von **EBELMEN** und **WERTHEIM** sowie die ältere Arbeit von **PÉLIGOT** können bei der Bestimmung des wahrscheinlichsten Wertes für das Atomgewicht des Urans nur wenig in Betracht kommen. In einigen Fällen war das verwendete Material unrein, in anderen waren die Analysenmethoden fehlerhaft. Es ist infolgedessen nicht überraschend, zwischen den einzelnen Bestimmungen der verschiedenen Reihen Differenzen von einer ganzen Einheit zu finden.

**PÉLIGOT**'s spätere Untersuchung am Oxalat ergab vielleicht die beste der älteren Bestimmungen. Sein Material war sorgfältig gereinigt, und seine Analysenmethode ist den von **EBELMEN** und **WERTHEIM** benützten bei weitem vorzuziehen. Durch Verbrennung bestimmte er das Verhältnis zwischen Uranoxyd und Kohlendioxyd. Er vermied so den Fehler, der entstehen kann beim Abwiegen eines krystallisierten Salzes, welches aller Wahrscheinlichkeit nach stets mehr oder weniger eingeschlossenes Wasser enthält. Die prinzipiellen Fehlerquellen bei **PÉLIGOT**'s Methode sind: 1. die Anwendung der Verbrennungsanalyse für Atomgewichtsbestimmungen; 2. die Möglichkeit, daß in dem Uranoxyd nicht verbrannte Kohle zurückbleibt. Seine besten Resultate variieren von 239.4—241.1.

Auch diese Untersuchung läßt viel zu wünschen übrig, wenn sie auch gegenüber den Bestimmungen von **RAMMELSBERG** und den früheren Forschern einen großen Fortschritt zeigt; sie giebt immerhin nur einen Näherungswert für das Atomgewicht des Urans.

**ZIMMERMANN**'s Feststellung des Verhältnisses  $UO_2 : U_3O_8$  war wesentlich sorgfältiger ausgeführt; diese Untersuchung ist die einzige der bis dahin bekannt gewordenen, die ernsthafte Beachtung verdient. **ZIMMERMANN** verwendete ein sorgfältig gereinigtes Material; die eigentliche Bestimmung führte er in der Weise aus, daß er das niedere Oxyd im Sauerstoffstrom oxydierte und sodann die Gewichtszunahme feststellte. Seine Resultate für das Atomgewicht variierten von 239.49—239.76; die größte Differenz beträgt also 0.27 oder 0.11 %. Der Mittelwert war 239.6. Die hauptsächlichste Fehlerquelle dieser Methode ist wahrscheinlich hervorgerufen durch die Schwierigkeit, einen Körper von kleinem Volumen vollständig in einen solchen von größerem Volumen umzuwandeln. Uranoxyd hat ein spezifisches Gewicht von 10.2, während das Oxyduloxyd ein spezifisches Gewicht von 7.3 besitzt. Die große Volumenzunahme, die beim Übergang in die höhere Oxydationsstufe eintritt, ist die Ursache, daß Teilchen des niederen Oxyds der Ein-

wirkung des Sauerstoffs entzogen werden. Infolgedessen ist die Gewichtszunahme zu gering und das scheinbare Atomgewicht zu groß.<sup>1</sup> Es ist klar, daß eine geringe Verminderung des Gewichtes des höheren Oxydes bereits eine starke Vergrößerung des scheinbaren Atomgewichtes verursachen muß.

Außerdem aber würde bei nicht ganz vollständiger Reduktion des verwendeten Materiales zum niedrigen Oxyd oder bei Einschluss oder Occlusion von Gasen in diesem Oxyd gleichfalls das scheinbare Atomgewicht erhöht werden. Wir neigen deswegen — auch ohne weiteren Beweis — zu der Ansicht, daß ZIMMERMANN's Wert für das Atomgewicht des Urans zu hoch ist.

Eine neue Bestimmung der letzteren Größe wurde neuerdings von J. ALOY<sup>2</sup> ausgeführt. Die Methode unterscheidet sich wesentlich von den früher bei Uran angewandten. Die erhaltenen Werte wurden abgeleitet aus dem Verhältnis von Stickstoff zu Uranooxyd in dem krystallisierten Uranylнитrat. Dieses war durch wiederholte Krystallisation gereinigt worden. Reines Nitrat — dessen Gewicht nicht bekannt zu sein braucht — wurde in ein Schiffchen gebracht und dieses mit einem Stück Platinrohr umgeben, um Materialverlust zu verhindern. Das Ganze kam in ein Verbrennungsrohr zwischen reduzierte Kupferspiralen. Das eine Ende des Verbrennungsrohres stand in Verbindung mit einem Kohlensäureapparat, das andere war an einen Absorptionsapparat angeschlossen, der eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd enthielt.

Nachdem die Luft aus dem Apparat durch einen Kohlensäurestrom verdrängt war, wurde das Nitrat erhitzt, so lange sich noch Stickstoff entwickelte, wobei die Temperatur schliesslich auf Rotglut gesteigert wurde. Das reduzierte Kupfer wurde während der ganzen Operation auf Rotglut gehalten. Wenn man sicher war, daß kein Stickstoff mehr abgegeben wurde, so reduzierte man das im Schiffchen verbliebene grüne Oxyd zu Uranooxyd durch Wasserstoff und brachte es dann zur Wägung. Der Stickstoff wurde in ein in  $\frac{1}{10}$ -Kubikcentimeter eingeteiltes Messrohr übergeführt. Aus dem Verhältnis des Gewichtes des entwickelten Stickstoffes zu dem Gewicht des Oxyds wurde das Atomgewicht berechnet.

---

<sup>1</sup> Vergl. RICHARDS u. BAXTER: *Proc. Am. Acad.* **34** (1898), 351. — *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 251.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **132** (1901), 551. Diese Untersuchung wird hier näher besprochen, weil sie noch nicht in CLARKE's Arbeit enthalten ist.

Das Folgende sind die Resultate der acht angegebenen Bestimmungen:

**Atomgewicht des Urans.**

N = 14.04.

Volumen des Stickstoffs:	15.25 ccm	33.5	38.0	52.5	81.25	125.0	151.2	165.0
Atomgewicht des Urans:	239.5 ccm	239.4	239.6	239.5	239.4	239.5	239.4	239.4
		Im Mittel: 239.4						

Diese Methode hat den Vorzug der Einfachheit, sie bedingt auch nicht die Anwendung eines krystallisierten Salzes. Dagegen sind verschiedene konstante Fehlerquellen vorhanden, die nicht hinreichend berücksichtigt worden sind. Wenn krystallisiertes Urannitrat erhitzt wird, so schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser. Wie in allen ähnlichen Fällen ist auch hier die größte Sorgfalt erforderlich, um während des Austreibens des Krystallwassers ein Spritzen zu vermeiden. Dafs ALOY ein Platinrohr zum Umschließen des Schiffchens verwendete, gewährte zweifellos einige Sicherheit gegen Materialverlust. — Mit der Zeit wird das Krystallwasser ausgetrieben, die geschmolzene Masse erhärtet zu einem festen Kuchen, die Farbe geht von Gelb in Orange über und schliesslich färbt sich die Masse unter Bildung von  $U_3O_8$  grün.

Diese Methode zur Darstellung des grünen Oxyds aus reinem Urannitrat wurde auch bei der Untersuchung, deren Beschreibung die folgenden Seiten gewidmet sind. Es zeigte sich nun unter allen Umständen, dafs während der Zersetzung des trockenen Nitrats und der darauf folgenden Oxydation das zuerst gebildete Oxyd eine schützende Kruste bildete. Hierdurch wird die Zersetzung des im Inneren befindlichen Materiales verhindert oder doch wenigstens stark verzögert, selbst wenn man die Temperatur mehrere Stunden auf Rotglut hält. Dem Aussehen der Aussen- seite nach schien das Material vollständig in Oxyd verwandelt zu sein; als aber die Stücke gepulvert und nochmals erhitzt wurden, entwickelten sich bei jedem Versuche wieder Stickoxyde. Ausserdem aber wird von dem auf diese Weise bereiteten Oxyd oftmals Stickstoff zurückgehalten.<sup>1</sup> Es erscheint deswegen ausserordentlich

<sup>1</sup> RICHARDS u. ROGERS: *Proc. Am. Acad.* 28 (1893), 200; *Z. anorg. Chem.* 6, 80; ebenso RICHARDS; ebendas. 33 (1898), 399; *Zeitschr. phys. Chem.* 29 (1900), 324

wahrscheinlich, daß die von ALOY gemessenen Stickstoffmengen in allen Fällen zu klein waren. Aus diesem Grunde muß offenbar ALOY's Resultat — bevor nicht die angeregte Frage endgültig entschieden ist — mit mehr oder weniger Vorsicht aufgenommen werden.

Es ist nachgewiesen worden, daß im allgemeinen eine Reduktion vollständiger bewirkt werden kann als eine Oxydation.<sup>1</sup> Bei der Reduktion eines Oxyds wird durch die Entfernung eines Teiles des Sauerstoffs gewissermaßen ein skelettartiges Netzwerk gebildet, so daß die zurückbleibende Substanz eine poröse Struktur erhält und das reduzierende Gas weiter in das Innere der Masse eindringen kann, bis die Reduktion beendet ist. Dieser Wirkung entsprechend ist es wahrscheinlich, daß aller Stickstoff vollständig entweicht, wenn das grüne Uranoxyd schließlich mit Wasserstoff reduziert wird, und daß das Endprodukt reines Uranoxyd ist. Demnach ist das bei der Berechnung angenommene Gewicht des Uranoxyds wahrscheinlich fast korrekt und der wesentliche Fehler wird durch das Volumen des Stickstoffs verursacht.

Abgesehen von diesen speziellen Einwänden gegen die Benutzung der beschriebenen Methode beim Uran ist noch ein allgemeiner Einwand gegen die Anwendung derartiger Methoden zu erheben in solchen Fällen, wo große Genauigkeit erwünscht ist. Die genaue Messung geringer Gasmengen ist großen Fehlern ausgesetzt, besonders dann, wenn das Gas erst aus dem Sammelapparat in das Meßgefäß übergeführt werden muß, wie im vorliegenden Falle. Wenn das Volumen oder das Gewicht eines Gases zur Bestimmung von Atomgewichten herangezogen wird, so ist es üblich, mit einem möglichst großen Volumen zu arbeiten, um so die Fehler auf ein Minimum zu reduzieren, die beim Messen eines Gases unvermeidlich sind. Sogar die genaue Messung eines Volumens von 165 ccm — der größten von ALOY benutzten Menge — bietet beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten; bei den kleineren Mengen von 15.33 und 38 ccm sind Fehler von wenigstens 0.1% nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich. Eine Differenz von 0.1% im Volumen des Stickstoffs verursacht nun eine Differenz von 0.3 im Werte des Atomgewichtes. Die Fehler beim Sammeln und Überführen des Gases bewirken nun mit aller Wahrscheinlichkeit, daß das abgelesene Volumen zu klein ausfällt, so daß für das Atomgewicht zu hohe Werte resultieren.

<sup>1</sup> RICHARDS u. BAXTER, l. c.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich klar, daß ALOY's Resultate wenigstens etwas zweifelhaft sind. — ALOY kündigt an, daß er beabsichtige, die beschriebene Methode zur Bestimmung anderer Atomgewichte zu verwenden; es steht aber zu hoffen, daß er vor der Ausführung dieser Absicht wenigstens erst einige zweifelhafte Punkte dieses Verfahrens aufklärt. In der Form, wie es beim Uran verwendet wurde, ist es sicherlich keine wertvolle Bereicherung der Methoden zur Atomgewichtsbestimmung.

CLARKE berechnete aus den früheren Resultaten den Wert 239.6 für das Atomgewicht des Urans, während das deutsche Comité 239.5 empfahl; beide Zahlen sind praktisch identisch mit den von ZIMMERMANN angegebenen Werten.

Die weiterhin beschriebene Untersuchung wurde ausgeführt in der Hoffnung, durch Verbreiterung der experimentellen Grundlage unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand die Grenzen für den wahren Wert dieser Konstante enger zu ziehen und die herrschende Unsicherheit nach Möglichkeit zu beseitigen.

#### **Vorläufige Untersuchung über Herstellung, Eigenschaften und Methoden zur Analyse einiger Uranverbindungen.**

Im Hinblick auf die bekannten Vorteile, die die Halogenverbindungen bei der genauen Analyse bieten, wenn sie sich in völliger Reinheit herstellen und abwägen lassen, schien es wünschenswert, auch als Material für die Bestimmung des Atomgewichtes des Urans eine Halogenverbindung zu verwenden.

Von den vier bekannten Chloriden des Urans kann keine in zweifellos reinem Zustande hergestellt werden. Das grüne Uranochlorid  $UCl_4$ , das entsteht, wenn man über ein Gemisch von Uranoxyd und Kohle bei Rotglut trockenes Chlor leitet, wird leicht durch die weitere Einwirkung des Chlors bei hohen Temperaturen in das Pentachlorid umgewandelt. Es läßt sich kein sicherer Beweis dafür auffinden, daß nicht etwas von dem letzteren in dem grünen Chlorid enthalten ist; ebenso ist es schwierig, über die völlige Umwandlung in das Pentachlorid Sicherheit zu erhalten. Das Trichlorid  $UCl_3$  wird durch Reduktion des Tetrachlorids mit Wasserstoff hergestellt und es ist deswegen wieder schwierig festzustellen, ob die Reduktion ganz zu Ende geführt ist. Uranylchlorid  $UO_2Cl_2$  kann nicht in trockenem Zustande hergestellt werden.

Es ist deswegen außerordentlich wahrscheinlich, daß jedes der Chloride gröfsere oder geringere Quantitäten eines höheren oder

niedrigeren Chlorids enthält. Es mag in diesem Zusammenhange merkt werden, daß ZIMMERMANN für seine Dampfdichtebestimmungen die Chloride verwendete, und daß seine Analysen gute Übereinstimmung zeigten. Hieraus geht jedoch noch nicht mit Sicherheit hervor, daß sein Material von kleinen, aber ziemlich konstanten Verunreinigungen durch höhere oder niedere Chloride frei war.

Andererseits bildet nun das Brom mit Uran nur drei verschiedene Verbindungen. Das Tribromid  $UBr_3$ , das Uranobromid  $UBr_4$  und das Oxybromid  $UO_2Br_2$ , die Uranylverbindung. Tribromid kann aus dem Tetrabromid nur durch die Einwirkung von Reduktionsmitteln erhalten werden. Uranyl bromid  $UO_2Br_2$  ist mit Sicherheit nur in Lösung bekannt und bildet wasserhaltige Krystalle; in wasserfreiem Zustande ist es nie bestimmt erhalten worden. — ZIMMERMANN hat viele Versuche gemacht, das dem Pentachlorid entsprechende Bromid zu erhalten, indem er Brom bei hohen Temperaturen über sublimiertes Uranobromid leitete. Alle Versuche aber schlugen fehl und so zeigten sie, daß bei Temperaturen bis zum Sublimatpunkt des Uranobromids höhere Bromide nicht bestehen können. Unter diesen Umständen können gegen das Tetrabromid die Einwände nicht erhoben werden, die gegen die Anwendung des Tetrachlorids sprechen. ZIMMERMANN's Untersuchungen<sup>1</sup> haben gezeigt, daß das Tetrabromid in scheinbar wohldefiniertem Zustande erhalten werden kann. Nach den vorhandenen Litteraturangaben war deswegen anzunehmen, daß das Uranobromid eine für die Zwecke unserer Untersuchung wohl geeignete Substanz wäre.

Die zuerst verwendete Darstellungsmethode war im wesentlichen identisch mit der von ZIMMERMANN. In einem ganz aus Glas hergestellten Apparat wurde ein Gemisch von Stickstoff und Bromdampf über ein Gemisch des grünen Oxyds  $U_3O_8$  mit reiner Kohle geleitet. Die Luft wurde zuerst aus dem Apparate vollständig vertrieben und dann wurde das Oxyd auf hohe Temperatur erhitzt. Beim Einleiten von Bromdämpfen bildete sich Uranobromid, welches in glänzenden krystallinischen Platten von brauner Farbe sublimierte. Nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom wurde das Sublimat in ein Wägglas übergeführt. Hier begannen aber unerwartete Schwierigkeiten aufzutreten, die der rapiden Oxydation des Bromids entsprangen. Das Uranobromid ist außerordentlich zerfließlich und

---

<sup>1</sup> *Ann. Chem.* 216, 3.

bildet mit Wasser und Sauerstoff das Oxybromid, wobei Bromwasserstoffsäure abgespalten wird. Zufolgedessen verliert das Bromid seinen Glanz, wenn es — auch nur für die kurze, zum Herausbringen des Sublimats aus dem Verbrennungsrohr notwendige — Zeit der feuchten Laborationsluft eingesetzt wird; es nimmt dann durch die Bildung von Oxybromid eine stumpfe grüngelbe Farbe an. Wenn man es nicht vor der weiteren Einwirkung der feuchten Luft schützt, so zerfließt das Salz in überraschend kurzer Zeit vollständig.

Bei einem Versuch, den Überzug von Oxybromid wieder in das normale Salz zu verwandeln, wurde eine Methode verwendet, die mit vielem Erfolg bei verschiedenen Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium benutzt worden war. Das Salz wurde in ein Platinschiffchen übergeführt und dies zusammen mit einem Wäagegläschen geeigneter Größe in den bereits früher für ähnliche Zwecke hergestellten Apparat gebracht.<sup>1</sup> Sodann wurde ein Strom von trockener Bromwasserstoffsäure über das Bromid geleitet und die Temperatur gerade etwas unterhalb der Sublimationstemperatur des Bromids gehalten. Bei dieser Behandlungsweise erschien jedoch der ursprüngliche Glanz des frischen Bromids nicht wieder, es blieb vielmehr die gelbe Farbe des Oxybromids bestehen. Offenbar kann dies letztere — nachdem es einmal gebildet ist — in der beschriebenen Weise nicht wieder zu dem normalen Uranobromid reduziert werden.

Bei den früheren Untersuchungen über Zink, Magnesium, Nickel und Kobalt, bei denen diese Methode zum Umwandeln der Oxyalze in die normalen Verbindungen benützt worden war, machten sich die Oxyverbindungen — in minimalen Quantitäten — dadurch kenntlich, daß die Lösungen der Bromide wegen der Unlöslichkeit der Oxyalze opaleszierten. Beim Uran ist jedoch nach dieser Methode die Gegenwart von Uranylchlorid nicht zu entdecken, da dieses noch leichter löslich ist als das normale Bromid.

Auch die Analyse des Uranobromids bereitet Schwierigkeiten. Alle Uranosalze reduzieren Silbernitrat; wenn daher eine Silbernitratlösung — im geringen Überschuss über die theoretisch erforderliche Menge — zu einer Uranobromidlösung hinzugefügt wird, so mischt sich dem zuerst ausgefallenen Silberbromid wahrscheinlich metallisches Silber — bei: denn wenn man das Bromsilber abfiltriert

<sup>1</sup> Die Beschreibung des Apparates findet sich: *Proc. Am. Acad.* 32, 59; *Z. anorg. Chem.* 13 (1896), 81.

und das Filtrat beiseite stellt, so scheidet sich alsbald fein vertheiltes Silber ab. Wenn ein grosser Überschuss von Silbernitrat zu der Uranobromidlösung hinzugefügt wird, so erhält man einen glänzenden purpurfarbigen Niederschlag. Möglicherweise besteht dieser aus einer Mischung von fein vertheiltem Silber und Silberbromid oder vielleicht auch aus normalem Silberbromid und dem so lange gesuchten Subbromid. Diese an und für sich sehr interessante Erscheinung wurde jedoch hier nicht weiter verfolgt, um den Gang der Untersuchung nicht auf längere Zeit zu unterbrechen. Bei Zusatz von Salpetersäure bleibt die Bildung des gefärbten Niederschlages aus, doch ist hierdurch die Gefahr eines Bromverlustes bedingt, und somit scheint die Anwendung dieses Hilfsmittels nicht ratsam zu sein. Es ist natürlich möglich, das Brom so zu bestimmen, dass man zuerst das Uran fällt und dann zu dem Filtrat Silbernitrat hinzufügt, hierdurch werden die Operationen aber so kompliziert, dass der für Atomgewichtsbestimmungen erforderliche Genauigkeitsgrad nicht mehr einzuhalten ist.

Mit Rücksicht auf diese sehr bedenklichen Schwierigkeiten bei der Herstellung und der Analyse des Uranobromids hielten wir es für das Beste, zunächst nochmals Umschau zu halten nach einer weniger schwer zu behandelnden Substanz. Unser Bestreben war — trotz einer Arbeit von mehreren Monaten — ohne Erfolg.

Da das Uranobromid grosse Neigung zeigt, sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen zu oxydieren, so schien die einfachste Lösung des Problems in der Anwendung von Uranyl bromid zu bestehen. Bisher war es nicht gelungen, das wasserfreie Uranyl bromid im reinen Zustande zu gewinnen. — Bei der Darstellung des Uranobromids bildet sich, wenn der benutzte Stickstoff etwas Sauerstoff enthält oder wenn Feuchtigkeit vorhanden ist, neben dem Hauptprodukt ein gelbes Pulver, das sich durch sein Aussehen wesentlich von dem braunen fein vertheilten Uranobromid unterscheidet. Dieses Pulver soll nach verschiedenen Forschern Oxybromid sein; da es jedoch stets mit Uranobromid vermischt ist, so konnte bisher eine Analyse nicht eingeführt werden.

Aus diesen Angaben glaubten wir schliessen zu dürfen, dass es bei geeigneter Temperatur und Feuchtigkeitsverhältnissen, sowie unter Anwendung von Sauerstoff möglich sein müsse, das wasserfreie Uranyl bromid zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das grüne Oxyd ohne jede Beimischung von Kohle in einem Strome von Bromdampf und auch in trockener Bromwasserstoffsäure erhitzt. In



beiden Fällen trat keine andere Wirkung ein als eine langsame partielle Reduktion zu dem schwarzen Oxyd. Diese geringe Reduktionswirkung ist wahrscheinlich nicht auf die verwendeten Gase zurückzuführen, wenigstens kann sie nicht als spezifische Reaktion dieser Körper betrachtet werden; denn ZIMMERMANN hat gezeigt, daß die Reduktion immer eintritt, wenn das grüne Oxyd im indifferenten Gasstromen wie Stickstoff oder Kohlensäure erhitzt wird.<sup>1</sup>

Trockene und feuchte Gase wurden verwendet; auch benutzten wir Mischungen der Gase mit Luft bei verschiedenen Temperaturen. Sodann wurde das grüne Oxyd mit Wasserstoff zu Uranooxyd  $UO_2$  reduziert und dieses mit verschiedenen Mischungen von trockenem und feuchtem Bromdampf, Bromwasserstoffsäure und Luft bei wechselnden Temperaturen behandelt; wieder waren die Ergebnisse negativ. Das Brom verband sich unter diesen Verhältnissen überhaupt nicht mit dem Uran. Infolgedessen hat man natürlich Grund daran zu zweifeln, daß das oben erwähnte hellfarbige Pulver überhaupt in der That ein Oxybromid ist. Vielleicht ist es nach allem diesen ein Uranobromid in einer anderen Modifikation.

Das wasserhaltige Uranyl bromid ist leichter zu erhalten. Das grüne Oxyd wurde durch Wasserstoff zu Uranooxyd reduziert, in Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade mit Brom behandelt. Nach dem Vertreiben des Bromüberschusses bleibt Uranyl bromid in Lösung. Dampft man diese bis zu einem dicken Sirup ein, so kann man Krystalle erhalten; doch ist die Ausbeute daran auch unter den besten Verhältnissen nur klein. Im übrigen ist es fast unmöglich, die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, da sie in Wasser und Alkohol überaus leicht löslich sind und Äther die Verbindung zersetzt, wobei Brom gebildet wird. — Wir nehmen deswegen vom Uranyl bromid Abstand.

Von den Jodverbindungen des Urans schien allein das Jodat einige Aussicht zu bieten. Dies ist von DIRTE<sup>2</sup> dargestellt und beschrieben worden; es soll wasserfrei sein und die Zusammensetzung  $UO_2(JO_3)_2$  besitzen. Seine Darstellung geschah in der folgenden Weise:

Zu einer Lösung von Uraylnitrat mit viel Salpetersäure wurde eine Jodsäurelösung hinzugefügt, die hergestellt war durch Erhitzen

---

<sup>1</sup> l. c. Vergl. auch RICHARDS: *Proc. Am. Acad.* 33 (1898), 423; *Am. Chem. Journ.* 20 (1898), 727.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [6] 21 (1890), 158.

von fein gepulvertem Jod mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.50. Beide Lösungen wurden vor dem Vermischen zum Sieden erhitzt. Uranyljodat fällt als gelbes fein krystallinisches Salz aus, das in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich ist. Bei 100° jedoch kann man — unter Zusatz von etwas Salpetersäure — 10 g im Liter lösen. Beim Abkühlen krystallisieren dann 2.5—3.0 g Jodat aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren in hinreichend großen Gefäßen kann man eine Verbindung von hoher Reinheit erhalten.

Diese Methode wurde von DITTE vorgeschlagen. Obgleich wir uns nun streng an die gegebenen Vorschriften hielten, unterschied sich doch die gewonnene Verbindung von der von DITTE beschrieben; sie war nämlich nicht wasserfrei, sondern enthielt 1 Mol. Wasser. Da DITTE's Angaben über die anzuwendende Menge Salpetersäure nur wenig präzise sind, so arbeiteten wir mit verschiedenen Konzentrationen und zwar verwendeten wir Lösungen bis zu einem Gehalt von 25% konz. Salpetersäure; stets aber erhielten wir die wasserhaltige Verbindung. DITTE hatte sein Produkt nicht umkrystallisiert; es zeigte sich, daß der umkrystallisierte Körper mit den zuerst ausgefällten identisch war. Die folgenden Zahlen sind die Mittelwerte von 10 übereinstimmenden Analysen, die ausgeführt waren an Material aus heißen und kalten Lösungen. Die Analysenmethode ist weiter unten beschrieben.

Analysen von Uranyljodat.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{UO}_2(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
Uranoxyd ( $\text{UO}_2$ )	42.54 %	42.34 %
Jodsäure ( $\text{JO}_3$ )	54.84 „	54.84 „
Wasser (aus der Differenz)	2.62 „	2.82 „
	<hr/> 100.00 %	<hr/> 100.00 %

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Jodats wurde eine gewogene Quantität der Substanz verwendet und die prozentische Zusammensetzung (dem Gewichte nach) wurde in der üblichen Weise berechnet. Für die Atomgewichtsbestimmung jedoch muß natürlich jede Methode vermieden werden, bei der das Gewicht eines aus einer Lösung krystallisierten Salzes in die Berechnung eingeht, weil hierbei stets die Gefahr vorhanden ist, daß in den Krystallen Mutterlauge eingeschlossen bleibt. Es wurde deswegen notwendig, direkt das Verhältnis Jod:Uran bzw. Uranoxyd festzustellen. Für die Bestimmung des Urans wurde das Verhalten des Jodats beim

Glühen herangezogen. Das Jodat wird nämlich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser, Sauerstoff und Jod zersetzt und Uranoxyd bleibt zurück. Diese Operation wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr von hartem Glas ausgeführt, durch welches ein trockener Luftstrom hindurchstrich. Da ZIMMERMANN gezeigt hat,<sup>1</sup> dafs das grüne Oxyd bei hohen Temperaturen eine partielle Reduktion erleidet, wenn nicht Sauerstoff vorhanden ist, so wurde zum Schlufs ein Sauerstoffstrom durch das Glasrohr geleitet, und das Oxyd erkaltete in diesem. Bei dieser Behandlung tritt keine vollständige Zersetzung des Jodats ein. Es verbleibt immer etwas Jod in dem Oxyd zurück, sogar wenn man die Temperatur drei Stunden lang bis fast zum Erweichen des Glases steigert. Um für die im Oxyd vorhandene Jodmenge eine Korrektur anzubringen, wurde das Oxyd nach dem Wägen in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Jod als Jodsilber ausgefällt. Nach dieser Methode wurden zwischen 0.1% bis 1.0% des Gesamtjods gefunden, je nach der Erhitzungsdauer.

In einer zweiten Probe des gleichen Materiales, das für die Uranbestimmung gedient hatte, wurde das Jod bestimmt und zwar nach Reduktion des Jodats mit schwefliger Säure durch Fällen mit Silbernitrat. STAS hat nachgewiesen, dafs durch schweflige Säure das Silberjodat vollständig und ohne Verlust in Silberjodid verwandelt werden kann<sup>2</sup> und das gleiche gilt auch für das Uranjodat. Das letztere wurde in einem Gemisch von 200 ccm Wasser mit 200 ccm Schwefelsäure suspendiert, in Eis auf 0° abgekühlt und mit reinem Schwefeldioxyd so lange behandelt, bis die Lösung stark danach riecht. Hierauf wurde das Gefäfs aus dem Eis herausgenommen und zeitweilig geschüttelt. Es sind drei bis vier Stunden erforderlich, bevor völlige Reduktien eintritt und die letzten Spuren des Jodats in Lösung gehen. Nach der vollständigen Reduktion wird Silbernitrat zu der Lösung hinzugefügt und auf 60° erhitzt, um ein besseres Zusammenballen des Silberjodids zu bewirken.<sup>3</sup>

Auf diese Weise kann man das Verhältnis von Uranoxyd zu

---

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 232 (1886), 287.

<sup>2</sup> „Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse“ von J. S. STAS. ARONSTEIN'S Übersetzung, S. 69.

<sup>3</sup> Wenn Jodsilber in Gegenwart von Schwefeldioxyd gefällt wird, so wird die Flüssigkeit auch nach mehreren Tagen nicht hinreichend klar zum Filtrieren, wenn man nicht auf 60° erhitzt. Vgl. STAS, l. c. S. 69.

Jod bestimmen, ohne auf das etwa im Jode okkludierte Wasser Rücksicht nehmen zu müssen — vorausgesetzt, daß die Menge des eingeschlossenen Wassers bei allen Proben die gleiche ist. Offenbar würde es sicherer sein, Uran und Jod in einer Probe zu bestimmen, wenn hierfür eine hinreichend einfache Methode aufgefunden werden könnte.

Das folgende Verfahren erfüllt die gestellten Bedingungen ziemlich gut. In einem Schiffchen wurde das Jodat in ein Verbrennungsrohr hineingebracht, welches durch einen Glasschliff mit einem gewogenen U-Rohr in Verbindung stand. Das freie Ende des letzteren war ausgezogen und an ein engeres Rohr angeschmolzen, das in eine Lösung von Schwefeldioxyd eintauchte. Beim Erhitzen des Jodats in einem Strom von Luft und Sauerstoff wurde das Salz zersetzt, das Jod wurde übergetrieben und kondensierte sich in dem von Eis umgebenen U-Rohr. Die geringe Menge des nicht verdichteten Joddampfes wurde von der schwefligen Säure absorbiert und als Silberjodid gefällt. Wenn man keine Abgabe von Jod mehr bemerkte, so wurde das Erhitzen der Substanz noch eine Stunde lang fortgesetzt. Hierauf wurde das Ende des U-Rohres durch Abschmelzen der engen Röhre verschlossen und auf das andere Ende wurde sogleich nach dem Abnehmen vom Verbrennungsrohr ein eingeschliffener Glasstopfen gesetzt. Auf diese Weise kamen etwa 99% des Gesamtjodgehaltes als freies Jod zur Wägung. Natürlich mußte die geringe Menge des im Uranoxyd zurückgebliebenen Jods in der schon beschriebenen Weise gesondert bestimmt werden. Die nach dieser Methode gefundene Jodmenge war praktisch identisch mit der nach der Schwefeldioxydmethode gefundenen Menge.

Bei der Bestimmung des im Oxyd nach dem Erhitzen verbliebenen Jods war die Annahme gemacht, daß es als Jodid vorhanden ist. Obgleich man kaum annehmen kann, daß bei den angewendeten Temperaturen das Jod in Form von Jodsäure bestehen bleiben, so läßt sich doch über diesen Punkt experimentell nichts ermitteln. Wegen dieser Unsicherheit ist es nicht ratsam, die geschilderte Methode dort anzuwenden, wo die größtmögliche Genauigkeit erforderlich ist. Es haben deswegen diese Analysen keinerlei Bedeutung für die Bestimmung des Atomgewichtes des Urans.

Außer dem glänzend gelben, wenig löslichen Jodat stellten wir noch ein blaufgelbes, löslicheres, höheres Hydrat her, welches bei höherer Temperatur schnell, langsamer bei niedrigerer Temperatur in das erstere umgewandelt wird. Auch Doppeljodate von Natrium



und Kalium wurden dargestellt. Einige von unseren Beobachtungen stimmen nicht überein mit den in der Litteratur über diesen Gegenstand vorhandenen Angaben; aber trotz unseres Wunsches, die Widersprüche aufzuklären und die ziemlich interessanten Umwandlungen zu studieren, mußten wir die Jodate verlassen, weil bei keinem derselben Aussicht vorhanden war, es als Basis für die Atomgewichtsbestimmung benutzen zu können.

Die nächste Verbindung, die wir untersuchten, war das Oxalat, das die Zusammensetzung  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  besitzt.

Die beste Analyse für dieses ist die trockene Verbrennung, wobei die Kohlensäure in der gewöhnlichen Weise in Kalilauge aufgefangen wird. Das Uran bleibt im Verbrennungsrohr in Form des grünen Oxyds  $\text{U}_3\text{O}_8$  zurück und so kann sein Gewicht direkt mit dem Gewicht der entwickelten Kohlensäure verglichen werden. Hierdurch entgeht man der Notwendigkeit, das Gewicht des Oxalats in die Berechnung des Atomgewichtes hineinzuziehen, und so fällt der durch etwa eingeschlossenes Wasser verursachte Fehler fort. Diese Methode wurde — wie bereits erwähnt — von EBELMEN und PÉLIGOT zur Bestimmung des Atomgewichtes von Uran benutzt. Sie enthält jedoch möglicherweise eine Fehlerquelle, die nur schwierig nachzuweisen und zu korrigieren ist, die aber doch recht verhängnisvoll werden kann: es ist nämlich möglich, daß das Uranoxyd nach der Verbrennung noch Spuren von Kohle zurückhält. Überdies zeigte sich bereits nach wenigen Analysen, daß die Verbrennungsmethode in der üblichen Ausführung ein sehr fragwürdiges Verfahren ist, wo man große Genauigkeit fordert. Die großen Schwierigkeiten, bei Blindversuchen keine Gewichtsunterschiede zu erhalten, sind bekannt. Unsere Erfahrungen bestätigten durchaus die Beobachtungen von MABERY,<sup>1</sup> AUCHY<sup>2</sup> und anderen, nämlich den Verlust von Wasser und event. von Kohlensäure bei der gewöhnlichen Form des Kaliapparates. Wir fanden auch, daß eine Röhre mit Schwefelsäure durchaus unzureichend ist, alles Wasser zu absorbieren. Es wäre deswegen offenbar eine sorgfältige Untersuchung über den Apparat, die Methode der Ausführung und die Fehlergrenzen durchaus erforderlich gewesen, wenn wir diese Methode verwenden mußten. Die Aussichten, die die Anwendung des Oxalats

<sup>1</sup> C. F. MABERY: Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Verbrennung. *Journ. Am. Chem. Soc.* 20 (1898), 510.

<sup>2</sup> GEORGE AUCHY, *Journ. Am. Chem. Soc.* 20 (1898), 243.

bot, schienen aber nicht so vielversprechend zu sein, daß wir den erforderlichen Aufwand an Zeit wagen konnten.

Nachdem wir so eine Reihe von Uranverbindungen studiert hatten, die möglicherweise ein passendes Ausgangsmaterial für die Atomgewichtsbestimmungen geben konnten, kamen wir zu der Überzeugung, daß das wasserfreie Uranobromid — trotz der verschiedenen Nachteile, die es bot — doch noch am ersten die notwendigen Forderungen zu erfüllen im stande sei. Es ist bereits erwähnt worden, daß diese Verbindung sich mit der größten Leichtigkeit an feuchter Luft oxydiert; deswegen war es notwendig, einen Apparat zu konstruieren, in dem das sublimierte Bromid vor jeder Berührung mit der Laboratoriumsluft völlig geschützt wäre, bis es gesammelt und gewogen war. Nach vielen Versuchen mit verschiedenen Formen von Apparaten wurde schliesslich das folgende Verfahren adoptiert.

#### Die Darstellung des reinen Uranobromids.

Das Gemisch von Urano-Uranioxyd und Kohle wurde in einem Porzellanschiffchen in die weitere von zwei teleskopartig angeordneten Porzellanröhren gebracht. Der Teil der Röhre, in dem sich das Oxyd befand, wurde in einem Fletcherofen erhitzt, und nach sorgfältigem Verdrängen der Luft des Apparates durch trockenen Stickstoff wurde ein Gemisch von trockenem Stickstoff und Brom über das Oxyd geleitet. Das sublimierte Bromid sammelte sich in der Nähe des inneren Endes des engeren Porzellanrohres. Der sehr wirksame Trockenapparat, der sich bei der Untersuchung über das Atomgewicht von Kobalt und Nickel so gut bewährt hatte, wurde uns von Dr. BAXTER für diese Arbeit freundlichst überlassen.<sup>1</sup> Er wurde — mit geringen Abänderungen — zum Trocknen des Stickstoffs und des Bromdampfes verwendet; mit der Porzellanverbrennungsröhre war er durch einen Glasschliff verbunden.

Bei diesem Apparat diffundierten Spuren von Luft durch die ringförmige Verbindungsstelle der beiden Porzellanrohre, so daß sich auf dem inneren Rohr ein Überzug von Oxyd bildete.<sup>2</sup> In dem vorliegenden Falle mischte sich das Oxyd auch dem sublimierten Bromid in reichlicher Menge bei. Diese Diffusion von Luft findet

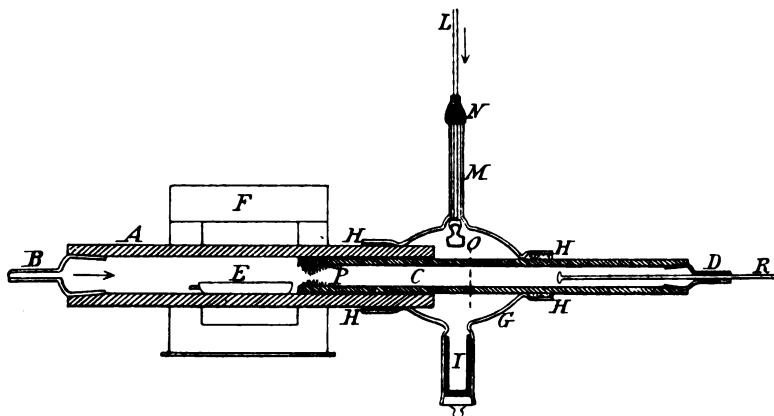
---

<sup>1</sup> Eine genaue Beschreibung des Apparates findet sich: *Proc. Am. Acad.* **33** (1897), 124. — *Z. anorg. Chem.* **16** (1898), 372.

<sup>2</sup> Beim Nickel und Kobalt konnte dies Oxyd leicht entfernt werden, hier war es jedoch nicht möglich.

auch statt, wenn das äußere Ende des inneren Porzellanrohres fast geschlossen ist, so daß ein erheblicher Gasstrom zwischen den Röhren austritt.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden und die Luft völlig auszuschließen, wurde die Verbindungsstelle der Röhren mit einem Glasmantel versehen. Konstruktion und Verwendungsweise des letzteren geht aus der untenstehenden Figur hervor. Der Glasmantel



Schnitt durch den Sublimations- und Füllapparat.

*A*, äußeres Porzellanrohr mit dem Glasschliff *B*; *C*, inneres Porzellanrohr mit dem eingeschlifften Glasstopfen *D*; *E*, Schiffchen mit Oxyd und Kohle; *F*, Ofen; *G*, Glasmantel; *H, H, H, H*, Packungen von Asbest; *J*, Wäageglas; *L*, Röhre zum Einlassen von Stickstoff, in *M* durch die Gummiverbindung *N* gleitend; *L* trägt am unteren Ende den Stopfen *O* des Wäagegläschens; *P*, Sublimat; *R*, Stab zum Entfernen des Sublimates.

war an den Enden verengt, so daß er sich den Röhren *A* und *C* möglichst gut anschmiegte; die Zwischenräume zwischen dem Mantel und den Röhren waren mit dichten Packungen von Asbestwolle versehen.

Diese Packungen sind hinreichend dicht, um einem Druck von 8—10 cm Wasser zu widerstehen. Der Mantel war mit einem langen Ansatzrohr *M* versehen, in dem ein zweites Rohr *L* gleiten konnte; die Verbindung zwischen beiden war durch ein kurzes Stück Gummischlauch *N* hergestellt. Am unteren Ende des inneren Rohres hing an Platindrähten der Stopfen *O* des Wäagegläschens. Der äußere Durchmesser von *L* war nur wenig geringer als der innere Durchmesser von *M*, so daß zwischen den Wänden der beiden Rohre nur ein geringerer Zwischenraum verblieb. Aus diesem Grunde und

wegen der Länge des Rohres *M* — ca. 15 cm — war die Gefahr nicht groß, daß so beträchtliche Mengen Brom in *M* hineindiffundierten, um die Gummiverbindung *N* angreifen zu können. Selbst aber, wenn dies der Fall war, so konnte dadurch eine Verunreinigung der Substanz nicht eintreten, da während der Sublimation dauernd ein Druck des Broms nach außen herrschte. Das äußere Ende von *L* stand mit dem den Stickstoff lieferenden Rohre des Trockenapparates in Verbindung. Alle Glasverbindungen und Hähne waren mit syrupöser Phosphorsäure eingerieben.

Die Arbeitsweise war die folgende: In das Porzellanschiffchen *E* brachten wir ein inniges Gemisch von Urano-Uranioxyd mit reiner Kohle (die Mischung enthielt ca. 20% Kohle, damit diese im großen Überschufs vorhanden wäre). Dann wurde der Apparat sorgfältig mit Stickstoff gefüllt, der bei *B* und *L* gleichzeitig eintrat. Nach dem vollständigen Verdrängen der Luft wurde das Verbrennungsrohr allmählich durch das Gebläse auf eine hohe Temperatur erhitzt. Dieses Erhitzen im Stickstoffstrom setzten wir wenigstens drei Stunden lang (oft auch länger) fort, um alle Spuren von Luft und Feuchtigkeit völlig zu entfernen. Während dieser und der folgenden Operationen blieb der Auslaß des Stopfens *D* der inneren Röhre durch Asbest fest geschlossen, so daß im Apparate dauernd ein beträchtlicher Druck herrschte und keine Luft hineindiffundieren konnte. Nach diesem vorläufigen Erhitzen im Stickstoffstrom wurde durch *B* Brom eingelassen. Während unserer ersten Versuche mit diesem Apparate pflegten wir auch während der Sublimation einen langsamen Strom Stickstoff durch *L* eintreten zu lassen. Hierdurch blieb der Mantel völlig frei von Brom und schon ein sehr schwacher Stickstoffstrom war hinreichend, um das Austreten von Brom zwischen den Porzellanrohren zu verhindern. Wir fanden jedoch, daß durch die durchlässigen Asbestpackungen Spuren von Luft diffundierten, die natürlich durch den Stickstoffstrom in die Verbrennungsröhre hineingeführt wurden und so zur Bildung von Oxyd an dem inneren Rohre Veranlassung gaben, so daß eine Verunreinigung des Sublimates eintrat. Um dies zu vermeiden, wurde der Stickstoffstrom durch *L* abgestellt, kurz bevor wir die Bromdämpfe einliefsen; der Mantel füllte sich dann gleichfalls bald mit verdünnten Bromdämpfen. Während sich der größere Teil des Sublimates in dem inneren Rohre sammelte, kam auch ein kleiner Teil desselben zwischen die Wände der Röhren und verstopfte so fast deren ringförmigen Zwischenraum. Diese Substanz an der



Aufsenseite des inneren Rohres giebt wertvolle Auskunft über die Beschaffenheit des Sublimates im Inneren. Auch wenn nur Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, weicht die glänzend braune Farbe des Uranobromids einer leicht erkennbaren, mattgelben Färbung; durch verhältnismäßig geringe Mengen von Sauerstoff wird ein Überzug von schwarzem Oxyd gebildet. Wenn die Sublimation in der beschriebenen Weise ausgeführt wird, so ist die Aufsenseite des inneren Rohres frei von jeglichen Spuren des hypothetischen Oxybromids und des Oxyds, woraus man erkennt, daß merkbare Quantitäten von feuchter Luft nicht in das Rohr eingedrungen sein können. Der beste Beweis für die Reinheit des Bromids liegt natürlich in der Übereinstimmung der Analysen verschiedener Substanzen, die unter abweichenden Verhältnissen bei der Bromzuführung gebildet sind.

Nachdem die Einwirkung des Broms etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden gedauert hatte, ließen wir das Sublimat ca. 3 Stunden in einem Stickstoffstrom abkühlen. Nach dem vollständigen Erkalten der Röhren wurde durch *L* in den Mantel Stickstoff eingeleitet, um die dort etwa vorhandenen Spuren von Brom zu entfernen. Sodann wurde das innere Rohr mit dem Sublimat sorgfältig soweit herausgezogen, bis sich sein Ende über der Öffnung des Wägegläschens befand, wie in der Zeichnung durch die punktierte Linie angedeutet ist. Diese Operation läßt sich ohne wesentliche Verschiebung der Asbestpackungen ausführen; während derselben wird durch *L* ein schneller Strom völlig trockenen Stickstoffs eingeleitet. Durch den Glasstab *R* kann das Sublimat aus dem Porzellanrohr herausgestoßen werden, so daß es in das Wägegläschen *J* hineinfällt. Dieses wird dann durch Herabsenken von *L* mit dem Stopfen verschlossen. Der letztere war an die Platindrähte derartig lose befestigt, daß *L* zurückgezogen werden konnte, nachdem er auf das Gläschen aufgesetzt war.

Auf diese Weise wurde das Uranobromid in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff sublimiert, gesammelt und in ein Gefäß verschlossen, ohne mit der Laboratoriumsluft in Berührung gekommen zu sein. Daß der Apparat seinen Zwecken völlig entspricht und ein Material von konstanter Zusammensetzung liefern kann, ergab sich aus den ersten rohen Analysen des Bromids, bei denen ein Bromgehalt von 57.41, 57.41 und 57.42% gefunden wurde. Diese Analysen wurden an einem nicht weiter gereinigten Materiale ausgeführt, das nur dazu dienen sollte, die Konstanz der Zusammen-

setzung des Sublimates zu erweisen; es war bei der Herstellung desselben nicht nur die Zeitdauer der Sublimation verändert worden, sondern in einem Falle erfolgte die Abkühlung auch in Bromdampf anstatt in Stickstoff. Wenn sich durch Diffusion von Luft oder Feuchtigkeit eine erhebliche Menge einer Sauerstoffverbindung gebildet hätte, so müßten sicherlich bei den Analysen Unterschiede zu Tage getreten sein, da es nicht verständlich wäre, daß sich unter den verschiedenartigen Versuchsbedingungen immer genau die gleichen Mengen von Oxydsalz gebildet haben sollten.

Da das spez. Gew. des Uranobromids unbekannt war, so wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt: 2.0328 g des Salzes verdrängten bei einem Versuche (bei 21°) 0.3332 g Kerosin, bei einem zweiten 0.3322 g. Das Kerosin war destilliert worden und nur die hochsiedenden Bestandteile wurden benutzt. Seine Dichte bei 21° betrug bezogen auf Wasser von 4° 0.7919. Daraus berechnet sich das spez. Gew. des Uranobromids zu (1) 4.830 bzw. (2) zu 4.846; der Mittelwert ist 4.838. Diese Zahl wurde benutzt zur Reduktion des beobachteten Gewichtes auf den luftleeren Raum.

Während der Wägung bei den endgültigen Analysen war das Uranobromid in dem dicht geschlossenen Wäageglas von reinem trockenem Stickstoff umgeben. Da nun das Wäageglas bei der ersten Wägung mit trockener Luft gefüllt war, so mußte eine kleine Korrektur angebracht werden. Der Gewichtsunterschied zwischen 6.70 ccm — Innenvolumen des Wäageglases — Luft und dem gleichen Volumen Stickstoff bei 20° beträgt 0.000265 g. Ein Gramm Uranobromid verdrängte  $\frac{1}{4.84} = 0.206$  ccm Stickstoff oder 0.24 mg, während die zur Wägung benutzten Messinggewichte 0.145 mg Luft verdrängten. Es würde also im luftleeren Raum 1 g Uranobromid  $0.265 + 0.24 - 0.145 = 0.36$  mg mehr wiegen als die aufgesetzten Gewichte angeben, während 2 g  $0.265 + 2(0.24 - 0.145) = 0.46$  mg mehr wiegen würden. Alle in den Tabellen angegebenen Gewichte sind in dieser Weise auf den luftleeren Raum reduziert.

#### Analysenmethoden.

Mit Hilfe der beschriebenen Apparate waren wir im stande, reines Uranobromid in wohldefiniertem Zustande herzustellen und abzuwägen. Es blieb noch das Problem, eine geeignete Analysenmethode ausfindig zu machen. Da — wie bereits erwähnt — alle

Uranverbindungen Silbernitrat reduzieren, so konnte die übliche Methode zur Halogenbestimmung keine Anwendung finden.

Es war auch nicht möglich, zuerst das Uran zu fällen und im Filtrat das Brom zu bestimmen, weil bei den vielen Operationen dann die Gefahr eines Materialverlustes zu nahe lag. Die beste Lösung des Problems schien es zu sein, die Verbindung durch Oxydation in das Uranyl Salz überzuführen, vorausgesetzt, daß dies ohne Verlust an Brom geschehen konnte. Durch Salpetersäure wird die gewünschte Oxydation leicht erzielt, gleichzeitig aber geht Brom verloren. — Nach vielen Versuchen fanden wir, daß Wasserstoff-superoxyd das geeignetste Oxydationsmittel ist. Dieses fällt aus neutralen Lösungen von Uranverbindungen ein Uranperoxydhydrat aus. Wenn aber die Lösung schwach sauer ist, so tritt keine Fällung ein und die Uranverbindung wird vollständig zu einem Uranyl Salz oxydiert.

Die gewogene Probe von Uranobromid wurde in viel Wasser gelöst, so daß wenigstens 400 ccm Wasser auf 1 g Bromid kamen. Das Wägglas mit dem Bromid wurde mit einer geeigneten Glasgabel entweder unter Wasser oder direkt an der Oberfläche des Wassers geöffnet, so daß es sogleich untergetaucht werden konnte, um jeden Verlust an Bromwasserstoffsäure durch feuchte Luft zu verhindern. Die berechnete Menge einer Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalt wurde sodann auf 100 ccm verdünnt, mit einem ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und langsam zu der Uranobromidlösung zugesetzt. Die grüne Farbe des Uransalzes schlägt bald in die charakteristische gelbe Färbung der Uranylverbindungen um. Beim Zusatz der ersten Kubikcentimeter des verdünnten Wasserstoffsuperoxyds wurde ein grünlich-weißer Niederschlag ausgefällt, der bei weiterem Zusatz des Superoxyds sich wieder löste; schliesslich war die Lösung völlig klar. Diese merkwürdige hydrolytische Wirkung ist der Säure und nicht dem Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben, denn bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure allein tritt die gleiche Wirkung ein.

Die Erklärung dieser interessanten Erscheinung, von der gerade das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre, besteht offenbar darin, daß schon beim Auflösen in Wasser eine weitgehende Hydrolyse eintritt. Das Hydrat befindet sich wahrscheinlich in der Lösung im kolloidalen Zustande, was auch dadurch bewiesen wird, daß beim Stehen einer klaren wässerigen Lösung von Uranobromid an der Luft sich allmählich ein Hydrat abscheidet, so daß die Lösung ein

dunkles, wolkiges Aussehen annimmt. Nach zwei bis drei Tagen verschwindet der Niederschlag, und man erhält eine klare gelbe Lösung von Oxybromid und Bromwasserstoffsäure. Bei Zusatz von Schwefelsäure wird das Kolloid koaguliert, bevor es völlig in Uranylsalz übergeführt werden kann.

Um sicher zu sein, daß bei dieser Oxydationsmethode nicht Brom oder Bromwasserstoffsäure verloren geht, wurde der folgende Versuch ausgeführt. 0.5 g Bromid wurden in 250 ccm Wasser und 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) aufgelöst; diese Lösung wurde mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und zwar in einer den Gaswaschflaschen ähnlichen geschlossenen Flasche. Durch diese saugten wir darauf einen Luftstrom, der weiterhin eine Jodkaliumstärkelösung passierte, in der etwa freigemachtes Brom sich zu erkennen geben mußte. Es trat jedoch in der Stärke keine Spur von Blaufärbung auf, auch dann nicht, als ein großer Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd verwendet wurde und das Ganze über Nacht stehen blieb. Zur Prüfung auf Bromwasserstoffsäure ließen wir den Luftstrom durch Silbernitrat hindurchgehen und auch hier ergab sich wieder ein negatives Resultat, wie zu erwarten war. Hierdurch ist endgültig nachgewiesen, daß Uranobromid durch Wasserstoffsuperoxyd vollständig ohne Verlust von Brom oxydiert werden kann.

In mäÙsig konzentrierten Lösungen wird Silbernitrat nicht von einer 3<sup>o</sup>/<sub>o</sub>igen Wasserstoffsuperoxydlösung angegriffen. Infolgedessen konnte auch ein beträchtlicher Überschuss des letzteren nicht schaden. Nichtsdestoweniger sahen wir darauf, daß nicht mehr als die erforderliche Menge Superoxyd verwendet wurde. Außerdem enthielt auch die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nur 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub> dieses Körpers und diese Lösung wurde noch vor ihrer Benutzung auf das Zehnfache verdünnt, so daß die Gefahr einer zu heftigen mit Bromverlust verbundenen Oxydation auf ein Minimum reduziert war.

Nach der Oxydation wurde das Brom mit Silbernitrat in der üblichen Weise gefällt und zwar in einem mit eingeschliffenen Glasstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben. Das Silberbromid wurde auf einem Goochtiiegel gesammelt und in einem elektrisch geheizten Trockenofen getrocknet. Natürlicherweise wurden die beim Auswaschen des Bromsilbers mit fortgerissenen Asbestfasern gesammelt, indem wir das Filtrat und die Waschwässer durch ein feines Filter laufen ließen. Das Gewicht des so wieder gewonnenen Asbestes

wurde zu dem des Bromsilbers addiert. Die Brombestimmung wurde in orangefarbigem Licht ausgeführt.

Bei unserer Untersuchung über Kobalt und Nickel hatten wir gefunden, daß das Porzellanrohr bei den hohen während der Sublimation herrschenden Temperaturen von Bromdämpfen angegriffen wird, wobei sich Bromnatrium bildete, das stets in dem Sublimat vorhanden war. Bei der erwähnten Untersuchung wurde diese Verunreinigung derart bestimmt, daß das Bromid durch Wasserstoff zu schwammförmigem Metall reduziert und sodann mit Wasser extrahiert wurde.<sup>1</sup> Ein ähnliches Verfahren wurde beim Uran versucht. Da Wasserstoff das Uranobromid nur zu Tribromid reduziert, so wurde das erstere in einem Luftstrome durch Glühen in Oxyd übergeführt und dieses mit Wasser ausgelaugt. Jedoch ergab sich, daß es unmöglich ist, das Bromid völlig zu oxydieren. Es bleibt stets eine geringe Menge von Uranobromid zurück, das zusammen mit dem Alkali beim Auslaugen in Lösung geht. Sowohl bei Verwendung von trockener als auch von feuchter Luft und ebenso beim Glühen im Dampfstrom konnte stets aus dem Rückstande Uran in beträchtlichen Mengen durch Wasser ausgelaugt werden.

Wir versuchten sodann, das Uran durch Wasserstoffsuperoxyd auszufüllen, doch ergab sich hierbei, daß eine quantitative Fällung nicht stattfand.

Die ziemlich wenig befriedigende Methode, das Natrium im Filtrat von der Bromfällung oder in einer neuen möglichst gleichen Uranobromidprobe nach der Entfernung des Urans durch Schwefelammon zu bestimmen, schien das einzige verwendbare Verfahren zu sein. Filtrat und Waschwässer vom Bromidniederschlag wurden in Platingefäßen auf ein kleines Volumen eingedampft und aus der Flüssigkeit durch reines, farbloses Schwefelammon Uran und überschüssiges Silber ausgefällt. Das Uran wird hierbei quantitativ niedergeschlagen. Nach dem Eindampfen des Filtrates zur Trockne wurden die Ammonsalze durch Erhitzen vertrieben, das zurückbleibende Natriumnitrat wurde in Sulfat übergeführt und als solches gewogen. Natürlich wurden alle diese Operationen in Platingefäßen ausgeführt. Diese Bestimmungsmethode ist nicht ganz zufriedenstellend wegen der vielen erforderlichen Operationen, doch scheint sie die einzige ausführbare zu sein.

<sup>1</sup> *Proc. Am. Acad.* 34 (1899), 329. 359. — *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 861; 21, 267.

### Reinigung der Materialien.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das „chemisch reine“ Uranacetat des Handels.<sup>1</sup> Dieses wurde zuerst in das Chlorid übergeführt — wegen der größeren Löslichkeit des letzteren — und zwar durch Fällung als Ammonuranat und Wiederauflösen dieses Körpers in Salzsäure. In die heisse, schwach saure Chloridlösung leiteten wir bis zur Sättigung reinen Schwefelwasserstoff ein; sodann neutralisierten wir die freie Säure mit Ammoniak und setzten noch einen geringen Überschufs des letzteren hinzu, worauf das Einleiten von Schwefelwasserstoff fortgesetzt wurde. Auf diese Weise wurde etwas Uranylsulfid niedergeschlagen, das eventuell vorhandene kolloidale Sulfide der anderen Metallgruppen — die sich sonst vielleicht der Fällung entzögen — mit sich niederreißen sollte. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde fortgekocht, und nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, wurde die obenstehende Flüssigkeit durch ein ausgewaschenes Filter dekantiert.

Die nächste Operation gründete sich auf die Thastache, daß das Uran in Form des Ammonurankarbonates durch überschüssiges Ammoniumsulfid nicht gefällt wird, während die anderen Glieder der Aluminium- und Eisengruppe durch dieses Reagens niedergeschlagen werden. Wir setzten deswegen dem erhaltenen Filtrat Ammoniak und Ammonkarbonat im geringen Überschusse zu, so daß sich das erwähnte Doppelkarbonat bildete. Beim Eindampfen der Lösungen wird das Doppelkarbonat ausgefällt, wenn ein größerer Überschufs an Ammonkarbonat verwendet wird. Dies trat in einigen Fällen ein, und dann war es erforderlich, den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure zu lösen und in verdünnterer Lösung nochmals Ammonkarbonat zuzusetzen. Bei Anwendung von 50 g Karbonat pro Liter wurden die besten Resultate erhalten. Die heisse Lösung versetzten wir mit Ammoniak und dann behandelten wir sie mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Stehen über Nacht wurde filtriert. Bei einigen der konzentrierteren Lösungen krystallisierte eine beträchtliche Quantität des Salzes aus; diese Krystalle wurden gesondert aufgearbeitet, da sie aller Wahrscheinlichkeit nach reiner waren als die Lösung. Beim Kochen der Lösung zur Zerstörung des überschüssigen Ammonsulfides, trat auch teilweise Zersetzung

---

<sup>1</sup> Die im Folgenden beschriebene Methode zur Reinigung des Urans ist — abgesehen von einigen Modifikationen und Erweiterungen — der von ZIMMERMANN verwendeten ähnlich. *Ann. Chem. Pharm.* 232, 299.

des Ammonkarbonates ein, wobei sich dann etwas Uransulfid abschied. Dieser Niederschlag wurde verworfen, weil er Eisen und ähnliche Metalle enthalten konnte, die vorher der Fällung entgangen waren. Die verbleibende Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure im geringen Überschuss versetzt und die entstehende Kohlensäure durch Kochen vertrieben. Nach der Neutralisation der freien Säure durch Ammoniak versetzten wir die Lösung mit reinem Ammonsulfid im Überschuss, wobei Uransulfid ausfiel, dessen Farbe mit der Temperatur sehr varrierte. Fällt man es aus warmer Lösung, so ist es zuerst rotbraun, während das in der Kälte ausgefällte Sulfid in der Farbe von glänzendem Rot bis zum bräunlichen Gelb varriert. Beim Waschen werden alle diese Niederschläge schwarz, weil sich dann das Sulfid in Oxyd und Schwefel spaltet. — Nachdem wir das erhaltene Gemisch von Oxyd und Schwefel sorgfältig gewaschen hatten, glühten wir es in einer Porzellanschale und erhielten so das grüne Uranouranioxyd.

Das letztere wurde in einer Platinschale in destillierter Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand nochmals aus Salpetersäure umkrystallisiert. Das Uranylнитrat krystallisiert nicht gut aus rein wässrigen Lösungen, wenn man aber etwas Salpetersäure zusetzt, so erhält man in reichlicher Ausbeute ziemlich große monokline Prismen. Unser Präparat wurde zehnmal aus saurer Lösung und sodann zweimal aus reinem Wasser umkrystallisiert. Schliesslich verwandelten wir das reine Nitrat durch Glühen in Platin in das Oxyd. Das bei der vorläufigen Versuchsreihe verwendete Material wurde durch wiederholte Fraktionierung der Mutterlaugen des Hauptproduktes gewonnen.

Nach der Vollendung dieser Arbeit veröffentlichte WILLIAM CROOKES<sup>1</sup> einen Bericht über mehrere Methoden, mit deren Hilfe er im stande war, ein nicht radioaktives Uranylнитrat herzustellen. Man hatte bisher die Radioaktivität des Urans für eine charakteristische Eigenschaft dieses Elementes gehalten; CROOKES zeigte jedoch, dass diese Annahme nicht zutrifft, und dass man das aktive Element durch Behandlung mit Äther, durch fraktionierte Krystallisation oder durch Behandlung mit überschüssigem Ammonkarbonat abtrennen kann. Leider war von dem für die vorliegende Untersuchung hergestellten reinen Oxyd nichts übrig geblieben, so dass wir es nicht direkt auf seine eventuelle Radioaktivität prüfen konnten.

---

<sup>1</sup> *Proc. Lond. Roy. Soc.* 66 (1900), 409.

Da aber zwei von den CROOKES'schen Methoden für die Reinigung unseres Materiales verwendet worden waren, nämlich die Behandlung mit Ammonkarbonat und die fraktionierte Krystallisation, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß dasselbe noch radioaktiv war. Bei der Wiederholung der CROOKES'schen Versuche mit Nitrat, das aus demselben Material hergestellt war, dem unsere besten Nitratproben entstammten, fanden wir, daß eine Probe der fünften Krystallisation nach 24 Stunden auf einer empfindlichen photographischen Platte keinerlei Wirkung hervorgerufen hatte. Das zu diesem Versuche dienende Material war nicht der Behandlung mit Ammonkarbonat unterworfen worden. Wenn man in Betracht zieht, daß das für die Atomgewichtsbestimmungen verwendete Material zuerst nach dem Ammonkarbonatverfahren behandelt war — das allein schon hinreicht, das radioaktive Element zu entfernen — daß es sodann aber noch zwölfmal als Nitrat umkrystallisiert worden war, so kann man wohl annehmen, daß unser reines Oxyd von allen radioaktiven Substanzen frei gewesen ist.

Die diskutierte Frage muß aber noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachtet werden; es ist nämlich zu erwägen, welcher Einfluß auf den Atomgewichtswert ausgeübt wird, wenn eventuell doch radioaktive Substanz vorhanden ist. Die reinste bisher dargestellte Probe von „Radium“ oder „Polonium“ bestand aus einem Gemisch, das nach den möglichen Schätzungen wahrscheinlich wenig mehr als 50% des aktiven Elementes enthielt. Diesem sehr unreinen Materiale kommt jedoch eine 8000 mal größere Radioaktivität zu als dem Uran, während die Radioaktivität des reinen Körper zweifellos noch wesentlich größer ist als die des unreinen Gemisches. Es kann infolgedessen die vorhandene Menge an radioaktiver Substanz, die dem Uran seine verhältnismäßig geringe Aktivität verleiht, nur außerordentlich gering sein. GIESEL hat neuerdings gezeigt,<sup>1</sup> daß bereits eine Radiummenge, die so klein ist, daß sie durch Schwefelsäure nicht mehr nachgewiesen werden kann, hinreicht, die photographische Platte zu affizieren. CROOKES<sup>2</sup> bemerkt gleichfalls über diesen Punkt: „Zieht man in Betracht, daß mein wirksamstes UrX nicht hinreichende Mengen der eigentlichen aktiven Substanz enthält, um sie im Spektroskop zu erkennen, aber doch so aktiv ist, um in 5 Minuten eine deut-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 3569.

<sup>2</sup> *Proc. Lond. Roy. Soc.* **66** (1900), 422.



liche Einwirkung auf die photographische Platte hervorzurufen, wie grofs mufs dann die Verdünnung derselben in solchen Körpern sein, die erst nach Stunden, oder Tagen, oder Wochen eine Wirkung zeigen!“ Sogar für die gewöhnlichen aktiven Uranverbindungen ist es nicht wahrscheinlich, dafs das aktive Element — wenn es sich überhaupt um ein Element handelt — in hinreichender Quantität vorhanden ist, um irgend welchen Einfluß auf das Atomgewicht des Urans ausüben zu können.

Die reine Kohle wurde dargestellt durch Glühen von Zucker. Große klare Krystalle des besten Kandiszuckers des Handels wurden im Porzellanmörser zerrieben und bei niedriger Temperatur in einer Platinschale erhitzt so lange, als noch Gase organischer Natur abgegeben wurden. Die erhaltene Kohle pulverten wir sodann in einem Achatmörser und erhitzten sie im Verbrennungsrohr: zuerst in einem Strome von reinem trockenem Stickstoff, hierauf in Bromdampf. Dadurch wurde die Kohle von allen Beimengungen befreit, auf die etwa während der Sublimation eine Einwirkung stattfinden konnte, die zu einer Verunreinigung des Sublimates geführt hätte. Wegen der vorhandenen unzersetzten Kohlehydrate — vielleicht auch wegen eines Wassergehaltes wurde der grösste Teil des Broms in Bromwasserstoffsäure verwandelt. Wir setzten deswegen das Erhitzen im Bromdampf so lange fort, bis keine sauren Dämpfe mehr abgegeben wurden; zum Schluß wurde die Kohle nochmals in trockenem Stickstoff erhitzt. 5 g einer solchen Kohle hinterliefsen nach der Verbrennung im Sauerstoffstrom keinen sichtbaren oder wägbaren Rückstand.

Die Methode zur Reinigung des Broms war im wesentlichen identisch mit der bei früheren Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium angewendeten; nach vielen Erfahrungen hat sie sich als die wirksamste und zufriedenstellendste erwiesen. Käufliches „reines“ Brom wurde zum Teil von Chlor befreit durch Schütteln mit einer 15%igen Lösung von Bromkalium. Den vierten Teil des Broms führten wir dann in Calciumbromid über, indem wir ihn langsam in eine mit viel überschüssigem Ammoniak versetzte Kalkmilch einliefsen liefsen. Die Calciumbromidlösung wurde filtriert, durch Eindampfen konzentriert und sodann mit dem Rest des Broms vermischt. Nach Zusatz von etwas Zinkoxyd blieb das Gemisch über Nacht stehen und dann wurde das Brom — fast frei von Chlor — abdestilliert. Der grösste Teil des Jods blieb als Zinkjodat zurück. Nach wiederholter Destillation des Broms, durch die

etwa übergespritztes Calciumbromid entfernt werden sollte, wurde dasselbe in Bromwasserstoffsäure verwandelt und zwar durch langsames Eintropfen in ein Gemisch von rotem Phosphor und Bromwasserstoffsäure. Der rote Phosphor war zuerst chlorfrei gewaschen worden. Die Bromwasserstoffsäure, die etwas freies Brom enthielt, wurde destilliert, wobei das letztere das etwa vom Zinkoxyd nicht zurückgehaltene Jod freimachte. Die ersten Teile des Destillates, die freies Brom und Jod, sowie organische Substanz enthielten, wurden verworfen; dasselbe geschah mit den letzten Anteilen, die vielleicht Spuren von Arsen enthalten konnten. Hierauf wurde die Bromwasserstoffsäure durch Destillation über reinem Mangandioxyd, das vorher mit Schwefelsäure behandelt und dann gewaschen war, in Brom wieder übergeführt. Die Hälfte des Broms erhielt man bereits durch das Mangandioxyd allein. Wenn kein Brom mehr abgegeben wurde, so setzte man dem Reaktionsgemisch destillierte Schwefelsäure zu, wobei man dann den Rest des Broms erhielt. Es wurde mehrfach destilliert, wobei die ersten und letzten Anteile verworfen wurden; schliesslich wurde es über reinem Phosphorpentoxyd getrocknet.

Auch die Reindarstellung des Silbers erfolgte — wenn man von der besonderen Gründlichkeit absieht — nach den bekannten Methoden. Teilweise gereinigtes Silber wurde in Salpetersäure gelöst und nach dem Verdünnen mit reiner Salzsäure ausgefällt. Das Chlorid wurde sorgfältig gewaschen und sodann durch Invertzucker und (elektrolytisch gereinigtes) Natriumhydroxyd reduziert. Nach dem sorgfältigen Auswaschen des metallischen Silbers lösten wir dasselbe wieder in Salpetersäure, fällten es nochmals als Chlorid und reduzierten dieses. Nach dem Trocknen schmolzen wir das Metall auf Holzkohle, reinigten die Stücke mit Sand und lösten sie wieder in reiner Salpetersäure auf. Aus dieser Lösung, die auf 2 l verdünnt war, fällten wir das Silber wieder durch Chlorwasserstoffsäure. Das erhaltene Chlorid wurde hierauf auf dem Wasserbade mit Königswasser digeriert, ausgewaschen und nochmals mit Invertzucker und Natriumhydroxyd reduziert. Das Metall schmolzen wir nach dem Trocknen auf reiner Zuckerkohle; sodann reinigten wir die erhaltenen Reguli mit Sand und unterwarfen sie einer elektrolytischen Raffination. Ein kleiner Teil wurde in Salpetersäure gelöst und diente als Elektrolyt, der Rest wurde zu Anodenmaterial verwendet. Die elektrolytisch ausgefällten Silberkrystalle wurden über Ätzkali getrocknet und sodann im Vakuum in einem Schiffchen

aus reinem Kalk geschmolzen. Wir erhielten so eine Anzahl von Silberregulis, deren Oberflächenschicht noch mit Salpetersäure entfernt wurde und die dann nach dem Trocknen über Ätzkali aufbewahrt wurden. Eine zweite Probe erhielten wir, indem wir im Vakuum elektrolytisch dargestelltes Silber schmolzen, welches gewonnen war aus dem bei der BAXTER'schen Untersuchung über Kobalt erhaltenen Silberbromid; das letztere war, wie wir wußten, sehr rein.

Das verwendete Wasserstoffsperoxyd reinigten wir in der folgenden Weise: Zu der gewöhnlichen — für medizinische Zwecke hergestellten — käuflichen Superoxydlösung setzten wir eine Lösung von Baryumhydroxyd, das durch Umkrystallisieren gereinigt war. Den Niederschlag von Baryumdioxydhydrat wuschen wir aus, bis eine salpetersaure Lösung desselben keine Halogenreaktion mehr zeigte, sodann behandelten wir ihn mit reiner destillierter Schwefelsäure, filtrierten die resultierende Lösung von Wasserstoffsperoxyd ab und destillierten sie im luftverdünnten Raume. Die erhaltene Lösung erhielt keine Spur von Halogen und hinterließ keinen sichtbaren Rückstand beim Verdampfen im Platingefäß.

Das Ammoniumsulfid wurde aus reinem Ammoniak und reinem Schwefelwasserstoff hergestellt; ersteres war aus Platingefäßen destilliert worden. Das Präparat hinterließ beim Verdampfen in Platin keinen sichtbaren Rückstand.

Auch die zur Verwendung kommende Chlorwasserstoff- und Salpetersäure wurden aus Platinblasen nochmals destilliert, wie denn überhaupt während der ganzen Untersuchung Platingefäße immer dann benutzt wurden, wenn es möglich war.

Das Wasser war gleichfalls zweimal destilliert worden; einmal über Kaliumpermanganat und Alkali, sodann nochmals über Kaliumbisulfat. Zur Destillation diente ein Kolben aus Jenenser Glas und ebenso bestand die Vorlage aus diesem Material; der Kühler war von Zinn.

#### **Die Resultate der Analysen von Uranobromid.**

Die Analysenmethode ist bereits vollständig beschrieben worden.

Die Analysen bei der ersten Versuchsreihe wurden ausgeführt durch Zusatz von überschüssigem Silbernitrat zu der Lösung von Uranylchlorid. Aus dem Gewichtsverhältnis des angewandten Uranobromides zu dem gefundenen Silberbromid liefs sich das Molekulargewicht des ersteren berechnen, wobei das Molekulargewicht des

Bromsilbers zu 187.885 angenommen wurde. Aus den Resultaten dieser vorläufigen Versuchsreihe liefs sich die Silbermenge berechnen, die zur Fällung des in einem Gramm Uranobromides enthaltenen Broms erforderlich ist. Für die folgenden Bestimmungen wurde sodann die zur Fällung notwendige Silbermenge so genau wie möglich abgewogen und in reiner Salpetersäure gelöst, wobei natürlich jeder Verlust vermieden wurde. Der genaue Endpunkt der Reaktion wurde ermittelt unter Anwendung von  $\frac{1}{100}$ -norm. Standlösungen von Silbernitrat und Bromwasserstoffsäure mit Hilfe des Nephelometers.<sup>1</sup> Nach der Feststellung des Endpunktes wurde stets noch ein geringer Überschufs an Silbernitrat hinzugefügt und sodann das Gesamtgewicht des Bromsilbers bestimmt. Auf diese Weise wurden aus jeder Analyse zwei verschiedene Proportionen gewonnen, die als Grundlage für die Berechnung des Molekulargewichtes von Uranobromid dienen konnten,; nämlich das Verhältnis von Uranobromid zu Silberbromid und das Verhältnis von Uranobromid zu Silber.

Es war wegen der erforderlichen komplizierten Operationen zu erwarten, dafs die Bestimmungen des Natriums im Filtrat vom Bromsilber keine zufriedenstellenden Resultate ergeben würde. Es mußte zunächst das grofse Volumen des Filtrates und der Waschwässer stark eingedampft werden, sodann war das Uran auszufällen und hierauf konnte erst die Bestimmung des Natriums im Rückstand erfolgen. Deswegen erschien es ratsam, in einer besonderen Reihe von Analysen allein das Natrium zu bestimmen und den gefundenen mittleren Natriumgehalt als konstante Korrektion zu benutzen. Das gleiche Verfahren war auch bei der Untersuchung über das Atomgewicht von Kobalt und Nickel verwendet worden.<sup>2</sup>

Es wurden drei Alkalibestimmungen ausgeführt und zwar vollständig in Platingefäfsen, so dafs das Material nur beim ersten Sammeln und während des Wägens des sublimierten Bromides mit Glas in Berührung kam. Das Sublimat lösten wir zuerst in einer Platinschale in reinem Wasser und dann fällten wir das Uran mit reinem Ammoniumsulfid; dieses war für jede Analyse frisch bereitet und zwar gleichfalls in Platin. Es hinterliefs beim Verdampfen keinen Rückstand. Das ausgefällte Sulfid wurde auf dem Wasserbade digeriert, um die Hauptmenge des überschüssigen Ammon-

<sup>1</sup> RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 30 (1894). 385. — *Z. anorg. Chem.* 8 (1895), 269.

<sup>2</sup> *Proc. Am. Acad.* 34, 339. 365. — *Z. anorg. Chem.* 20, 361; 21 (1899), 267.

sulfides zu entfernen, sodann wurde der Niederschlag durch einen Platintrichter abfiltriert und das Filtrat nebst den Waschwässern wurde in einer Platinschale auf ein kleines Volumen eingedampft. Hierauf führten wir das Natrium in Natriumsulfat über und wogen dieses. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Nr.	Gewicht des Uranbromids	Gew. des erhaltenen Natriumsulfats	Aquivalentes Gewicht des Natriumbromids	Gehalt des Uranobromides an NaBr
1	1.656 g	0.00092 g	0.00133 g	0.081 %
2	2.629 „	0.00143 „	0.00207 „	0.079 „
3	1.407 „	0.00121 „	0.00175 „	0.124 „
Im Mittel:				0.095 %

Praktisch ist der hier gefundene Mittelwert von 0.095% identisch mit dem Gehalte an Natriumbromid, den wir beim Kobalt und Nickel fanden und der 0.10% betrug. Die bei der vorliegenden Untersuchung verwendeten Porzellanrohre entstammten derselben Fabrik wie die bei der Bestimmung des Atomgewichtes von Kobalt und Nickel benutzten, und da die Methode zur Darstellung der drei Bromide die gleiche war, so ist wahrscheinlich auch die durch die Einwirkung der heißen Bromdämpfe aus dem Porzellan extrahierte Natriummenge im Mittel stets gleich und zwar beträgt sie — auf Bromid berechnet — ungefähr 0.10%. Es wurde deswegen bei der Berechnung der folgenden Resultate dieser Wert als konstante Korrektion benutzt. Durch diese Korrektion wird das berechnete Atomgewicht ungefähr um zwei Zehntel einer Einheit erhöht. Natürlich wird bei dieser Methode die berechnete Menge des Natriumbromides von der thatsächlich vorhandenen bei jeder Einzelbestimmung etwas abweichen. Das mittlere Ergebnis wird sich aber zweifellos nur wenig von dem Werte entfernen, der erhalten würde, wenn man das Alkali in jeder Probe besonders bestimmen könnte. Es liegt auch sicherlich dem wahren Werte viel näher, als die Resultate, die man bei der beschwerlichen Methode der Bestimmung des Alkalis in dem Filtrate jeder Bromsilberfällung erhält.

Analyse Nr. 2 wurde verworfen, weil das Uranobromid unreinigt war mit Asbestfasern von den Packungen des Mantels; auch Nr. 4 wurde nicht in Rechnung gezogen, weil das Verbrennungs-

rohr während der Sublimation zersprang, sodass sich wahrscheinlich etwas Oxybromid bildete. Das für die Analyse Nr 6 erforderliche Silber berechneten wir, um einige praktische Übung für die endgültigen Versuche zu erlangen; es waren — nach Anbringung aller Korrekturen — 0.9087 g erforderlich. Diese Zahl ist nicht in die Tabelle aufgenommen, weil es sich noch um vorläufige Versuche handelte. Wie üblich, wurden alle Wägungen auf den luftleeren Raum bezogen. Sie wurden in der That bis auf Hundertstel Milligramme ausgeführt, doch sind die korrigierten Daten bis auf Zehntel Milligramme abgerundet, da aus den Abweichungen der Resultate hervorgeht, dass die Hundertstel keinen Einfluss mehr ausüben.

Atomgewicht des Urans.

O = 16.000; Ag = 107.98; Br = 79.955.

Erste (vorläufige) Versuchsreihe:  $U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$ .

Nr. der Analyse	Gesamtgewicht von Uranobromid + Natriumbromid im Vakuum	Gewicht des wegen des NaBr-Gehaltes korrigierten Uranobromids	Gesamtgewicht des AgBr im Vakuum	Gewicht des Bromsilbers, korrigiert für das Natriumbromid	Die 100 Teilen Bromsilber äquivalenten Teile Uranobromid	Atomgewicht des Urans
1	2.20795 g	2.2058 g	2.97391 g	2.9699 g	74.272 g	238.36 g
3	1.44321 „	1.4418 „	1.94272 „	1.9401 „	74.316 „	238.69 „
5	1.40639 „	1.4050 „	1.89355 „	1.8910 „	74.299 „	238.56 „
6	1.17607 „	1.1749 „	1.58396 „	1.5818 „	74.276 „	238.39 „
Im Mittel:					74.289 g	238.50 g

Zweite Versuchsreihe:  $U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$ .

Nr. der Analyse	Gesamtgewicht von Uranobromid + Natriumbromid im Vakuum	Gewicht des wegen des NaBr-Gehaltes korrigierten Uranobromids	Gesamtgewicht des AgBr im Vakuum	Gewicht des Bromsilbers, korrigiert für das Natriumbromid	Die 100 Teilen Bromsilber äquivalenten Teile Uranobromid	Atomgewicht des Urans
7	1.80174 g	1.7999 g	2.42588 g	2.4226 g	74.296 g	238.54 g
8	1.06723 „	1.0662 „	1.43713 „	1.4352 „	74.290 „	238.50 „
9	1.85698 „	1.8551 „	2.50009 „	2.4967 „	74.302 „	238.59 „
Im Mittel:					74.296 g	238.54 g

Dritte Versuchsreihe:  $UBr_4$  : 4 Ag.

Nr. der Analyse	Gewicht des Uranobromides mit allen Korrekturen in g	Gew. d. Silbers (im luftleeren Raum); nicht für NaBr korrigiert, in g	Korrigiertes Gewicht des Silbers	Gew. des 100 g Silber entsprechenden Uranobromides in g	Atomgewicht des Urans
10 (7)	1.7999	1.39365	1.3918	129.322	238.49
11 (8)	1.0662	0.82559	0.8245	129.315	238.46
12 (9)	1.8551	1.43617	1.4342	129.347	238.60

Im Mittel: 238.52

Mittelwert aller Bestimmungen . . . . . 238.52.

Mittelwert der sechs letzten Bestimmungen . . 238.58.

Die Differenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten der gefundenen Werte beträgt in der vorläufigen Versuchsreihe 0.38 Einheiten, in der zweiten 0.09 und in der letzten Reihe 0.14 Einheiten. Auf den ersten Blick scheinen dies große Unterschiede zu sein; ihre relative Größe erscheint aber geringer, wenn man das hohe Molekulargewicht des Uranobromides, 558.34 in Betracht zieht. Es wird dann der größte Fehler in der ersten Reihe 0.06%, während er in der zweiten und dritten Reihe nur 0.016 und 0.024% beträgt.

Der sogenannte „wahrscheinliche Fehler“ des aus den Analysen 7—12 berechneten Mittelwertes für das Atomgewicht beträgt — wenn man jeder Analyse gleiches Gewicht beilegt — 0.015; nach der Methode der kleinsten Quadrate sollte das Atomgewicht des Uran also zwischen 238.515 und 238.545 liegen.

Die Maximalabweichung in den beiden letzten Versuchsreihen ist überdies etwa so groß, wie man nach den bekannten Fehlergrenzen der Analysenmethode erwarten kann. Durch die vorhandenen — verschieden großen — Mengen von Natriumbromid, für welche wir eine konstante Korrektur anbrachten, wurden ungefähr drei Viertel des Fehlers verursacht, während der Rest, der weniger als ein Zehntel Milligramm betrug, auf die unvermeidlichen Ungenauigkeiten bei den Wägungen und den sonstigen Manipulationen zurückzuführen ist.

Einen weiteren Beweis für die Zuverlässigkeit der Zahlen findet man beim Vergleich der in Nr. 10, 11 und 12 verbrauchten Silbermengen mit den bei Nr. 7, 8 und 9 gefundenen Quantitäten Silberbromid. Die betreffenden Zahlen sind in der folgenden Tabelle

zusammengestellt, in der auch die Gewichtsmengen Silber angegeben sind, die 100.000 Teilen Silberbromid entsprechen.

Gew. d. AgBr im luftleeren Raum in g	Gew. d. Silbers im luftleeren Raum in g	Quotient $\times 100 =$ Silbergehalt von AgBr in %
2.42588	1.39365	57.449
1.43713	0.82259	57.447
2.50009	1.43617	57.445
Durchschnitt: 57.447		
Stas fand: 57.445		

Durch dies Resultat wird nicht nur die Richtigkeit der mechanischen Operationen gewährleistet, es wird auch der Beweis erbracht, daß der Niederschlag aus reinem Silberbromid bestand; denn die Analyse ist so genau, wie möglich ist. Durch eine öftere Wiederholung der Bestimmung könnte der sogenannte „wahrscheinliche Fehler“ herabgesetzt werden, aber der Mittelwert würde kaum eine erhebliche Änderung erfahren. Bei dem gegenwärtigen Stand der Frage scheint die Methode bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit ausgenutzt zu sein.

Es ist noch der Mühe wert, festzustellen, ob etwa bei der verwendeten Methode noch konstante Fehler vorhanden sind, die außerhalb des Bereiches der besprochenen experimentellen Vorsichtsmaßnahmen liegen. Derartige Fehler konnten bei der Analyse kaum vorhanden sein, denn die Richtigkeit jeder einzelnen Operation derselben wurde durch Kontrollversuche gesichert. Nur die Reinheit der ursprünglichen Substanz könnte noch event. zu Zweifeln Veranlassung geben. Da das Atomgewicht niedriger gefunden wurde als bei früheren Versuchen, so ist es nur erforderlich, diejenigen Fehlermöglichkeiten in Betracht zu ziehen, die geeignet wären, den scheinbaren Wert zu vermindern.

Die möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen, die eine Verkleinerung des Atomgewichtes hätten herbeiführen können, waren: Natriumbromid; Bromwasserstoffsäure; freies Brom und Uranpenta-bromid. Das erstere war vorhanden; seine Menge wurde bestimmt und eine entsprechende Korrektur angebracht. Die an zweiter Stelle genannte Substanz konnte sich bei der Sublimation des Uranobromids nicht gebildet haben, weil alle Wasserstoffverbindungen auf das Sorgfältigste entfernt worden waren. Wenn sie sich durch



Einwirkung von Wasser nach der Sublimation gebildet hätte, so würde das Atomgewicht nicht zu niedrig, sondern zu hoch gefunden worden sein, denn feuchtes Uranobromid giebt Bromwasserstoffsäure ab, absorbiert sie aber nicht. Die dritte mögliche Verunreinigung — freies Brom — kann kaum von der gut krystallisierenden Verbindung in erheblichem Maße eingeschlossen oder absorbiert werden, da die Konzentration des Bromdampfes in den die Substanz umgebenden Gasen nur gering war.

Der Nachweis dafür, daß im Sublimat Pentabromid nicht vorhanden war, ist zwar bündig, liefs sich jedoch nur indirekt erbringen. Alle Versuche früherer Forscher, diese Verbindung herzustellen, sind fehlgeschlagen, trotzdem eine entsprechende Chlorverbindung vorhanden ist. Es erschien jedoch möglich, daß diese Verbindung, die bei hohen Temperaturen sich nicht bildet, aus dem Tetrabromid durch Aufnahme von Brom bei niederen Temperaturen entstehen kann. Es wurden deswegen die bei den Analysen 7, 8, 10 und 11 benutzten Präparate nicht in reinem Stickstoff, sondern in einem Strome von verdünntem Bromdampf abgekühlt. Schon bei Gegenwart einer verhältnismäßig geringen Menge von Pentabromid würde sich ein deutlicher Unterschied in der gefundenen Brommenge gezeigt haben. Es ist deswegen die bemerkenswerte Übereinstimmung des Mittelwertes dieser Analysen 238.50 mit dem Mittelwerte der anderen — 238.52 — ein guter Beweis für die Abwesenheit von Uranpentabromid.

Durch event. vorhandenes Oxybromid würde natürlich ein zu niedriger Bromgehalt und ein zu hohes Atomgewicht gefunden worden sein. Es brauchte deswegen diese Fehlerquelle nicht in Betracht gezogen zu werden, selbst wenn es je gelungen wäre, das Oxybromid in Abwesenheit von Wasser herzustellen. — Im Lichte aller dieser Überlegungen scheint kein zureichender Grund vorhanden zu sein, die Reinheit unseres Tetrabromides in Frage zu ziehen.

Vergleicht man die in der vorliegenden Untersuchung erhaltene Zahl 238.53 mit dem ZIMMERMANN'schen Werte 239.59 — dem einzigen, der ernstlich in Betracht kommt, so scheint zunächst die Differenz von mehr als einer Einheit recht erheblich zu sein. Die prozentische Abweichung (0.45%) ist jedoch geringer als viele der Differenzen, die bei niedrigen Atomgewichten, wie bei denen des Magnesiums und Aluminiums, vorhanden sind, ohne weiter beachtet zu werden. Dieser Punkt illustriert die Schwierigkeit, bei hohen

Atomgewichten Resultate zu erzielen, die den flüchtigen Leser zufriedenstellen.

Nichtsdestoweniger ist diese Abweichung viel zu groß, um nicht besondere Beachtung zu verdienen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sie zum größten Teile auf die früher diskutierten Fehlerquellen bei der ZIMMERMANN'schen Methode zurückzuführen ist, besonders auf die Schwierigkeit, das niedere Oxyd vollständig wieder zu oxydieren. Falls nur ein halbes Prozent des Uranooxydes der Oxydation entgeht, wodurch nur ein Fehler von 0.017% des Gewichtes der Gesamtsubstanz verursacht wird, so bedingt dies bereits eine Abweichung, die der tatsächlich vorhandenen entspricht.

Es erscheint deswegen nicht unwahrscheinlich, daß das Atomgewicht des Urans wirklich nur 238.53 ist. Trotzdem kann die Frage nicht als endgültig entschieden angesehen werden und Sicherheit ist nur durch Anwendung einer neuen Methode zu erlangen, die von den zwei zum Vergleich herangezogenen durchaus abweicht. Unsere Erfahrungen bei einer fast vier Jahre dauernden Arbeit zeigen, daß die Auffindung einer solchen Methode nicht leicht ist. Die vielen Wertigkeitsstufen des Urans und die wenig günstigen Eigenschaften seiner Verbindungen führen in ihrer Vereinigung dazu, das Problem zu einem ungewöhnlich schwierigen zu machen. Angesichts eines solchen Problem es kann man nur STAS' Scharfsinn bewundern, wenn er zum Beweis für die Konstanz der Atomgewichte hauptsächlich einwertige Elemente auswählte.

Die Resultate unserer Analysen des Uranobromids lassen sich in die folgenden Worte zusammenfassen: Wenn Sauerstoff = 16.000 und Brom = 79.955 gesetzt wird, so scheint das Atomgewicht des Urans nicht weit entfernt von 238.53 zu liegen.

*Cambridge, Mass. U.S.A. 1897—1901. Chemical Lab. of Harvard College.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1902.

## Neubestimmung des Atomgewichtes von Calcium.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.<sup>1</sup>

(Vorläufige Mitteilung.)

Im Laufe der Jahre 1897 und 1898 wurde im chemischen Laboratorium des Harvard College eine Untersuchung über das Atomgewicht des Calciums vorgenommen. Die Ausführung derselben geschah mit mehr Sorgfalt und war in mancher Beziehung feiner angelegt als die früher in diesem Laboratorium vollendeten Forschungen. Die Details sind so zahlreich, daß es bisher noch an Zeit gemangelt hat, sie vollständig zu veröffentlichen; ein kurzer Bericht über die Resultate wurde im August 1899 in der American Association for the Advancement of Science gegeben und ein Referat über diesen findet sich in Band 22 des Journal of the American Chemical Society auf Seite 72 (1900).

Ganz neuerdings erschien nun eine Mitteilung über eine sorgfältige Untersuchung des Calciumcarbonates, die HENRICHSEN unter LANDOLT's Leitung ausgeführt hat.<sup>2</sup> Da in dieser die Ergebnisse der in Harvard ausgeführten Bestimmungen bestätigt werden, so ist vielleicht eine vorläufige Mitteilung über die letzteren nicht ohne Interesse. Später sollen auch die Details in ganzem Umfange veröffentlicht werden.

Trotzdem das Calcium ein sehr weitverbreitetes Element ist, war bisher die Bestimmung seines Atomgewichtes nur unvollständig und mangelhaft erfolgt. Bei der wichtigen Untersuchung über diesen Gegenstand war der Gewichtsverlust beim Glühen des Calciumcarbonates ermittelt worden und es schien deswegen wichtig zu

---

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

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1901), 311.

sein, auch nach einer durchaus abweichenden Methode einige Daten zu gewinnen. Wegen der besonderen Eigenschaften der Silberhaloide sind die meisten der genau bestimmten Atomgewichte der anderen Metalle durch die Analyse ihrer Haloidsalze festgestellt worden; deswegen schien es der Mühe wert zu sein, auch das Calcium dieser Reihe einzufügen. Die ältere Untersuchung von DUMAS hat natürlicherweise keine Bedeutung wegen der fehlerhaften Auffassung der GAY-LUSSAC'schen Methode.

Dieser Sachlage entsprechend wurden in der in Frage stehenden Versuchsreihe Analysen des Calciumchlorides ausgeführt, indem das aus dem wasserfreien Salz erhaltene Silberchlorid mit Sorgfalt gesammelt und gewogen wurde.

Das erste Problem, das gelöst werden mußte, war die Herstellung von reinem Calciumchlorid. Vorläufige Versuche zeigten, daß das Calciumnitrat sich von allen Salzen am besten für das Umkrystallisieren eignet wegen der bedeutenden Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur, die ihm zukommt, und wegen des Umstandes, daß die entsprechenden Salze von Magnesium, Strontium und Barium nicht mit ihm zusammen auskrystallisieren. Als Ausgangsmaterial wurden zwei verschiedene Marmorsorten verwendet, von denen die eine aus Rutland, Vermont, U. S. A. stammte, während die andere reinster italienischer Marmor war, der aus einer gerade im Hafen von Boston angekommenen Schiffsladung entnommen wurde. Der Rutland-Marmor wurde in Nitrat übergeführt und aus diesem Material stellten wir nach vorläufiger Reinigung mit reinem Kalk u. s. w. zwei Proben her, von denen die eine zehnmal, die andere zwanzigmal umkrystallisiert wurde.<sup>1</sup>

Die einzige Probe des aus dem italienischen Marmor hergestellten Nitrates wurde fünfzehnmal umkrystallisiert; sie ist demnach mit dem Durchschnitt der amerikanischen Materialsorten vergleichbar, falls sich etwa Unterschiede zwischen diesen zeigen sollten.

Aus diesen Proben wurde das Metall durch reinstes Ammonkarbonat in Form von Karbonat ausgefällt; das letztere wurde in Chlorid übergeführt. Nach viermaligem Umkrystallisieren trockneten wir das Chlorid, erhitzen es in einem Porzellanrohr im Chlor-

---

<sup>1</sup> Das Umkrystallisieren wurde bereitwilligst von Herrn J. B. CHURCHILL ausgeführt, der auch die vorläufigen Versuche über den auf diesem Wege erreichbaren Reinheitsgrad anstellte.

wasserstoffgasstrome, um eine event. vorhandene Spur von Kieselsäure unlöslich zu machen, lösten es wieder auf und krystallisierten es nach dem Filtrieren der Lösung noch zweimal um. Natürlich benutzten wir durchweg Platingefäße und hielten alle Vorsichtsmaßregeln inne, die erforderlich sind, um eine möglichst vollkommene Annäherung an den nicht ganz zu erreichenden idealen Reinheitsgrad zu erzielen.

Die drei in der beschriebenen Weise hergestellten Materialproben wurden für die Analyse durch längeres Erhitzen und schließliches Schmelzen bei heller Rotglut im Porzellanrohr getrocknet. Sodann wurde das Chlorwasserstoffgas, das dem Stickstoff im Rohre zur Vermeidung jedes Chlorverlustes zugesetzt war, vollständig durch das indifferente Gas verdrängt und nach fast gänzlichem Abkühlen des Apparates wurde das letztere durch Luft ausgetrieben. Nachdem die Substanz mit Hilfe eines geeigneten automatischen Füllapparates, wie er so oft in Harvard benutzt ist, in ein verschlossenes Wägegglas übergeführt war, wurde sie gewogen und analysiert. Die Korrektion für die Löslichkeit des Silberchlorides war ebenso wie für das Bariumchlorid schon vor einigen Jahren bestimmt worden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die drei Proben von Calciumchlorid (die sich gegen Methylorange völlig neutral verhielten) im wesentlichen identisch waren. Es bedingt also weder ein Wechsel des Ausgangsmateriales noch wiederholte Fraktionierung eine Änderung des Atomgewichtes. Die folgende Tabelle enthält die Gewichtsmengen des angewandten Materiales, bezogen auf den luftleeren Raum und die berechneten Resultate.

Atomgewicht des Calciums.

O = 16.000. Cl = 35.455.

Gew. des angew. CaCl <sub>2</sub> (im Vakuum) in g	Gew. des gefund. Silberchlorids (im Vakuum) in g	Atomgewicht des Calciums in g
1.56 454	4.0409	40.121
3.57 630	9.2361	40.130
3.69 281	9.2788	40.129
5.00 880	12.9364	40.124
9.00 246	23.2506	40.125

Durchschnittswert: 40.126

Amerikanisches Material (10 Krystallisationen)	Nr. 2 und 5	40.127
„	(20 „ )	Nr. 4 40.124
Italienisches	(15 „ )	Nr. 1 und 3 40.125

Das Ergebnis stimmt also genau mit dem Werte 40.142 überein, den inzwischen HINRICHSSEN, der die vorliegende Untersuchung nicht kannte, erhalten hat. Es sollen nunmehr weitere Bestimmungen in Harvard ausgeführt werden, um festzustellen, ob andere mit grosser Sorgfalt ausgeführte Methoden die Richtigkeit dieses hohen Wertes stützen oder ihn zweifelhaft erscheinen lassen. •

*Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1902.

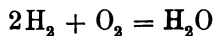
# Über Gasketten.

Von

RICHARD LORENZ.

## 1. Die Sauerstoff—Wasserstoffkette.

Die „Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn CZEPINSKI“ (Einige Messungen an Gasketten)<sup>1</sup> von E. BOSE<sup>2</sup> geben mir Veranlassung zu einigen Bemerkungen. Herr BOSE sagt in seinen Zeilen eigentlich nichts anderes, als dafs er sich verwahren müsse in den Verdacht zu kommen, dafs er die Sauerstoff—Wasserstoffkette nicht als reversibel ansehen könnte. Nun ist es ja ganz richtig, dafs BOSE an den von ihm angeführten Stellen seiner Arbeiten genügend klar die von ihm anerkannte Reversibilität der Sauerstoff—Wasserstoffkette bei den erhöhten elektromotorischen Kräften betont hat und dafs CZEPINSKI in dieser Hinsicht (aufser eingangs seiner Arbeit) Herrn BOSE's Meinung nicht genügend klar zitiert hat. Allein es mufs betont werden, dafs dies seine psychologische Ursache in dem die Nebenreaktionen betreffenden Aufsatz BOSE's<sup>3</sup> findet. Wenn man, wie dies dort geschieht, annimmt, dafs diese es sind, welche das Potential der Sauerstoffelektrode heraufdrücken, so ist es erforderlich, dafs des weiteren darüber Rechenschaft gegeben werde, wieso mit Hilfe des sich herstellenden Zwischenkörpers nun umgekehrt wieder die Wasserbildung erfolge, denn die freie Energie der Kette soll doch schliesslich und endlich diejenige der Reaktion



sein. Dies ist aber in dieser Arbeit BOSE's nicht genügend aus einander gesetzt. Es soll dies, bei der Schwierigkeit des Falles,

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **30**, 1.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **30**, 406.

<sup>3</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 817.

kein Vorwurf sein, sondern diese Bemerkung möge nur dazu dienen, zu erklären, warum CZEPINSKI Herrn BOSE's Meinung nicht ganz so verstanden hat, wie dieser es wünscht.

Der Gedankengang, den wir bei der Erklärung der Erscheinungen an der Sauerstoff—Wasserstoffkette eingeschlagen haben, war, vermöge des Umstandes, daß wir dieselben a priori infolge Analogie mit den Ketten bei geschmolzenen Salzen erwartet hatten, gerade der umgekehrte. Wir erblickten in den Diffusionsvorgängen in der Kette, welche mit der Bildung der Nebenreaktionen im Zusammenhang stehen konnten, die Ursache, weshalb die E.K. der Gaskette zu klein gefunden wird und nahmen an, daß erst, wenn die Elektrode keinen Materialverlust mehr erleidet, wenn also keine stoffliche Vergeudung und damit verbundene Energieverschwendung mehr stattfindet, dann das Sauerstoffpotential fertig ausgebildet vorliegt. Bei den Polarisationsmessungen und Ketten der geschmolzenen Salze sind diese stofflichen Vergeudungen durch die stattfindenden Diffusionsprozesse durch zahlreiche Untersuchungen zur Evidenz erwiesen.

## 2. Gaselektrodenpotentiale.

In der Arbeit von V. HOEPER „Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases“<sup>1</sup> habe ich entsprechend der Theorie von NERNST vier Arten von Gaselektrodenpotentiale in Betracht gezogen, die ich hier im Zusammenhang darlegen möchte, da wir unsere in dieser Richtung begonnenen Untersuchungen fortsetzen. Es sind dies folgende Fälle:

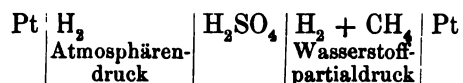
a) Ein elektromotorisch wirksames Gas geht an einer Elektrode in seine Ionen über. Z. B.  $H_2$  geht über in  $H^+$ -Ionen.

b) Ein elektromotorisch wirksames Gas befindet sich in einem Gemisch mit einem elektromotorisch unwirksamen Gase. Das elektromotorisch unwirksame Gas habe ferner die zweite Eigenschaft, daß dasselbe auch gleichzeitig chemisch völlig indifferent (gegen alle übrigen vorhandenen Stoffe) sei. In diesem Falle rührt die E.K. der Elektrode ausschließlich von dem elektromotorisch wirksamen Gase her und es geht einfach der Partialdruck dieses letzteren in die Rechnungen ein. So einfach und selbstverständlich dieser Fall ist, so wenig leicht war derselbe zu realisieren. Eben dieses war die Hauptaufgabe in der von Herrn BOSE zitierten Arbeit von

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 420.



CZEPINSKI. CZEPINSKI fand einen solchen elektromotorisch, wie unter den gegebenen Umständen chemisch „toten“ Stoff in dem reinen Methan. Er konnte so die „Gaskonzentrations- oder Partialdruckketten“ von der Form

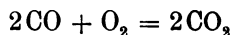


konstruieren und die erhaltenen E.K. nach der bekannten thermodynamischen Formel

$$E = \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

berechnen, in der  $p_1$  den Druck und  $p_2$  den Partialdruck des elektromotorisch wirksamen Gases bedeutet. Solche Potentiale kann man als „physikalische Verdünnungspotentiale“ bezeichnen.

c) Das elektromotorisch wirksame Gas ist durch einen zweiten Stoff verdünnt, der zwar elektromotorisch unwirksam, hingegen chemisch nicht indifferent sei. In diesem Falle wird die Verdünnung des elektromotorisch wirksamen Gases nicht als derjenige Partialdruck in Rechnung gehen, der sich aus dem Mischungsverhältnis der beiden Stoffe ergibt, sondern als derjenige, welcher dem Gleichgewichtszustande der vor sich gehenden chemischen Reaktion entspricht, wobei die Voraussetzung zu machen ist, daß auch der entstehende Stoff elektromotorisch indifferent ist. Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich in der Elektrode ein, und es wird im allgemeinen der Gasraum dann nicht im Gleichgewicht mit der Elektrode sein, doch dürfte das letztere in vielen Fällen belanglos sein, wenn der Gleichgewichtszustand ein solcher ist, daß die endlichen Konzentrationen im Gasraume als konstant angesehen werden können. Ein entsprechender Fall ist von uns noch nicht mit Sicherheit aufgefunden worden. Doch möge, um die Ideen zu fixieren, angenommen werden, daß das Kohlenoxydpotential hierher gehört. Wenn an der Elektrode die Reaktion



vor sich geht und vorausgesetzt wird, daß CO und CO<sub>2</sub> elektromotorisch indifferent sind, dann wird jedes an dieser Elektrode herrschende Potential ausschließlich vom Partialdruck des in der Elektrode befindlichen Sauerstoffs herrühren, auch wenn sich der Gleichgewichtszustand in der Elektrode noch nicht hergestellt hat.



Solche Potentiale können „chemische Verdünnungspotentiale“ genannt werden.

Für den Fall des Gleichgewichtes an der Elektrode hat ja die vorliegende Unterscheidung kaum einen formalen Wert, da ja auch, wenn alle Stoffe elektromotorisch wirksam sind, sie im Gleichgewichtszustande das gleiche thermodynamische Potential haben werden. Vorausgesetzt, daß dieses vollkommen in dem elektrolytischen Potential seinen Ausdruck findet, wäre es dann natürlich einerlei, welchem Stoffe die elektromotorische Wirksamkeit zukommt.

Es giebt aber eine große Zahl von Fällen, wo man an den Gaselektroden wahrscheinlich erheblich weit von den Gleichgewichtszuständen entfernt ist, und wo doch ganz lebhaft elektromotorische Wirksamkeiten, gleichsam als komplizierte Resultanten aller möglichen dynamischen Vorgänge vorkommen und für diese Fälle hat es Zweck, die „chemischen Verdünnungspotentiale“ begrifflich herauszuarbeiten. Inwieweit solche Dinge bei der Sauerstoff—Wasserstoffkette in Frage kommen, ist noch unaufgeklärt.

d) Der letzte Fall ist dann derjenige, daß mehrere elektromotorisch wirksame Stoffe gleichzeitig an einer Gaselektrode vorhanden sind. Es werden sich dann Potentiale einstellen, die man als „Mischpotentiale“ bezeichnen kann. Ein solcher Fall bildet sich z. B. aus, wenn man Knallgas an eine Elektrode leitet. Man erhält dann Potentiale, die zwischen denen des Wasserstoffs und Sauerstoffs hin und herschwanken. Hier ist natürlich kein Gleichgewichtszustand vorhanden, aber wenn man bedenkt, wie schwierig solche bei Gaselektroden zu erreichen sind, so wird man begreifen, daß man oft stunden-, ja tagelang solche Potentiale messen kann, die dann als „Mischpotentiale“ angesehen werden müssen. Aus diesen experimentellen Gründen dürfte es zweckmäßig sein, einen Namen für derartige bei Beobachtungen an Gaselektroden vorkommende Fälle zu besitzen. Insbesondere dürfte der hier beschriebene Fall ein auch bei der Identifizierung von elektrolytischen Gegenspannungen (mit Zersetzungsspannungen) häufig vorkommender sein, wenn sich Gasgemische, wie z. B. Chlor und Sauerstoff und dergleichen, entladen.

*Zürich, Elektrochem. Labor. d. eidg. Polytechnikums, März 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1902.

## Bücherschau.

**Die Normalelemente** und ihre Anwendung in der elektrischen Meßtechnik, von Dr. W. JAEGER, Kaiserl. Professor, Mitglied der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. 131 Seiten mit 38 Figuren im Text. Preis 6 Mk. (Halle a. S., WILHELM KNAPP, 1902.)

Die Normalelemente gehören zu den wichtigsten Normalien, deren sich der Chemiker bei der Ausführung der Messungen bedient. Der als Autorität auf dem Gebiete bekannte Verfasser hat sich deshalb ein Verdienst dadurch erworben, daß er in vorliegendem Büchlein in kurzer Darstellung das nach dem jetzigen Standpunkt in theoretischer und praktischer Hinsicht Wissenswerte über Normalelemente zusammengestellt hat. Daß den neuesten Fortschritten auf diesem Gebiete, wie sie durch die Arbeiten der technischen Reichsanstalt und andere Untersuchungen erzielt wurden, Rechnung getragen wurde, ist selbstverständlich. Es läßt sich auch sagen, daß das Buch gerade zur rechten Zeit erschienen ist, indem das Gebiet wenigstens zum vorläufigen Abschluß gebracht sein dürfte. Das Studium des Buches, das kein Anorganiker und Physikochemiker unbeachtet lassen darf, ergibt als wichtiges Resultat, daß die Normalelemente bei Präzisionsmessungen viel weiterer Anwendung fähig sind, als man bislang vielfach annahm. Dankenswert ist es, daß der für den Chemiker so wichtige Kompensationsapparat eine besonders ausführliche Berücksichtigung gefunden hat.

F. W. K.

**Über feste Lösungen**, von Dr. GIUSEPPE BRUNI, Privatdozent an der Universität Bologna. Deutsch von Dr. E. E. BASCH, Wien. 53 Seiten mit 4 Abbildungen. Als 12. Heft des 6. Bandes der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Preis 1.20 Mk. (Stuttgart, FERDINAND ENKE, 1901.)

Der Verfasser hat die schon ziemlich umfangreich gewordene Literatur der „festen Lösungen“ zu einem einheitlichen Ganzen zu verarbeiten unternommen. Er behandelt fast ausschließlich die kristallisierten isomorphen Mischungen, die gerade von verhältnismäßig vielen der Autoren, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt haben, nicht zu den festen

Lösungen gezählt werden. Die Darstellung ist klar und leicht verständlich, so daß die Lektüre auch solchen keine Schwierigkeiten bieten wird, die sich noch nicht mit dem Gegenstande beschäftigt haben. Von allgemeinen Schlußfolgerungen führt der Autor zunächst an: „Die Ähnlichkeit der Krystallform zweier Körper und ihre Neigung, miteinander feste Lösungen zu bilden, ist umso größer, je kleiner die isomorphogene Gruppe im Verhältnis zur Gesamtmasse des Moleküls ist, oder mit anderen Worten, je größer jener Teil ist, der allen Stoffen gemeinschaftlich bleibt.“ Der Autor fügt hinzu, daß er diese Gesetzmäßigkeit zuerst erkannt habe (1900). Das ist aber ein Irrtum, denn als Referent im Jahre 1885 bei PAUL GROTH mineralogische Vorlesungen hörte, wurden diese Verhältnisse schon wiederholt betont, und in einer Vorlesung BAUER'S (Marburg 1886) wurde ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich Natrium und Kalium nur in großen Molekeln isomorph vertreten. *F. W. K.*

**Lehrbuch der praktischen Photographie**, von Dr. ADOLPH MIETHE, o. Professor an der technischen Hochschule zu Berlin, Ehrenmitglied der Kgl. Photogr. Gesellschaft von Großbritannien, des Photogr. Vereins zu Berlin, der Photogr. Gesellschaft zu München, des Vereins von Freunden der Photographie zu Braunschweig, etc. 2. verbesserte Auflage, 445 Seiten mit 180 Abbildungen. Preis in Originalleinenband geb. 10 Mk. (Halle a. S., WILHELM KNAPP, 1902.)

Die vorliegende zweite Auflage des bekannten und mit Recht beliebten „Lehrbuches der praktischen Photographie“ schließt sich ziemlich eng an die erste an. Daß alle inzwischen bekannt gewordenen Neuheiten, so weit sie sich bewährten und für den Praktiker Interesse haben, berücksichtigt wurden, ist selbstverständlich, ebenso daß Veraltetes entfernt resp. verbessert wurde. Das Buch dürfte deshalb jetzt noch mehr als früher geeignet sein, sowohl dem angehenden Photographen als treffliches Lehrbuch zu dienen, als auch den erfahrenen Praktiker mit wertvollen Neuheiten bekannt zu machen. Es ist jedoch keineswegs nur für Fachphotographen geeignet und bestimmt, sondern auch jeder Amateur wird in den verschiedenen Kapiteln eine Fülle der Anregung und Belehrung finden. *F. W. K.*

**Lehrbuch der Chemie und Mineralogie für höhere Lehranstalten**, von Prof. G. SIEBERT, Oberlehrer an der Oberrealschule zu Wiesbaden.

Erster Teil: Einleitung in die Chemie und Mineralogie, 101 Seite mit 100 Abbildungen. Preis geb. 1,25 Mk.

Zweiter Teil: Anorganische Chemie, 144 Seiten mit 91 Abbildungen und einer Spektraltafel. Preis geb. 1,75 Mk.

Dritter Teil: Organische Chemie, 110 Seiten mit 32 Abbildungen. Preis geb. 1,25 Mk. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG u. SOHN, 1901.)

Von den vielen Lehrbüchern der Chemie, welche für den Unterricht an den höheren Lehranstalten geschrieben worden sind, dürfte das vorliegende als eines der besseren zu bezeichnen sein. Der Titel ist, wie gleich hier bemerkt sein mag, insofern etwas irreführend, als die Mineralogie in dem Büchlein nur nebenher und wesentlich nur als Beschreibung der natürlichen chemischen Verbindungen an geeigneten Stellen abgehandelt wird.

Das erste Bändchen bringt eine „Einleitung in die Chemie“, die jedoch nicht, wie das in vielen Lehrbüchern der Fall ist, eine vorwiegend gegebene Darstellung der allgemeinen Lehren, Theorien und Hypothesen der Chemie ist, sondern vielmehr eine Beschreibung der wichtigsten und häufigsten Stoffe und der Reaktionen zwischen diesen. An der Hand der so gewonnenen Grundlage von Thatsachen wurden denn auch hier und da die Hypothesen mitgeteilt, die zur Erklärung der Thatsachen erdacht wurden, und die Theorien, welche die Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen geeignet erscheinen. Wenn der Verfasser in der Mitteilung hypothetischen Materials auch zurückhaltender war, als man es in der Regel antrifft, so hätte er hierin doch mit Vorteil wohl noch weiter gehen können. Hätte er den § 6 über chemische Verwandtschaft ganz fortgelassen, so hätte er nicht die bösen Fehler begehen können, die in diesem Paragraph leider mit untergelaufen sind. Die „Verwandtschaft“ des Quecksilbers zum Sauerstoff wird nämlich nicht durch Temperatursteigerung zunächst größer; denn aus der Thatsache, daß sich bei gesteigerter Temperatur zunächst mehr Quecksilberoxyd bildet, als bei niederen, läßt sich so lange nichts bezüglich der „Verwandtschaft“ schließen, als der andere Faktor der Reaktion, die Geschwindigkeit, nicht berücksichtigt ist. Der hier unterlaufene Irrtum kehrt noch mehrfach in dem Buche wieder.

Ein ähnlicher Überlegungsfehler kommt im § 18 vor, wo (§ 25) von der gleichzeitigen Neutralisation von Natriumhydroxyd und Zinkhydroxyd die Rede ist. Aus der Thatsache, daß bei der Neutralisation mit Schwefelsäure zunächst unter Bildung von Natriumsulfat das Zinkhydroxyd unverändert bleibt, folgt nicht, daß letzteres die schwächere Base ist. Denn bei zweckmäßiger Wahl der Säure (z. B.  $H_2S$ ) kann man die Neutralisation auch umgekehrt verlaufend machen. Als ausschlaggebender Faktor kommt eben hier die Löslichkeit der möglichen Stoffe in Betracht, was der Autor übersehen hat. Ähnliche Einwände wären noch an vielen anderen Stellen zu machen. Diese Versehen sind augenscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Verfasser mit den Thatsachen der allgemeinen Chemie nicht genügend vertraut ist. Ein Studium von OSTWALD'S „Grundlinien der anorganischen Chemie“ und „Grundlagen der analytischen Chemie“ würde hier leicht Abhilfe schaffen und einer zweiten Auflage des sonst recht empfehlenswerten Buches sicher sehr zu

statten kommen. Vielleicht entschlösse sich der Verfasser einiges oder noch besser recht vieles von der OSTWALD'schen Methode anzunehmen, er würde dadurch sein Buch bedeutend verbessern.

Das zweite Bändchen bringt die wichtigsten Thatsachen der anorganischen Chemie in der üblichen Anordnung und Umgrenzung. Die Darstellung ist klar und korrekt, die Auswahl eine zweckmäßige. Die Formelschreibung jedoch ist nicht immer ganz glücklich. Die Formel soll dem Namen scharf entsprechen, also Calciumhydroxyd  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und nicht  $\text{CaH}_2\text{O}_2$ ; Bleinitrat  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und nicht  $\text{PbN}_2\text{O}_6$ ; primäres Calciumphosphat  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  und nicht  $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ . Die zweite Schreibweise ist unübersichtlich und bei komplizierten Verbindungen ganz unverständlich. Die Schreibweise Am für  $\text{NH}_4$  ist ganz veraltet und nicht gerechtfertigt, man müßte mit demselben Recht für  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  und ähnliche Gruppen auch besondere Zeichen wählen. Es ist unzweckmäßig, weil überflüssig, so zu definieren, daß die Molekulargewichte gleich dem doppelten Volumgewicht werden. Durch zweckmäßige Definition erreicht man, daß beide Zahlenreihen zusammenfallen. Die Platinchlorwasserstoffsäure (S. 139) ist keine Doppelverbindung, sondern eine einheitliche komplexe Säure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ihre Salze demnach keine Doppelsalze.

Das dritte Bändchen bringt einen kurzen Abriss der organischen Chemie, wesentlich eine Beschreibung der Darstellungsmethoden und Eigenschaften der wichtigsten Kohlenstoffverbindungen. Dem Referenten will es scheinen, als ob hier wesentlich mehr geboten wäre, als in den Rahmen der Schule hineinpaßt. Vom pädagogischen Standpunkt aus vorteilhafter, weil bildender, wäre es wohl, die organische Chemie sehr wesentlich einzuschränken und dafür in der anorganischen Chemie die Lehre der allgemeinen Chemie, namentlich auch in ihrer Anwendung auf die analytische Chemie, etwas eingehender zu behandeln.

Es soll zum Schluß noch ganz besonders anerkannt und hervorgehoben werden, daß die Ausstattung der drei Büchlein in Bezug auf Druck, Abbildungen und Einband — ganz leinen, grün mit sauberem Schwarzdruck und roten Schnitt — im Hinblick auf den sehr geringen Preis eine geradezu hervorragende ist. F. W. K.

**Die Fortschritte der Physik** im Jahre 1902. Dargestellt von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Halbmonatliches Litteraturverzeichnis, redigiert von KARL SCHEEL (reine Physik) und RICHARD ASSMANN (kosmische Physik). I. Jahrgang. Preis pro Jahrgang 4 Mark. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und SOHN.)

Wenn es die Herausgeber der „Fortschritte der Physik“ mit großen Mühen auch dahin gebracht haben, daß ihr Bericht schon immer in der ersten Hälfte des auf das Berichtsjahr folgenden Jahres erscheint, so ist doch das Bedürfnis unbestreitbar, noch schneller über das Erscheinen wissenschaftlicher Publikationen aller Sprachen unterrichtet zu werden, als

es durch solche Jahresberichte auch im günstigsten Falle möglich ist. Es ist deshalb mit Freuden zu begrüßen, daß in Zukunft von so berufener Seite ein monatlich zweimal erscheinendes Litteraturverzeichnis der gesamten Physik ausgegeben werden wird, dessen Gebrauch sehr erleichtert wird dadurch, daß die Veröffentlichungen aller Länder nach Materien geordnet mit vollem Titel und ausführlichem Litteraturnachweis aufgeführt werden. So kann sich nicht nur der Physiker von Fach, sondern auch jeder, dem die Physik nur Hilfswissenschaft ist, mit leichter Mühe überzeugen, ob ihn interessierende physikalische Publikationen erschienen sind oder nicht. Schon die dem Referenten vorliegenden ersten 5 Lieferungen lassen erkennen, wie wertvoll das Unternehmen auch für den Anorganiker und Physikochemiker ist. Jedes der Hefte enthält außer anderem ein ausgedehntes Verzeichnis physikalisch-chemischer Veröffentlichungen. Die große Billigkeit des Unternehmens ermöglicht es jedem, sich schnell und erschöpfend über alle Neuerscheinungen der behandelten Gebiete zu unterrichten.

F. W. K.

**Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen**, von Dr. F. GIESEL in Braunschweig. 28 Seiten mit 4 Abbildungen. (1. Heft des 7. Bandes der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“). Preis 1 Mk., im Abonnement 1.20 Mk. (Stuttgart, FERD. ENKE, 1902.)

Ebenso interessant wie geheimnisvoll ist das Gebiet der radioaktiven Substanzen, dessen Geheimnisse trotz jahrelanger eifrigster Bearbeitung von den verschiedensten Seiten her im Grunde noch in tiefstes Dunkel gehüllt sind. Bei der Schwierigkeit der experimentellen Bearbeitung und theoretischen Deutung ist es erklärlich, daß in der schon zur Unübersichtlichkeit angewachsenen Litteratur manches zu finden ist, das vor der Kritik nicht standhält. Es ist deshalb im höchsten Grade dankenswert, wenn sich eine Autorität des Gebietes, wie es F. GIESEL ist, entschließt, den Fachgenossen eine zusammenhängende, kritische Darstellung des ganzen Gebietes zu geben. Derartige Monographien werden stets zahlreiche und dankbare Leser finden. Die vorliegende wird das Interesse jedes Fachgenossen bis zum letzten Worte fesseln und man wird sie nur mit dem Ausdruck des Bedauerns darüber aus der Hand legen, daß der Autor in seiner Darstellung sich allzu kurz gefaßt hat.

F. W. K.

**Über die ungarischen warmen und heißen Kochsalzseen als natürliche Wärmeakkumulatoren**, sowie über die Herstellung von warmen Salzseen und Wärmeakkumulatoren, von ALEXANDER VON KALECSINSKY, Chefchemiker der K. Ung. Geologischen Anstalt. 25 Seiten mit einer Figur im Text. (Budapest, 1901.)

Der Verfasser erörtert sehr ausführlich die leicht verständliche Tatsache, daß Wassermassen, die aus Schichten verschiedenen Volumengewichts (durch verschiedenen Salzgehalt) bestehen, im Gegensatz zu homogenen

Wassermassen durch Insolation in einiger Tiefe unter der Oberfläche recht hohe Temperaturen annehmen und auch verhältnismäßig lange behalten können. Die praktische Bedeutung und Anwendbarkeit solcher „Wärmeakkumulatoren“ hat der Verfasser wohl überschätzt. Die auf Seite 19 bis 20 ausgesprochene Idee, daß die obere Süßwasserschicht als Sammellinse wirken und daß die Strahlenbrechung zwischen den optisch verschieden dichten Schichten zur Erwärmung beitragen könne, ist übrigens gänzlich unhaltbar. *F. W. K.*

**Oxydation des Alcools par l'Action de Contact**, par J.-A. TRILLAT, Directeur du Service d'analyse à l'Institut Pasteur. 208 Seiten. Preis 5 Fr. (Paris, C. NAUD, rue Racine 3; 1902.)

Die Erkenntnis der Wichtigkeit und Bedeutung der katalytischen Reaktionen dringt in immer weitere Kreise und dementsprechend mehrt sich auch die Litteratur über den Gegenstand. Die vorwiegende, sehr ausführliche Monographie über die Oxydation der Alkohole durch Luft-sauerstoff unter dem Einfluß erhitzter Platindrahtspiralen gehört dem Gebiete der organischen Chemie an. Es wird deshalb genügen, auf das Erscheinen derselben hingewiesen zu haben, zumal allgemein interessante, wesentlich neue Ergebnisse nicht mitzuteilen wären. *F. W. K.*

**Digest of Criticisms on the United States Pharmacopoeia**. Seventh Decennial Revision (1900). Published by the Committee of Revision of the Pharmacopoeia of the United States of America. (1900—1901) Part. III. Comprising abstracts of Papers up to May 15, 1901. (Philadelphia 1901.)

Für die Leser dieser Zeitschrift kaum von Interesse. *F. W. K.*

**Zeitschrift der Farben- und Textil-Chemie** mit Einschluß der verwandten Gebiete der organischen chemischen Industrie und der Textil-Industrie. Herausgegeben von Dr. ARTHUR BUNTROCK in Karlsruhe i/B. Monatlich 2 Hefte von mindestens 20 Seiten. Preis vierteljährlich 5 Mk. (Braunschweig, FRIEDRICH VIEWEG und SOHN, 1902.)

Die neue Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, deren erstes, mit einem wohlgetroffenen Bildnisse A. W. v. HOFMANN's geschmücktes Heft hier vorliegt, will die Neuerungen und Untersuchungen auf dem Gesamtgebiete der reinen und angewandten Farben- und Textil-Chemie sammeln zu einer umfassenden Darstellung dieser wichtigen Gebiete der Wissenschaft und Industrie. Originalabhandlungen und kritische Übersichten sollen dazu beitragen, die Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik immer inniger zu gestalten. Patente, Tagesgeschichte, Rechtsprechung, wirtschaftliche Notizen, Personalnotizen, Bücherbesprechungen sollen dauernd ihren Platz finden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das neue Unternehmen für die weiten Kreise der Interessenten ein sehr nützliches und deshalb sehr empfehlenswertes ist. *F. W. K.*



**Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861**, von Dr. KARL GRAUER (Reutlingen). 107 Seiten (2.—4. Heft des VII. Bandes der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“.) Preis 3.60 Mk., im Abonnement 3 Mk. (Stuttgart, FERD. ENKE, 1902.)

Arbeiten, welche, wie die vorliegende, wesentlich statistisches Material zusammenstellen, pflegen für den Nichtspezialisten wenig Anziehendes zu haben. Ein Heft von mehr als 100 Seiten, in welchem man erwartet, nur die Chemikalienpreise der letzten 40 Jahre registriert zu finden, wird man deshalb mit nicht großen Erwartungen zur Hand nehmen. Der Leser wird sich aber bei näherem Studium der Monographie GRAUER's angenehm enttäuscht sehen, denn der Verfasser hat es in der That verstanden, dem an sich so reizlosen Gegenstande so interessante Seiten abzugewinnen, daß auch der in der reinen Wissenschaft stehende Chemiker, für den die Preise der Chemikalien an sich nicht von Wichtigkeit sind, gern den Ausführungen des Verfassers folgen und das Heft nicht ohne dauernden Gewinn aus der Hand legen wird. Daß die Arbeit für die in der Technik stehenden Fachgenossen von größter Wichtigkeit ist, bedarf als selbstverständlich kaum der Erwähnung.

F. W. K.

**Über den Ursprung und die gegenseitigen Beziehungen der Krystallformen.** Rektoratsrede, gehalten am 15. November 1901 zur feierlichen Eröffnung des Studienjahres 1901—1902 von Prof. Dr. HEINRICH BAUMHAUER. 46 Seiten. (Freiburg i. Schweiz, 1901.)

Der Verfasser entwickelt zunächst die Vorstellungen, welche man sich früher und gegenwärtig von der Natur der Krystalle und ihrem Aufbau gemacht hat. Dann geht er auf die neueren Arbeiten über Auflösungserscheinungen an Krystallen und ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel ein. Schliesslich giebt er seiner Hoffnung dahin Ausdruck, daß es schliesslich gelingen werde, aus dem Studium der Auflösungserscheinungen Näheres über den räumlichen Aufbau der Krystallmolekeln, der Krystallbausteine herzuleiten.

F. W. K.

**Outlines of Elektrochemistry** BY HARRY C. JONES, Associate Professor of Physical Chemistry in the Johns Hopkins University. 106 Seiten mit 13 Figuren im Text (New York: The Electrical Review Publishing Co. 1901.)

Der Inhalt des vorliegenden Büchleins erschien zunächst in der „Electrical Review“ unter dem Titel „Selected Chapters in Electrochemistry“. Das rege Interesse, welches diese kurze Darstellung der Elektrochemie wachrief, veranlafte die Ausgabe in Buchform. Diese Entstehungsgeschichte des Buches lehrt sofort, daß es sich hier nicht um eine erschöpfende systematische Darstellung der Lehren der Elektrochemie handelt. Es sind vielmehr nur diejenigen Kapitel zur Darstellung gelangt, welche für den Anfänger in der Elektrochemie und den Elektrotechniker als die

grundlegenden die wichtigsten sind. Dafür, daß die Darstellung eine einwandfreie und zeitgemäße ist, bürgt der Name des Verfassers.

F. W. K.

**Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate.** Zum Gebrauch im Laboratorium für Chemiker und Elektrochemiker, von Dr. KARL ELBS, o. Professor und Direktor des Laboratoriums für physikalische und organische Chemie an der Universität Gießen. 100 Seiten mit 8 Abbildungen im Text, in Ganzleinen gebunden. Preis 4 Mk. (Halle a/S., WILHELM KNAPP, 1902.)

Für jeden, der, wie der Referent, Gelegenheit gehabt hat, den Verfasser vorliegender Übungsbeispiele als ebenso unermüdlichen wie geschickten Lehrer in seinem schön eingerichteten Laboratorium näher kennen zu lernen, ist es von vornherein selbstverständlich, daß der Inhalt des Büchleins mustergültig und unbedingt zuverlässig ist. Der Referent hat jahrelang seine Praktikanten nach ELBS'schen Vorschriften arbeiten lassen und niemals ist ihm Unzutreffendes in den Angaben begegnet.

Der Verfasser hat, im Gegensatz zu anderen Autoren von Anleitungen für das elektrochemische Praktikum, die chemisch-präparative Seite der Arbeiten ganz besonders betont. Das physikalische Rüstzeug ist sehr kurz abgemacht, da mit Recht vorausgesetzt wird, daß die Praktikanten, welche sich elektrochemischer Arbeit zuwenden, bereits eine gediegene Ausbildung nicht nur in der präparativen anorganischen und organischen Chemie, sondern auch im physikalischen Praktikum genossen haben. Auch sollen sie schon die grundlegenden elektrochemischen Vorübungen, Ermittlung des Einflusses von Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten bei einfachen Elektrolysen und dergl. durchgemacht haben (etwa nach dem kleinen Leitfaden von OETTEL).

Nach dem Gesagten bedarf das verhältnismäßig billige, geschmackvoll und gediegen ausgestattete Büchlein keiner weiteren Empfehlung.

F. W. K.

**The Elements of Physical Chemistry**, by J. LIVINGSTON RUTGERS MORGAN, PH. D., Adjunct Professor of Physical Chemistry, Columbia University. Second edition, revised and enlarged. 352 Seiten mit 23 Abbildungen im Text. Preis 2.00 \$. (New York, JOHN WILEY and SONS; London, CHAPMAN and HALL, 1902.)

Die erste Auflage des vorliegenden Buches wurde in Band 20, S. 391 dieser Zeitschrift besprochen. Aus der Thatsache, daß schon jetzt, nach 3 Jahren, die zweite Auflage notwendig wurde, zeigt, daß das günstige Urteil des Referenten von vielen Fachgenossen geteilt wurde. Der Verfasser hat auch jetzt Mühe und Arbeit nicht gescheut, die neue Auflage noch wesentlich zu verbessern. Die Fortentwicklung der Wissenschaft während der letzten Jahre ist entsprechend berücksichtigt, bei der

ganzen Darstellung war der Verfasser bestrebt zu erreichen, daß Studierende, die auch nicht über besondere mathematische Vorkenntnisse verfügen, doch den Stoff ohne Nachhilfe durch Selbststudium bewältigen können. Besonders hervorzuheben ist noch das letzte Kapitel „Problems“, in dem auf 22 Seiten 156 Aufgaben aus dem Gebiete der physikalischen Chemie behandelt werden, was zur Einübung des auf den vorhergehenden Seiten theoretisch Erlernen sicher sehr vorteilhaft ist. *F. W. K.*

**The Elements of Physical Chemistry**, by HARRY C. JONES, Associate Professor of Physical Chemistry in the Johns Hopkins University. 565 Seiten mit 67 Figuren im Text. Preis 4.00 \$. (New York, The MACMILLAN COMPANY; London, MACMILLAN and COMP., 1902.)

Wenn man aus der Zahl der in Amerika vorhandenen Professuren für allgemeine Chemie und aus der Zahl der in diesem Lande in kurzer Zeit erschienenen Lehrbücher der allgemeinen Chemie Schlüsse ziehen darf auf die Wertschätzung, deren sich der allgemeine Teil unserer Wissenschaft jenseits des großen Wassers erfreut, so muß diese Wertschätzung eine sehr große sein. Obwohl die neue physikalische Chemie erst vor wenig Jahren nach Amerika verpflanzt wurde, hat sie dort doch schon eine viel allgemeinere Pflege und Beachtung gefunden, als in Deutschland, ihrem Heimatlande. Das geht nicht nur aus der großen Zahl der innerhalb kurzer Zeit neu erschienenen und z. Z. schon neu aufgelegten Lehrbücher der physikalischen Chemie hervor, sondern das zeigt sich noch vielmehr darin, daß auch Lehrbücher und Arbeiten aus dem Gebiete der anorganischen und analytischen Chemie das Rüstzeug des Physikochemikers in ausgedehnter Weise für ihre Zwecke heranziehen. Das vorliegende Buch aus der bewährten Feder HARRY C. JONES' ist ein neues erfreuliches Zeichen der emsigen Rührigkeit auf diesem Gebiete in Amerika. Das hervorragende Geschick des Verfassers in der klaren und leicht verständlichen Darstellung auch schwierigerer Gegenstände hat sich auch bei diesem Buche wieder bewährt, so daß letzteres zweifelsohne zahlreiche Leser finden wird. Der Inhalt ist in 10 Kapitel eingeteilt: 1. Atom und Molekel. 2. Gase. 3. Flüssigkeiten. 4. Feste Körper. 5. Lösungen. 6. Thermochemie. 7. Elektrochemie. 8. Photochemie. 9. Chemische Dynamik und Gleichgewichte. 10. Chemische Verwandtschaft. — Auffällig und wohl wenig zweckmäßig ist die Behandlung der Dynamik und der Gleichgewichte erst nach der Elektrochemie.

*F. W. K.*

**Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien**, ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten, von Prof. Dr. LASSAR-COHN, Königsberg i. Pr. Dritte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Spezieller Teil: Zweiter Abschnitt, S. 437—716 mit Figur 111—112. Preis 7 Mk. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1902).

grundlegenden die wichtigsten sind. Dafür, daß die Darstellung eine einwandfreie und zeitgemäße ist, bürgt der Name des Verfassers.

*F. W. K.*

**Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate.** Zum Gebrauch im Laboratorium für Chemiker und Elektrochemiker, von Dr. KARL ELBS, o. Professor und Direktor des Laboratoriums für physikalische und organische Chemie an der Universität Gießen. 100 Seiten mit 8 Abbildungen im Text, in Ganzleinen gebunden. Preis 4 Mk. (Halle a/S., WILHELM KNAPP, 1902.)

Für jeden, der, wie der Referent, Gelegenheit gehabt hat, den Verfasser vorliegender Übungsbeispiele als ebenso unermüdlichen wie geschickten Lehrer in seinem schön eingerichteten Laboratorium näher kennen zu lernen, ist es von vornherein selbstverständlich, daß der Inhalt des Büchleins mustergültig und unbedingt zuverlässig ist. Der Referent hat jahrelang seine Praktikanten nach ELBS'schen Vorschriften arbeiten lassen und niemals ist ihm Unzutreffendes in den Angaben begegnet.

Der Verfasser hat, im Gegensatz zu anderen Autoren von Anleitungen für das elektrochemische Praktikum, die chemisch-präparative Seite der Arbeiten ganz besonders betont. Das physikalische Rüstzeug ist sehr kurz abgemacht, da mit Recht vorausgesetzt wird, daß die Praktikanten, welche sich elektrochemischer Arbeit zuwenden, bereits eine gediegene Ausbildung nicht nur in der präparativen anorganischen und organischen Chemie, sondern auch im physikalischen Praktikum genossen haben. Auch sollen sie schon die grundlegenden elektrochemischen Vorübungen, Ermittlung des Einflusses von Stromdichte und Konzentration des Elektrolyten bei einfachen Elektrolysen und dergl. durchgemacht haben (etwa nach dem kleinen Leitfaden von OETTEL).

Nach dem Gesagten bedarf das verhältnismäßig billige, geschmackvoll und gediegen ausgestattete Büchlein keiner weiteren Empfehlung.

*F. W. K.*

**The Elements of Physical Chemistry,** by J. LIVINGSTON RUTGERS MORGAN, Ph. D., Adjunct Professor of Physical Chemistry, Columbia University. Second edition, revised and enlarged. 352 Seiten mit 23 Abbildungen im Text. Preis 2.00 \$. (New York, JOHN WILEY and SONS; London, CHAPMANN and HALL, 1902.)

Die erste Auflage des vorliegenden Buches wurde in Band 20, S. 391 dieser Zeitschrift besprochen. Aus der Thatsache, daß schon jetzt, nach 3 Jahren, die zweite Auflage notwendig wurde, zeigt, daß das günstige Urteil des Referenten von vielen Fachgenossen geteilt wurde. Der Verfasser hat auch jetzt Mühe und Arbeit nicht gescheut, die neue Auflage noch wesentlich zu verbessern. Die Fortentwicklung der Wissenschaft während der letzten Jahre ist entsprechend berücksichtigt, bei der

ganzen Darstellung war der Verfasser bestrebt zu erreichen, daß Studierende, die auch nicht über besondere mathematische Vorkenntnisse verfügen, doch den Stoff ohne Nachhilfe durch Selbststudium bewältigen können. Besonders hervorzuheben ist noch das letzte Kapitel „Problems“, in dem auf 22 Seiten 156 Aufgaben aus dem Gebiete der physikalischen Chemie behandelt werden, was zur Einübung des auf den vorhergehenden Seiten theoretisch Erlernten sicher sehr vorteilhaft ist. *F. W. K.*

**The Elements of Physical Chemistry**, by HARRY C. JONES, Associate Professor of Physical Chemistry in the Johns Hopkins University. 565 Seiten mit 67 Figuren im Text. Preis 4.00 \$. (New York, The MACMILLAN COMPANY; London, MACMILLAN and COMP., 1902.)

Wenn man aus der Zahl der in Amerika vorhandenen Professuren für allgemeine Chemie und aus der Zahl der in diesem Lande in kurzer Zeit erschienenen Lehrbücher der allgemeinen Chemie Schlüsse ziehen darf auf die Wertschätzung, deren sich der allgemeine Teil unserer Wissenschaft jenseits des großen Wassers erfreut, so muß diese Wertschätzung eine sehr große sein. Obwohl die neue physikalische Chemie erst vor wenig Jahren nach Amerika verpflanzt wurde, hat sie dort doch schon eine viel allgemeinere Pflege und Beachtung gefunden, als in Deutschland, ihrem Heimatlande. Das geht nicht nur aus der großen Zahl der innerhalb kurzer Zeit neu erschienenen und z. Z. schon neu aufgelegten Lehrbücher der physikalischen Chemie hervor, sondern das zeigt sich noch vielmehr darin, daß auch Lehrbücher und Arbeiten aus dem Gebiete der anorganischen und analytischen Chemie das Rüstzeug des Physikochemikers in ausgedehnter Weise für ihre Zwecke heranziehen. Das vorliegende Buch aus der bewährten Feder HARRY C. JONES' ist ein neues erfreuliches Zeichen der emsigen Rührigkeit auf diesem Gebiete in Amerika. Das hervorragende Geschick des Verfassers in der klaren und leicht verständlichen Darstellung auch schwierigerer Gegenstände hat sich auch bei diesem Buche wieder bewährt, so daß letzteres zweifelsohne zahlreiche Leser finden wird. Der Inhalt ist in 10 Kapitel eingeteilt: 1. Atom und Molekel. 2. Gase. 3. Flüssigkeiten. 4. Feste Körper. 5. Lösungen. 6. Thermochemie. 7. Elektrochemie. 8. Photochemie. 9. Chemische Dynamik und Gleichgewichte. 10. Chemische Verwandtschaft. — Auffällig und wohl wenig zweckmäßig ist die Behandlung der Dynamik und der Gleichgewichte erst nach der Elektrochemie.

*F. W. K.*

**Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien**, ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten, von Prof. Dr. LASSAR-COHN, Königsberg i. Pr. Dritte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Spezieller Teil: Zweiter Abschnitt, S. 437—716 mit Figur 111—112. Preis 7 Mk. (Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS, 1902).

Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, hat sich diese Hoffnung insofern nicht erfüllt, als sich die spezifisch elektrolytische Reduktionswirkung nicht überall rein von anderen Wirkungen sondern läßt. Allein es hat die eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse zu Ergebnissen anderer Art geführt, welche zur Klärung der verwickelten Sachlage bei elektrolytischen Reduktionen beitragen können.

Als Hauptprodukt der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure treten Ammoniak und Hydroxylamin auf. Das Mengenverhältnis dieser beiden Stoffe hängt von einer ganzen Reihe von Faktoren ab und variiert unter sonst gleichen Verhältnissen im höchsten Maße mit der Natur der Kathoden. Dagegen scheint ein wesentlicher Unterschied in dieser Beziehung zwischen der Verwendung von Schwefelsäure und Salzsäure nicht zu bestehen. Ich habe mit Rücksicht auf die experimentelle Unbequemlichkeit der Chlorbildung an der Anode bei der Durcharbeitung dieser Verhältnisse die Schwefelsäure vorgezogen und nur bei der Verwertung der gewonnenen Gesichtspunkte zur Ausbildung einer Darstellungsmethode des Hydroxylaminchlorhydrates auf die Salzsäure zurückgegriffen.

Es wurde eine ganze Reihe von Kathodenmaterialien bezüglich ihres Einflusses auf das Mengenverhältnis von Hydroxylamin und Ammoniak geprüft. Die Versuche finden sich im experimentellen Teil ausführlicher beschrieben. Hier mögen nur diejenigen hervorgehoben werden, welche mir für das Verständnis des Vorganges der elektrolytischen Reduktion überhaupt wichtig zu sein scheinen.

Weitaus am meisten Hydroxylamin liefern Kathoden von reinem Quecksilber, oder aber gut amalgamierte Elektroden, wobei dann das Grundmaterial nur untergeordnete Abweichungen hervorruft. Bei solchen Elektroden kann durch geeignete Versuchsanordnung die Bildung von Ammoniak fast ganz unterdrückt werden, so daß die Elektrolyse zu einer quantitativ fast vollständigen Überführung der Salpetersäure in Hydroxylaminsalz ausgebildet werden konnte.

An Bleikathoden betrug der in Hydroxylamin verwandelte Anteil der Salpetersäure im besten Falle 40%, beim Kupfer im besten Falle 15%; das letztere Resultat habe ich bei vorsichtigem Arbeiten mit blanken Kupferelektroden bei Gegenwart 50%iger Schwefelsäure erreicht. Dagegen erhielt ich bei Verwendung einer Kupferelektrode, die mit einer Schicht von Kupferschwamm bedeckt

r, nur noch ganz geringe Mengen (1%) Hydroxylamin, während t alle Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wurde.<sup>1</sup>

Andererseits hat mich eine eingehende Vergleichung des zeitlichen Reduktionsverlaufes an den genannten Kathoden unzweideutig dem Resultat geführt, daß gerade die Kupferkathoden die langste Reduktionswirkung auf Salpetersäure zeigen.

Eine dritte Versuchsserie endlich hat ergeben, daß unter den ichtigen Umständen, unter welchen ich die Reduktion der Salpetersäure vorgenommen habe, Hydroxylaminsulfat an Kupferelektroden vollkommen unverändert bleibt, während an amalgamierten Bleikathoden in 50%iger Schwefelsäure eine sehr langsame, in verdünnter Säure aber eine ganz erhebliche Reduktion des Hydroxylamins statthat.

Man sieht sich also vor die folgende, sonderbare Thatsache stellt:

Die Salpetersäure wird elektrolytisch von einer amalgamierten Kathode, welche eine deutlich nachweisbare, elektrolytische Reduktionswirkung auf Hydroxylaminsulfat ausübt, in schwefelsaurer Lösung nächst fast ausschließlich zu Hydroxylamin reduziert.

Dagegen führt die träger wirkende, d. h. mit kleinerer Stromsbeute und daher langsamer arbeitende Kupferkathode, welche für weitere Reduktion fertig gebildeten Hydroxylaminsulfats durchaus ungeeignet ist, die Salpetersäure fast vollständig in Ammoniak über.

Aus diesen Thatsachen ist der sichere Schluß zu ziehen, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure zum Ammoniak an Kupferkathoden nicht über das Hydroxylamin führt.

Zur Erklärung dieses Ergebnisses wird man verschiedene Hypothesen konstruieren können, und es mag vielleicht auf den ersten

---

<sup>1</sup> Bei Anwendung einer großen Kupferkathode und sehr verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt können kleine Mengen Salpetersäure vollständig Ammoniak übergeführt werden, so daß ULSCH (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 3, 1) dieses Verfahren zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmungsmethode für Salpetersäure ausarbeiten konnte. Vergl. auch VORTMANN, *Ber. deutsch. m. Ges.* 23 (1890), 2798. Bei solchen Versuchen, ohne Diaphragma, wird nur gebildetes Hydroxylamin als Stickstoffverlust auftreten, weil es ohne Zersetzung an der Anode unter Bildung von Stickoxyd oder Stickoxydul oxydiert wird.

Blick die Annahme als die einfachste erscheinen, es handle sich bei der Hydroxylaminbildung um eine spezifisch chemische Wirkung der betreffenden Metalle. Dies ist aber zum mindesten für das Quecksilber nicht richtig. Dafs Quecksilber bei Gegenwart von sehr starker Schwefelsäure die Salpetersäure glatt zu Stickoxyd reduziert, ist längst bekannt und kann im Nitrometer von LUNER zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure benützt werden. Dafs das Gleiche auch noch für eine verdünntere Säure gilt, insbesondere, dafs auch dann bei der Einwirkung von Quecksilber auf Salpetersäure keine Spur von Hydroxylamin entsteht, habe ich durch besondere, den Bedingungen der Elektrolyse möglichst angepaßte Versuche nachgewiesen.

Dagegen scheint mir die in folgendem gegebene Hypothese den geschilderten Thatsachen vollauf gerecht zu werden, welche zudem den Vorzug hat, diese Thatsachen in Beziehung zu setzen zu den von CHILESOTTI<sup>1</sup> bezüglich der Wirkung verschiedener Kathodenmaterialien auf die Reduktion von Nitrobenzol ausgesprochenen und experimentell gestützten Anschauungen. CHILESOTTI kommt zu dem Resultat, dafs bei der Reduktion von Nitrobenzol<sup>2</sup> in saurerer Lösung zu Anilin die spezifisch elektrolytische Reduktion nur bis zum Phenylhydroxylamin führe und dafs dessen weitere Reduktion zum Anilin auf einer in der Hauptsache rein chemischen Wirkung der als Kathodenmaterial verwendeten oder auch der Kathodenflüssigkeit besonders zugesetzten Metalle beruht.

Etwas anders, aber doch wieder in gewissem Sinne analog, scheint mir nun die Sache bei der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure zu liegen. Nach dem oben besprochenen Thatsachenmaterial ist der Schluß nicht von der Hand zu weisen, dafs die rein elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure mit großer Energie zur Bildung von Hydroxylamin führt und dafs dieses mit nur sehr geringer Energie weiter zu Ammoniak reduziert wird.

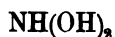
Besondere Versuche haben weiter unzweideutig ergeben, dafs der abgeänderte Verlauf der Reduktion, welcher bei Gegenwart gewisser Metalle, wie Kupfer, beobachtet wird, und welcher glatt zum Ammoniak führt, nicht von einer sekundären chemischen

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 768.

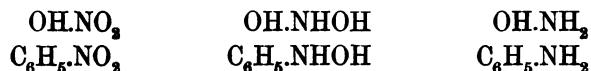
<sup>2</sup> Vergl. die Patente der Firma C. F. BÜHRINGER & SÖHNE, D.R.P. Nr. 116942, 117007; ferner: ELBS u. SILBERMANN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 589.



Wirkung dieser Metalle auf fertig gebildetes Hydroxylamin herühren kann, denn das Hydroxylaminsulfat hat sich gerade gegen Kupfer, Kupferschwamm oder auch Kupfersulfat in saurerer Lösung als vollkommen beständig erwiesen. Ich nehme daher an, daß gewisse Kathodenmaterialien, also z. B. das Kupfer, den Reduktionsvorgang auf dem Wege von der Salpetersäure zum Hydroxylamin durch eine chemische Wirkung von dieser spezifisch elektrolytischen Bahn ablenken, so daß er überhaupt nicht zum Hydroxylamin, sondern, an diesem vorbei, direkt zum Ammoniak führt. Auf welcher Reaktionsstufe nun diese Ablenkung geschieht, kann ich nicht mit Sicherheit angeben, aber es erscheint mir nicht unwahrscheinlich, daß sie auf derjenigen des Dihydroxylamins



geschehe. Das Dihydroxylamin muß hier als die Reaktionsstufe angesehen werden, welche beim Übergang vom Nitrobenzol zum Anilin dem Phenylhydroxylamin entspricht:



und das dem Anilin entsprechende Produkt ist hier nicht das Ammoniak, sondern das Hydroxylamin.

Ich werde versuchen, durch die Verwendung von Quecksilberkathoden unter Abstufung des Kathodenpotentials einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese zu führen.

Der, wie erwähnt, durch die Untersuchung der Elektrolyse der Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung einwurfsfrei erbrachte Beweis, daß die elektrolytische Reduktionswirkung an einer bestimmten Kathode (Kupfer, Quecksilber) nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ eine andere sein kann, als die chemische Reduktionswirkung des betreffenden Kathodenmaterials bei Gegenwart des Elektrolyten auf die gleiche Substanz, scheint mir ein Resultat von allgemeiner Bedeutung.

Hierzu tritt ergänzend die Beobachtung, daß zwei Metalle, Kupfer und Quecksilber, welche bei chemischer Einwirkung auf Salpeterschwefelsäure das gleiche Produkt, Stickoxyd, liefern, als Kathodenmaterialien verwendet, geradezu entgegengesetzt wirken, indem das eine fast nur Ammoniak, das andere fast nur Hydroxylamin erzeugt.

Die Berechtigung, von einer spezifisch elektrolytischen Reduktionswirkung an einer bestimmten Kathode und in einem bestimmten Elektrolyten zu sprechen, kann also nicht in Zweifel gezogen werden, wenn auch häufig diese spezifisch elektrolytische Wirkung durch andere Einflüsse verdeckt wird.

Ich habe oben die Hypothese ausgesprochen, daß die Bildung von Hydroxylamin, also die Reduktionswirkung an einer Quecksilberkathode, als die spezifisch elektrolytische Reduktion der Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung überhaupt anzusehen sei, welche bei anderem Kathodenmaterial (am meisten am Kupfer) eine Störung durch chemische Wirkungen erfahre. Darnach würde die Kombination von elektrolytischer Reduktion und chemischer Störung direkt zum Ammoniak, die elektrolytische Reduktion allein zunächst zum Hydroxylamin und nur durch „Überreduktion“ an Kathoden mit besonders hoher Wasserstoffpolarisation langsam weiter zum Ammoniak führen.

An manchen Kathoden endlich, etwa am Zinn in salzsaurer Lösung, mag auch eine direkte chemische Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak und Hydroxylamin mitspielen, so daß also hier die Arbeit des galvanischen Stromes ganz oder teilweise darin bestehen würde, die aus dem Zinn gebildeten Salze wieder zu zersetzen. Aber unwiderleglich scheint mir durch das Vorstehende dargethan, daß eine solche Auffassung<sup>1</sup> nicht für jede elektrolytische Reduktion an einer differenten Kathode zulässig ist.

An diesen Darlegungen würde sich nicht viel ändern, wenn man etwa die Annahme machen wollte, daß der vermutlich erste Schritt bei der Reduktion der Salpetersäure, die Bildung von salpetriger Säure, stets ein chemischer sei. Es mag zu dieser Annahme die schon hervorgehobene Thatsache verlocken, daß gerade die indifferente Platinkathode zur Reduktion der Salpetersäure ungeeignet ist. Es widerspricht ihr aber die Beobachtung, daß an einer Palladiumelektrode thatsächlich Reduktion der Salpetersäure stattfindet. Ferner haben mir einige, mit einer Lösung von salpetrigen Dämpfen in wasserhaltiger Schwefelsäure angestellte, vorläufige Versuche gezeigt, daß die Reduktion der Nitrose an Platinkathoden ebenfalls nicht, oder wenigstens nur in sehr geringem Maße eintritt und an einer

---

<sup>1</sup> Die Thatsache allein, daß an einer bestimmten Kathode eine Reduktionswirkung bei der Elektrolyse weit energischer verläuft, als an dem feinverteilten Kathodenmaterial ohne Elektrolyse, kann aus Gründen, welche unten auseinander gesetzt sind, nicht als bündiger Beweis gegen eine solche generelle Auffassung angesehen werden.

Kupferkathode mit nicht wesentlich anderer Energie verläuft, als die Reduktion der Salpetersäure.<sup>1</sup> Die genannte Hypothese scheint mir also keinerlei Vorteile zu bieten und, heute wenigstens, zum mindesten überflüssig zu sein.

Aber auch, wenn sie als richtig anzusehen wäre, würde sich an den im Vorstehenden gezogenen allgemeinen Schlüssen über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion nur insofern etwas ändern, als sie statt für die Elektrolyse der Salpetersäure für die der salpetrigen Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure Geltung gewinnen würden.

Die experimentellen Belege für die vorstehenden Ausführungen, ferner einige speziellere Erörterungen reihe ich in folgender Ordnung an:

### I. Quantitative Bestimmung der Reduktionsprodukte der Salpetersäure.

Versuche, bei welchen nur die Menge des Hydroxylamins bestimmt wurde:

Versuchsanordnung	} auf die Hydroxylaminausbeute.
Einfluss des Kathodenmaterials	
Einfluss der Konzentration der Salpetersäure	
Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure	

Versuche, bei welchen neben Hydroxylamin das Ammoniak und die gebildeten Gase bestimmt wurden.

Chemische Einwirkung von Kupfer, Quecksilber und Blei auf Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.

### II. Stromausbeute an Kathoden von Kupfer, Blei, Quecksilber und amalgamiertem Blei.

Kupfer, Blei und amalgamiertes Blei.

Einfluss von salpetriger Säure.

Quecksilber und Blei.

<sup>1</sup> Die Untersuchung der elektrolytischen Reduktion der salpetrigen Säure in saurer Lösung bietet infolge der Flüchtigkeit derselben Schwierigkeiten. Thatsächlich ist auch bisher fast ausschließlich die Elektrolyse von salpetrigsauren Salzen studiert worden, so von ZORN, (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 1509), BER SULER (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 831, wo auch noch andere Citate zu finden sind) ZEHLIN (vergl. BER SULER, l. c.). — Auch hierbei hat sich ein starker Einfluss des Kathodenmaterials auf die Art und Menge der Reduktionsprodukte ergeben.

### III. Verhalten des Hydroxylaminsulfats.

Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure.

Verhalten bei der elektrolytischen Reduktion.

Verhalten gegen Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure.

### IV. Verfahren zur Darstellung von Hydroxylaminsalz aus Salpetersäure.

Reduktion in schwefelsaurer Lösung.

Reduktion in salzsaurer Lösung.

#### I. Quantitative Bestimmung der Reduktionsprodukte der Salpetersäure.

Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure läßt sich fast immer so durchführen, daß in der Reaktionsflüssigkeit neben Schwefelsäure nur noch Ammoniumsulfat und Hydroxylaminsulfat enthalten sind, und unter gewöhnlichen Verhältnissen geht nur ein kleiner Teil der Salpetersäure in gasförmige Produkte über. Außerdem kann die vorübergehende Entstehung von salpetriger Säure in fast allen Fällen nachgewiesen werden. Die Bildung von Hydrazinsulfat habe ich nicht beobachtet. Bei den meisten Versuchen konnte ich mich daher darauf beschränken, die Menge des gebildeten Hydroxylamins zu bestimmen, und nur in einer besonderen Versuchsserie habe ich neben dieser Hydroxylaminausbeute auch das gebildete Ammoniak und den in gasförmige Produkte verwandelten Anteil der Salpetersäure untersucht.

In allen Fällen leidet die Genauigkeit der Resultate unter dem Umstande, daß zur Ausführung der elektrolytischen Reduktion poröse Thonzellen benutzt werden müssen, wodurch ein gewisser Verlust unausbleiblich wird. Derselbe entsteht wohl nur zum geringeren Teil durch einfache Diffusion der Salpetersäure und ihrer Reduktionsprodukte, vielmehr in der Hauptsache dadurch, daß sich Nitrat-Ionen an der Stromleitung beteiligen und also aus dem Kathodenraum in den Anodenraum hinauswandern.

**Versuche, bei welchen nur die Menge des Hydroxylamins bestimmt wurde.**

#### Versuchsanordnung.

Für die im folgenden beschriebenen elektrolytischen Versuche wurde als Kathodenraum eine 30 mm weite poröse Zelle, als Kathode

ein Metallcylinder von 10 mm Durchmesser verwendet, welcher konaxial auf den Boden der Zelle aufgestellt wurde, so daß also auf 1 qcm Kathodenfläche 2 ccm Kathodenflüssigkeit trafen. Als Anode diente ein Hohlcylinder aus Blei, welcher die Zelle umgab und in einem Glasbecher stand, oder aber es wurden direkt Bleibecher mit eingelegter Glasplatte benutzt, auf welche die poröse Zelle zu stehen kam. Die Kühlung geschah durch Einstellung des ganzen Apparates in Wasser, Eiswasser oder Kältegemisch. Die Versuche wurden folgendermaßen in Gang gesetzt:

Kathoden- und Anodenraum wurden mit der gleichen Schwefelsäure (in der Regel 50%ige, 50 g  $H_2SO_4$ , 50 g Wasser) beschickt und zwar der Kathodenraum mit 20 ccm. Dann wurde der Strom geschlossen und durch Widerstandsveränderung im äußeren Stromkreis auf 2.4 Amp. gebracht. Zugleich wurde wenigstens bei einem Teil der Versuche die Klemmenspannung des Apparates durch ein Voltmeter beobachtet. Dieselbe änderte sich meistens zunächst stark, wurde aber nach einiger Zeit ziemlich konstant. War dies erreicht, so wurde (bei den ersten Versuchen nach Herauspipettieren von 1 ccm der Schwefelsäure, was später unterlassen wurde) 1 ccm wässriger Salpetersäure von bestimmtem Gehalt eingetragen. Darauf erfolgte, wenn kräftige Reduktion eintrat, ein rasches Abfallen der Klemmenspannung (um 0.1—1 Volt), so daß der Strom durch Widerstandsvermehrung reguliert werden mußte. Die meisten der im nachstehenden verzeichneten Versuche sind im „geschlossenen Apparat“<sup>1</sup> ausgeführt, und, wenn überhaupt Reduktion eintrat, so lange fortgesetzt worden, bis die Wasserstoffentwicklung pro Minute im Apparat und in einem in den gleichen Stromkreis eingeschalteten Wasserstoffvoltmeter gleich geworden war. In diesem Falle war dann sicher keine Salpetersäure mehr in der Kathodenflüssigkeit vorhanden. Wurde im offenen Apparat gearbeitet, so wurde nach Beendigung der Elektrolyse ein Teil der Kathodenflüssigkeit zur Prüfung auf Salpetersäure verwendet. Fanden sich mehr als Spuren derselben vor, so wurde der Versuch verworfen. Die Feststellung des Hydroxylamingehaltes der Lösung geschah nach der vorzüglichen RASCHIG'schen Modifikation<sup>2</sup> der Methode von GRAHAM OTTO, welche darin besteht, daß man die Lösung mit (für je 0.1 g Hydroxylamin 20 ccm) einer kalt gesättigten Eisenammoniumalaunlösung 5 Minuten kocht, mit Wasser verdünnt und mit Kaliumpermanganat titriert.

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2216.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 241, 191.

Im nachstehenden ist unter „Hydroxylaminausbeute“ der in Hydroxylamin verwandelte Anteil der reduzierten Salpetersäure in Prozenten der angewendeten Menge derselben verstanden.

#### Einfluss des Kathodenmaterials auf die Hydroxylaminausbeute.

Versuche mit Platin und Palladium. — Eine mit Platinmoor überzogene Platinelektrode ergab auch in einer ziemlich konzentrierten Salpetersäurelösung (2 g in 20 ccm) bei Gegenwart von Schwefelsäure keine mit Sicherheit nachweisbare Reduktionswirkung, einerlei ob 50%ige oder 20%ige Schwefelsäure als Lösungsmittel benutzt wurde. Andererseits nahm in einer Zelle mit Bleikathode, in welcher die Reduktion von Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung in flottem Gang war, diese nach Zusatz von 0.1 ccm einer konzentrierten Platinchloridlösung rapide ab und war nach 10 Minuten vollständig unterdrückt, wobei gleichzeitig die Klemmenspannung des Apparates nur um 0.03 Volt abfiel.

Recht schlecht scheint auch eine Palladiumelektrode zu wirken. Es wurde an ihr nur eine Stromausbeute von höchstens 18% beobachtet. Die Bestimmung derselben war aber hier infolge der Wasserstoffabsorption des Palladiums etwas unsicher. Dafs keine sehr energische Reduktion eintrat, zeigte übrigens auch der geringe Abfall der Klemmenspannung nach dem Eintragen der Salpetersäure, welcher nur 0.04 Volt betrug. Nach 2 $\frac{1}{2}$ stündiger Elektrolyse waren noch reichliche Mengen Salpetersäure vorhanden, aber auch Hydroxylamin konnte in der Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Versuche mit Blei, Cadmium, Kupfer, Silber, Aluminium, Zinn, Wismut, Nickel und Kohle. — Die mit diesen Kathodenmaterialien erzielten Resultate sind in den beiden folgenden Tabellen niedergelegt und zwar sind die Versuche der zweiten aus unten näher zu erörternden Gründen mit einer etwas kleineren Konzentration der Salpetersäure ausgeführt, als die der ersten.

(S. Tabellen, S. 299.)

Aus diesen Tabellen ersieht man einen sehr weitgehenden Einfluss des Kathodenmaterials auf die Menge des gebildeten Hydroxylamins.

Die in der vorletzten Rubrik angegebenen maximalen Stromausbeuten sind zwar, wie das unten näher erörtert werden wird, mit einem ziemlich bedeutenden Fehler behaftet, geben aber immer-

Tabelle I.

Versuchsbedingungen: 0.645 g Salpetersäure, 20 ccm 50%ige Schwefelsäure, 10 qcm Kathodenfläche, 2.4 Amp., Temperatur 15–20°.

Material der Kathode	Oberfläche	Dauer in Stunden	Maximale Stromausbeute in %	Hydroxylamin- ausbeute in %
Blei	präpariert <sup>1</sup>	1 $\frac{1}{2}$	100	28.9
„	rauh <sup>2</sup>	1 $\frac{1}{2}$	99	33.3
Kupfer	blank	2 $\frac{1}{2}$	85	15.4
Silber	„	2 $\frac{1}{2}$	89	15.1
Nickel	„	3	76	33.3
Zinn	„	1 $\frac{3}{4}$	98	39.4
„	schwammig <sup>3</sup>	1 $\frac{1}{2}$	90	45.6
Kohle	glatt	2 $\frac{1}{2}$	87	18.4

Tabelle II.

Versuchsbedingungen: 0.4 g Salpetersäure, sonst wie bei Tabelle I.

Material der Kathode	Oberfläche	Dauer in Stunden	Maximale Stromausbeute in %	Hydroxylamin- ausbeute in %
Blei	präpariert	2	98	31.8
Kupfer	blank	2 $\frac{1}{2}$	90	11.5
„	„	2 $\frac{1}{2}$	—	11.1
„	schwammig <sup>4</sup>	2 $\frac{1}{2}$	90	1.5
„	„	2 $\frac{1}{2}$	—	1.0
Silber	blank	2 $\frac{1}{2}$	67	14.4
Nickel	„	3	58	36.8
Zinn	„	2 $\frac{1}{2}$	88	51.7
„	„	3	—	45.8
Kohle	glatt	2 $\frac{3}{4}$	81	25.2
Cadmium	blank	1 $\frac{3}{4}$	99	39.1
Aluminium	„	2 $\frac{1}{2}$	62	16.8
Wismut	„	3	61	59.4

<sup>1</sup> Nach der in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 2215 gegebenen Vorschrift.

<sup>2</sup> Mit Watte, Seesand und Wasser abgerieben.

<sup>3</sup> Vor dem Eintragen der Salpetersäure wurde die Kathode durch Zusatz in etwas reinem Zinnchlorür zur Kathodenflüssigkeit verzinnt.

<sup>4</sup> Vor dem Eintragen der Salpetersäure durch Zugabe von etwas Kupfer-*fat*lösung in den Kathodenraum elektrolytisch mit Kupferschwamm überzogen.

hin einen ungefähren Anhaltspunkt für die Reduktionsenergie an den betreffenden Kathoden. Man erkennt, daß ein einfacher Zusammenhang der letzteren mit der Menge des gebildeten Hydroxylamins nicht besteht.

Von den bisher genannten Kathodenmaterialien ergaben das meiste Hydroxylamin Zinn und Wismut. Noch höher fand ich die Hydroxylaminausbeute beim Quecksilber.

Die Versuche mit Quecksilber machten besonders gebaute Apparate notwendig und ich habe diejenigen benutzt, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn KARL SCHMITZ<sup>1</sup> zur Reduktion von Caffein, Aceton und Kampher mit Quecksilberkathoden angewendet habe und zwar kam eine Quecksilberkathode von 25 qcm Fläche, ferner eine Lösung von 2 g Salpetersäure in 50 ccm 50%iger Schwefelsäure bei einer Stromstärke von 6 Amp. in Verwendung. Ein bei Zimmertemperatur ausgeführter Versuch ergab bei anfänglich vollkommener Ausnützung des Stromes

66.1% Hydroxylaminausbeute.

Amalgamierte und verzinnte Kathoden. Die kleinsten Hydroxylaminausbeuten der Tabellen I und II finden sich beim Silber und beim Kupfer, und bei Gegenwart von Kupferschwamm tritt das Hydroxylamin fast ganz zurück.

Andererseits erzeugen durch Einreiben mit Quecksilber und Quecksilbernitratlösung amalgamierte Elektroden aus Blei, Zinn und Kupfer eine Hydroxylaminausbeute, welche sich nur wenig von der an reinem Quecksilber erhaltenen unterscheidet. Ebenso erhält man annähernd die gleiche Hydroxylaminausbeute wie mit reinem Zinn, wenn man auf Blei- oder Kupferelektroden vor der Einführung der Salpetersäure in den Kathodenraum eine Zinnschwammschicht niederschlägt. Ich habe das so ausgeführt, daß der Kathodenflüssigkeit bei geschlossenem Strom 0.25 ccm einer konzentrierten Lösung von reinem Zinnchlorür zugesetzt und so lange weiter elektrolysiert wurde, bis die Klemmenspannung annähernd konstant blieb. Die mit amalgamierten und verzinnten Kathoden gewonnenen Resultate sind in der Tabelle III zusammengestellt.

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 282.



Tabelle III.

Versuchsbedingungen: 0.645 g Salpetersäure, 20 ccm 50 % Schwefelsäure,  
10 qem Kathodenfläche, 2.4 Amp., Temperatur 15–20°.

Material der Kathode	Oberfläche	Dauer in Stunden	Maximale Stromaus- beute in %	Hydroxylamin- ausbeute in %
Blei	Zinnschwamm	1 $\frac{1}{2}$	98	40.6
„	„	2 $\frac{1}{2}$	90	44.8
Kupfer	„	1 $\frac{3}{4}$	96	38.4
Blei	Amalgam	3 $\frac{1}{4}$	92	71.3
„	„	3	91.4	67.4
„	„	3	92.5	64.2
Zinn	„	3 $\frac{1}{4}$	88	64.2
Kupfer	„	3 $\frac{1}{4}$	70	61.0
„	„	3 $\frac{1}{4}$	86	65.7

Der Umstand, daß das Quecksilber in seiner Begünstigung der Hydroxylaminausbeute durch amalgamierte Kathoden ersetzt werden kann, ist für die präparative Verwendung der Elektrolyse zur Darstellung von Hydroxylaminsalz von Wichtigkeit, weil mit solchen bequemer zu arbeiten ist, als mit dem flüssigen Quecksilber.

#### Einfluß der Konzentration der Salpetersäure auf die Hydroxylaminausbeute.

Eine Vergleichung der Tabellen I und II ergibt, daß, aufser beim Kupfer und Silber, die Hydroxylaminausbeuten von II größer sind als die von I. Die Versuche waren unter den gleichen Bedingungen angestellt, nur war bei I die Anfangskonzentration der Salpetersäure etwas größer als bei II. Diese Differenzen fallen nun noch viel bedeutender aus, wenn die Anfangskonzentrationen stärker variieren. So habe ich in einem mit amalgamierten Bleikathoden unter den für Tabelle III geltenden Bedingungen, aber nur mit 0.4 g Salpetersäure angestellten Versuche

80.5 % Hydroxylaminausbeute,

dagegen bei zwei weiteren Versuchen mit 2 g Salpetersäure nur

31.6 und 32.7 % Hydroxylaminausbeute

erhalten. Diese Ausbeute stieg, wenn die gleichen Versuche mit der gleichen Menge (2 g) Salpetersäure ausgeführt, aber diese in

3 Portionen, die erste zu Beginn, die zweite 40 Minuten, die dritte 80 Minuten nach Beginn der Elektrolyse eingetragen wurde. Ich erhielt dann

43.3 und 43.9% Hydroxylamin.

Auch an einer Kathode von reinem Quecksilber wurde bei sehr klein gewählter Anfangskonzentration der Salpetersäure eine wesentlich höhere Hydroxylaminausbeute beobachtet, als sie oben angegeben ist. So ergaben 0.25 g Salpetersäure in 50 ccm 50%iger Schwefelsäure unter im übrigen gleichen Bedingungen, wie sie oben für den Versuch mit 2 g Salpetersäure im Quecksilberapparat aufgeführt sind:

89.9% Hydroxylamin (bei 2 g Salpetersäure = 66.1%).

Solche Beobachtungen legten die Vermutung nahe, daß überhaupt Hydroxylamin neben größeren Mengen von Salpetersäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure nicht existieren könne. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich die weiter unten beschriebenen Versuche über das „Verhalten des Hydroxylaminsulfats gegen Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure“ angestellt. Sie zeigen, daß die eben erwähnte Annahme in Anbetracht der niederen Temperaturen, bei welchen ich die Reduktionsversuche ausgeführt habe, nicht wohl zur Erklärung der mit verschiedenen Anfangskonzentrationen der Salpetersäure erhaltenen Hydroxylaminausbeuten ausreicht.

Sonach muß also angenommen werden, daß die Konzentration der Salpetersäure direkt den Verlauf der elektrolytischen Reduktion derselben beeinflusse. Prinzipielle Bedenken werden einer solchen Annahme bei der mutmaßlich großen Kompliziertheit des Vorganges, in dessen Verlauf Reduktionswirkungen des Stromes auf eine ganze Reihe von Zwischenprodukten vorkommen und mit anderen Umsetzungen dieser Produkte konkurrieren werden, kaum entgegenstehen.

Übrigens wird die Hydroxylaminausbeute bei großer Anfangskonzentration der Salpetersäure auch dann höher gefunden, wenn die Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse kräftig gerührt wird. So ergaben zwei mit 2 g Salpetersäure im offenen Apparat unter mechanischem Rühren<sup>1</sup> und im übrigen den gleichen Be-

<sup>1</sup> Mittels eines ringförmigen, die Zelle umgebenden, auf und ab bewegten Rührers.

dingungen, welche ohne Rühren 31.6 und 32.7% ergeben hatten, ausgeführte Versuche

48.8 und 54.2% Hydroxylamin.

Aus diesen letzten, wie überhaupt allen bisher mitgeteilten Versuchsergebnissen ersieht man, daß auch unter anscheinend völlig gleichen Bedingungen bei mehreren Operationen nur annähernd übereinstimmende Hydroxylaminausbeuten gefunden wurden.

Ganz enorme Schwankungen dieser Art ergab eine Versuchsserie, bei welcher mit verdünnterer Schwefelsäure gearbeitet wurde. 6 Versuche mit amalgamierten Bleikathoden, 2 g Salpetersäure (auf einmal zugesetzt) und 20 ccm 40%iger Schwefelsäure, im übrigen unter den Bedingungen der Tabelle III, ohne Rühren, bei Zimmertemperatur ausgeführt, ergaben bei einer maximalen Stromausbeute von 95—97.5% die folgenden Hydroxylaminausbeuten:

42.6    34.8    31.0    29.3    19.9    16.7%.

Ein weiterer unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit nur 0.645 g Salpetersäure, ausgeführter Versuch ergab bei einer maximalen Stromausbeute von 95%

61.3% Hydroxylaminausbeute.

Ein achter Versuch, ebenfalls mit 40%iger Schwefelsäure, aber mit nur 0.4 g Salpetersäure in 20 ccm angestellt, ergab bei 88% maximaler Stromausbeute

78.2% Hydroxylamin.

Also wieder tritt unverkennbar die günstige Wirkung einer geringen Anfangskonzentration der Salpetersäure auf die Hydroxylaminausbeute zu Tage, aber außerdem ist nicht zu verkennen, daß bei höherer Anfangskonzentration den Resultaten der Versuche etwas stark Zufälliges anhaftet. Da nun die Reduktion der Salpetersäure mit einer ziemlich kräftigen Wärmeentwicklung verbunden ist, erscheint es mir sehr wahrscheinlich, daß das Zufällige der eben beschriebenen Resultate daher rühre, daß unter Umständen in der Flüssigkeit lokale Temperatursteigerungen vorkommen, welche dann in irgend einem Moment des Versuchs infolge des unten geschilderten gegenseitigen Verhaltens von Salpetersäure und Hydroxylaminsulfat zu einer gewissermaßen explosionsartigen Zerstörung des bis dahin gebildeten Hydroxylamins führen kann.

Diese Annahme erklärt zugleich in vollkommen befriedigender Weise, warum jene scheinbar zufälligen Schwankungen der Hydroxylaminausbeute in 40%iger Schwefelsäure so viel stärker hervortreten, als in 50%iger, denn die unten beschriebenen Versuche zeigen, daß bei Gegenwart der letzteren die zerstörende Wirkung der Salpetersäure erst bei weit höherer Temperatur beginnt, als in 40%iger Schwefelsäure.

Lokale Temperatursteigerungen an der Kathode werden um so leichter eintreten, je weniger die Flüssigkeit durchgerührt wird, und dies wird, wenn, wie bei den bisher beschriebenen Versuchen, auf mechanisches Rühren verzichtet wird, dann mangelhaft sein, wenn die Stromausbeute eine sehr gute, die Wasserstoffentwicklung eine geringe ist. Es würde diese Annahme also gerade das Schwanken bei hoch gewählter Anfangskonzentration der Säure wohl erklären.

Um von solchen Schwankungen möglichst freie Resultate zu erhalten, habe ich bei der Untersuchung über den Einfluß des Kathodenmaterials auf die Hydroxylaminausbeute die Anfangskonzentration der Salpetersäure bei späteren Versuchen (Tabelle II) recht klein gewählt.

Es mag hier noch hervorgehoben werden, daß ich bei solchen Versuchen mit kleiner Salpetersäurekonzentration in 50%iger Schwefelsäure einen wesentlichen Einfluß der Temperatur auf die Hydroxylaminausbeute nicht konstatieren konnte, wenn dieselbe nicht beträchtlich über 20° hinausging.

#### Einfluß der Konzentration der Schwefelsäure auf die Hydroxylaminausbeute.

Eben wurde hervorgehoben, daß die Schwankungen in der Hydroxylaminausbeute, welche allgemein bei hochgewählter Anfangskonzentration der Salpetersäure unter anscheinend gleichen Bedingungen beobachtet werden, in 40%iger Schwefelsäure weit beträchtlicher sind, als in der bisher meist verwendeten 50%igen Säure. Trotz dieser Unregelmäßigkeiten ist ein sehr bedeutender Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Hydroxylaminausbeute in meinen Versuchen nicht zu verkennen.

Zwei im Anschluß an die obenerwähnte Serie von 6 Versuchen in gleicher Weise mit 2 g Salpetersäure an amalgamierten Bleikathoden, aber einmal mit 30%iger, das andere Mal mit 20%iger Schwefelsäure, ausgeführte Versuche ergaben:

30%ige Schwefelsäure: 4.5% Hydroxylamin.  
 20%ige „ 0.5% „

In der Tabelle IV sind einige weitere Versuche mit kleinerer Anfangskonzentration der Salpetersäure aufgeführt.

Tabelle IV.

Versuchsbedingung: Amalgamierte Bleikathode, 0.4 g Salpetersäure, 20 ccm Schwefelsäure, 10 qcm Kathodenfläche, 2.4 Amp., Temperatur 12—16°.

Prozentgehalt der Schwefelsäure	Maximale Stromausbeute in %	Hydroxylaminausbeute in %
60	57	80.5
50	83	82.0
40	88	78.2
30	87	85.2
30	88	28.8
20	95	22.2

Aus diesen Zahlen tritt unzweideutig hervor, daß eine Herabminderung der Schwefelsäurekonzentration unter 40% die Menge des bei der Elektrolyse entstehenden Hydroxylamins ganz bedeutend verkleinert.

Nach den weiter unten mitgeteilten Versuchen über die elektroytische Reduktion des Hydroxylaminsulfats in Schwefelsäure verschiedener Konzentration ist anzunehmen, daß zum mindesten ein Teil jener Verkleinerung auf eine „Überreduktion“ des Hydroxylamins zu Ammoniak zurückzuführen ist.

**Versuche, in welchen neben Hydroxylamin das Ammoniak und die gebildeten Gase bestimmt wurden.**

Diese Versuche wurden mit 0.4 g Salpetersäure in 20 ccm 50%iger Schwefelsäure in geschlossenen Apparaten<sup>1</sup> mit cylindrischen 10 mm dicken Kathoden in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Die Apparate standen in Eiswasser.

Der Gummistopfen, mit welchem die 30 mm weite poröse Zelle (Kathodenraum) verschlossen war, trug ein in der Bohrung des Stopfens verschiebbares Zuleitungsrohr für Kohlensäure. Während

<sup>1</sup> Vergl. oben.

des Einleitens von Kohlensäure in den Apparat wurde dasselbe bis auf den Boden der Zelle geschoben, während der Elektrolyse aber herausgezogen, so daß es eben nur unter den Stopfen reichte. Andererseits führte durch den Stopfen ein Glasrohr, welches kurz über demselben einen seitlichen Ansatz trug, durch welchen die aus der Zelle entweichenden Gase Ableitung fanden. Die vertikale, 6 cm lange Fortsetzung dieses Rohres diente zum Eintragen der Substanz und war während der Elektrolyse durch einen Gummiverschluss abgeschlossen. Das eben genannte Ableitungsrohr führte die Gase zunächst in einen Kaliapparat, welcher mit Jodkaliumlösung gefüllt war. Aus diesem traten sie in ein durch einen Verbrennungsofen erhitztes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase und strichen dort zuerst über glühendes Kupferoxyd, dann über glühende, blanke Kupferdrahtnetzrollen. Das andere Ende des Rohres war mit einem Kalilauge enthaltenden Eudiometer mit Quecksilberabschluß verbunden.

Die Ausführung der Versuche geschah folgendermaßen:

Zunächst wurde der Anodenraum, hierauf der Kathodenraum<sup>1</sup> mit 50%iger Schwefelsäure und zwar letzterer mit 20 ccm beschickt, dann wurde aus dem ganzen Apparat bei eingeschobenem Zuleitungsrohr die Luft durch Kohlensäure verdrängt, das Zuleitungsrohr hochgezogen, der Strom geschlossen und auf 2.4 Amp. gebracht. Nun wurde der Kohlensäurestrom verstärkt, die Salpetersäure unter zeitweiliger Entfernung des erwähnten Gummiverschlusses mittels einer dünnstieligen Pipette eingetragen, der Strom auf 2.4 Amp. reguliert und der Kohlensäurestrom abgestellt.

In allen Fällen zeigte sich nach etwa 5—10 Minuten, vom Eintragen der Salpetersäure gerechnet, in dem Jodkaliumapparat Braunfärbung, welche sich im Verlaufe des Versuches allmählich verstärkte. Sie rührt von den aus dem Kathodenraum entweichenden salpetrigen Dämpfen her, welche sich mit Jodkalium unter Bildung von Stickoxyd<sup>2</sup> und Abscheidung von Jod umsetzen. Aus der nachherigen Titration des ausgeschiedenen Jods konnte also, zum mindesten annähernd, die Menge der gebildeten salpetrigen Dämpfe erschlossen werden. Das bei der Umsetzung mit Jodkalium entstandene Stickoxyd wurde durch den Wasserstoff- und Kohlensäurestrom mitgeführt. In dem Verbrennungsrohr wurden der Wasser-

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2218.

<sup>2</sup> Vergl. VOLHARDT, *Ann. Chem. Pharm.* 198, 334.

stoff verbrannt und die Stickoxyde durch das glühende Kupfer zu Stickstoff reduziert, so daß nach Absorption der Kohlensäure der ganze in Form von Gas aus dem Kathodenraum entwichene Stickstoff als solcher im Eudiometer gemessen werden konnte.

Die Dauer der Elektrolyse wurde nach vorher unter den gleichen Bedingungen und unter Verfolgung des Reduktionsverlaufes durch Messung des Wasserstoffverbrauches ausgeführten Versuchen bemessen. Nach dieser Zeit wurden bei eingeschobenem Zuleitungsrohr die noch im Apparat enthaltenen Gase wieder durch Kohlensäure verdrängt und der Apparat auseinandergenommen.

Die Reduktionsflüssigkeit wurde auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, der Hauptteil zur Bestimmung des Ammoniaks verwendet, eine Probe auf die Abwesenheit irgend beträchtlicher Mengen Salpetersäure geprüft und in einer weiteren Probe das Hydroxylamin, wie bei den bisher beschriebenen Versuchen, titriert.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde zunächst das Hydroxylamin zerstört, indem Kaliumpermanganat zu der ja ohnehin stark sauren Flüssigkeit zugesetzt wurde, bis bei Zimmertemperatur oder bei gelinder Wärme die Entfärbung nur mehr langsam eintrat. Bei stärkerem Erwärmen wurde dann noch mehr Permanganat entfärbt, ein weiterer Zusatz ist aber unnötig, weil die Zerstörung des Hydroxylamins schon in jenem Punkte eine vollständige ist. Die Flüssigkeit wurde dann mit einem Überschuss konzentrierter Natronlauge versetzt, das Ammoniak in gewohnter Weise abdestilliert und titrimetrisch bestimmt. Ich habe mich an Gemischen von Salmiak und reinem Hydroxylaminchlorhydrat überzeugt, daß diese Methode zur Bestimmung von Ammoniak neben Hydroxylamin sehr gut brauchbar ist.

Die Bestimmung des im Jodkalium abgeschiedenen Jods geschah durch Titration mit Thiosulfatlösung.

Solche Versuche wurden an Kathoden von Blei, Zinn, Silber, Kupfer und an amalgamierten Bleikathoden ausgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle V zusammengestellt und zwar sind die Mengen von Hydroxylamin, Ammoniak und Stickstoff in Prozenten der aus der verwendeten Salpetersäuremenge theoretisch überhaupt erhältlichen angegeben. Die Zahlen für „salpetrige Säure“ sind unter der fiktiven Annahme berechnet, daß die jodabscheidenden Moleküle aus Salpetrigsäureanhydrid bestanden haben.

Tabelle V.

Versuchsbedingungen: 0.4 g Salpetersäure, 20 ccm 50 %ige Schwefelsäure, 10 qdm Kathodenflasche, 2.4 Amp., Eiskühlung.

Kathodenmaterial	Oberfläche	Dauer in Stunden	Hydroxylamin	Ammoniak	Salpetrige Säure	Gas	Summe
Blei	präpariert	2 $\frac{1}{2}$	26.8	57.6	1.5	7.0	91.4
"	"	2 $\frac{1}{2}$	25.2	57.6	0.6	8.4	91.2
"	"	2 $\frac{1}{2}$	22.2	64.6	0.3	6.5	93.3
"	amalgamiert	2 $\frac{1}{2}$	69.7	16.9	0.1	9.2	95.8
Zinn	blank	3	45.8	38.3	0.8	7.7	91.8
"	"	3	40.8	42.5	0.6	6.9	90.2
Kupfer	"	2 $\frac{1}{2}$	11.5	76.8	Spur	7.1	95.4
"	Schwamm	2 $\frac{1}{2}$	1.5	93.8	0.1	—	—
"	"	2 $\frac{1}{2}$	1.0	92.3	Spur	3.4	96.7
Silber	blank	3	18.4	47.2	1.5	21.0	86.6
"	"	3	25.3	—	—	18.5	—

Wenn auch die Resultate dieser Tabelle bei im großen und ganzen unter den gleichen Verhältnissen angestellten Versuchen ziemliche Verschiedenheit zeigen, so ist doch deutlich und unverkennbar, daß an Blei-, Zinn- und Kupferkathoden die Menge der in gasförmige Produkte verwandelten Salpetersäure verhältnismäßig gering und ungefähr gleich groß ist. Dieses Resultat ist wichtig für die Beurteilung meiner Versuche, wenigstens annähernd die Reduktionskraft der verschiedenen Kathoden durch Messung des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffs (siehe unten) zu bestimmen.

Bei einem weiteren Versuch mit einer Silberkathode wurde unabsichtlich der Strom bald nach Beginn der Elektrolyse für kurze Zeit unterbrochen. Als bald machte sich eine sehr stürmische Gasentwicklung bemerkbar und die gefundene Hydroxylaminausbeute betrug nur etwa 3%, dagegen zeigten sich etwa 80% der Salpetersäure in Gas verwandelt, und die abgeschiedene Jodmenge entsprach etwa 8% in salpetrige Säure verwandelte Salpetersäure. Durch diese Beobachtungen scheinen mir auch die oben beobachteten Abweichungen der einzelnen Versuche vollkommen genügend erklärt, wenn in Rücksicht gezogen wird, daß die Kathoden zum Teil aus der Flüssigkeit herausragten und also eine stromlose Einwirkung der Säuren nicht ganz vermieden war. Die ziemlich beträchtlichen



Abweichungen in der Summe möchte ich einer verschiedenen Durchlässigkeit der verwendeten Zellen zuschreiben. Die Unmöglichkeit, den mit dieser Durchlässigkeit verbundenen Fehler ganz auszuschließen, hat mich davon abgehalten, diese Versuche weiter auszu dehnen und unter sorgfältigerer Einhaltung genau gleicher Bedingungen (Temperatur u. s. w.) zu wiederholen.

Der unverhältnismäßig grofse Verlust bei Verwendung einer Silberkathode dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, dafs die verwendete Schicht glühenden Kupfers hier nicht völlig genügte, die grofsen Mengen entweichender Stickstoffoxyde zu reduzieren.

#### **Chemische Einwirkung von Kupfer, Quecksilber und Blei auf Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.**

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, zu untersuchen, ob vielleicht der nach dem Kathodenmaterial so sehr verschiedene Ausfall der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure auf eine Verschiedenheit der chemischen Einwirkung ber betreffenden Metalle auf Salpetersäure zurückgeführt werden könne. Die Versuche wurden daher möglichst unter den gleichen Bedingungen angestellt, unter denen bei der Reduktion eine etwaige chemische Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure statthaben müfste. Es wurde also bei Gegenwart von viel Schwefelsäure und bei gewöhnlicher Temperatur unter fortdauerndem Schütteln gearbeitet. Nur so konnten, wenigstens beim Blei und Quecksilber, die Bedingungen der Elektrolyse einigermaßen eingehalten werden, denn ohne dieses kräftige Schütteln schlugen sich alsbald auf der Oberfläche der Metalle Salze nieder, welche der weiteren Einwirkung der Salpetersäure Halt geboten. Setzt man aber eine etwaige chemische Wirkung der Metalle während der Elektrolyse voraus, so wird man die **Annahme** machen dürfen, dafs die Oberfläche durch fortwährende Regeneration des Metalles unter der Wirkung des Stromes ständig der chemischen Reaktion zugänglich bleibe.

Diese Überlegung mufs auch allen Beweisen für das Bestehen einer spezifisch elektrolytischen, von der chemischen Wirkung des **Kathodenmetalles** zu unterscheidenden Reduktionswirkung an angreifbaren Kathoden die Bündigkeit rauben, solange sie sich nur darauf gründen, dafs die betreffende Reduktion bei der Elektrolyse energischer verläuft als ohne solche; denn auch, wenn es sich nur um **leichtlösliche** Salze handelt, dürfte angenommen werden, dafs die

Tabelle V.

Versuchsbedingungen: 0.4 g Salpetersäure, 20 ccm 50 %ige Schwefelsäure, 10 qdm Kathodenflasche, 2.4 Amp., Eiskühlung.

Kathodenmaterial	Oberfläche	Dauer in Stunden	Hydroxylamin	Ammoniak	Salpetrige Säure	Gas	Summe
Blei	präpariert	2½	26.8	57.6	1.5	7.0	91.4
"	"	2½	25.2	57.6	0.6	8.4	91.2
"	"	2½	22.2	64.6	0.3	6.5	93.3
"	amalgamiert	2½	69.7	16.9	0.1	9.2	95.8
Zinn	blank	3	45.8	38.3	0.8	7.7	91.8
"	"	3	40.8	42.5	0.6	6.9	90.2
Kupfer	"	2½	11.5	76.8	Spur	7.1	95.4
"	Schwamm	2½	1.5	93.8	0.1	—	—
"	"	2½	1.0	92.3	Spur	3.4	96.7
Silber	blank	3	18.4	47.2	1.5	21.0	86.6
"	"	3	25.3	—	—	18.5	—

Wenn auch die Resultate dieser Tabelle bei im großen und ganzen unter den gleichen Verhältnissen angestellten Versuchen ziemlich Verschiedenheit zeigen, so ist doch deutlich und unverkennbar, daß an Blei-, Zinn- und Kupferkathoden die Menge der in gasförmige Produkte verwandelten Salpetersäure verhältnismäßig gering und ungefähr gleich groß ist. Dieses Resultat ist wichtig für die Beurteilung meiner Versuche, wenigstens annähernd die Reduktionskraft der verschiedenen Kathoden durch Messung des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffs (siehe unten) zu bestimmen.

Bei einem weiteren Versuch mit einer Silberkathode wurde unabsichtlich der Strom bald nach Beginn der Elektrolyse für kurze Zeit unterbrochen. Als bald machte sich eine sehr stürmische Gasentwicklung bemerkbar und die gefundene Hydroxylaminausbeute betrug nur etwa 3%, dagegen zeigten sich etwa 80% der Salpetersäure in Gas verwandelt, und die abgeschiedene Jodmenge entsprach etwa 8% in salpetrige Säure verwandelte Salpetersäure. Durch diese Beobachtungen scheinen mir auch die oben beobachteten Abweichungen der einzelnen Versuche vollkommen genügend erklärt, wenn in Rücksicht gezogen wird, daß die Kathoden zum Teil aus der Flüssigkeit herausragten und also eine stromlose Einwirkung der Säuren nicht ganz vermieden war. Die ziemlich beträchtlichen

**Abweichungen** in der Summe möchte ich einer verschiedenen Durchlässigkeit der verwendeten Zellen zuschreiben. Die Unmöglichkeit, den mit dieser Durchlässigkeit verbundenen Fehler ganz auszuschließen, hat mich davon abgehalten, diese Versuche weiter auszuhehnen und unter sorgfältigerer Einhaltung genau gleicher Bedingungen (Temperatur u. s. w.) zu wiederholen.

Der unverhältnismäßig grose Verlust bei Verwendung einer Silberkathode dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß die verwendete Schicht glühenden Kupfers hier nicht völlig genügte, die grosen Mengen entweichender Stickstoffoxyde zu reduzieren.

#### **Chemische Einwirkung von Kupfer, Quecksilber und Blei auf Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.**

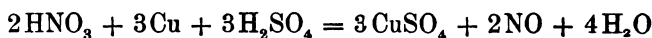
Die folgenden Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, zu untersuchen, ob vielleicht der nach dem Kathodenmaterial so sehr verschiedene Ausfall der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure auf eine Verschiedenheit der chemischen Einwirkung der betreffenden Metalle auf Salpetersäure zurückgeführt werden könne. Die Versuche wurden daher möglichst unter den gleichen Bedingungen angestellt, unter denen bei der Reduktion eine etwaige chemische Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure statthaben mußte. Es wurde also bei Gegenwart von viel Schwefelsäure und bei gewöhnlicher Temperatur unter fortdauerndem Schütteln gearbeitet. Nur so konnten, wenigstens beim Blei und Quecksilber, die Bedingungen der Elektrolyse einigermaßen eingehalten werden, denn ohne dieses kräftige Schütteln schlugen sich alsbald auf der Oberfläche der Metalle Salze nieder, welche der weiteren Einwirkung der Salpetersäure Halt geboten. Setzt man aber eine etwaige chemische Wirkung der Metalle während der Elektrolyse voraus, so wird man die Annahme machen dürfen, daß die Oberfläche durch fortwährende Regeneration des Metalles unter der Wirkung des Stromes ständig der chemischen Reaktion zugänglich bleibe.

Diese Überlegung muß auch allen Beweisen für das Bestehen einer spezifisch elektrolytischen, von der chemischen Wirkung des Kathodenmetalles zu unterscheidenden Reduktionswirkung an angreifbaren Kathoden die Bündigkeit rauben, solange sie sich nur darauf gründen, daß die betreffende Reduktion bei der Elektrolyse energischer verläuft als ohne solche; denn auch, wenn es sich nur um leichtlösliche Salze handelt, dürfte angenommen werden, daß die

vom Strom besorgte Freihaltung der nächsten Umgebung der metallischen Oberfläche von diesen Salzen in hohem Maße begünstigend auf die Reaktion einwirke.

### Kupfer und Salpeterschwefelsäure.

10.1 g kurz geschnittene Stückchen eines dünnen blanken Kupferdrahtes wurden in 20 ccm 50%iger Schwefelsäure und 2 ccm verdünnter Salpetersäure, enthaltend 1 g HNO<sub>3</sub>, in einem etwa 150 ccm haltenden Rundkölbchen übergossen. Nach einigen Sekunden beginnt eine kräftige Gasentwicklung, die aber bald schwächer wird. Das Kölbchen wurde nun auf einer horizontal wirkenden Schüttelmaschine befestigt und mittels Gummistopfen und Schlauch mit einer VOLHARD'schen Vorlage verbunden, welche eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol enthielt. Nach kurzem Schütteln war die Gasentwicklung zu Ende, die Flüssigkeit etwas getrübt. Als nun noch 20 ccm Wasser zugegeben und weiter geschüttelt wurde, verstärkte sich die Gasentwicklung, die Eisenvitriollösung färbte sich rasch dunkel infolge Absorption reichlicher Mengen Stickoxyds. Nach mehrstündigem Schütteln war die Flüssigkeit im Kölbchen trübe von krystallinischem Kupfervitriol, die Gasentwicklung hatte wieder aufgehört. Nochmaliger Zusatz von 20 ccm Wasser setzte sie wieder in Gang, nach abermals einigen Stunden war sie zu Ende. Das ungelöste Kupfer wog 8.54 g, es waren also 1.65 g Cu gelöst. Die Gleichung:



verlangt für 1 g HNO<sub>3</sub> 1.52 g Kupfer.

Die kleine Differenz zwischen Befund und Theorie mag zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß bei diesem Versuch die Luft nicht völlig abgeschlossen war. Bei jedem Öffnen des Kölbchens trat Luft ein und die Atmosphäre in demselben färbte sich unter Bildung von Stickstoffdioxyd braun, bei weiterem Schütteln wird dieses unter Kupferverbrauch wieder reduziert.

Die kupfersulfathaltige Flüssigkeit wurde in einer Probe durch Zugabe von Seignettesalz und Übersättigung mit Alkali auf Hydroxylamin geprüft und war frei davon.

Der Hauptteil wurde mit konzentrierter Kalilauge übersättigt, und zu etwa  $\frac{1}{4}$  in eine gekühlte VOLHARD'sche Vorlage, welche Wasser enthielt, abdestilliert. Nach Zusatz einiger Tropfen Methyl-

orange brauchte die vorgelegte Flüssigkeit 0.14 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-salzsäure zur Rotfärbung. Ebenso viel wurde verbraucht, als die gleiche Menge Kalilauge für sich destilliert und das Destillat titriert wurde.

Es ist also bei der Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure weder Ammoniak noch Hydroxylamin in nachweisbarer Menge entstanden.

#### Quecksilber und Salpeterschwefelsäure.

Wenn reines Quecksilber mit einer Lösung von Salpetersäure in 50%iger Schwefelsäure geschüttelt wird, so verwandelt es sich sehr rasch in einen Schlamm von kleinen Kügelchen und gleichzeitig treten braune Dämpfe und ein weißer Niederschlag von Merkuro-sulfat auf. Als das Schütteln mit 40 g Quecksilber, 20 ccm 50%iger Schwefelsäure und 2 ccm verdünnter Salpetersäure, enthaltend 1 g  $\text{HNO}_3$ , in verschlossener Flasche auf der Schüttelmaschine unter zeitweiligem Öffnen des Gefäßes geschah, zeigte sich anfangs starker Druck in demselben. Nach dreistündigem Schütteln war die Einwirkung vorüber. Das Filtrat vom Quecksilber und Merkuro-sulfat enthielt geringe Mengen salpetriger Säure,<sup>1</sup> welche durch kurzes Kochen vertrieben wurden. Danach entfärbte eine Probe geringe Mengen Kaliumpermanganat (auf die ganze Menge Flüssigkeit berechnet 0.6 ccm einer Lösung, von welcher 1 ccm 1.6 mg Hydroxylamin entsprach). Aber auch diese Reduktionswirkung ist nicht einem Hydroxylamingehalt der Lösung zuzuschreiben, sondern rührte von etwas gelöstem Merkuro-sulfat her. Ein Tropfen Salzsäure erzeugte in der Flüssigkeit eine weiße Trübung und das Filtrat von dieser wurde schon vom ersten Tropfen sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung gefärbt.

Es hat sich also bei der chemischen Einwirkung von Quecksilber auf Salpetersäure unter Bedingungen, welche denen meiner elektrolytischen Versuche möglichst angepaßt waren, Hydroxylamin in nachweisbarer Menge nicht gebildet. Dafs sich Stickoxyd dabei bildet, ist längst bekannt. Die chemische Reduktion der Salpetersäure durch Kupfer und durch Quecksilber führt also zum gleichen Produkt.

---

<sup>1</sup> Entstanden aus in der Flüssigkeit gelöstem Stickoxyd durch Oxydation an der Luft.

### Blei und Salpeterschwefelsäure.

Die Einwirkung von Blei auf Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure verläuft sehr viel träger als die von Kupfer und Quecksilber. Wenn man aber das Blei in geeigneter Form anwendet und durch kräftiges Schütteln für Ablösung des gebildeten Bleisulfats von der Bleioberfläche sorgt, so gelingt es doch, beträchtliche Mengen Blei zur Reaktion zu bringen.

Ich habe reines Blei durch Schmelzen in einem eisernen Gefäß, dessen Boden eine 0.5 mm weite Bohrung besaß, aus welcher das geschmolzene Blei in feinem Strahl ausfloß, und Auffangen desselben in einem 5 m tiefer stehenden mit Wasser gefüllten Gefäß in die Form kurzer Stückchen feinen, blanken Drahtes gebracht.

Bei einem ersten Versuch, bei welchem 40 g solchen Bleidrahtes mit 20 ccm 50%iger Schwefelsäure und 2 ccm Salpetersäure enthaltend 1 g  $\text{HNO}_3$  in dem oben unter „Kupfer und Salpeterschwefelsäure“ beschriebenen Apparat geschüttelt wurden, entwickelte sich kein Gas und färbte sich die Eisenvitriollösung nicht, trotzdem sehr bald die Bildung von Bleisulfat bemerkbar war. Nach 30stündigem Schütteln wurde dieses vom Blei abgeschlemmt, auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Es wog 0.8 g. Das Filtrat vom Bleisulfat enthielt reichlich salpetrige Säure, so daß eine Prüfung auf Hydroxylamin unterbleiben durfte. Es wurde aber mit konzentrierter Kalilauge (50 g Kali) übersättigt und zu etwa  $\frac{1}{3}$  in eine gekühlte VOLHARD'sche Vorlage, welche Wasser enthielt, überdestilliert. Das Destillat brauchte zur sauren Reaktion auf Methylorange genau soviel Zehntelnormalsalzsäure (0.4 ccm), als ein aus weiteren 50 g des gleichen Ätzkalis, beim Kochen mit Wasser allein, gewonnene Destillat erforderte. Ammoniak war also auch hier nicht entstanden, aber auch Stickoxyd zum mindesten nur in untergeordneter Menge.

Ein zweiter Versuch wurde mit den gleichen Mengen der Agentien, aber in einem mit gut schließendem Glasstopfen versehenen Fläschchen und in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Nach 30stündigem kräftigen Schütteln war die Flüssigkeit von gelöster salpetriger Säure blau gefärbt, die Atmosphäre im Kölbchen von salpetrigen Dämpfen braun. Ein nennenswerter Überdruck zeigte sich beim Offen des Gefäßes nicht, trotzdem 2.5 g

Bleisulfat gebildet waren. Es scheint demnach, wenigstens in der Hauptsache, die Reduktion der Salpetersäure durch das Blei bei Gegenwart von Schwefelsäure nur bis zur salpetrigen Säure zu gehen, also anders zu verlaufen, als mit Kupfer und Quecksilber.

## II. Stromausbeute an Kathoden von Kupfer, Blei, Quecksilber und amalgamiertem Blei.

Die Stromausbeute bei einer bestimmten Konzentration der Salpetersäure, oder, mit anderen Worten, der für die Reduktion verbrauchte Anteil des Stromes in Prozenten des ganzen Stromes, darf als ein Maß für die Reduktionsmenge an den verschiedenen Kathoden angesehen werden, wenn man annimmt, daß an der Kathode zwei chemische Reaktionen, die Bildung von molekularem Wasserstoff einerseits und die Reduktion der Salpetersäure andererseits möglich sind, und sich in den verfügbaren Strom teilen.

Ein brauchbares Maß kann aber die Stromausbeute selbstverständlich nur so lange geben, als für beide Reaktionen reichlich Strom verfügbar ist, solange also die Stromausbeute ziemlich weit von 100% entfernt bleibt.

Aus diesem Grunde sind die in den Tabellen I, II und III aufgeführten Stromausbeuten zu einer Vergleichung wenig geeignet, und ich habe besondere Versuche mit sehr viel kleinerer Konzentration der Salpetersäure ausgeführt, um einen Anhaltspunkt über die vergleichsweise Wirksamkeit von Kupfer-, Blei- und amalgamierten Bleikathoden einerseits, dann Quecksilber- und Bleikathoden andererseits zu gewinnen.

### Kupfer, Blei und amalgamiertes Blei.

Die Versuche zur Vergleichung der Wirkung von Kupfer, Blei und amalgamiertem Blei wurden mit vertikalen, zylindrischen Kathoden von 10 mm Durchmesser in geschlossenen Apparaten ausgeführt. Um Fehler, welche durch die geringe Anfangskonzentration der Salpetersäure (5 g im Liter) hervorgerufen werden konnten, nicht allzu groß werden zu lassen, und ferner, um einen allzu raschen Abfall der Reaktionsverlaufskurven zu verhindern, wurde die Menge der Kathodenflüssigkeit größer (50 ccm) gewählt als bei den übrigen Versuchen, und demgemäß eine größere poröse Zelle als Kathodenraum benützt. Sie hatte eine lichte Weite von 50 mm, so daß also, wenn die zylindrische Kathode auf dem Boden der

Zelle aufstand, auf die 50 ccm Kathodenflüssigkeit 8.3 qcm Kathodenfläche (6 ccm pro 1 qcm) trafen. Die Stromstärke betrug bei diesen Versuchen 1 Amp., die Stromdichte also 12 Amp. pro Quadratdecimeter. Die Temperatur wurde zwischen 14 und 17° gehalten.

Die poröse Zelle stand in einem etwa 1 cm weiteren Bleibecker, dessen Boden mit einer Glasplatte bedeckt war und welcher als Anode diente. Er war ebenfalls mit 50%iger Schwefelsäure gefüllt. Bei dieser Zusammenstellung des Apparates ist es bequemer, die Kathode nicht direkt in den die poröse Zelle verschließenden Gummistopfen einzusetzen, sondern den letzteren mit einer zentralen Bohrung von etwa 16 mm Weite zu versehen und in diese erst wieder einen kleineren Gummistopfen einzusetzen, durch welchen die Elektrode gesteckt wird. Es erleichtert dies ein Auswechseln der Kathoden bedeutend.

Ein Teil der hierher gehörigen Versuche wurde so angestellt, daß die Elektrolyse zunächst ohne Salpetersäure einige Zeit im Gang gehalten wurde. Man hat dann den Vorteil, daß man den Apparat durch Vergleichung der aus ihm entweichenden Wasserstoffmenge mit der aus einem im selben Stromkreis befindlichen Wasserstoffvoltmeter entweichenden auf Dichtigkeit prüfen und außerdem, falls man eine metallische Verunreinigung der Schwefelsäure fürchtet, nach einiger Zeit bei geschlossenem Strome die Kathode auswechseln und dadurch die schädlichen Verunreinigungen entfernen kann. Erst wenn alles in Ordnung war, wurde die Salpetersäure mit der Pipette eingetragen, der Strom reguliert und der Wasserstoff je eine Minute abgefangen<sup>1</sup> und gemessen. Selbstverständlich tritt bei dieser Messung die etwaige Bildung gasförmiger Reduktionsprodukte der Salpetersäure als Fehlerquelle auf, da dieselben aber nach den oben mitgeteilten Resultaten verhältnismäßig gering und überdies bei den einzelnen Kathoden nicht sehr verschieden ist, so kann das gewonnene Bild des Reaktionsverlaufes wenigstens annähernd als richtig gelten.

Die ersten der nach diesem Verfahren unter gleichen Strombedingungen und mit der gleichen Kathode angestellten Versuche ergaben zum Teil sehr stark von einander abweichende Resultate. Insbesondere zeigten einige Versuche eine ganz ungewöhnlich hohe anfängliche Stromausbeute, die rapide abfiel. Es zeigte sich, daß

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2218.



größere Unregelmäßigkeiten ausgeschlossen werden können, wenn beim Eintragen der Salpetersäure durch nicht zu kurzes, kräftiges Einblasen von Luft für eine rasche und sorgfältige Durchmischung der Flüssigkeit Sorge getragen wird.

Bequemer umgeht man diese Fehlerquelle, wenn man in den Kathodenraum direkt das Gemenge von 0.25 g Salpetersäure und 50 ccm 50%iger Schwefelsäure giebt, dann erst bei geschlossenem äußeren Stromkreis die Kathode einführt und den Strom rasch auf 1 Amp. reguliert.

Nach diesen beiden Methoden werden unter Einhaltung der genannten Vorsichtsmaßregeln bei gleichen Strombedingungen und gleichen Kathoden wenigstens annähernd übereinstimmende Resultate erhalten. Meist beginnt die Reduktion nicht sofort mit der höchsten Stromausbeute, aber diese stellte sich doch spätestens in 5 Minuten ein und so können diese „maximalen Stromausbeuten“ als ein Maß für die an den einzelnen Kathoden herrschenden Reduktionsenergien gelten. Ich stelle die bei den einzelnen Versuchen mit raffiniertem Blei und Kupfer, ferner mit amalgamiertem Blei erhaltenen maximalen Stromausbeuten in folgendem zusammen:

Kupfer blank:	35.8	35.8	38.5	36.3%
Blei rauh:	55.0	54.7	—	—
Blei präpariert:	52.5	—	—	—
Blei amalgamiert:	47.5	47.8	—	—

Diese Zahlen zeigen unzweideutig, daß an Kupfer unter sonst gleichen Bedingungen die Reduktion der Salpetersäure träger vor sich geht als an amalgamiertem Blei. Es mag aber immerhin die geringfügigkeit des Unterschiedes auffallen. Sie ist wohl darauf zurückzuführen, daß an Kupfer die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird, an amalgamierter Elektrode aber zu Hydroxylamin. — Im ersteren Falle ist jedes Salpetersäuremolekül Abnehmer für 8 Atome, im letzteren nur für 6 Atome Wasserstoff. Die wirkliche Sachlage ist also ähnlich, als ob bei Verwendung einer Kupferelektrode die Salpetersäure in höherer Konzentration angewendet worden wäre, als an der amalgamierten Elektrode. Dem gleichen Umstande ist es vielleicht zuzuschreiben, daß die maximalen Stromausbeuten für Elektroden von reinem Blei höher gefunden werden, als an solchen von amalgamiertem Blei oder an Quecksilber (s. unten).

### Einfluss von salpetriger Säure.

Der oben hervorgehobene Umstand, dass die anfängliche Stromausbeute sehr stark von der Art des Eintragens der Salpetersäure in den Kathodenraum abhängig ist und unter Umständen viel zu hoch ausfällt, hat mich zu der Vermutung gebracht, dass dabei vielleicht salpetrige Säure als reaktionsbeschleunigendes Agens<sup>1</sup> eine Rolle spiele und solche dann in größerer Menge auftrete, wenn die Salpetersäure beim Eintragen, vor Verdünnung durch die Kathodenflüssigkeit, mit der Kathode in Berührung komme. Ich habe zur Prüfung dieser Vermutung folgende Versuche angestellt:

Unter Einhaltung des oben an zweiter Stelle beschriebenen Verfahrens wurde eine Reduktion mit einer Kupferkathode ausgeführt, diese aber bei offenem äußeren Stromkreis eingesetzt und der Strom erst nach 20 Sekunden geschlossen, so dass also sicher vorher eine geringe chemische Einwirkung des Kupfers auf die Salpetersäure stattgefunden hatte. Die maximale Stromausbeute fand sich zu 36.8%, also nicht anders als bei den oben angeführten Versuchen.

Ein anderer Versuch, ebenfalls mit einer Kupferelektrode, wurde wieder nach dem weitbeschriebenen Verfahren in gewöhnlicher Weise inszeniert und der Reaktionsverlauf beobachtet. Nach 12, dann wieder nach 20 Minuten wurden 0.1 ccm einer halbnormalen Kaliumnitritlösung mit der Pipette in den Kathodenraum eingeblasen. Die Reaktionsverlaufskurve zeigt deutlich, dass dabei jedesmal die Stromausbeute vorübergehend etwas gehoben wurde, aber doch nur um 1—2%. Ähnliche Störungen werden aber bei der geschilderten Versuchsanordnung (kleine Kathode und viel Kathodenflüssigkeit) auch hervorgerufen, wenn nur Luft in den Kathodenraum eingeblasen wird.

Eine beschleunigende Wirkung der salpetrigen Säure auf die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure findet also unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen jedenfalls nur in untergeordnetem Maße statt.

Die oben erwähnten, bei nicht besonders sorgfältigem Durchmischen der eingetragenen Salpetersäure mit der Kathodenflüssigkeit erhaltenen abnormen Resultate sind also wohl direkt auf die mangelnde Mischung zurückzuführen. In der That konnte ich willkürlich einen abnormen Reaktionsverlauf mit anfangs viel zu niedriger,

<sup>1</sup> Vergl. IHLE, *Zeitschr. phys. Chem.* 19, 575.

erst ganz allmählich ansteigender Stromausbeute hervorbringen, als ich beim Einblasen der Salpetersäure die Mündung der Pipette direkt an die Wand der porösen Zelle anlegte. Erfolgte andererseits das Einschliessen in der nächsten Umgebung der Kathode, so wurden die anfänglichen Werte zu hoch.

### Quecksilber und Blei.

Die Versuche zur Vergleichung der Wirkung von reinem Quecksilber und von Blei wurden in den schon oben erwähnten Apparaten<sup>1</sup> mit horizontalen Kathoden ausgeführt, und zwar ebenfalls mit 0.25 g Salpetersäure, 50 ccm 50%iger Schwefelsäure, 1 Amp., bei 15—17°. Die Kathodenfläche war aber hier grösser als bei der vorhergehenden Versuchsreihe, nämlich 25 qcm.

Die Apparate wurden mit dem Elektrolyten beschickt, die Elektrolyse in Gang gesetzt und erst dann die Salpetersäure (in 1 ccm) mit der Pipette in die Kathodenflüssigkeit eingeblasen. Auch hier traten die obenerwähnten Unregelmässigkeiten auf, wenn nicht durch längeres Nachblasen von Luft für gründliche Durchmischung der Flüssigkeit Sorge getragen wurde.

Ich fand als maximale Stromausbeuten, welche sich auch hier spätestens innerhalb 5 Minuten einstellten:

für die Quecksilberkathode:	47	51.1	50.6	49.4%
für mit Sand und Wasser rauh geriebenes Blei:	88.0	und	89.2%	

### III. Verhalten des Hydroxylaminsulfats.

Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure.

Gegen die bei meinen elektrolytischen Versuchen meist verwendete 50%ige Schwefelsäure hat sich das Hydroxylaminsulfat als sehr beständig erwiesen.

Eine Lösung, welche nach der Titration (mit Kaliumpermanganat nach Kochen mit Ferroammonsulfat) in 10 ccm 0.99 g Hydroxylaminsulfat enthielt, veränderte diesen Gehalt nicht:

- a) bei 10 Minuten langem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade;
- b) bei 3 Minuten langem Kochen über kleiner freier Flamme;
- c) bei 24stündigem Stehen im verschlossenen Gefäss bei Zimmertemperatur.

<sup>1</sup> Vergl. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 282.

Um den Grad der Beständigkeit des Hydroxylaminsulfats der Salpetersäure gegenüber unter den bei der elektrolytischen Reduktion herrschenden Bedingungen kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt:

3.2 g Sulfat wurden mit 50%iger Schwefelsäure zu 50 ccm gelöst. Von dieser Flüssigkeit wurden:

- a) 10 ccm mit 1 ccm 50%iger, durch Auskochen von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure versetzt und 7 Stunden bei 15° stehen gelassen;
- b) 10 ccm mit 2 ccm der gleichen Salpetersäure ebenso behandelt;
- c) 10 ccm mit 1 ccm Salpetersäure 7 Stunden bei 25° gehalten;
- d) 10 ccm ohne Salpetersäurezusatz aufbewahrt.

Die Bestimmung des nach dieser Zeit in den einzelnen Proben noch vorhandenen Hydroxylamins konnte nicht nach der GRAHAM OTTO-RASCHIG'schen Methode geschehen, weil hierbei die Salpetersäure stören würde. Es wurde daher mit FEHLING'scher Lösung in der Wärme titriert, und zwar wurde eine Lösung angewendet, welche 34.63 g Kupfervitriol<sup>1</sup> im Liter enthielt. Die einzelnen Proben wurden auf 100 ccm verdünnt, davon wieder 10 ccm entnommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht, zunächst ohne Erwärmen mit der vorher an Lösung d) ausprobierten Menge von 9.6 ccm FEHLING'scher Lösung versetzt, kurze Zeit gekocht, so daß der Niederschlag von Kupferoxydul filtrierbar wurde, und filtriert. Bei sämtlichen Proben zeigte das Filtrat eine leichte Blaufärbung. Das gleiche wurde mit 9.5 ccm FEHLING'scher Lösung wiederholt und ergab bei keiner der Proben Blaufärbung.

Der Hydroxylamingehalt hat sich also in keiner der Proben nachweisbar verändert.

Anders, wenn die Temperatur wesentlich höher steigt. Wird die oben erwähnte Flüssigkeit b), welche in 10 ccm 50%iger Schwefelsäure 0.64 g Sulfat und 0.65 g Salpetersäure enthält, mit eingesenktem Thermometer langsam erwärmt, so bleibt sie bis 41° unverändert. Zwischen 41 und 42° beginnt aber eine sich rasch steigernde und schließlich stürmisch werdende Gasentwicklung und die Temperatur steigt spontan.

Wenn man bei dem letztbeschriebenen Versuch statt 50%iger 40%ige Schwefelsäure verwendet, so tritt die Zersetzung schon

<sup>1</sup> Vergl. BER SULER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 837.

bei viel niedriger Temperatur ein. Je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens fand ich die Zersetzungspunkte bei 24°, 25° und 27°.

Eigentümlicherweise ist die Lösung in 30%iger Säure wieder weit beständiger. Ich beobachtete in drei Versuchen eine Zersetzung erst gegen 100°, sie verlief aber dann explosionsartig.

#### Verhalten des Hydroxylaminsulfats bei der elektrolytischen Reduktion.

Die folgenden Versuche wurden in geschlossenen Apparaten, mit 30 mm weiter Zelle als Kathodenraum, mit einer Lösung von 2 g Hydroxylaminsulfat in 20 ccm 20 oder 50%iger Schwefelsäure an cylindrischen Kathoden von 10 mm Dicke, mit 2.4 Amp. bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Versuche mit Kupfer. — Zwei Versuche, der eine mit 20%iger, der andere mit 50%iger Schwefelsäure an einer blanken Kupferkathode ausgeführt, ergaben ein vollkommen negatives Resultat, insofern, als aus der Zelle ebensoviel Wasserstoff entwich, wie aus dem Wasserstoffvoltameter. Daran änderte sich nichts, als die beiden Versuche mit einer vor dem Einsetzen in die Zelle elektrolytisch mit Kupferschwamm überzogenen Kathode wiederholt wurden.

Versuche mit Blei. — Bei Anwendung einer mit feuchtem Sand rauh geriebenen Bleielektrode wurde in 50%iger Säure anfangs gar kein Wasserstoff verbraucht. Nach etwa 10 Minuten begann die Wasserstoffmenge aus der Zelle eben nachweisbar (ca. 0.5%) hinter der aus dem Voltameter entweichenden zurückzubleiben, nach 20 Minuten betrug die Stromausbeute etwa 1%.

Eine gleiche Kathode ergab in 20%iger Säure nach den übergedruckten Zeiten folgende Stromausbeuten:

1	3	5	10	20	30	50	75 Minuten.
12.6	11.9	9.3	7.0	5.2	3.2	2.2	1.3%

Als dann die Elektrolyse noch weitere 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden fortgesetzt war, fand ich die Stromausbeute zu 4%. Sie war also wieder angestiegen. Es wurden jetzt 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure in die Kathodenflüssigkeit eingeführt, worauf die Stromausbeute alsbald auf 2%, innerhalb 6 Minuten aber weiter auf 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% zurücksank. Nun wurde das in der Kathodenflüssigkeit noch vorhandene Hydroxylaminsulfat titrimetrisch bestimmt und zu 1.1 g gefunden, so daß also in diesen 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunden nur 45% des ursprünglich vorhandenen Hydroxylamins reduziert worden waren.

Versuche mit amalgamiertem Blei. — Ein Versuch in 50%iger Schwefelsäure ergab nach den übergedruckten Zeiten folgende Stromausbeuten:

2	5	10	15	20	30	50	80	110	150	180	300	Min.
2.5	2.5	2.0	1.7	1.5	1.0	1.5	1.5	2.0	3.0	3.5	5.0	%

Auch hier fiel also anfangs die Stromausbeute, um dann allmählich wieder anzusteigen. Als nun 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingeführt wurde, fiel die Stromausbeute auf 3%, nach Zusatz eines zweiten ccm Schwefelsäure auf 1.5%.

Ein weiterer Versuch wurde mit 20%iger Schwefelsäure ausgeführt und ergab nach

1	3	7	15	30	45	100	130	170	220	250	410	440	Min.
16	14.5	12.5	11.0	10.0	11.5	12.5	11.0	8.5	5.5	5	0.5	0	%

Stromausbeute. Die Kathodenflüssigkeit enthielt nach der Elektrolyse nur mehr 0.025% Hydroxylaminsulfat, dafür aber reichliche Mengen Ammoniak. Es waren also ca. 99% des ursprünglich vorhandenen Hydroxylamins reduziert.

Aus diesen Versuchen ist mit Sicherheit zu ersehen, daß an Kupferkathoden bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen Schwefelsäure eine Reduktion von Hydroxylaminsulfat überhaupt nicht stattfindet. An Blei- und amalgamierten Bleikathoden ist die Reduktionswirkung im höchsten Maße von der Schwefelsäurekonzentration abhängig. Bei Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure tritt an Bleikathoden noch keine deutliche, an amalgamierten Kathoden nur eine ganz untergeordnete Reduktion ein. Bei Gegenwart von 20%iger Säure ist die Reduktion an beiden Kathoden eine ganz beträchtliche; die Reduktionsenergie der amalgamierten Kathode übersteigt aber diejenige der blanken Bleikathode sehr bedeutend.

Das mehrfach beobachtete Wiederansteigen der Stromausbeute bei länger fortgesetzter Elektrolyse ist ohne Zweifel einer allmählichen Verdünnung der Schwefelsäure durch Wegwanderung von Sulfat-Ionen zuzuschreiben. Es wird daher durch nachträglichen Schwefelsäurezusatz wieder aufgehoben.

Verhalten des Hydroxylaminsulfats bei Gegenwart von Schwefelsäure gegen Kupfer und Kupfersulfat.

1 g Hydroxylaminsulfat wurde in 20 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst und

- a) 5 ccm dieser Lösung für sich aufbewahrt,
- b) 5 ccm mit 0.1 g fein gepulvertem Kupfervitriol und
- c) 5 ccm mit blanken Kupferspänen versetzt stehen gelassen.

Nach 48stündigem Stehen im lose verschlossenen Gefäß wurden alle drei Lösungen mit Kaliumpermanganat titriert. Danach enthielten sie alle 0.2485 g Hydroxylaminsulfat (abgewogen 0.25 g), so daß also unter den genannten Bedingungen das Hydroxylaminsalz vollkommen beständig erscheint.

#### IV. Verfahren zur Darstellung von Hydroxylaminsalz aus Salpetersäure.

Die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure läßt sich zu einer sehr einfachen und ergiebigen Darstellungsmethode von Hydroxylaminsalz gestalten, wenn die im vorhergehenden geschilderten Versuchsergebnisse in sinngemäßer Weise verwertet werden.

Folgende Punkte sind dabei besonders zu berücksichtigen:

1. Die richtige Auswahl des Kathodenmaterials. Sehr brauchbar sind zu diesem Zwecke amalgamierte Bleikathoden.
2. Einhaltung einer genügend niederen Temperatur und sorgfältige Vermeidung lokaler Temperaturerhöhungen in der Kathodenflüssigkeit. Man erreicht beides durch Kühlung sowohl des Anoden- als des Kathodenraumes und fortwährendes mechanisches Rühren der Kathodenflüssigkeit.
3. Vermeidung einer zu hohen Konzentration der Salpetersäure in der Kathodenflüssigkeit. Zu diesem Behufe trägt man vorteilhaft die Salpetersäure allmählich nach Maßgabe des Verbrauchs derselben durch den Strom in die Kathodenflüssigkeit ein. 100 Amp.-Stunden vermögen 39.5 g Salpetersäure zu Hydroxylamin zu reduzieren.
4. Anwendung einer genügend konzentrierten Schwefelsäure als Elektrolyt im Kathodenraum, weil in verdünnterer Säure einerseits die Gefahr der zerstörenden Wirkung neu einfließender Salpetersäure auf fertig gebildetes Hydroxylaminsalz verstärkt, andererseits die „Überreduktion“ des Hydroxylaminsalzes zu Ammoniaksalz gefördert wird.

Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln kann dann auch die Schwefelsäure als Elektrolyt durch Salzsäure ersetzt werden, was

insbesondere für eine technische Anwendung des Verfahrens zur Gewinnung von salzsaurem Hydroxylamin wichtig ist.<sup>1</sup> Als Anodenmaterial muß in diesem Falle Kohle dienen.

Im übrigen kann man der Ausführung des Verfahrens unter Berücksichtigung der soeben zusammengestellten Gesichtspunkte ohne wesentlichen Unterschied im Erfolg recht verschiedene Formen geben. Ich halte es aber trotzdem für angezeigt, einige der von mir durchgeführten Operationen etwas genauer zu beschreiben.

Für die Ausführung im Laboratorium hat die Verwendung von Salzsäure eine gewisse Unannehmlichkeit durch die große Menge Chlor, welche im Anodenraum gebildet wird. Ich beschreibe daher zunächst eine mit Schwefelsäure ausgeführte Operation.

#### Reduktion von 20 g Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung.

Ein mit Stromzuführungsvorrichtung versehener Bleibecher von 100 mm lichter Weite<sup>2</sup> wurde zuerst durch Ausreiben mit Sand und Wasser gereinigt, dann innen durch Einreiben mit Quecksilber unter Zugabe von etwas Merkurinitratlösung sorgfältig amalgamiert. Der Boden des Bechers wurde mit einer Glasplatte bedeckt, darauf kam als Anodenraum eine Porzellanzelle von 75 mm Durchmesser zu stehen. Als Anode diente ein unten geschlossener, oben mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehener Bleicylinder (bei größeren Apparaten eine Bleischlange). Durch die eine Bohrung ging ein Zuleitungsrohr für die Kühlflüssigkeit (Eiswasser) bis zum Boden des Cylinders. Die andere Bohrung trug das kurze Ableitungsrohr. Die Kühlung der Kathode geschah durch Einstellen in ein Eis-Kochsalz-Kältegemisch. Um die Porzellanzelle war ein ringförmiger Rührer gelegt, welcher aus 5—6 mm starkem Glasstab so gebogen war, daß er sich ohne Reibung in dem Kathodenraum auf und ab bewegen liefs. Er trug diametral zwei vertikal aufwärts führende, oben rechtwinkelig und zentrifugal abgebogene Glasstäbe als Handhaben und wurde automatisch so auf und ab bewegt, daß er im tiefsten Stand die Glasplatte, im höchsten eben die Oberfläche der

---

<sup>1</sup> Die Firma C. F. BÖHRINGER & SÖHNE in Mannheim-Waldhof hat das Verfahren auf Grund meiner Versuche zu Patent angemeldet.

<sup>2</sup> Maßgebend ist nur der Abstand von Kathode und äußerer Zellwand, welcher 12—13 mm betragen soll. Außerdem darf der Anodenraum nicht allzu klein werden.



Kathodenflüssigkeit berührte. Er wurde zu diesem Zweck an einer Schnur aufgehängt, welche zunächst vertikal aufwärts führte, dann aber über eine kleine Rolle lief und mit dem anderen Ende an einem Stift befestigt war, welcher seinerseits wieder in geeigneter Entfernung von der Axe an einem Rade angebracht war. Das letztere wurde durch eine Turbine oder einen Gasmotor in langsamer Umdrehung erhalten. Das Rad, und damit auch der Rührer, machte in der Sekunde etwa eine Tour.

Zunächst wurde nun der Anodenraum mit 50%iger Schwefelsäure beschickt und, nachdem die Zelle sich vollgogen hatte, in den Kathodenraum 170 ccm der gleichen Schwefelsäure eingegeben. Dann wurden die Kühlung und der Rührer in Thätigkeit gesetzt, der Strom geschlossen und auf 24 Amp. reguliert. Erst nachdem all dies in Ordnung war, wurde mit dem Eintragen der Salpetersäure begonnen (20 g  $\text{HNO}_3$  in 30 ccm). Das letztere geschah mittels Tropfapparates, bestehend aus einem Trichter mit kapillarem Hals, in welchen alle 9 Minuten 2 ccm der 50%igen Salpetersäure eingegossen wurden. Die Kühlung konnte ohne Schwierigkeit so geleitet werden, daß die Temperatur niemals über  $15^\circ$  stieg, sie darf aber auch ohne Nachteil beträchtlich tiefer gehalten werden. In den Anodenraum muß von Zeit zu Zeit Wasser nachgefüllt werden.<sup>1</sup>

Nach 2 Stunden war das Eintragen der Salpetersäure beendet. Nun wurde weiter elektrolysiert, bis nach etwa 40 Minuten in einer mit Wasser verdünnten Probe der Kathodenflüssigkeit mit Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure nur mehr Spuren von Salpetersäure nachweisbar waren.

Die Kathodenflüssigkeit war klar und farblos. Die titrimetrische Feststellung ihres Hydroxylamingehaltes ergab, daß 84% der Salpetersäure in Hydroxylamin verwandelt waren.

Um aus dieser Flüssigkeit salzsaures Hydroxylamin zu gewinnen, habe ich sie mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und unter fortwährendem Umrühren und zeitweiligem Abkühlen mit einer warmen Chlorbariumlösung vorsichtig versetzt, bis eben in einer Probe keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Das ausgefallene Baryumsulfat liefs sich leicht durch Absaugen von der Lösung trennen und wurde mit warmem Wasser gewaschen. Wenn vorsichtig gearbeitet wird, beträgt der Verlust an Hydroxylamin bei dieser

---

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2223.

Operation nur wenige Prozente.<sup>1</sup> Das Filtrat habe ich unter vermindertem Druck aus dem Wasserbad zur Trockne abdestilliert, wobei sich der Hydroxylamingehalt nicht mehr änderte.

Der zurückbleibende farblose Salzbückstand stellte ein Gemenge von Hydroxylaminchlorhydrat mit etwa 8% Salmiak vor, aus welchem am bequemsten durch einmaliges Umkrystallisieren aus der Hälfte seines Gewichtes heifsen Wassers reines Hydroxylaminsalz gewonnen wurde.

Die Titration des bei 100° getrockneten Salzes ergab einen Hydroxylaminchlorhydratgehalt von 99.8%.

0.296 g Substanz gaben 0.6153 g Chlorsilber.

Berechnet für NH <sub>4</sub> OCl:	Gefunden:
Cl 51.1	51.4%

Eine andere in ähnlicher Weise durchgeführte Operation, bei welcher aber in die gleiche Menge 50%iger Schwefelsäure die doppelte Menge Salpetersäure, 40 g, eingetragen wurde, ergab bei einer Gesamtdauer von 4 Stunden ebenfalls noch ein brauchbares Resultat. Es fanden sich 75% der Salpetersäure in der Kathodenflüssigkeit als Hydroxylaminsalz vor. Das beim Abdestillieren der Salzsäure bleibende rohe Salz enthielt 98% Hydroxylaminchlorhydrat.

#### Reduktion von 20 g Salpetersäure in salzsaurer Lösung zu Hydroxylaminchlorhydrat.

Zur Reduktion in salzsaurer Lösung dient der gleiche Apparat, wie er eben beschrieben wurde, nur muß die Bleianode durch eine Kohlenanode ersetzt werden. Da eine solche nicht wohl zugleich als Kühler dienen kann, so habe ich hier die Kühlung der Anodenflüssigkeit durch Einstellen mehrerer Glaskühler bewerkstelligt; diese bestanden aus etwa 10 mm dicken, dünnwandigen, unten abgeschmolzenen Glasröhren, welche nahe dem oberen Ende eine Ansatzröhre zur Ableitung der Kühlfüssigkeit trugen, während die

<sup>1</sup> Ganz scheint ein solcher Verlust nicht vermeidbar zu sein. Beträchtlicher fällt derselbe aus, wenn man behufs Gewinnung von Hydroxylaminsulfat die Reduktionsflüssigkeit zunächst mit Baryumkarbonat von der Hauptmenge der freien Schwefelsäure befreit und dann durch Zusatz von Barythydrat bis zur neutralen Reaktion auf Methylorange den Rest derselben ausfällt.

letztere durch eine engere mittels Gummischlauch eingedichtete Glasröhre bis auf den Boden des Kühlrohrs geleitet wurde. Die Kühlung des amalgamierten Kathodenbeckers geschah auch hier direkt durch Einsetzen in ein Eiskochohsalzgemisch.

Anoden- wie Kathodenraum wurden mit 25%iger Salzsäure beschickt und der ganze Apparat in einer gut wirkenden Abzugskapelle aufgestellt. Das Verfahren war im übrigen genau das gleiche wie oben beschrieben.

Nach 2<sup>3</sup>/<sub>4</sub>stündiger Elektrolyse bei 24 Amp. war keine Salpetersäure mehr nachzuweisen.

Die Flüssigkeit enthielt nach der Titration 81% der theoretisch möglichen Menge an Hydroxylamin. Ihre Verarbeitung auf Hydroxylaminchlorhydrat ist die denkbar einfachste, man hat nur entweder in der Schale abzdampfen oder besser unter vermindertem Druck aus einem Rundkolben zur Trockene abzudestillieren, um ein Gemenge von etwa 95% des Hydroxylaminsalzes mit 5% Salmiak zu erhalten.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus dem halben Gewicht heissen Wassers wurde daraus ein Salz gewonnen, welches nach der Titration und nach seinem Chlorgehalt reines Hydroxylaminchlorhydrat war.

0.2348 g Substanz gaben 0.4824 g AgCl

Berechnet für NH <sub>4</sub> OCl:	Gefunden:
Cl 51.1	51.0%

Diese Arbeit wurde im Sommersemester 1901 und im Winter 1901/02 im Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Dabei haben mich nach einander die Herren Dr. KURT BOERNER und Dr. LUDWIG REINDL mit grossem Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich ihnen meinen besten Dank sage.

*Würzburg, Chemisches Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1902.

## Über das gelbe Kupferoxydul.

Von

MAX GRÖGER.

In den meisten Lehrbüchern der Chemie wird der gelbe Niederschlag, welchen Kupferchlorür mit Natronlauge giebt, als ein wirkliches Hydroxyd von der Formel  $4\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  beschrieben. Diese Formel ist aber, wie aus der Litteratur über diesen Gegenstand zu entnehmen ist, aus einer einzigen, von MITSCHERLICH<sup>1</sup> gemachten Angabe über den Wassergehalt des getrockneten Niederschlages abgeleitet. Dieser Umstand sowie die widersprechenden Angaben über die Eigenschaften der Verbindung, welche nach MITSCHERLICH<sup>2</sup> amorph, nach GRAHAM-OTTO<sup>3</sup> krystallinisch ist, in feuchtem Zustande an der Luft nach MUSPRATT<sup>4</sup> rasch in braunschwarzes, nach ERDMANN<sup>5</sup> in blaues Kupferoxydhydrat übergeht, waren die Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen.

Zuerst wurde das Fällen der Kupferchlorürlösung durch Natronlauge, das Auswaschen und Trocknen des Niederschlages in einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen versucht, allein es erwies sich bei der grossen Menge des Waschwassers, die nötig ist, um das dem Niederschlag anhaftende Alkali vollständig zu entfernen, und bei der langen Dauer, die das Absetzen des Niederschlages gegen Schluß des Auswaschens erfordert, als unmöglich, eine Oxydation des Kupferoxydulhydrats durch den doch nicht völlig auszuschliessenden Luft-sauerstoff zu vermeiden.

Deshalb wurde von der Neigung der Cupriverbindungen, mit Natriumkaliumtartrat leichtlösliche, komplexe Verbindungen zu bilden,

---

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 19, 450.

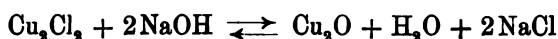
<sup>2</sup> *Ebenda.*

<sup>3</sup> *Lehrbuch*, 5. Aufl. III, S. 849.

<sup>4</sup> *Handbuch d. techn. Chemie*, 4. Aufl. IV S. 2181.

<sup>5</sup> *Lehrbuch d. anorg. Chemie*, 1. Aufl., S. 686.

Gebrauch gemacht, um die Darstellung eines von Cuprioxyd freien Cuprohydroxyds zu versuchen. Das basische Cuprichlorid  $3\text{CuO}\cdot\text{CuCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welches bei der Oxydation des Cuprochlorids an der Luft sich bildet, giebt bei der Behandlung mit alkalischer Seignettesalzlösung eine vollkommen klare, dunkelblaue Lösung. Schüttelt man feingeriebes, trockenes Kupferchlorür andauernd mit einem Überschufs von Natronlauge und Seignettesalzlösung, so entsteht ein orangefarbiger Niederschlag, der beim Auswaschen mit ausgekochtem, kaltem Wasser zuletzt sauer reagierende Waschwässer giebt und noch feucht der Luft ausgesetzt sich oberflächlich grün färbt, somit noch große Mengen unverändertes Chlorür enthält. Da der Umsatz zwischen Cuprochlorid und Natriumhydroxyd möglicherweise eine umkehrbare Reaktion ist, welche nach der Gleichung



verläuft, so wurde bei einem zweiten Versuch der abgesetzte Niederschlag nach Entfernung der darüberstehenden Lösung mit neuen Mengen Natronlauge und Seignettesalz andauernd geschüttelt und erst nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag enthielt dessenungeachtet noch immer große Mengen Chlorür. Da auch ein Gegenversuch, bei welchem Kupferoxydul (aus FEHLING'scher Lösung mit Dextrose gefällt) mit einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid in Wasserstoffatmosphäre<sup>1</sup> digeriert wurde, zeigte, daß dieses unverändert blieb und nur geringe Spuren Kupferchlorür sich bildeten, so war der bedeutende Chlorgehalt des Niederschlages nur dadurch zu erklären, daß das Kupferchlorür in fester Form durch den darauf abgeschiedenen Niederschlag von Kupferoxydul eingehüllt und der weiteren Einwirkung der Natronlauge entzogen wurde.

Es wurde deshalb auf die Bequemlichkeit, das vor Oxydation leicht zu schützende trockene Kupferchlorür zu handhaben, verzichtet und das Kupferoxydul durch rasches Einfließenlassen einer klaren Lösung des Kupferchlorürs in konzentrierter Natriumchloridlösung in überschüssige Natronlauge (die auch Seignettesalz enthielt) gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag enthielt zwar bedeutend weniger, aber noch immer beträchtliche Mengen Chlor. Es erklärt sich dies dadurch, daß die Natriumkupferchlorürlösung beim

<sup>1</sup> In Kohlendioxydatmosphäre geht das Kupferoxydul als Natriumcuprochlorid unter gleichzeitiger Bildung von Natriumhydrokarbonat in Lösung.

Verdünnen festes Kupferchlorür fallen läßt. Erst als die Natriumkupferchlorürlösung tropfenweise unter kräftigem Rühren zu einem Überschufs von Natronlauge zugefügt wurde, gelang es einen Niederschlag zu erhalten, der nur mehr geringe Spuren von Chlor enthielt. (Die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat eine kaum merkliche Trübung.) Eine Oxydation des Chlorürs durch Luft einwirkung war dabei natürlich nicht zu vermeiden, das hierdurch gebildete basische Cuprichlorid wurde aber durch Seignettesalz wieder in Lösung gebracht.

Die Ausführung war folgende: 10 g reines, trockenes Kupferchlorür (nach einem schon früher<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren dargestellt) und 50 g reines Natriumchlorid, in 250 ccm ausgekochten, kalten Wassers gelöst, wurden aus einem Hahntrichter in einen 600 ccm fassenden Kolben, der 10 g reines Ätznatron und 10 g Seignettesalz, in 150 ccm Wasser gelöst, enthielt, unter kräftigem Schwenken eingetropt, der Kolben sodann mit Wasser vollgefüllt, durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen und auf der Maschine andauernd geschüttelt. Es entstand ein rein orangegelber Niederschlag. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde die darüber stehende Lösung abgehebert, in den Kolben eine Lösung von 5 g Seignettesalz gebracht, rasch wieder mit ausgekochtem, kaltem Wasser vollgefüllt, verschlossen, andauernd geschüttelt und wieder absetzen gelassen. Dieses Auswaschen mit Seignettesalzlösung wurde so lange fortgesetzt, bis das Decantat kein Natriumchlorid mehr enthielt. Nun wurde in derselben Weise bei möglichstem Luftausschluß die Seignettesalzlösung durch ausgekochtes kaltes Wasser gewegewaschen. Während der Niederschlag, so lange die Lösung noch Natriumhydroxyd oder Seignettesalz in größerer Menge enthielt, sich rasch absonderte, dauerte es, nachdem diese größtenteils wegewaschen waren, immer mehrere Tage, bis die Hauptmasse sich abgesetzt hatte. Die Farbe des Niederschlages ward dabei merklich gelber. Bei den letzten Auswaschungen wurde eine völlige Klärung der Flüssigkeit nicht mehr abgewartet, sondern die noch trübe Flüssigkeit, die das Aussehen einer mit Schwefelwasserstoff frisch gefällten verdünnten Arsensäurelösung hatte, von dem Niederschlage abgehebert. Sie ging auch durch ein sehr dichtes Filter (Blauband von SCHLEICHER und SCHÜLL) trübe durch. Nach achtwöchentlichem Stehen in offener Flasche war sie noch

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 28, 160.

nicht völlig geklärt und der darin schwebende feine Niederschlag rein gelb geblieben.

Als bei fortgesetztem Auswaschen der im Kolben verbliebene Niederschlag anfang, durch beginnende Oxydation sich schwach bräunlich zu färben, setzte er sich aus der Flüssigkeit wieder leicht und vollständig in Flocken ab. Er wurde dann auf ein Filter gebracht, nach dem Abtropfen des Wassers auf porösen Thon gestrichen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Der trockene Niederschlag war bräunlich-orangegelb.

Dieser Versuch wurde noch zweimal mit demselben Erfolge wiederholt.

Die Analyse der lufttrockenen Niederschläge ergab:

	H <sub>2</sub> O	Cu	O (a. d. Diff.)	Atomverhältnis Cu : O
1.	2.54	85.05	12.41	2 : 1.16
2.	1.38	86.95	11.67	2 : 1.07
3.	0.95	87.46	11.59	2 : 1.05.

(Das Wasser wurde durch Glühen im trockenen Luftstrom ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr aufgefangen, das Kupfer elektrolitisch aus schwach salpetersaurer Lösung gefällt.)

Schon MITSCHERLICH (a. a. O.) läßt es wegen der von ihm in der Verbindung gefundenen geringen Menge von nur 3% Wasser unentschieden, ob sie als ein wirkliches Hydrat oder nur als wasserhaltiges Oxyd zu betrachten sei. Obige Analysen ergeben einen noch kleineren Wassergehalt und zeigen zugleich, daß dieser um so niedriger gefunden wird, je besser es gelingt, eine Oxydation der Verbindung zu vermeiden. Daraus ist zu schließsen, daß ein Teil des ausgetriebenen Wassers der kleinen Menge Kupferoxydhydrat entstammt, welche bereits in den schwach oxydierten Niederschlägen enthalten ist.

Unter dem Mikroskop zeigt die Verbindung, übereinstimmend mit MITSCHERLICH's Angaben, keine Spur von Krystallisation.

Der lufttrockene Niederschlag von Versuch 1, mit 2.54% Wasser, verlor über konzentrierter Schwefelsäure 0.51%, im Wasserbad-trockenschrank noch 0.18%, beim Glühen nochmals 1.84% Wasser. Dieses Verhalten, sowie das oben geschilderte, beim Auswaschen mit Wasser zeigen den kolloidalen Charakter der Verbindung. Sie ist demnach nicht als ein wahres Cuprohydroxyd, sondern als ein wasserhaltiges amorphes Cuprooxyd zu betrachten.

Das gelbe Kupferoxydul bleibt in trockenem Zustande an der Luft unverändert, aber auch mit Wasser noch durchfeuchtet ist es, entgegen den bisherigen Angaben, durchaus nicht leicht oxydierbar. Eine Probe des im Wasser aufgeschlämmten Niederschlages blieb in einem offenen Erlenmeyerkölbchen aus Jenaerglas längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt; noch nach sechs Wochen war die Hauptmenge des Niederschlages rein gelb, nur die oberste Schicht war dunkelbraun geworden. Da eine zweite Probe desselben Niederschlages in einem Fläschchen von gewöhnlichem Glase viel rascher dieselbe Veränderung erlitt, lag die Vermutung nahe, daß das aus dem Glase stammende Alkali die Ursache derselben war; in der That ging der Niederschlag unter verdünnter Natronlauge der Luft ausgesetzt viel rascher in braunschwarzes Kupferoxydhydrat über. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der feuchte Niederschlag an der Luft ganz unverändert bliebe, wenn es gelänge, jede Spur von Alkali vollständig auszuschließen. Die Wirkung des Alkalis kann so erklärt werden, daß eine geringe Menge des Kupferoxyduls in Lösung geht, aus welcher durch den Luftsauerstoff braunschwarzes Kupferoxydhydrat unter Rückbildung des Alkalis ausgeschieden wird.

Seignettesalzlösung wirkt bei Luftausschluss auf den Niederschlag nicht ein, bei Luftzutritt entsteht langsam eine blaue Lösung.

Das rote krystallinische Kupferoxydul, das aus FÉHLING'scher Lösung durch Dextrose gefällt wird, geht unter gleichzeitiger Einwirkung von verdünnter Natronlauge und Luft ebenfalls in braunschwarzes Kupferoxydhydrat über, aber weit langsamer als das gelbe amorphe.

Gelbes und rotes Kupferoxydul sind in ihrem Verhalten dem gelben und roten Queckilberoxyd vergleichbar.

*Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. März 1902.

---



## Über die Verbindungen des Tellurs mit Wismut und die quantitative Trennung beider Elemente.

Von

A. GUTBIER.

In Gemeinschaft mit Wismut allein kommt das Tellur bekanntlich in der Natur in zwei Modifikationen vor, und zwar als Tellurwismut  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , als welches es in den Goldgruben von Fluvanna in Virginia, von Dahlonega und Highland in blättrigen, blei- bis stahlgrauen Aggregaten angetroffen worden ist, und als Tellurwismutglanz, demjenigen nur selten aufgefundenen Tellurwismutgemenge, welches der Formel  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entsprechen soll. Nach der Ansicht von P. GROTH<sup>1</sup> müßte die letztere Verbindung isomorph mit dem Wismutglanze  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sein; indessen war es bisher noch nicht möglich, hierfür einen endgültigen Beweis zu erbringen, da mangels gut ausgebildeter Krystalle eine nähere Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte.

Diese merkwürdige Erscheinung, dafs Tellur zwei, in der Zusammensetzung so vollkommen von einander verschiedene Verbindungen mit Wismut bildet, veranlafste mich, experimentell zu prüfen, ob es vielleicht möglich sei, die beiden Elemente in willkürlich gewählten Verhältnissen zusammenzuschmelzen und auf diese Weise Verbindungen zu erhalten, die nur aus Tellur und Wismut in den verschiedensten Gewichtsverhältnissen beständen.

Es ist dies in der That möglich, denn man erhält beim Zusammenschmelzen von Tellur und Wismut Verbindungen, die sich schon dem Äufseren nach erheblich von einander unterscheiden und als Legierungen der beiden Elemente angesprochen werden müssen.

Die Frage, ob auch die in der Natur vorkommenden Tellurwismutverbindungen nur Gemenge von beiden Elementen darstellen

---

<sup>1</sup> Tabellar. Übers. d. Min. IV. Aufl., S. 18.

und somit als Verunreinigungen des Tellurs durch Wismut oder auch des Wismuts durch Tellur aufzufassen sind, oder ob hierbei wirklich chemische Verbindungen vorliegen, werden physikalisch-chemische Untersuchungen, welche bereits im Gange sind, entscheiden.

Zur Gewinnung der Legierungen wurden die beiden Elemente — in chemisch reinem Zustande — möglichst fein gepulvert, nach den beabsichtigten Verhältnissen abgewogen und gemischt, in einer Glasröhre und zwar in einem Porzellanschiffchen unter Wasserstoff, der wie üblich gereinigt war, zusammengesmolzen. Verschiedene fehlgeschlagene Versuche hatten nämlich gezeigt, daß nur unter Anwendung von Wasserstoffgas das gewünschte Ergebnis erreicht würde; beim Erhitzen im bedeckten Tiegel oxydiert sich nämlich das Gemisch, ebenso wie in einer Kohlensäureatmosphäre, oberflächlich, so daß ein Zusammenschmelzen des Pulvergemisches selbst bei erheblicher Steigerung der Temperatur nicht bewerkstelligt werden konnte.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome bläht sich die Masse plötzlich auf und schmilzt dann langsam, wenn viel Tellur beigemischt ist, zu einem dunkelgrauen Flusse zusammen; beim langsamen Erkalten in der Wasserstoffatmosphäre erstarrt dann die Masse zu einem grauen, leichtbrüchigen und an der Bruchstelle hellen silberähnlichen Glanz, sowie Krystallform zeigenden Regulus; ist dagegen Wismut im Überschusse vorhanden, so erscheint der Schmelzfluß glänzend und die erkaltete Schmelze zeigt hellen Metallglanz, während sie nicht mehr leicht zerbrechlich ist.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen ist besondere Vorsicht darauf zu nehmen, daß der Wasserstoff nur im langsamen Strome über das erhitzte Gemisch geleitet wird, da sich sonst leicht etwas Tellur, das ja bekanntlich unter Wasserstoff außerordentlich leicht destillierbar ist, verflüchtigt und sich an einer kalten Stelle des Rohres absetzt. Daß auch auf die genügende Reinheit des Wasserstoffes besonders Bedacht zu nehmen ist, bedarf wohl kaum einer Erwähnung.

---

Zur quantitativen Trennung beider Elemente standen drei Methoden zur Verfügung, die auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden.

1. Man konnte — wie bis jetzt wohl immer üblich — die Substanz, in Salpetersäure oder Königswasser gelöst, auf dem Wasser-

bade mit konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruches eindampfen, den so erhaltenen Rückstand in heifser, verdünnter Salzsäure aufnehmen und die Lösung, zur Fällung des Tellurs, mit Schwefeldioxyd sättigen; im Filtrate des Tellurniederschlags hätte dann Wismut, wie üblich, durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden können.

So annehmbar diese Methode auch auf dem ersten Blick erscheint und so gut sie auch für die qualitative Analyse anzuwenden ist, kann man sie trotzdem zu einer quantitativen Trennung von Wismut und Tellur nicht benutzen und zwar aus folgendem sehr einfachen Grunde: Angestellte Versuche, bei denen ich nie übereinstimmende Zahlen erhielt, ergeben nämlich, daß gleichzeitig mit dem Tellur auch Wismut ausgefällt wird, und daß es unmöglich ist, selbst durch wiederholtes Lösen des Niederschlags und erneutes Fällen einen reinen Tellurniederschlag zu erhalten. Infolgedessen fallen die Resultate für das Tellur stets zu hoch aus und im Filtrate findet sich zu wenig Wismut; aus letzterem Grunde ist ersichtlich, daß der Analysenfehler nicht durch etwaige Oxydation des gefällten Tellurs eingetreten sein konnte und so mußte diese Methode, als für quantitative Zwecke unbrauchbar, verlassen werden.

2. Eine zweite Methode würde darauf beruhen, daß man versucht, aus der salzsauren Lösung des vorher oxydierten Gemisches durch viel Wasser, dem Chlorammonium zugesetzt wurde, das Wismut als Oxychlorid vollständig ausfällen zu können, um dann in dem erhaltenen Filtrate das Tellur nach irgend einer Methode zu bestimmen.

Angestellte Versuche ergaben jedoch, daß es unmöglich ist, den Wismutniederschlag frei von telluriger Säure zu erhalten, so daß auch diese Methode für quantitative Zwecke von vornherein ausgeschlossen ist.

3. Die dritte Methode, über welche meines Wissens in der Litteratur noch keine Angaben vorhanden sind, beruht auf der Unlöslichkeit des mit Schwefelwasserstoff ausgefallten Wismutsulfids in Lösungen von Schwefelalkalien, in denen sich das Gemenge von Tellur und Schwefel glatt und vollständig auflöst.

Die Methode giebt wie alle übrigen, die sich hierauf gründen, recht brauchbare Resultate; zur Ausführung der Analyse verfuhr ich folgendermaßen:

Die möglichst fein gepulverte und gewogene Substanz wird in heifsem, verdünntem Königswasser gelöst und dann in einer Porzellan-

schale auf dem Wasserbade so lange mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist; der so erhaltene Rückstand wird mit heißer Salzsäure aufgenommen, die Lösung so weit mit Wasser verdünnt, daß eben gerade keine Abscheidung stattfinden konnte, und nun bei 60—70° mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt; fällt man in der Kälte, so erscheint der Niederschlag durch das ausgeschiedene, aber höchst unbeständige Tellurdisulfid<sup>1</sup> rötlich gefärbt, wird aber bei längerem Stehen und beim Erhitzen sofort schwarz. Die Fällung setzt sich bei schwachem Erwärmen vollständig zu Boden und läßt sich außerordentlich gut filtrieren und auswaschen. Das Filtrat wird mitsamt dem Waschwasser eingeeengt und dann nochmals mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, damit etwa noch nicht ausgefällte Spuren der Elemente quantitativ niedergeschlagen werden; indessen ist meist schon die erste Fällung vollständig, wenn nur die Lösung bei der ersten Fällung genügend lange mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war.

Zur Extraktion des Schwefeltellurs mit der Schwefelalkalilösung verfährt man am besten so, daß man dazu einen Trichter anwendet, an welchen ein mit Glashahn verschließbares Ansatzrohr angeblasen ist; der obere Rand des Trichters ist abgeschliffen, damit er mit einer ebenfalls abgeschliffenen Glasplatte luftdicht verschlossen werden kann. Will man nun einen Teil des Niederschlages extrahieren, so schließt man den Hahn, füllt das Filter mit der betr. Flüssigkeit an, bedeckt den Trichter mit der Glasplatte und überläßt das Ganze geraume Zeit sich selbst; alsdann zieht man die Platte ab, läßt die Flüssigkeit abfließen und wiederholt die Operation so oft, als notwendig.<sup>2</sup>

Der Niederschlag von Schwefeltellur und Schwefelwismut wird nun durch einen solchen Trichter, welcher ein bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes und geschmolzenes Filter enthält, filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, und dann mit einer warmen Schwefelalkalilösung — ich verwende dazu eine Lösung von Kaliumsulfid in wenig warmem Wasser — in der soeben beschriebenen Art und Weise behandelt, wobei das Schwefeltellur nach und nach als Kaliumsulfotellurit in Lösung geht. Die Extraktion

<sup>1</sup> Über die Sulfide des Selens und Tellurs, welche ich z. T. mit Herrn FLURY einer Bearbeitung unterzogen habe, werde ich baldigst berichten.

<sup>2</sup> Bemerkte sei, daß sich diese Trichter vor allem auch bei der Behandlung der Sulfidniederschläge mit Schwefelkohlenstoff ausgezeichnet bewähren.

wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit mit Salzsäure keinen Tellursulfidniederschlag mehr giebt.

Alsdann wird der aus Schwefelwismut bestehende Rückstand gründlich ausgewaschen, darauf mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff in der übrigen Weise gereinigt, bei 100° rasch bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  gewogen.

Zur Isolierung des Tellurs wird das eingeengte Filtrat vorsichtig mit Salzsäure zersetzt und bis zur Klärung erhitzt; der so erhaltene Niederschlag wird, nach dem Filtrieren und Auswaschen, mitsamt dem Filter vorsichtig in rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruches eingedampft und der hierbei erhaltene Rückstand wieder in verdünnter, heißer Salzsäure gelöst.

Diese Lösung enthält neben Tellurdioxyd — resp. Chlorid — naturgemäfs ziemlich viel freie Schwefelsäure, und diese letztere wirkt unter allen Umständen, welches Reduktionsmittel man auch zur Fällung des Tellurs anwenden möge, störend auf die quantitative Abscheidung des Tellurs ein; es hat sich nämlich gezeigt, dafs frisch gefälltes Tellur selbst in sehr verdünnter warmer Schwefelsäure löslich ist,<sup>1</sup> und eine quantitative Fällung bei Gegenwart von Schwefel-

---

<sup>1</sup> Schon P. JANNASCH und M. MÜLLER haben in einer Mitteilung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, II, 2303) betr. „die quantitative Bestimmung von Selen und Tellur mittels schwefelsauren Hydrazins“ die Ansicht ausgesprochen, dafs sich Tellur scheinbar in heißer, wenn auch sehr verdünnter Schwefelsäure etwas löse, und deshalb geraten, die Lösung kalt zu filtrieren. Leider war mir diese Abhandlung zu der Zeit, wo ich über die von mir aufgefundene Methode der quantitativen Tellurfällung mittels Hydrazinhydrats referierte (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, II, 2724), nicht bekannt, und so konnte ich damals die Abhandlung von P. JANNASCH und MÜLLER nicht citieren. Ich komme daher heute einer privatim ausgesprochenen Bitte des Herrn P. JANNASCH nach, wenn ich ihm für die Anwendung des Hydrazinhydrats bezw. seiner Salze in der quantitativen Analyse die Priorität zuspreche. Indessen sehe ich mich gleichzeitig genötigt zu bemerken, dafs die Fällung des Tellurs nach P. JANNASCH und M. MÜLLER aus den oben angeführten Gründen nicht quantitativ ist; Schwefelsäure verhindert auf alle Fälle eine glatte und vollständige Abscheidung; wendet man dagegen nach dem von mir angegebenen Verfahren Hydrazinhydrat oder — was billiger ist — dessen Chlorhydrat an, so steht einer quantitativen Abscheidung des Tellurs nichts im Wege, und es kann nicht vorkommen, dafs man im Filtrate — vorausgesetzt, dafs man genügend Hydrazinhydrat anwendet und auch die von mir (*Ann.* 320, 52 ff) angegebenen Vorsichtsmafsregeln befolgt — Tellur nachweisen kann. Meine Versuche, welche ich betreffs der Anwendung von Hydrazinsulfat angestellt habe, sind sämtlich fehlgeschlagen; sie wurden mit chemisch reinen Tellurpräparaten ausgeführt, während JANNASCH

säure einfach unmöglich ist. Ich möchte besonders darauf hinweisen, daß es unbedingt nötig ist, die Säure vor der Fällung des Tellurs vollkommen zu entfernen, da man sonst nie oder nur höchst selten stimmende Resultate erhält.

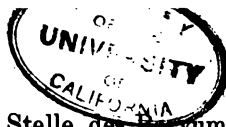
Über die erfolgreiche Entfernung der Schwefelsäure aus der, das Tellur enthaltenden Lösung möchte ich folgendes bemerken:

Naturgemäß wird man zuerst versuchen, die Säure nach der allgemein üblichen Methode mit Barymchlorid zu fällen, und dies ist, vorausgesetzt, daß man Hydrazinhydrat oder dessen Chlorhydrat zur Reduktion des Tellurs benutzt, recht wohl angängig. In dem Falle aber, wo man das Tellur mittels schwefliger Säure oder deren Salzen ausscheiden will, ist diese Methode unbrauchbar; da ich in der ersten Zeit auch so arbeitete, daß ich das Tellur mittels schwefliger Säure entfernte, stellten sich mir bei den Analysen erhebliche Schwierigkeiten in den Weg. Die wässerigen Lösungen des Schwefeldioxyds und der Sulfide haben bekanntlich die unangenehme Eigenschaft, sich beim längeren Aufbewahren und namentlich beim Erhitzen sehr leicht zu oxydieren und dabei zum Teil in Schwefelsäure bzw. Sulfate überzugehen; da nun aber naturgemäß nach dem Entfernen der Schwefelsäure Barymchlorid in der auf Tellur zu verarbeitenden Lösung vorhanden ist, so wird durch diese Fällungsmittel neben Baryumsulfit, das leicht durch Salzsäure zu entfernen wäre, auch Baryumsulfat mitgefällt, und dieses letztere ist dann nur noch dadurch zu beseitigen, daß man den Niederschlag mit Salpetersäure auskocht und die Lösung nochmals, wie oben beschrieben, behandelt. Da ein solches Verfahren aber sehr zeitraubend ist und doch sicher auch nie zu einigermaßen genauen Resultaten führen kann, bemühte ich mich, eine Methode ausfindig zu machen, welche gestattete, die Schwefelsäure quantitativ aus der Lösung zu entfernen, ohne daß Baryumionen im Überschusse zurückgeblieben wären.<sup>1</sup>

Wie ich nun nach vielen vergeblichen Versuchen gefunden

und MÜLLER ein technisches Produkt analysierten, welches 1.87% Verunreinigungen — sehr wenig für die im Handel befindlichen Tellurpräparate! — enthielt. Vergl. hierzu P. KÖTHNER, „Das reine Tellur und sein Atomgewicht“, (*Ann.* 319, 7).

<sup>1</sup> Herrn Dr. KARL DANIEL, der mich hierbei in lebenswürdiger Weise unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.



habe, gelingt dies sehr gut, wenn man an Stelle des Baryumchlorids eine Lösung von Baryumbikarbonat verwendet.<sup>1</sup>

Die zu den folgenden Versuchen angewendeten Lösungen von Baryumbikarbonat wurden durch ca. 3—4stündiges Einleiten von Kohlendioxyd in die trübe, durch Auflösen von 5 g fein zerriebenen, krystallisiertem Barythydrat —  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  — in einem Liter Wasser erhaltene Flüssigkeit und Trennung des ungelöst gebliebenen Karbonatüberschusses durch Filtration dargestellt. Die Lösungen lassen sich beliebig lange Zeit unverändert aufbewahren, insofern nur der über der Flüssigkeit stehende Raum mit Kohlensäure gefüllt und für guten Verschluss der Gefäße Sorge getragen ist; beim Kochen der Lösung geht das gelöste Bikarbonat in schwer lösliches Baryumkarbonat über — 14000 Teile Wasser lösen bei  $15^\circ$  1 Teil Baryumkarbonat —, so daß bei dieser einfachen Manipulation sämtliche Baryumionen quantitativ aus der Lösung entfernt werden und die überstehende Flüssigkeit nur noch reines Wasser darstellt.

Zur Fällung der Schwefelsäure verfährt man nun so, daß man die zum Sieden erhitzte, möglichst chlorwasserstofffreie Lösung mit einem erheblichen Überschusse von Baryumbikarbonatlösung versetzt und ca.  $\frac{1}{3}$ —1 Stunde im lebhaften Sieden erhält; hierbei wird zuerst unter schwacher Kohlensäureentwicklung Baryumsulfat und dann durch das lebhafte Kochen das unveränderte Baryumbikarbonat

<sup>1</sup> Was die bisherigen Vorschläge zur Anwendung des Baryumbikarbonats zu analytischen Zwecken anbetrifft, so scheinen sich dieselben auf eine Mitteilung GUNNING's (*Journ. prakt. Chem.* 47 [1856], 10) zu beschränken, der es zur Umwandlung der Alkalisulfate in Karbonate empfiehlt. Die Sulfatlösung wird mit Baryumbikarbonatlösung gefällt und im Filtrate der Baryumüberschufs durch Aufkochen zur Abscheidung gebracht. Das vorgeschlagene Verfahren eignet sich nach GUNNING auch besonders zur Reinigung von Soda und Salpeter von den letzten Spuren von Sulfatbeimengungen, ferner auch indirekt zur titrimetrischen Bestimmung gebundener Schwefelsäure durch Überführung der Sulfate in Karbonate und malsanalytische Bestimmung des letzteren. LUNGE (*Dingler's Journ.* 208 [1873], 208; 137) benützt die Umsetzung wässriger Bikarbonatlösungen mit Glaubersalz zur fabrikmäßigen Darstellung von Natriumbikarbonat, bezw. Soda; er leitet in Glaubersalzlösung, welche Baryumkarbonatpulver suspendiert enthält, Kohlensäure ein. In dem Maße, als Kohlensäure absorbiert wird, löst sich Baryumkarbonat, welches indessen sofort mit Natriumsulfat reagiert, so daß als Endprodukt nur Natriumbikarbonat in Lösung und ein Gemisch von Baryumsulfat und Baryumbikarbonat im Niederschlage bleibt.

Über die „Anwendung des Baryumkarbonats als Fällungs- und Trennungsmittels in der chemischen Analyse“ vergl. DANIEL, Inaugural-Dissertation. Erlangen 1894.

als Karbonat abgeschieden, so daß man schließlich ein Filtrat erhält, welches sowohl von Schwefelsäure als auch von Baryumionen völlig frei ist.

Im Filtrate fällt man dann das Tellur nach irgend einer Methode und behandelt das erhaltene Filtrat und den Niederschlag wie üblich weiter bis zur Wägung.<sup>1</sup>

Von sechs Wismuttellurverbindungen, welche ich mir darstellte, analysierte ich drei und erhielt dabei folgende Resultate, die beweisen, daß Tellur und Wismut in allen Verhältnissen zusammenschmelzbar sind.

#### Analytische Belege.

I. Schmelze nach  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; es wurden hierzu 0.9 g Tellur und 1 g Wismut zusammengeschmolzen.

- a) 0.6198 g Substanz ergaben: 0.3965 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und 0.2949 g Te.  
 b) 0.4782 g „ „ 0.3077 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  „ 0.2258 g Te.

Berechnet für $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :	47.84%	Te.	52.19%	Bi.
Gefunden: a)	47.58%	Te.	51.98%	Bi.
b)	47.23%	Te.	52.52%	Bi.

<sup>1</sup> Einige Worte über die Art und Weise, wie man am bequemsten und vorteilhaftesten Tellurniederschläge filtriert und zur Wägung bringt, scheinen mir sehr am Platze zu sein. In einer früheren Abhandlung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, II, 2724) machte ich den Vorschlag, das frisch gefällte Tellur durch ein bei 105° gewogenes Filter zu filtrieren und danach dieses wieder bei 105° bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen; hat man in den Arbeiten mit Tellur einige Übung, so erhält man damit ganz brauchbare Resultate; man muß aber sehr rasch arbeiten, denn es tritt, falls dies nicht geschieht, sehr leicht bei Anwendung der Papierfilter eine Oxydation des Tellurs, wozu es ja bekanntlich sehr neigt, ein. Wir haben, um diesen unangenehmen Erscheinungen entgegen zu können, versucht, die Tellurniederschläge durch Gooch-Tiegel — aus Platin und Porzellan — unter Anwendung des feinsten und bestgereinigten Asbestes zu filtrieren, sind aber dabei zu dem Resultate gelangt, daß die Asbestschicht die Oxydation des Tellurs noch mehr unterstützt als das Papierfilter. Ganz ausgezeichnet hat sich dagegen bei den zahlreichen Bestimmungen, die wir ausführen, der NEUBAUER'sche Tiegel bewährt, und wir können die Anwendung desselben nur empfehlen. Der Vorteil schnellen Trocknens und der bequemen Wägung eines vollständig aus Platin gearbeiteten Filtrierapparates kommt bei der ungemein großen Oxydierbarkeit feuchter Tellurniederschläge im Gegensatz zu dem mühevollen und zeitraubenden Geschäfte des Trocknens der Filter oder auch eines mit Asbest beschickten Gooch-Tiegels doppelt zur Geltung.



II. Angewandte Schmelze: 1.5 g Wismut auf 1 g Tellur.

a) 0.6264 g Substanz ergaben: 0.4394 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und 0.2674 g Te.

b) 0.4527 g „ „ 0.3177 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Gefunden: a) 57.00% Bi. 42.69% Te.

b) 57.03% Bi. —

II. Angewandte Schmelze: 4 g Wismut auf 1 g Tellur.

0.3655 g Substanz ergaben 0.3947 g  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und 0.0438 g Te.

Gefunden: 87.76% Bi. 11.99% Te.

Über andere quantitative Trennungsmethoden von Tellur und Wismut, sowie auch von Tellur und Antimon werde ich demnächst berichten.

*Erlangen, Chem. Labor. der kgl. Universität, Februar 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1902.

## Über einige Salze der Tellursäure.

Von

A. GUTBIER.

Die Tellursäure bildet, wie bekannt, drei Reihen von Salzen: 1. die sauren Tellurate  $\text{MeHTeO}_4$ , 2. die neutralen  $\text{Me}_2\text{TeO}_4$  und 3. die Pyrotellurate  $\text{Me}_3\text{Te}_2\text{O}_7$ . Bei den Versuchen, welche ich zu der leider vergeblichen Gewinnung von Estern der Tellursäure anstellte, mußte ich mich etwas eingehender mit den neutralen Telluraten befassen, über die — mit Ausnahme der Angaben von BERZILIUS — bis jetzt nur sehr wenig bekannt war; ich habe die Salze in chemisch reinem Zustande erhalten und dabei verschiedene neue Beobachtungen gemacht, welche im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Die Neutralsalze der Tellursäure werden durch Umsetzung der neutralen Alkalitellurate mit den betreffenden Metallsalzen, und zwar meist in amorphem Zustande erhalten; krystallisiert und Wasserlöslich sind nur die Alkalisalze, während sich alle Tellurate ohne Ausnahme in kalter Chlorwasserstoffsäure zu einer farblosen Flüssigkeit lösen. Hat man jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden, so wird eine solche Lösung durch Hinzufügen von Wasser nicht getrübt; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so findet unter Chlorentwicklung Reduktion zu Salzen der tellurigen Säure statt. Die Lösung färbt sich intensiv gelb und ist nun, vorausgesetzt, daß die Salzsäure nicht im starken Überschuße zugegen ist, durch Wasserzugabe fällbar; beim Einleiten von Schwefeldioxyd scheidet sich aus einer solchen reduzierten Lösung sämtliches Tellur als grauschwarzes Pulver aus; bequemer ist die Abscheidung des Tellurs aus den wässerigen Lösungen der Alkalitellurate zu bewerkstelligen, welche durch Hydrazinchlorhydrat<sup>1</sup> glatt und quantitativ zu Tellur reduziert werden.

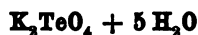
<sup>1</sup> Vergl. A. GUTBIER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 2724—26.

Infolge ihrer merkwürdigen Eigenschaften sind die Alkalitellurate von ganz besonderem Interesse; sie bilden nämlich unter gewöhnlichen Bedingungen Öle, und ihre Reindarstellung ist infolgedessen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Wie es mir nachzuweisen gelang, ist es auch — genau wie bei der Tellursäure selbst — nicht möglich, die Alkalitellurate in wasserfreiem Zustande zu erhalten und ihren Wassergehalt durch einfaches Erhitzen der Substanz im Trockenschranke zu ermitteln, da sie beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Salze der tellurigen Säure übergehen.

Das von NÄNDL und von LANG<sup>1</sup> angeblich dargestellte, wasserfreie und krystallinische Salz  $K_2TeO_4$  habe ich ebensowenig, als RAMMELSBERG, RETGERS und STAUDENMAIER erhalten können; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß dieses Salz überhaupt gar nicht existiert.

---

Was nun die Alkalitellurate anbetrifft, so ist zuerst das normale Kaliumsalz



zu erwähnen, welches man verhältnismäßig leicht gewinnen kann. BERZELIUS<sup>2</sup> hat es zuerst dargestellt und seine Zusammensetzung ermittelt; ich wandte zur Gewinnung dieses Salzes nicht die von ihm gegebene Vorschrift an, nach der man die Lösungen von 1 Molekül Tellursäure und 1 Molekül Kaliumkarbonat zur Trockene eindampft, sondern verfuhr folgendermaßen:

Eine wässrige Lösung von Tellursäure wurde mit einer konzentrierten kalten Lösung von gereinigtem Ätzkali bei Zimmertemperatur gemischt; hierbei bildete sich, sobald die Kalilauge im Überschusse in der Lösung vorhanden war, eine in der kalten Lauge unlösliche weisse Masse, die sehr klebrig war und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Erwärmte man aber das Gemisch, so ging die Fällung in Lösung, und beim Erkalten krystallisierte das Salz in langen, spitzen, farblosen Nadeln aus, welche durch anhaftende Kalilauge stets mehr oder wenig verunreinigt sind und von dieser nur schwierig gereinigt werden können.

Ist die Lösung nicht genügend konzentriert, so erhält man bei dem Abkühlen keine Krystallabscheidung; auf Zusatz von absolutem

---

<sup>1</sup> *Wiener Akadem. Ber.* 43, 117.

<sup>2</sup> *Lehrbuch*, 5. Aufl., Bd. III, S. 175.

Alkohol wird das Salz in Gestalt öliger Tropfen abgeschieden, welche letztere sich am Boden des Gefäßes zu einer milchigen, leicht beweglichen Ölschicht sammeln, und die nach längerem Stehenlassen — oder beim Reiben mit einem Glasstabe sofort — in ein feines Aggregat der oben beschriebenen Nadeln übergehen.

Es ist ungemein schwierig, dieses Salz in völlig reinem Zustande zu erhalten, denn es scheidet sich, wenn man es zur Reinigung aus Wasser, in welchem es außerordentlich leicht löslich ist, umkrystallisieren will, aus einer solchen Lösung selbst auf Zusatz von absolutem Alkohol nicht wieder ab, sondern erst dann, wenn die Lösung wieder stark alkalisch gemacht worden ist; außerdem ist es so ungemein löslich, daß man die den Krystallen hartnäckig anhaftende Kalilauge durch Auswaschen mit Wasser nur unter sehr bedeutendem Substanzverluste entfernen kann. An der Luft wird es feucht und zerfließt, wenn Spuren von Kalilauge den Krystallen noch beigemischt sind, oder die Luft mit Wasserdampf erfüllt ist. Im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorperoxyd ist es ebenfalls nicht beständig; die Substanz verändert sich dabei unter Wasserabgabe und die Krystalle verlieren ihren Glanz.

Beim Erhitzen im Röhrchen sintert das Salz unter Beibehaltung der Krystallform und unter Entwicklung von Wasserdämpfen zusammen; es zieht hierbei Kohlensäure an und verwandelt sich in ein Gemenge von Kaliumkarbonat und saurem Kaliumtellurat.

Die wässerige Lösung des Salzes bildet, nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade, eine farblose, gummiähnliche Masse, die unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Daß es nicht möglich ist, eine Wasserbestimmung des Kaliumtellurats durch Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz und Wägung des dabei erhaltenen Rückstandes auszuführen, geht aus folgenden Analysen hervor, die mit einem reinen, unter großen Verlusten hergestellten Präparate ausgeführt wurden, das vorher bis zur Gewichtskonstanz in einem mit Chlorkalcium gefüllten Exsikkator getrocknet worden war; hierbei zeigte die Substanz kaum eine merkliche Gewichtsabnahme, indem sie während der ersten beiden Tage nur um 0.0003 g leichter geworden war und darauf konstantes Gewicht zeigte.

Die mit diesem Präparate ausgeführten Krystallwasserbestimmungen durch Erhitzen der Substanz, welche sich in einem gewogenen Platintiegel befand, auf verschiedene Temperaturen ergab folgendes:

- I. 1.1084 g  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  verloren beim Erhitzen bis auf 120°:  
 0.1870 g = 12.36 %  $H_2O$ .
- II. 0.4807 g  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  verloren beim Erhitzen bis auf:
- 115° : 0.0500 g = 10.42 %  $H_2O$ ,
  - 135° : 0.0798 g = 16.60 %  $H_2O$ ,
  - 150° : 0.0835 g = 17.37 %  $H_2O$ ,
  - 165° : 0.0837 g = 17.41 %  $H_2O$ ,
  - 200° : 0.0839 g = 17.45 %  $H_2O$ ,
  - 250° : 0.0839 g = 17.45 %  $H_2O$ ,
  - 275° : 0.0839 g = 17.45 %  $H_2O$ .

Aus diesen Bestimmungen und den dabei erhaltenen Resultaten ist es ersichtlich, daß, genau wie bei der Tellursäure,<sup>1</sup> auch beim Kaliumtellurat zuerst eine lebhaftere Wasserabgabe erfolgt, bis dann bei 200° ein Punkt erreicht wird, bei dem der Verlust mit 17.45 %  $H_2O$  ungefähr dem für  $K_2TeO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$  mit 18.80 %  $H_2O$  berechneten entspricht. Über 300° erhitzt, giebt das Salz gleichfalls mit dem Wasser schon Sauerstoff ab und verwandelt sich in Kaliumtellurit  $K_2TeO_3$ , analog den Resultaten, die ich später bei dem neutralen Natriumtellurat ausführlicher angeben werde.

Nachdem also alle diese Versuche zur definitiven Erkennung des Tellurates fehlgeschlagen waren, wandte ich zur nochmaligen Analyse das Salz an, welches mir zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit<sup>2</sup> gedient hatte, und dem ich einen hervorragenden Grad an Reinheit zusprechen konnte.

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurden zwei Analysen in der Weise ausgeführt, daß die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz in einer beiderseitig offenen Röhre auf einem Verbrennungsofen unter Durchleiten eines langsamen Stromes sorgfältig getrockneter Luft erhitzt wurde; das entweichende Wasser wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen; in einer zweiten Analyse wurde das Tellur mittels Hydrazinhydrat und das Kalium als Sulfat bestimmt.

Die Analysen, aus denen hervorgeht, daß das Salz wirklich die Zusammensetzung  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  besitzt, ergaben folgende Resultate:

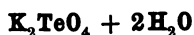
- I. 0.4342 g Substanz ergaben 0.1103 g  $H_2O$ .
- II. 0.3157 g „ „ 0.0798 g  $H_2O$ .
- III. 0.5257 g „ „ 0.1860 g Te und 0.2574 g  $K_2SO_4$ .

<sup>1</sup> Vergl. A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 29, 22—35.

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

Berechnet für $K_2TeO_4 + 5H_2O$ :	Gefunden:
25.01 % $H_2O$	25.40    25.28 % $H_2O$
35.45 % Te	35.38 % Te
21.75 % K	22.08 % K.

Außer dem soeben besprochenen neutralen Salz  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  hat RETGERS<sup>1</sup> noch ein zweites, wasserärmeres beschrieben, dem er die Formel



zuerteilt; ich habe dieses Tellurat ebenfalls dargestellt und kann die Angaben genannten Forschers vollkommen bestätigen; ich habe nur noch zu bemerken, daß man das Salz ganz besonders gut kristallisiert erhält, wenn man die Tellursäure in stark konzentrierter, kochender Kalilauge löst, und die Flüssigkeit hierauf in einem fest verstopferten Fläschchen ganz langsam erkalten läßt.

Dieses Kaliumtellurat zeichnet sich durch starke Doppelbrechung seiner Krystalle aus; leider ist seine Gewinnung und namentlich auch die Reinigung äußerst schwierig und die Ausbeuten an einem Präparate sind so geringe, daß ich aus 10 g Tellursäure nur 2,4 g  $K_2TeO_4 + 2H_2O$  isolieren konnte.

Die Wasserbestimmung der mit Eiswasser ausgewaschenen und im Chlorcalciumexsikkator einen Tag lang getrockneten Substanz ergab:

0.4975 g ergaben 0.0647 g  $H_2O$ .

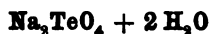
Berechnet für $K_2TeO_4 + 2H_2O$ :	Gefunden:
11.47 % $H_2O$	13.00 % $H_2O$ *

Wir finden also in diesem Salze den eigentlichen Vertreter des der Tellursäure  $H_6TeO_6$  entsprechenden normalen Kaliumsalzes  $K_2H_2TeO_6$ , und es ist auffallend, daß gerade dieses Salz so schwierig darzustellen ist, während die Tellursäure selbst ja bekanntlich leicht in reiner Form erhalten werden kann.

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 536 ff.

\* RETGERS — l. c. — fand bei seinen Analysen: 16.7 %, 13.6 % und 15.8 %  $H_2O$ . Die zu hoch gefundenen Resultate deuten auf Mutterlaugeneinschlüsse in den Krystallen hin, da sich für  $K_2TeO_4 + 3H_2O$ : 16.68 %  $H_2O$  berechnen, und dieses beschriebene Tellurat mit  $K_2OsO_4 + 2H_2O$  Mischkrystalle bildet.

Während also bei den Kaliumsalzen das Pentahydrat die beständige Form darstellt, läßt sich bei den Natriumtelluraten das der Tellursäure entsprechende Dihydrat



am leichtesten und einfachsten isolieren; es dürfte mithin als  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{TeO}_6$  zu betrachten sein.

Dieses Salz wird bekanntlich dadurch erhalten, daß heisse konzentrierte Lösungen von Tellursäure und Ätznatron zusammengegossen werden, worauf das Salz in grobkrystallinischen Körnern, die selbst in heißem Wasser kaum löslich sind, abgeschieden wird; sie lassen sich durch Waschen mit kaltem Wasser ganz bequem reinigen und halten sich an der Luft vollkommen beständig.

Hierzu ist zu bemerken, daß man nur eine minimale Trübung, die aber sofort wieder in Lösung geht, dann erhält, wenn man die Natronlauge gut gekühlt zur Tellursäurelösung giebt; das Salz fällt dann beim Erhitzen aus. Verwendet man zu der Sättigung mit Natron Tellursäurelösungen von ca. 30%, so gewinnt man, wie F. MYLIUS<sup>1</sup> nachgewiesen hat, ein leichter lösliches, prismatisches Salz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , welches man dem Tetrahydrate des Natriumchromats zur Seite stellen kann. Dieses Salz entspricht aber dem „metastabilen Zustande“, denn bei längerer Berührung mit Wasser bei Zimmertemperatur geht es nach längerem Stehen, bei 60° dagegen schon nach einigen Stunden in das Dihydrat über.

F. MYLIUS<sup>2</sup> hat außerdem noch ein Salz  $\text{Na}_4\text{TeO}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  beschrieben, welches ebenfalls durch Hydrolyse leicht in  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  übergeführt werden kann, wobei freies Natron in der Lösung bleibt.

Es scheint unbekannt zu sein, daß man auf Zusatz von absolutem Alkohol zu einem gut gekühlten Gemisch von Natronlauge und Tellursäure, eine ähnliche Ölschichte erhält, wie sie oben beim Kaliumtellurat beschrieben worden ist; diese ölige, leichtbewegliche Abscheidung unterscheidet sich von der des Kaliumtellurats, die bekanntlich ziemlich lange Zeit braucht, ehe sie in den krystallinischen Zustand übergeht, dadurch, daß sie schon nach Verlauf weniger Minuten zu einem Haufwerk kleiner, schön ausgebildeter Krystalle

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 34 II, 2208.

<sup>2</sup> L. c.

erstarrt, welche einen intensiven Glanz besitzen; infolge der ihnen in mehr oder minder großen Mengen anhaftenden Natronlauge sind sie in kaltem Wasser merklich löslich; ob hier ein höheres Hydrat eines Natriumtellurats vorliegt, ist aus den Analysen nicht ersichtlich, da das Salz selbst nach tagelangem Digerieren mit Alkohol nicht analysenrein erhalten werden konnte. Es wurde deshalb wieder in Wasser gelöst und aus dieser Auflösung durch Kochen mit Natronlauge gefällt.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde mit Eiswasser ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier kurz getrocknet und dann in einen mit Chlorcalcium gefüllten Exsikkator gebracht, wo sie bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

Wie die folgende Tellurbestimmung ergab, zeigt das Salz die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{TeO}_6$ :

1.0565 g Substanz ergaben 0.4900 g Tellur.

Berechnet für  $\text{Na}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ :  
46.62 % Te

Gefunden:  
46.37 % Te.

Nach einigen Litteraturangaben soll das neutrale Natriumtellurat beim Glühen in eine gelblich-weiße Masse übergehen, die nur in Salpetersäure löslich sein solle. Nach den Erfahrungen aber, die ich beim Erhitzen und Glühen der Tellursäure und des Kaliumtellurats gemacht hatte, kam mir diese Angabe so merkwürdig vor, daß ich sie einer Revision unterzog, wobei ich nachweisen konnte, daß hier wirklich ein Irrtum vorliegt.

Zur Ausführung der Versuche erhitze ich zwei abgewogene Proben des reinen, neutralen Natriumtellurats, die eine im Porzellantiegel, die andere in einem Platintiegel, welcher zur Abhaltung der reduzierenden Flammengase extra noch in einen größeren Porzellantiegel gestellt worden war. Die Tiegel wurden erst bei  $100^\circ$  im Trockenschranke längere Zeit stehen gelassen; dann wurde die Temperatur langsam nach und nach gesteigert, bis zum Schlusse die Tiegel bis zur Gewichtskonstanz über einer Flamme direkt erhitzt wurden. Hierbei schmilzt das Salz zu einer ruhig fließenden Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zu einem farblosen, strahlig-krystallinischen Kuchen erstarrt, der sich leicht und vollkommen vom Tiegel ablöst.

Das Reaktionsprodukt ist nun zwar in Wasser kaum mehr löslich, dagegen wird es aber von kalter Salzsäure spielend leicht,



von Salpetersäure und Schwefelsäure merklich, von Ammoniak nur teilweise aufgenommen. Die salzsaure Lösung entwickelt beim Erhitzen kein Chlor und wird auch durch viel Wasser nicht gefällt.

Durch diese qualitativen Reaktionen schon wurde meine Vermutung, daß die Alkalitellurate analog der Säure beim Erhitzen Sauerstoff abgeben, bestätigt, und es lag kein Zweifel mehr vor, daß sich das Natriumtellurat in wasserfreies Tellurit verwandelt hatte; der endgültige Beweis dafür wurde durch zwei Analysen, zu denen ich das im Platintiegel geschmolzene Präparat verwandte, erbracht; ich erhielt dabei folgende Zahlen:

- I. 0.5378 g Substanz ergaben 0.3081 g Tellur.  
 II. 0.4411 g „ „ 0.2528 g Tellur.

Berechnet für  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ :

57.52 % Te

Gefunden:

I. 57.29 %; II. 57.31 % Te.

Aus der Eigenschaft der Tellursäure beim Erwärmen mit Natronlauge ein äußerst schwer lösliches Natriumsalz zu bilden, schloß ich, daß es vielleicht möglich sein könnte, die Säure zur qualitativen Erkennung des Natriumions neben Kaliumionen zu benutzen.

Ein angestellter Versuch zeigte die Richtigkeit meiner Voraussetzung: Mischt man Kalilauge und Natronlauge zusammen mit einer wässrigen Lösung von Tellursäure, so scheidet sich beim Erhitzen der Flüssigkeit Natriumtellurat in der bekannten Form ab, während in dem Filtrate durch Überchlorsäure das Kalium nachgewiesen werden kann.

Nachdem dies festgestellt war, kam es mir vor allem darauf an, eine Methode ausfindig zu machen, mittels welcher man die Natriumionen in den Salzen von denen des Kaliums unter Zuhilfenahme der Tellursäure trennen könnte, da es sich zeigte, daß die Tellursäure als solche mit den Salzen des Natriums keine schwer löslichen Verbindungen bildet.

Ich fand, daß das neutrale Ammoniumtellurat insoweit, als die gemischten Alkalichloride in Betracht kommen, zu diesem Zwecke recht gut geeignet ist. Versetzt man nämlich die wässrige Lösung des tellursauren Ammoniaks — welches man durch Zusammen gießen einer wässrigen Tellursäurelösung mit nicht zu verdünntem Ammoniak und Auflösen des hierbei entstehenden weißen, klebrigen Niederschlages in kaltem Wasser erhält — mit einer Chlornatrium-

lösung, so fällt in der Siedehitze ein weißer Niederschlag aus, während die Flüssigkeit als solche durch eine Lösung von Chlorkalium selbst bei andauerndem Kochen nicht verändert wird.

Man kann die Erscheinungen am besten folgendermaßen demonstrieren: die Lösung des Ammoniumtellurats wird in der Siedehitze mit einer gleichfalls kochenden Lösung von Kaliumchlorid versetzt, wobei keinerlei Veränderung erfolgt, sondern das Flüssigkeitsgemisch vollkommen klarbleibt; fügt man dagegen jetzt kochend-heiße Chlornatriumlösung hinzu, so wird momentan ein dicker, weißer Niederschlag ausgefällt, der sich beim Erhitzen zusammenballt, aber merkwürdigerweise nicht grobkristallinisch wird, sondern amorph bleibt.

Die Analysen ergaben leider über die Konstitution des so erhaltenen Niederschlages keinen Aufschluss, da erhebliche Differenzen — bis 7% — im Tellurgehalte erhalten wurden; vielleicht reißt der Niederschlag beim Kochen auch etwas Verunreinigungen — Kalium- oder Natriumchlorid — mit, von denen er kaum mehr zu befreien sein dürfte. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag ergab bei der qualitativen Prüfung keinen Ammoniakgehalt, so daß mir also eine Verunreinigung durch Ammoniumtellurat ausgeschlossen erscheint.

Sehr merkwürdig ist die Thatsache, daß außer dem Chlorid nur noch Natriumsulfit eine gleiche scharfe Reaktion giebt, während die anderen Salze nur in ganz konzentrierten Lösungen eine schwache Opalescenz bewirken.

---

Mit Hilfe des neutralen Kaliumtellurats  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  stellte ich noch folgende unbekannte Salze der Tellursäure dar:

#### **Tellursaures Ceroxyd.**

Vermischt man die wässrige Lösung des Kaliumtellurats mit einer ebenfalls wässrigen Lösung von Ceriammoniumnitrat, so fällt ein dicker, hellgelber, schleimiger Niederschlag aus, der, mit heißem Wasser ausgewaschen, beim Trocknen auf dem Filter unter Dunkel-färbung in eine harte, nicht krystallisierbare Masse übergeht. Aus der salzsauren Lösung konnte mit Ammoniak das Cer und mit Schwefeldioxyd das Tellur qualitativ nachgewiesen werden.

### Thoriumtellurat

fällt als weißer, flockiger, im Überschuße des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Kaliumtellurats mit Thoriumnitrat versetzt; beide Elemente wurden in dem sauber ausgewaschenen Niederschlage qualitativ nachgewiesen.

### Uranyltellurat

wird bei dem Versetzen von Kaliumtelluratlösung mit Uranylacetat als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der sich in kalter Salzsäure leicht löst, und, wie qualitativ nachgewiesen werden konnte, sowohl Tellur, als auch Uran enthält.

### Zinktellurat

entsteht als ein dicker, weißer, im Überschuße des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag beim Zusammengießen von Zinkchlorid- und Kaliumtelluratlösung.

Ferner wurden noch Versuche angestellt, um die bisher nur in amorphem Zustande erhaltenen Salze eventuell in krystallisierter Form zu gewinnen. Hierzu wurde das Calciumsalz der Tellursäure verwendet, und zwar wurde ein Gemisch von Kalkwasser und konzentrierter wässriger Tellursäurelösung im Rohre unter Druck auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Es gelang, selbst beim Erhitzen auf 150°, nicht auf diese Weise Krystalle zu erhalten, sondern der gebildete Niederschlag war stets amorph.

Mit den Silbersalzen der Tellursäure habe ich mich auch eingehender beschäftigt, da ich mit Hilfe dieser zu Estern der Tellursäure zu gelangen hoffte.

Vermischt man eine neutrale wässrige Lösung von Silbernitrat mit einer Lösung von tellursaurem Kalium, so erhält man das neutrale Salz!  $\text{Ag}_3\text{TeO}_4$  als dunkelgelben, sehr leicht zersetzlichen Niederschlag, der in reinem Zustande kaum zu erhalten ist, und der bei der Analyse meist recht wechselnde Zahlen ergibt. Beim Auswaschen nämlich, oft auch schon in Berührung mit dem zur Lösung der Komponenten benutzten Wasser, wird das Salz immer dunkler, indem es sich dabei in ein basisches Tellurat der Zusammensetzung  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6 = (3\text{Ag}_2\text{O})\cdot\text{TeO}_3$  verwandelt, das als schwarzbrauner Niederschlag auf dem Filter zurückbleibt; wäscht man dagegen mit

heißem Wasser aus, oder bedient man sich zur Darstellung des Salzes warmer Lösungen, so erhält man ein basisches Tellurat von leberbrauner Farbe, welches der Formel  $(3\text{Ag}_2\text{O})(2\text{TeO}_3)$  entspricht.

Nach den Angaben von BERZELIUS soll das neutrale Salz in reinem Zustande bequem aus stark konzentrierten Lösungen zu erhalten sein; leider kann ich diese Angabe nicht bestätigen, da das Produkt auch hierbei stets mehr oder weniger mit basischen Salzen verunreinigt ist.

Schließlich hat OPPENHEIM<sup>1</sup> noch ein Salz beschrieben, welches er in reinen Krystallen dadurch erhalten haben will, daß er zu einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat eine Lösung von Tellursäure hinzusetzte; eine Formel für die Zusammensetzung dieses Salzes hat er nicht angegeben, sondern nur mitgeteilt, daß er qualitativ sowohl Silber, als auch Tellursäure und Salpetersäure habe nachweisen können. Diese Verbindung hätte somit Mischkrystalle von tellursaurem Silber mit Silbernitrat verkörpern müssen.

Ich habe verschiedentlich nach OPPENHEIM's Angaben und auch unter Modifizierung der Bedingungen — z. B. Arbeiten bei  $0^\circ$  — Versuche zur Gewinnung einer derartigen Verbindung angestellt, sehe mich aber durch den jedesmal erhaltenen Mißerfolg genötigt, anzunehmen, daß OPPENHEIM's Angaben auf einem Irrtum beruhen; ich habe nie ein anderes Salz erhalten, als das rotbraune, welches sich, wie oben angegeben, nach und nach in das schwarzbraune basische Tellurat verwandelt.

Die einzige Möglichkeit, die sich bietet, um OPPENHEIM's Angaben zu erklären, dürfte meiner Ansicht nach die sein, daß er eine stark salpetersaure Silberlösung angewandt und durch diese nicht ein homogenes Salz beim Zusammengießen der Lösung mit der der Tellursäure ausgefällt hat, sondern Tellursäure selbst, welche dann naturgemäß stark mit Silbernitrat verunreinigt war und Anlaß zu der Vermutung gegeben hat, daß hier Mischkrystalle vorlägen.

Mit dem mühsam in reinem Zustande gewonnenen neutralen Silbertellurat versuchte ich nun, Ester der Tellursäure darzustellen; doch zeigte es sich schon bei den ersten orientierenden Versuchen, daß Tellursäureester auf diesem Wege ebensowenig zu erhalten sind, als auf dem von OPPENHEIM<sup>2</sup> eingeschlagenen, welcher die

---

<sup>1</sup> Inaugural-Dissertation, Göttingen 1857.

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

Ester durch Behandeln der Tellurhalogenderivate mit Alkohol darzustellen trachtete.

Das neutrale Silbertellurat wandelt sich nämlich auch schon durch den Einfluss des Jodalkyls und des zur Reaktion nötigen Alkohols in basisches Salz um, und dafs dieses nicht unter Esterbildung mit dem Jodalkyl reagiert, erscheint auf den ersten Blick natürlich; ich glaube nach meinen Erfahrungen sagen zu können, dafs die Ester der Tellursäure, welche ja nach den uns jetzt zugänglichen Methoden zu Derivaten der angeblich existierenden Säure  $H_2TeO_4$  führen müßten, voraussichtlich genau so unbeständig, bezw. undarstellbar sein werden, als die Säure im freien Zustande selbst.

Nach der von mir angewandten Methode ist es wenigstens unmöglich, zu solchen Derivaten zu gelangen, da man immer Gefahr läuft, mit einem Gemenge von neutralem und basischem Salze zu arbeiten.

*Erlangen, Chemisches Laboratorium der kgl. Universität, Februar 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1902.

---

# Über das Chromhydroxyd.

Von

W. FISCHER und W. HERZ.

(Nach Experimenten von W. FISCHER.)

Wie in einigen Mitteilungen von W. HERZ<sup>1</sup> angegeben (und kürzlich von A. HANTZSCH und RUBENBAUER<sup>2</sup> für das Zinkhydroxyd bestätigt) wurde, ist eine ganze Anzahl von anorganischen Verbindungen bekannt, die zuerst als leichtlösliche Formen entstehen und allmählich immer schwerer löslich werden. Diese Erscheinung wurde von W. HERZ (l. c.) auch beim Chromhydroxyd beobachtet, das unmittelbar nach dem Ausfällen sich leicht in kalter Natronlauge löst, während es nach dem Filtrieren und Trocknen ganz unlöslich geworden ist. Im Anschluß an diese Beobachtung wurde eine Reihe von Untersuchungen über das Chromhydroxyd angestellt, über die hier kurz berichtet werden soll.<sup>3</sup>

## Die Löslichkeit des frischgefällten Chromhydroxyds in Alkalien.

Wird zu einer Lösung von grünem Chromichlorid Kalilauge oder Natronlauge im Überschufs gesetzt, so entsteht eine grüne Lösung, indem sich der anfänglich gebildete Niederschlag leicht auflöst. Man beobachtet weiter, dafs diese Lösung von selbst bei längerem Stehen trübe wird und ein Ausfallen von Chromhydroxyd stattfindet, was umso später eintritt, je gröfser der Überschufs an Lauge ist. Diese Ausfällung wird — wie bekannt — durch Temperaturerhöhung beschleunigt, so dafs sich direkt eine Temperatur

<sup>1</sup> *Zeitschr. anorg. Chem.* 25, 155; 27, 390; 28, 344 und 474.

<sup>2</sup> *Zeitschr. anorg. Chem.* 30, 299 und 332.

<sup>3</sup> Ausführlich werden die Versuche in der Dissertation von W. FISCHER, Breslau 1902, beschrieben.

feststellen läßt, bei der eine plötzliche Abscheidung zu bemerken ist. Erwärmt man eine Lösung von Chromhydroxyd in Alkali vorsichtig, so findet man, daß der Temperaturpunkt der Abscheidung des Chromhydroxyds sowohl von der Konzentration der Lauge als auch von der chemischen Natur ihres Kations abhängt. Die Abscheidung findet statt, wenn gesetzt werden zu 10 ccm Chromichloridlösung  $\left(0.765 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$  10 ccm.

Natronlauge	5.4 n	bei	83°	82°	83°
„	2.7 n	„	76°	76°	—
Kalilauge	2.8 n	„	98°	97°	98°
„	1.4 n	„	85°	86°	85°.

Weiterhin wurde das Verhältnis zwischen der Quantität lösender Basen und der gelösten Menge Chromhydroxyd bestimmt. Es wurde dabei so verfahren, daß immer dieselbe absolute Menge OH<sup>-</sup>-Ionen in verschiedenen Voluminen Wasser gelöst zur Verwendung gelangte. Die Chromichloridlösung wurde aus einer Bürette zufließen gelassen und beobachtet, nach welcher Kubikcentimeteranzahl ein bleibender Niederschlag entstand. Zu diesen Versuchen wurde eine rein grüne Chromichloridlösung benutzt, und die Versuche, um eine Umwandlung in die violette Form möglichst zu verzögern, bei Temperaturen zwischen 0 und 3° ausgeführt. Da diese Versuche auf der Beobachtung der Entstehung eines eben bleibenden Niederschlages in einer sehr stark gefärbten Lösung beruhen, so kann ihre Genauigkeit natürlich nur eine recht bedingte sein. Es ergaben sich folgende Zahlen:

1 ccm	Natronlauge	5.95 n	brauchen	2.5 ccm	Chromichloridlösung	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
2	„	2.877 n	„	2.5	„	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
5	„	1.183 n	„	2.5	„	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
10	„	0.5905 n	„	2.5	„	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
20	„	0.288 n	„	2.5	„	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
1	„	Kalilauge	4.67 n	„	2.4	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
2	„	„	2.32 n	„	2.3	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$

5 ccm Kalilauge	0.936 n	brauchen	2.3 ccm	Chromichloridlösung	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
10 „ „	0.467 n	„	2.25 „	„	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$
20 „ „	0.232 n	„	2.4 „	„	$\left(1.559 \frac{\text{Cr}}{3} n\right)$

Aus diesen Zahlen folgt, daß recht angenähert dieselbe absolute Menge Natronlauge (oder Kalilauge) ohne Rücksicht auf ihre Verdünnung die gleiche Menge Chromhydroxyd in Lösung zu halten vermag.<sup>1</sup> Die angeführten Zahlen zeigen auch, daß ein deutlicher Unterschied in der Lösungsfähigkeit von Kalilauge und Natronlauge vorhanden ist, und zwar daß die erstere stärker lösend als die zweite wirkt, wie dies nach Versuchen von HERZ und RUBENBAUER wahrscheinlich auch beim Bleihydroxyd der Fall ist.

#### Die Natur der alkalischen Lösung des Chromhydroxyds.

Das Aussehen gewisser Lösungen von Chromhydroxyd in Alkali — besonders beim leichten Erwärmen oder beim Versuch, einen eben ausgefallten Niederschlag wieder aufzulösen — entspricht ganz dem Eindruck, den man von einer kolloidalen Lösung gewinnt. Es wurde daher versucht, die Kriterien, die wir für kolloidale Lösungen besitzen, auf die Alkalilösung des Chromhydroxyds in Anwendung zu bringen. Hierfür kamen in Betracht: Die Ausfällung des kolloid gelösten Stoffes durch Elektrolyte, die Unfähigkeit des Kolloids, durch poröse Membranen zu diffundieren, und schliesslich Leitfähigkeitsbestimmungen.

Die Ausfällung der Kolloide durch Elektrolyte ist insofern kein besonders gutes Erkennungsmittel, als auch nicht kolloidal gelöste Stoffe durch Salzzusatz nicht selten gefällt werden und andererseits die Empfindlichkeit verschiedener Kolloide verschiedenen Elektrolyten gegenüber sehr verschieden ist.<sup>2</sup> Daß Kalium- und Natriumchlorid beim Chromhydroxyd ohne stärkere fällende Wirkung sind, geht schon aus der Thatsache hervor, daß sich eine Lösung von Chromhydroxyd durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu

<sup>1</sup> Bei Anwendung geringer Basenkonzentrationen (1 normal und weniger) zeigt sich, daß die Flüssigkeit lange vor dem Ausfallen eines wirklichen Niederschlages trüb zu werden beginnt. Bei Konzentrationen von 0.25 normal an tritt diese Trübung schon ein, ehe noch die Hälfte der zur Hervorbringung eines deutlichen Niederschlages erforderlichen Menge Chromchlorid zugesetzt ist.

<sup>2</sup> LOTTERMOSE, Ahrens' Sammlung von Vorträgen, Bd. 1901.



Chromichlorid überhaupt zu bilden vermag. Die Anwendung anderer Metallsalze zur Fällung verbietet sich in sehr vielen Fällen deswegen, weil ihre Kationen durch OH<sup>-</sup>-Ionen gefällt werden, was Konzentrationsänderungen zur Folge hat, die für sich allein bereits zur Fällung genügen. Die langsame Ausfällung, die bei Lösungen von Chromhydroxyd in Natron allmählich stattfindet, ist aber vielleicht in letzter Linie durch das bei der Darstellung der Lösung entstandene Chloralkali bedingt. Diese Anschauung wird dadurch um so wahrscheinlicher, als die Ausfällung durch den Zusatz von Baryumsulfat<sup>1</sup> anscheinend etwas beschleunigt wird; eine besonders starke Wirkung auf die Ausfällung konnte aber nicht nachgewiesen werden. Dagegen läßt sich die Ausfällung einer analogen Chromhydroxydlösung in Barytlauge durch Alkalisalze leicht beobachten.

Einen besseren Hinweis auf die kolloidale Natur der Lösung ergaben dagegen folgende Dialysatorversuche: Eine durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu Chromichloridlösung hergestellte alkalische Lösung von Chromhydroxyd wurde in den einen Raum eines Dialysators gebracht, während in dem anderen, durch eine tierische Blase getrennten Raume sich reines Wasser befand. Bei einer ganzen Zahl von Versuchen zeigte sich, daß das Wasser sehr bald alkalische Reaktion annahm, daß aber das Wasser selbst nach mehreren Tagen völlig farblos blieb, während auf der Membran ein starker Niederschlag von Chromhydroxyd sich bildete. Hier zeigt also die alkalische Lösung des Chromhydroxyds das typische Verhalten eines Kolloids im Gegensatz z. B. zu einer entsprechend dargestellten Lösung von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge, die eine typische Verbindung enthält,<sup>2</sup> und wo der Dialysatorversuch eine Wanderung des Aluminiums durch die Membran analytisch zu erkennen gestattet. Dem Chromhydroxyd viel ähnlicher verhielt sich das Zinkhydroxyd; die alkalische Lösung desselben zeigte, daß zwar gewisse Mengen von Zink durch die Membran gewandert waren; aber auf der Membran schied sich eine große Menge des Zinkhydroxyds ab, was in Übereinstimmung mit Versuchen von

<sup>1</sup> VANINO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 662.

<sup>2</sup> Daß es auch gelöste Aluminate von der Formel  $K_3AlO_3$  giebt, ist von mir aus der Thatsache geschlossen worden, daß bei der Auflösung des trocknen Aluminiumhydroxyds auf 1 Mol. Al genau 3 Mol. KOH kommen. (*Z. anorg. Chem.* 25, 155). Durch den Einwand von HANTZSCH (*Z. anorg. Chem.* 30, 298), daß hiermit nur eine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt, aber kein Beweis für die Existenz einer Verbindung in der Lösung gegeben sei, veranlaßt, werde ich meine Aluminatlösungen weiter untersuchen.

HANTZSCH (l. c.) über die Hydrolyse auch dafür spricht, daß das Zinkhydroxyd großenteils kolloidal gelöst ist.

Um die Anschauung, daß das Chromhydroxyd in Laugen eine kolloidale Lösung darstellt, weiter zu stützen, wurden noch Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit auf Grund der folgenden Überlegung angestellt:

Wenn es sich bei der Lösung des Chromhydroxyds in Natronlauge um eine kolloidale Lösung handelt, so muß die elektrische Leitfähigkeit derselben wesentlich von der Natronlauge abhängen, und das Ausfallen des Chromhydroxyds darf die Leitfähigkeit nur unbedeutend verändern. Handelt es sich dagegen um eine Verbindung, so muß die Abscheidung des Chromhydroxyds einer Zersetzung des gelösten und leitenden Stoffes entsprechen und damit eine Änderung der Leitfähigkeit stattfinden. Da die Abscheidung des Chromhydroxyds aus der Lösung in Natron — wie bekannt — sehr leicht durch Kochen bewirkt werden kann, so erschien folgende Versuchsanordnung geboten:

Zu einer Lösung von grünem Chromichlorid wurde soviel Natronlauge gesetzt, daß der zuerst entstandene Niederschlag gelöst war, und dann die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Darauf wurde die Lösung erhitzt und von dem ausgefallenen Chromhydroxyd abfiltriert; im Filtrat wurde von neuem die Leitfähigkeit bestimmt, und es zeigte sich, daß in beiden Fällen (vor und nach dem Erhitzen und Filtrieren) die Leitfähigkeit genau dieselbe geblieben war, wie es für den Fall der kolloidalen Lösung eintreten mußte. (Die Ausführung dieser Leitfähigkeitsmessungen unterstützte Herr Dr. O. SACKUR in liebenswürdigster Weise, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.)

Aus diesen Versuchen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Auflösung des Chromhydroxyds in Natron eine kolloidale Lösung vorstellt, während unter den gleichen Bedingungen das Aluminiumhydroxyd die Lösung einer Verbindung liefert; zwischen diesen beiden Hydroxyden scheint das Zinkhydroxyd zu stehen, das zum Teil als Zinkat und zum Teil kolloidal gelöst ist.

Stellt man einen Teil der eben beschriebenen Versuche mit Chromsulfatlösung an Stelle der Chloridlösung an, so treten immer Komplikationen auf, die wahrscheinlich auf der Bildung von Chromschwefelsäuren beruhen und noch nicht näher untersucht sind.

### Über die Löslichkeit von Chromhydroxyd in Ammoniak und Ammoniakbasen.<sup>1</sup>

Wenn man zu einer Lösung eines Chromsalzes Ammoniak im Überschufs fügt, so löst sich ein Teil des Chromhydroxyds zu einem Chromammoniakkomplex auf, der an seiner rotvioletten Farbe kenntlich ist. Um diese Löslichkeitsverhältnisse zu untersuchen, wurden Glasflaschen von ca. 100 ccm Inhalt mit grünem Chromchlorid und Ammoniak von verschiedensten Konzentrationen fast völlig angefüllt, wodurch ein Niederschlag und eine rotviolette Lösung entstand, und durch Zuschmelzen verschlossen. Die Flaschen wurden bei 25° geschüttelt und nach 4—6 Tagen die Inhalte der Schüttelgefäße im Thermostaten absitzen gelassen. Es zeigte sich, daß die Lösung ganz farblos geworden war und kein Chrom mehr enthielt. Diese Versuche wurden bei 45°, 65° und 11.5° wiederholt, und stets ergab sich das gleiche Resultat, nur geht die quantitative Abscheidung des ursprünglich gelösten Hydroxyds bei höherer Temperatur schneller (bei 45° nach 3 Tagen, bei 65° nach 10 Stunden), bei niedrigerer langsamer (bei 11.5° nach 14 Tagen noch nicht völlig) vor sich. Daraus muß man schließen, daß die gelöste Verbindung allmählich in eine stabilere, schwerer lösliche Form übergeht.

Das Verhalten des Methylamins ist dem des Ammoniaks ähnlich. Es entsteht auch hier eine teilweise Lösung des Chromhydroxyds, die hellblau gefärbt ist. Diese Lösung ist aber unbeständiger als die ammoniakalische, denn hier fällt bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden bereits die gesamte Chrommenge aus. Daher kann man Methylamin bei Zimmertemperatur als quantitatives Fällungsmittel für Chromionen verwenden, wenn man lange stehen läßt. So wurden z. B. aus einer Chromchloridlösung, die 0.2800 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthielt, durch Methylamin nach eintägigem Stehen 0.2805 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gefällt.

Dimethyl- und Trimethylamin geben, entsprechend ihrem Verhalten anderen Kationen gegenüber,<sup>2</sup> sofort quantitative Fällungen.

<sup>1</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, daß die in meiner letzten Arbeit (*Z. anorg. Chem.* 30, 280) angegebenen Löslichkeiten von Zinkhydroxyd in Ammoniak und Ammoniakbasen vielleicht deswegen etwas zu hoch sind, weil das nach gewöhnlicher Methode hergestellte Zinkhydroxyd etwas basisches Sulfat (S. KURILOW, *Chem. Centrbl.* 1901 II, 1222, und HANTZSCH, *Z. anorg. Chem.* 30, 295) enthalten haben kann. W. H.

<sup>2</sup> HERZ, *Z. anorg. Chem.* 26, 90 u. 347; 27, 310.

Die eben erwähnte Chromichloridlösung ergab mit Dimethylamin 0.2796 und 0.2812 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mit Trimethylamin 0.2784 und 0.2796 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ob allerdings diese analytischen Methoden praktisch zu empfehlen sind, ist deshalb recht zweifelhaft, weil die Flüssigkeiten gern trübe durchs Filter gehen und die Filter gelegentlich recht schlecht sich veraschen lassen.

Als Anhang sei noch das Verhalten des Tetramethylammoniumhydroxyds erwähnt. Dasselbe löst Chromhydroxyd vollständig auf, was seiner Ähnlichkeit mit Kalium- und Natriumhydroxyd entspricht. Seine Lösungsfähigkeit ist stärker wie die der Natronlauge, wie folgender Versuch zeigt: 10 ccm Natronlauge (1.08 n) halten 5.4 ccm Chromichloridlösung  $\left(1.334 n \frac{\text{Cr}}{3}\right)$  in Lösung, 10 ccm Tetramethylammoniumhydroxyd (1.1 n) entsprechen 7.2 ccm derselben Chromichloridlösung.

Aus diesen und früheren Versuchen von HERZ folgt also, daß das Chromhydroxyd zuerst in einer Modifikation entsteht, in der es die Eigenschaft besitzt, sich leicht in Basen zu lösen. Es verliert aber diese Eigenschaft langsam beim Stehen, schneller beim Erwärmen oder beim Filtrieren und Trocknen.

*Breslau, Chemisches Institut der Universität, 22. April 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1902.

## Wirkung von Wasserstoffsperoxyd und Natriumhypochlorit auf die Oxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium.

Von

L. PISSARJEWSKY.

Die Superoxyde des Thoriums, Zirkoniums und Ceriums wurden von CLEVE, LECOCK-DE-BOIBODRAN, HERMANN und BAILEY durch Einwirkung von  $H_2O_2$  und  $NH_3$  auf die Salze dieser Elemente erhalten.<sup>1</sup> Nach CLEVE entsteht Thoriumsuperoxyd auch bei Einwirkung von  $H_2O_2$  (ohne  $NH_3$ ) auf  $Th(SO_4)_2$ , oder Thoriumacetat, und Zirkoniumsuperoxyd bei Einwirkung von  $H_2O_2$  auf Zirkoniumoxydhydrat. HERMANN und LECOCK-DE-BOIBODRAN hatten Ceriumsuperoxyd durch Einwirkung  $H_2O_2$  auf eine Lösung von Cerosalz und Natriumacetat bekommen und BAILEY fand, daß die stark sauren Zirkoniumsulfat- oder Zirkoniumacetatlösungen mit  $H_2O_2$  einen wasserhaltigen Niederschlag von Zirkoniumsuperoxyd von der Formel  $Zr_2O_5$  geben. Die konzentrierte  $H_2O_2$ -Lösung giebt sofort einen Niederschlag, die schwache giebt die Fällung nach einiger Zeit.

Die erwähnten Forscher geben für die Superoxyde des Ceriums und Zirkoniums die Formeln  $CeO_3$  und  $ZrO_3$ , in welchen das Verhältnis des Oxyds zum aktiven Sauerstoffe ist gleich: 1:1 und für das Thoriumsuperoxyd die Formel  $Th_2O_7$  ( $ThO_2 : O = 1 : 1.5$ ). Meine Untersuchungen zeigten, daß es noch eine viel beständigere Form von der Zusammensetzung  $ThO_3$  giebt.<sup>2</sup> Diese letzte Verbindung zeigt in einer kohlenstofffreien Atmosphäre keine merkliche Zersetzung innerhalb 24 Tagen, indessen  $Th_2O_7$  unter Verlust an aktivem Sauerstoff nach 3—4 Tagen in die beständigere Form  $ThO_3$  übergeht.

<sup>1</sup> CLEVE, *Bull. Soc. Chim.* N. S. 43 (1885), 57; LECOCK-DE-BOIBODRAN, *Compt. rend.* 100, 605; HERMANN, *Journ. prakt. Chem.* 30, 189; BAILEY, *J.* [2] 1886, 1941 und *Ann. Chem.* 232, 352.

<sup>2</sup> Die Superoxyde des Zirkoniums, Ceriums und Thoriums, *Z. anorg. Chem.* 25, 391.

**Wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .**

Die Wasserstoffsperoxydlösung von 30 % Gehalt fällt aus der konzentrierten Lösung von  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  einen weissen gelatinösen Niederschlag von Thoriumsperoxyd. Die Geschwindigkeit der Fällung hängt von der Konzentration des  $\text{H}_2\text{O}_2$  ab. Wenn diese Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, dann entwickelt sich Sauerstoff, bei 0° aber bemerkt man keine Sauerstoffentwicklung und fast keine Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wie dies folgende Versuche zeigen.

I. Es waren 100 ccm der  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung (2.5 %) und 100 ccm der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (0.66 % angewendet. Das Gemisch dieser beiden Lösungen wurde 18 Stunden bei 0° gehalten. Hierauf wurde verdünnte, bis 0° abgekühlte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Zersetzung des Niederschlages hinzugefügt, alles mit Eiswasser bis 500 ccm verdünnt und analysiert.

Auf 5 ccm d. Lösung wurden 19.7 ccm  $\text{KMnO}_4$  (1 ccm = 0.00033 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ )  
 „ 5 ccm „ „ „ 19.75 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht  
 Mittel: 19.73 ccm.

Die Analyse zeigt, dafs in 500 ccm enthalten sind 0.651 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; dabei war angewandt worden 0.66 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; das heifst, nur 1.36 % sind zersetzt worden.

II. Der vorige Versuch wurde noch einmal ausgeführt. Das Gemisch der Lösungen wurde 9 Stunden bei 0° gehalten.

Auf 5 ccm der Lösung wurden 19.9 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht  
 „ 5 ccm „ „ „ 19.8 ccm  $\text{KMnO}_4$  „  
 „ 5 ccm „ „ „ 19.9 ccm  $\text{KMnO}_4$  „  
 Mittel: 19.80 ccm.

Dies entspricht 0.655 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 500 ccm; das heifst, nur 0.69 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  sind zersetzt worden.

Dieser Niederschlag von Thoriumsperoxyd enthält keine Salpetersäure, bei Einwirkung verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt er  $\text{H}_2\text{O}_2$  und bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure stark ozonisierten Sauerstoff.

Zur Analyse wurde der Niederschlag in folgender Weise erhalten: ich versetzte eine bis 4—5° abgekühlte  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung mit der (auch bis 4—5°) abgekühlten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung. Der so erhaltene Niederschlag wurde auf dem Filter ausgewaschen, abgesaugt und in (bis 2—3°) abgekühlter 15 % iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgelöst.

I. Auf 80 ccm d. Lösg. wurd. 37 ccm  $\text{KMnO}_4$  (1 ccm = 0.00084 g O) verbr.  
 „ 80 ccm „ „ „ 37.1 ccm  $\text{KMnO}_4$  (1 ccm = 0.00084 g O) „  
 Mittel: 37.05 ccm.

Dies entspricht 0.03112 g Sauerstoff.

Für 80 ccm der Lösung ergibt dies 0.3105 g  $\text{ThO}_2$ :  $\text{ThO}_2$ : O = 1 : 1.65.

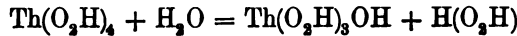
II. Thoriumsuperoxyd wurde noch einmal nach derselben Methode dargestellt und analysiert. Auf 100 ccm seiner Lösung wurden 42 ccm  $\text{KMnO}_4$  verbraucht, was 0.03528 g Sauerstoff entspricht. Dies ergibt für 100 ccm 0.387 g  $\text{ThO}_2$ :  $\text{ThO}_2$ : O = 1 : 1.5.

Da die Versuche von CALVERT<sup>1</sup> zeigen, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine einbasische Säure ist, so können wir annehmen, daß bei der Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  Wasserstoffsuperoxyd  $\text{HNO}_3$  aus Thoriumsalz nach der Gleichung:  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Th}(\text{O}_2\text{H})_4 + 4\text{HNO}_3$  verdrängt.

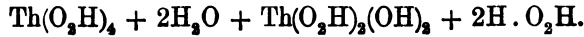
<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 38, 513; auch BREIDIG, *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 622.

<sup>2</sup> Das heißt, daß man Thoriumsuperoxyd und andere derartige Verbindungen, wie Salze des  $\text{H}_2\text{O}_2$  betrachten soll. Diese Meinung hat Dr. BÖTTGER zuerst ausgesprochen (Grundrifs der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen. W. BÖTTGER, Seite 299 (1902)), er begründet sie darauf, daß die Lösung eines Thoriumsalzes mit Wasserstoffsuperoxyd eine weiße Fällung giebt, deren Lösung in Schwefelsäure die Reaktion auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  giebt. Diese Verhältnisse, schreibt er, deuten darauf hin, daß es sich in diesem Falle, wie auch in anderen Fällen nicht um Superoxyde in dem Sinne von Blei- oder Mangansuperoxyds handelt, sondern, daß die Niederschläge vermutlich schwer lösliche Salze des Wasserstoffperoxyds sind. WOLFFENSTEIN (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 2430: „Zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds“) behauptet seinerseits, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  wie eine zweibasische Säure reagiert, und empfiehlt das von MELIKOFF und mir erhaltene Ammoniumhydroperoxyd als Salz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  der Formel  $\text{NH}_4\text{O}-\text{OH}$  zu betrachten. (Wir haben auch dieselbe Formel gegeben, siehe: *Z. anorg. Chem.* 18, 89). A. BAEYER und VILLIGER sagen (in ihrer Abhandlung: „Über Äthylhydroperoxyd“, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 741), daß Äthylhydroperoxyd eine schwache Säure ist und mit Alkali- und Erdmetallen Salze bildet sehr ähnlich den Salzen von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Das heißt, daß A. BAEYER und VILLIGER die Superoxyde als Salze von  $\text{H}_2\text{O}_2$  betrachten. — Der Begriff echte Hyperoxyde wurde von D. MENDELEJEW eingeführt, als er zum ersten Male sein periodisches Gesetz vorschlug und auf die Lage der Elemente im periodischen Systeme deutete (im Jahre 1869—71). Nicht alle Verbindungen des Typus  $\text{RO}_2$  können nach MENDELEJEW als Hyperoxyde betrachtet werden; einige von diesen Verbindungen stellen Derivate des Wasserstoffperoxyds dar, andere erweisen sich als höhere Oxyde vom Typus des Blei- und Manganhperoxyds. Diese echten Hyperoxyde geben in Schwefel-

Das so entstandene Salz  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})_4$  wird hydrolysiert nach der Gleichung:



oder nach der Gleichung:



Dieses Salz  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})_2$  wird immer weiter hydrolysiert bei dem Durchwaschen. Gewöhnlich habe ich so lange gewaschen, bis im Filtrate so wenig  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden war, daß man es nicht mehr entdecken konnte. Wenn man aber noch eine Stunde lang den Niederschlag wäscht, so bekommt man Superoxyd, bei welchem das Verhältnis von  $\text{ThO}_2$  zum aktiven Sauerstoffe: 1:1.35 oder 1:1.4, statt 1:1.5 ist. Das kann man so erklären, daß die Hydrolyse weiter geht, und bei sehr langem Waschen könnte man wahrscheinlich Superoxyd der Formel  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_3$  erhalten, welches ich bei der Zersetzung von  $\text{Th}_2\text{O}_7$  in einer kohlenstofffreien Atmosphäre erhielt. Andererseits kommt es vor, daß man Superoxyd mit höherem Sauerstoffgehalt, als das der Formel  $\text{Th}_2\text{O}_7$  entspricht, bekommt. Es ist daher wahrscheinlich, daß Thoriumsuperoxyd  $\text{Th}_2\text{O}_7$  ein Gemisch von  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})_2$  und  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_3$  ist.

säurelösung die Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd. — Dr. BÖTTGER schlug vor, solche Hyperoxyde als Salze von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu betrachten (s. oben).

MELIKOFF und ich haben auch die Meinung ausgesprochen, daß man solche Übersäuren und Superoxyde, welche bei der Wirkung von Säuren Wasserstoffsuperoxyd entwickeln, als Derivate von  $\text{H}_2\text{O}_2$  betrachten soll („Hyperoxyde“, *Z. anorg. Chem.* 18, 57). Wir haben die Formeln solcher Verbindungen

folgendermaßen geschrieben:  $\text{O}_3\text{U} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  (Überuransäure),  $\text{O}_3\text{Mo} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  (Übermolyb-

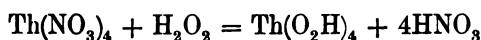
dänsäure) u. s. w.; das heißt, daß wir solche Verbindungen als Wasserstoffsuperoxyd, in welchen zwei Wasserstoffatome durch  $\text{UO}_2$  oder  $\text{MoO}_2$  ersetzt werden, betrachtet haben. Was die Superoxyde von Alkalimetallen und Ammoniumsuperoxyd betrifft, so haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß diese Substanzen in der Lösung Hydrate von der Formel  $\text{NaO}-\text{OH}$ ,  $\text{KO}-\text{OH}$  und  $\text{NH}_4\text{O}-\text{OH}$  bilden (*Z. anorg. Chem.* 19, 415 und 18, 94). MELIKOFF und KLIMENKO („Praseodidysuperoxyd“, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 33 (1901),

663, geben für Praseodidysuperoxyd die Formel:  $\text{Pr} \begin{array}{l} \diagup \text{O}-\text{OH} \\ \diagdown (\text{OH})_2 \end{array}$  und sagen, daß

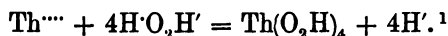
bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Praseodidysalz anfangs Hyperoxydhydrat der Formel:  $\text{Pr}(\text{O}-\text{OH})_2$  sich bildet, welches unter Sauerstoffentwicklung allmählich sich zersetzt und in  $\text{Pr}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_2$  übergeht. Diese Hyperoxydhydrate muß man ebenfalls als Salze von  $\text{H}_2\text{O}_2$  betrachten. Diese von Dr. W. BÖTTGER vorgeschlagene Auffassung ist, wie mir scheint, die einfachste und verständlichste.



Und nun geht die Reaktion zwischen  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach der Gleichung:



oder

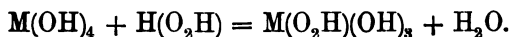


Die letzte Gleichung zeigt, daß die Lösung sauer werden muß, wenn sie anfangs neutral war. Und in der That reagiert die Lösung sauer, wenn man die Lösung von Ceriumsalz mit Natriumacetat neutralisiert und  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzufügt, wie die Versuche von W. BÖTTGER zeigen. Dieser Umstand zeigt deutlich, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  wie eine Säure reagiert.

Bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  verläuft die Reaktion ganz analog der Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Auch in diesem Falle bildet sich anfangs wahrscheinlich  $\text{Zr}(\text{O}_2\text{H})_4$ , welches weiter nach dem Schema:  $\text{Zr}(\text{O}_2\text{H})_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Zr}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$  hydrolysiert wird.

Bei der Wirkung von 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 17 %iger Lösung des  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  bildet sich nach 1—2 Stunden ein gelatinöser Niederschlag, sehr ähnlich dem Ceriumsuperoxyd (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  giebt er  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). In manchen Fällen aber kommt es vor, daß zu diesem gelatinösen Niederschlag noch ein pulverförmiger Niederschlag beigemischt ist. Es ist möglich, daß es eine Verbindung zwischen  $\text{CeO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist.

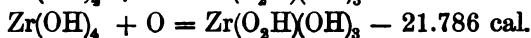
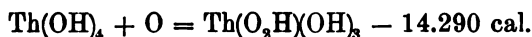
Die Superoxyde von Thorium, Zirkonium und Cerium bilden sich leicht auch bei der Einwirkung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die Hydrate der Oxyde dieser Elemente nach der Gleichung:



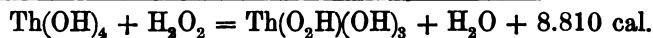
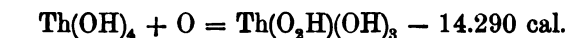
Meine thermochemischen Untersuchungen dieser Superoxyde haben gezeigt, daß sie mit Wärmeabsorption sich aus den entsprechenden Oxyhydraten und Sauerstoff bilden:<sup>2</sup>

<sup>1</sup> W. BÖTTGER empfiehlt das Wasserstoffsuperoxyd nach dieser Art zu schreiben. Er schreibt in seinem „Grundriss d. qualit. Analyse“ (s. oben l. c.): „Bisweilen ist es nicht unwesentlich, in dem Schema für einen Vorgang zum Ausdruck zu bringen, daß ein Stoff im Verhältnis zum anderen an der Reaktion beteiligten wenig dissoziiert ist. Dies wird im folgenden nach einem Vorschlag von WALKER dadurch geschehen, daß die Formel für den nichtdissoziierten Teil benutzt, aber daß durch Punkte und Striche ausgedeutet werden wird, welche Ionen er bildet. Beispielsweise wird für Wasser die Bezeichnung  $\text{H}\cdot\text{OH}'$ , für Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{H}'$  u. s. w.“

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 25, 378.



Daraus kann man leicht die Neutralisationswärme der Hydrate mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausrechnen, wenn man aus obigen Gleichungen die Bildungswärme des  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}$  subtrahiert; so z. B. für  $\text{Th}(\text{OH})_4$ :



Und so erhalten wir für die Neutralisationswärme

einer Mol. $\text{Th}(\text{OH})_4$	mit einer Mol. $\text{H}_2\text{O}_2$	. . . . .	+ 8.810 cal.
„ „ $\text{Ce}(\text{OH})_4$	„ „ „ $\text{H}_2\text{O}_2$	. . . . .	+ 2.704 cal.
„ „ $\text{Zr}(\text{OH})_4$	„ „ „ $\text{H}_2\text{O}_2$	. . . . .	+ 1.314 cal.

#### Wirkung von $\text{NaOCl}$ auf die Oxyhydrate von Zirkonium, Cerum und Thorium.

Bei der Wirkung von  $\text{NaOCl}$  auf  $\text{Th}(\text{OH})_4$  und  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  entstehen Superoxyde dieser Elemente. Man kann mit Wahrscheinlichkeit dasselbe auch über  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  sagen. So war es mir in einigen Fällen gelungen, die Existenz des Ceriumsuperoxyds in dem Reaktionsprodukte zu erweisen, aber in den meisten Fällen bekam ich negative Resultate. Die Experimente waren folgendermaßen eingerichtet. In einem Glasgefäß wurde eine Lösung von 200 ccm 2-norm.  $\text{NaOH}$  mit Chlor gesättigt (das Chlor wurde ungefähr 2 Stunden durchgeleitet, bis die Flüssigkeit grün wird). Hierauf fügt man eine starke Lösung von  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  oder  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  (ungefähr 2 g der Substanz enthaltend), oder eine dementsprechende Menge von Hydraten zu. Man schüttelt einige Zeit tüchtig und dann läßt man 24 Stunden in einem dunklen Platze stehen, während dieser Zeit wird noch mehrere Male geschüttelt. Beim  $\text{Th}(\text{OH})_4$  hat es sich als gut erwiesen, die Versuche bei Zimmertemperatur anzustellen und bei  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  bei  $8-10^\circ$ . Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag dekantiert, mit der Wasserpumpe abgesaugt und auf dem Filter anfangs mit 5—6% Natriumtiosulfatlösung 3—4mal und hierauf

mit Wasser durchgewaschen. Dieser Niederschlag giebt mit verdünnter  $H_2SO_4$  Wasserstoffsperoxyd (tiefblaue Färbung des Äthers bei Gegenwart von  $H_2SO_4$  und Kaliumbichromat), mit starker Schwefelsäure entwickelt er ozonisierten Sauerstoff. Am besten geht die Reaktion, wenn man die alkalische Lösung von NaCl, in welcher  $Th(OH)_4$  oder  $Zr(OH)_4$  sich befindet, elektrolysiert. Dann wirkt das hierdurch entstehende NaOCl auf die Oxydhydrate des Thoriums und Zirkoniums unter Bildung von Superoxyden.

I. Versuch. Durch die alkalische NaCl-Lösung (60 ccm; in Bezug auf NaCl 20 %, in Bezug auf NaOH 1.3 %), welche 1 g von  $ThO_2$  in Form seines Hydrats enthielt, wurde ein Strom von 2 bis 2.5 Amp. geleitet.<sup>1</sup> Das Glasgefäß war in ein zweites größeres, mit Wasser gefülltes gestellt worden. Die Temperatur des Wassers in diesem Gefäß stieg während des Versuches von 20—28.5°. Der Strom wurde 8 Stunden hindurchgehen gelassen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Niederschlag dekantiert (2—3 mal), dann auf der Wasserpumpe abgesaugt, 3—4 mal mit 10 % iger Natriumtiosulfatlösung und endlich mit Wasser durchgewaschen. Der Niederschlag enthielt  $H_2O_2$ , aber keinen Chlor.

Bei quantitativen Versuchen (S. W.) ist es empfehlenswert, das Spülen mit Natriumtiosulfat zu vermeiden, weil dieser ein wenig auf das Thoriumsperoxyd zersetzend einwirkt. Es hat sich als besser erwiesen, nur mit NaOH-Lösung und Wasser zu waschen. Sehr sorgfältig braucht man das nicht zu thun, weil HOCl in saurerer Lösung fast gar nicht auf  $KMnO_4$  einwirkt, besonders nicht bei niedrigerer Temperatur und in verdünnten Lösungen, so daß unter solchen Bedingungen beim Titrieren von  $H_2O_2$  mit  $KMnO_4$  kein meßbarer Fehler erhalten wird.

II. Versuch. Durch die alkalische NaCl-Lösung (s. I. Versuch) wurde ein Strom von 2.2 Amp.  $7\frac{1}{2}$  Stunden lang geleitet. Die Temperatur war 21—27°; der Niederschlag wurde wie in dem ersten Versuche durchgewaschen und in 250 ccm 2-norm. bis 0° abgekühlter

---

<sup>1</sup> Wie in diesem Versuche, so auch in allen folgenden diente als Kathode ein Platindraht von der Länge 5.5 cm, Querschnitt 0.5 mm und als Anode eine Platinplatte von 4.5 qcm gesamer Oberfläche. Die Anode befand sich beinahe auf dem Boden des Gefäßes diesem parallel, und über der Anode war die Kathode (als eine flache Spirale) angeordnet. Diese Einrichtung hatte den Zweck, daß der Niederschlag nicht auf dem Boden des Gefäßes blieb, sondern durch das Emporsteigen der an den Elektroden entstehenden Gase immer durchgemischt und durchgerührt wurde.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgelöst. 50 ccm dieser Lösung dienten zur Bestimmung von ThO<sub>2</sub>, dessen Menge gleich 0.2027 g gefunden worden ist. Zur Bestimmung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden auch 50 ccm verwendet, wobei 6.5 ccm 1/50-norm. KMnO<sub>4</sub>-Lösung verbraucht wurde, entsprechend 0.00221 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; das Verhältnis ist ThO<sub>2</sub> : O (aktiv.) = 11.8 : 1, das heißt, 8.5 % des genommenen ThO<sub>2</sub> sind in ThO<sub>3</sub> übergegangen.

Bei weiteren quantitativen Versuchen wurde der Niederschlag immer abgesaugt und nur mit 0.5 % iger NaOH-Lösung 2—3 mal, dann mit Wasser 4—5mal durchgewaschen und in 2-norm. abgekühlter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgelöst.

Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Ver- such	Strom- stärke in Amp.	Zeitdauer d. Versuches in Stunden	Tempe- ratur in Grad	Menge des angewandten ThO <sub>2</sub> in g	Menge an ThO <sub>2</sub> in %, welches in ThO <sub>3</sub> überge- gangen ist
1	2.2	7.5	20—27	1.000	16.3
2	2.2	7.5	21—27	0.1931	15.6
3	2.2	7.5	21—27	0.1626	16.1
4	2.5—2.8	4.5	42—43	0.2879	23.5
5	2.6—2.7	6	44—45	0.6300	23.3
6	2	7	2—3	0.8596	6.9
7	0.6	7	22—27	0.4682	12.34
8	0.6	7	24—25	0.776	11.8

Aus allen diesen Versuchen geht folgendes hervor:

1. Bei derselben Temperatur und Stromstärke bleibt das Verhältnis des in ThO<sub>3</sub> übergegangenen Thoriumoxyds zu dem angewandten immer dasselbe, unabhängig von der absoluten Menge des letzteren.

2. Bei derselben Temperatur wächst die in ThO<sub>3</sub> übergegangene Menge von ThO<sub>2</sub> mit Wachsen der Stromstärke.

3. Bei derselben Stromstärke wächst die in ThO<sub>3</sub> übergegangene Menge von ThO<sub>2</sub> mit Wachsen der Temperatur.

Mit Zr(OH)<sub>4</sub> hatte ich keine quantitativen Versuche gemacht. Ich habe nur verschiedene qualitative Versuche nach demselben Plane wie bei Th(OH)<sub>4</sub> ausgeführt. — Der Niederschlag von Zr(OH)<sub>4</sub> enthielt immer ZrO<sub>3</sub> (tiefblaue Färbung des Äthers bei Anwesenheit

von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kaliumbichromat). Bei Versuchen mit  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  konnte die Existenz von  $\text{CeO}_3$  nicht bewiesen werden.

Die Reaktion der Bildung der Superoxyde von Thorium und Zirkonium bei der Einwirkung von  $\text{NaOCl}$  auf  $\text{Th}(\text{OH})_4$  und  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  nach der Gleichung:



zeigt uns, daß man die Superoxyde nicht als Doppelverbindungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  der Formel  $\text{M}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  betrachten darf.

Zum Schlusse muß bemerkt werden, daß ich bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf  $\text{NaOH}$ -Lösung, in welcher sich  $\text{Th}(\text{OH})_4$  befand, Thoriumsuperoxyd nicht erhalten konnte. Ganz erfolglos waren auch Versuche, das Thoriumsuperoxyd durch Einwirkung von Kaliumpersulfat oder Ozon auf Thoriumsalze oder auf Thoriumoxydhydrat zu erhalten.

*Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 10. Mai 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1902.

## Über Metathoriumoxychlorid.

Herrn Wyruboff zur Antwort.

Von

HENRY P. STEVENS.

Vor einiger Zeit hat Herr WYROUBOFF<sup>1</sup> sein Bedauern darüber ausgesprochen, daß ich gelegentlich meiner Veröffentlichung „Zur Kenntnis der Metathorsäure und des Metathoroxychlorids“<sup>2</sup> die ausgedehnte Arbeit, die Herr WYROUBOFF zusammen mit VERNEUIL<sup>3</sup> über die kondensierten Oxyde im allgemeinen und insbesondere über die polymeren Thoroxyde veröffentlicht hat, nicht berücksichtigt habe.

So sehr ich dieses Versehen bedauere, so glaube ich doch zu meiner Entschuldigung anführen zu müssen, daß der so allgemein gehaltene Titel „Sur les oxydes condensés des terres rares“ ein Übersehen meinerseits einigermassen verzeihlich erscheinen lassen dürfte.

Ich gebe Herrn WYROUBOFF gerne zu, „daß mir die Kenntnis seiner Untersuchungen manche Mühe erspart haben würde“, muß aber aufs entschiedenste Verwahrung einlegen gegen seine Behauptung, „daß mir dadurch vielleicht auch Irrtümer erspart geblieben wären“.

Herr WYROUBOFF giebt dem Metathoroxychlorid die Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$ . Nach meinen Untersuchungen entspricht dasselbe der allgemeinen Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{ThCl}_4$ . Schreibt man Herrn WYROUBOFF'S Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x\text{HCl}$  in der etwas veränderten Form  $\text{ThO}_2 \cdot x(\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , so erkennt man sofort, daß das Metathoroxychlorid nach Herrn WYROUBOFF auf je ein Molekül Wasser ein Molekül oder zwei

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 90.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 41.

<sup>3</sup> *Bull. Soc. Chim.* [3] 21 (1899), 118.

Atome Chlor, nach meiner Auffassung dagegen keinen Wasserstoff, bzw. kein Wasser enthält. Natürlich läßt sich diese Frage leicht entscheiden durch einfache Bestimmungen des Thor- und Chlorgehaltes der trockenen Körper, wie ich das bereits in meiner früheren Mitteilung durch zwei gut stimmende Analysen von Produkten verschiedener Darstellung<sup>1</sup> gethan habe. Ohne irgend einen Grund nennt Herr WYROUBOFF diese Bestimmungen „offenbar illusorisch“, und sehe ich mich gezwungen, gegen einen derartigen Versuch, meine Resultate in willkürlicher Weise als trügerisch hinzustellen, aufs energischste zu protestieren. Meine Analysen sind einfache Thorium- und Chlorbestimmungen, die sich ohne jede experimentelle Schwierigkeit ausführen lassen, keine Wasserbestimmungen, wie Herr WYROUBOFF sagt, und verdienen außerdem auch dadurch größeres Vertrauen als die Zahlen Herrn WYROUBOFF's, daß der hohe Chlorgehalt (etwa 8%) auch bedeutendere Unterschiede im Wassergehalt zur Folge haben würde. Ich habe neuerdings meine früheren Angaben durch weitere Analysen kontrolliert und völlig bestätigt gefunden.

Herr WYROUBOFF hätte sich indessen schon aus einem anderen Grunde die vergebliche Mühe sparen können, meine Resultate „einfach illusorisch“ zu nennen, um sie auf diesem bequemen Weg mit seinen abweichenden Beobachtungen in Einklang zu bringen. Herr WYROUBOFF hat nämlich ganz übersehen, daß meine Darstellungsweise des Metathoroxychlorids von der seinen völlig verschieden ist. Ich bediente mich an Stelle von wässriger Salzsäure reinen, trockenen, gasförmigen Chlorwasserstoffs, und es wäre ja denkbar, daß man in einen Falle ein wasserhaltiges, im anderen Falle dagegen ein wasserfreies Produkt erhält. Das von mir dargestellte Metathoroxychlorid entspricht nun, wie eben gezeigt, unzweifelhaft der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{ThCl}_4$ , doch wäre es möglich, daß die von Herrn WYROUBOFF durch Einwirkung von wässriger Salzsäure gewonnene Verbindung trotz des Trocknens bei 250° wasserhaltig ist und der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot x (\text{ThCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$  entspricht — Herr WYROUBOFF schreibt  $\text{ThO}_2 \cdot x \text{HCl}$ . Diese Vermutung gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit dadurch, daß es mir gelang, mein wasserfreies Chlorid durch Behandlung mit Wasser und nachheriges Trocknen in ein wasserhaltiges Produkt überzuführen; indessen ergaben die Analysen keine einfachen Beziehungen zwischen dem Chlor- und Wassergehalt,

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 47.

*Z. anorg. Chem.* XXXI.

während nach Herrn WYROUBOFF's Formel auf je zwei Atome Chlor je 1 Mol. Wasser zu erwarten wäre.

Ich bin selbstverständlich weit entfernt davon, in diesen Beobachtungen irgend einen Beweis gegen die Annahme komplexer Verbindungen zu erblicken, muß aber zugleich bemerken, daß meines Erachtens Herr WYROUBOFF bis zur Zeit noch keinen stichhaltigen Beweis für eine derartige Annahme geliefert hat. In seiner bereits mehrfach citierten Arbeit führt Herr WYROUBOFF zwei Metathoroxychloride auf; die eine Verbindung soll wasserhaltig sein und die äußerst verwickelte Zusammensetzung  $20\text{ThO}\cdot 4\text{HCl}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  besitzen — Herr WYROUBOFF hält Thorium für zweiwertig — von der anderen wasserfreien Verbindung  $48\text{ThO}\cdot 4\text{HCl}$  oder einfacher  $6\text{ThO}_2\cdot \text{HCl}$  unter der allgemein gebräuchlichen Annahme der Vierwertigkeit des Thoriums ist nur eine Analyse angeführt. Aber selbst wenn mehrere gut mit einander übereinstimmende Analysen vorhanden wären, wäre es doch unmöglich infolge der äußerst geringen Differenz in der prozentischen Zusammensetzung auf Grund von Chlor- und Thoriumbestimmungen zwischen der Formel  $6\text{ThO}_2\cdot \text{HCl}$  und der nächst komplizierteren  $7\text{ThO}_2\cdot \text{HCl}$  mit Sicherheit zu entscheiden. Denn die analytischen Ergebnisse sind in diesem Falle mit der gleichen, kritischen Vorsicht zu verwerten, wie etwa die Elementaranalysen zweier einander benachbarter, höherer Glieder einer Kohlenwasserstoffreihe. Dampft man das nach meinen Angaben bereitete wasserfreie Metathoroxychlorid mit wässriger Salzsäure auf dem Wasserbad ein und trocknet den Rückstand längere Zeit über Schwefelsäure und Kali, so erhält man eine Verbindung mit sehr geringem Wasser- und sehr hohem Chlorgehalt (bis zu 24% Cl). Haben wir es hierbei entsprechend der Annahme Herrn WYROUBOFF's mit einer Verbindung von bestimmter molekularer Zusammensetzung zu thun, so besteht das Produkt zum größten Teil aus dem Chlorid  $\text{ThO}_2\cdot x\text{ThCl}_4$ , wobei  $x = 1$  ist; die Formel  $\text{ThO}_2\cdot \text{ThCl}_4$  verlangt 20.7% Chlor. Vielleicht wird es möglich sein, die Frage nach der molekularen Zusammensetzung des Metathoroxychlorids durch Analysen passend gereinigter, auf obigem Wege erhaltener Körper zu prüfen. Diese Frage besitzt zur Zeit um so größeres Interesse, als Herr WYROUBOFF<sup>1</sup> neuerdings entgegen der von POSTERNAK<sup>2</sup> aufgestellten Theorie der kol-

<sup>1</sup> *Bull. Soc. chim.* [3] 25 (1901), 1016.

<sup>2</sup> *Ann. Inst. Pasteur* 15.



loidalen Substanzen gerade das Metathoroxychlorid als Beispiel einer kolloidalen Verbindung von bestimmter molekularer Zusammensetzung anführt — wie man aus dem vorigen sieht, ohne zu reichenden Grund.

Es ist mir weiterhin unverständlich, weshalb die Darstellung des Metathoroxychlorids nach den Angaben Herrn WYROUBOFF's dadurch einfacher oder verteilhafter sein soll als die älteren Methoden, daß sie den Umweg über das Oxalat vermeidet; ich glaube gerade umgekehrt in diesem Umweg einen besonderen Vorzug erblicken zu müssen. Denn einmal bietet die Darstellung des oxalsauren Thoriums eine vorzügliche Reinigungsmethode,<sup>1</sup> und Herr WYROUBOFF wird mir zugeben, daß man in dieser Beziehung namentlich bei seltenen Erden nicht vorsichtig genug sein kann. Und dann führt die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf das Oxalat bei niedriger Temperatur zu Körpern, die weit chlorreicher sind, als die von früheren Autoren und auch die von Herrn WYROUBOFF beschriebenen Verbindungen.

Auch in einer Reihe anderer Punkte kann ich zu meinem Bedauern Herrn WYROUBOFF nicht beipflichten. Nach seiner Anschauung beruht die Opalescenz der wässrigen Lösung des Metathoroxychlorids auf einer Verunreinigung durch geringe Mengen Schwefelsäure und Bildung von unlöslichem Metathoroxysulfat. Wie ich bereits früher<sup>2</sup> angeführt habe, liefern Körper mit hohem Chlorgehalt völlig klare, chlorarme Verbindungen dagegen opalisierende wässrige Lösungen; mitunter freilich lösen sich auch letztere ganz klar in Wasser auf. Herrn WYROUBOFF's Annahme einer Verunreinigung durch Schwefelsäure ist offenbar unrichtig. Denn Metathoroxysulfat ist ebenso leicht in Wasser löslich, wie das Chlorid oder Nitrat; fällt man nämlich eine Metathoroxychloridlösung mit Ammoniak und behandelt die abgeschiedene Metathorsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt ebenso leicht klare Lösung ein, wie bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure. Ferner giebt ein und dieselbe Probe Oxalat einmal ein klar und dann ein unter Opalescenz lösliches Produkt je nach der Dauer und Intensität des Erhitzens; auch läßt sich ein klar lösliches Chlorid durch kurzes Erhitzen über freier Flamme in ein zwar völlig, d. h. ohne Rückstand, aber nunmehr unter Opalescenz lösliches Produkt überführen.

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

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 49.

Endlich schreibt Herr WYROUBOFF über die kondensierten Oxyde:<sup>1</sup> „Ihre Salze sind stets sauer; denn man kann leicht feststellen, daß die Hälfte der Säure — wie gering auch immer die Menge derselben sein mag — durch ein Alkali gesättigt werden kann, ohne daß Abscheidung von Oxyd stattfindet.“ In der ausführlichen Abhandlung der Herren WYROUBOFF und VERNEUIL<sup>2</sup> habe ich nichts Näheres darüber finden können. Ich selbst bin bereits früher<sup>3</sup> zu ganz anderen Resultaten gekommen und möchte dieselben hiermit aufs neue bestätigen. Eine Lösung von Metathoroxychlorid zeigt beim Titrieren mit Alkali einen ganz allmählichen Übergang; die anfangs klare Lösung wird zuerst trübe, dann undurchsichtig, bis schließlich Fällung eintritt. Gleich unscharf ist der Farbumschlag eines der Lösung zugesetzten Indikators, so daß es schlechthin unmöglich ist, einen Punkt anzugeben, an dem die Fällung oder der Farbumschlag erfolgt.

Da ich der Überzeugung bin, daß unsere Kenntnis der Metathorsäure von einer weiteren Diskussion keinerlei Förderung zu erwarten hat, sondern daß es vor allem dazu neuen, experimentellen Materiales bedarf, werde ich meine Untersuchungen in der oben angedeuteten Richtung fortsetzen.

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 90.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. Chim.* [3] 21 (1899), 118.

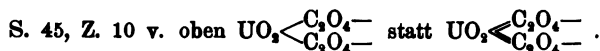
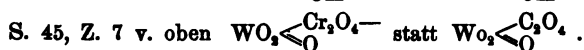
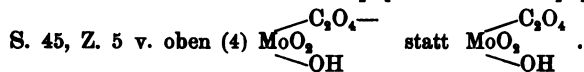
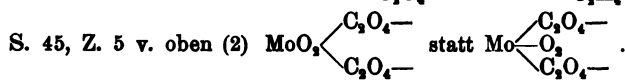
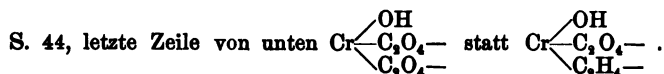
<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 51.

*Chemical Laboratory St. Thomas Hospital, London.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1902.

**Berichtigung**  
zur Abhandlung „Über Nioboxalsäure“  
von F. Russ.

Z. anorg Chem. **31**, **42**, ist zu lesen:



S. 47, Fußnote 3 „Anl. zur chem. Analyse“ statt „Anal. chem. An.“.

S. 48, Z. 12 v. oben „alle“ statt „als“.

S. 56, Z. 23 v. oben: Am Ende dieser Zeile hinweis auf Fußnote 2.

S. 59, Z. 3 v. oben „C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ statt „CrO<sub>3</sub>“.

S. 63, Z. 5 v. unten „Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.3K<sub>2</sub>O.6C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ statt „NC<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.3K<sub>2</sub>O.6C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“.

S. 64, Z. 6 v. unten „Natronsalz“ statt „Natronsalze“.

S. 65, Z. 21 v. oben „50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig.“ statt „50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>“.

S. 68, Z. 2 v. oben „Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>“ statt „Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>“.

S. 84, Z. 4 v. oben „220“ statt „225“.

S. 86, Z. 4 v. unten „S. 87“ statt „S. 46“.

## Bücherschau.

---

**Studien über das Tellur**, von Dr. phil. ALEXANDER GUTBIER, Privatdozent an der Universität Erlangen. 96 Seiten mit 8 Figuren im Text. Preis 2 Mk. (Leipzig, C. L. HIRSCHFELD, 1902.)

Referent sagte am Ende einer vor 20 Jahren erschienenen Abhandlung „Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle“ (Monatsh. III, 1—60), von welcher ein großer Teil den Beziehungen der Valenzlehre zum periodischen System gewidmet war: „Es sollten sich wenigstens einige Chemiker dazu entschließen, die weitere Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes bei den experimentellen Arbeiten zu versuchen. Doch wird es in erster Linie durch das Studium der seltenen Elemente, denen bei Vorlesungen auf unseren Hochschulen meistens nur geringe Beachtung geschenkt wird, möglich sein, das angestrebte Ziel zu erreichen.“

Das Gesagte gilt noch heute und obwohl in den letzten Jahren ein erfreulicher Fortschritt in dem Studium der seltenen Elemente, ohne deren genaue Kenntnis das periodische System nicht völlig verständlich ist, konstatiert werden muß, so kann doch nicht geleugnet werden, daß die sogen. seltenen Elemente in den Vorlesungen über anorganische Chemie meistens noch sehr stiefmütterlich behandelt zu werden pflegen. Das bekannte Motto: „Wir haben keine Anorganiker“ ist allerdings nicht wörtlich zu nehmen, es ist aber unleugbar, daß man gegenwärtig weit davon entfernt ist, einen Überschuß an erfahrenen Hochschullehrern der anorganischen Chemie zu besitzen. Denn wie wäre es sonst möglich, daß zwei der hervorragendsten deutschen Universitäten — Wien und Göttingen — die Lehrstühle für anorganische Chemie nicht besetzen konnten? Referent hatte die Gelegenheit, auf verschiedenen Naturforscherversammlungen Vorträgen über einzelne Kapitel der Chemie der seltenen Elemente beizuwohnen und es wurde ihm aufrichtig gesagt, daß sich in dem, mehrere Hunderte von Chemikern zählenden Auditorium kaum ein halbes Dutzend solcher finden dürfte, welche sich für dieses „ungewohnte“ Thema

interessieren).<sup>1</sup> Und doch hat nur derjenige Chemiker das Recht, sich ein „Anorganiker“ zu nennen, welcher nicht nur in der Chemie der „gewöhnlichen“ sondern auch in der Chemie der „seltenen“ Elemente völlig bewandert ist — es ist zu bedauern, daß überhaupt ein solcher Unterschied gemacht wird — und sich z. B. beim Anblick der Zeichen Nb und Ta und der ihnen im periodischen System entsprechenden Stellen nicht nur die Haupteigenschaften des Niobs und Tantals und ihrer Verbindungen, sondern auch ihren Unterschied völlig vergegenwärtigt.

Die vorliegende Broschüre GUTBIER's ist eine Art Monographie des Tellurs und speziell der Tellursäure. Sie enthält den Beweis dafür, daß der Verfasser redlich bestrebt war, das seit dem ungeheuren Aufschwunge der organischen Chemie stark vernachlässigte Gebiet der anorganischen Chemie von neuem zu bearbeiten. Es sei hier zunächst in aller Kürze der Inhalt der Broschüre wiedergegeben.

Der Verfasser stellt zuerst nach der Methode von STAUDENMEIER eine möglichst reine Tellursäure her, bestimmt zahlreiche Eigenschaften derselben und versucht auf Grund physikalisch-chemischer Methoden zu beweisen, daß dieselbe eine sehr schwache Säure ist. Die Tellursäure bildet weiter den Ausgangspunkt für die Darstellung des reinen Tellurdioxyds und dieses letztere wird durch Reduktion im Wasserstoffstrom in reines Tellur übergeführt. Ein weiteres Kapitel wird den Verbindungen des Tellurs mit dem Schwefel gewidmet, ferner wird die Stellung des Tellurs im periodischen System besprochen und vom analytischen Standpunkte ist es interessant, daß der Verfasser im Hydrazinhydrat ein Mittel findet, welches nicht nur Lösungen der tellurigen Säure, sondern auch im Gegensatz zur schwefligen Säure, Lösungen der Tellursäure quantitativ reduziert.

Ich habe nicht die Absicht, ein bloßes Referat über die Einzelheiten der Arbeit zu schreiben, sondern will, da hier eine wissenschaftliche Abhandlung in der Form eines selbständigen Werkes vorliegt, diese Gelegenheit benützen, um den Inhalt desselben einer eingehenderen Kritik zu unterwerfen, denn die in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlichten Abhandlungen werden leider nur höchst selten von Spezialisten eingehender kritisch behandelt. Und doch könnten jüngere Anorganiker bei solcher Gelegenheit manches Neue und Nützliche lernen. Vor allem möchte ich hervorheben, daß ich den gewissenhaftesten Fleiß des Verfassers völlig anerkenne und die von ihm erhaltenen neuen Resultate würdige. Und trotzdem ist es dem Verfasser nicht gelungen, einige Fehler zu vermeiden. Ich möchte dies der Schwierigkeit des gewählten Themas und dem, aus den von mir eingangs erwogenen allgemeinen Verhältnissen entspringendem Mangel einer erfahrenen, leitenden Hand zuschreiben, woraus folgt, daß

---

<sup>1</sup> Das relativ größte Interesse für diesen Gegenstand bemerkte ich in Amerika.

ein jüngerer Anorganiker gezwungen ist, sich mit Mühe selbst durchzuarbeiten, was bekanntlich nur Stärkeren und nicht sofort gelingt. Ferner muß von einer Monographie, welche Zitate solcher Art enthält, daß z. B. unser jetziges Tellur von MÜLLER von REICHENSTEIN im Jahre 1788 als ein eigentümliches Element erkannt wurde u. s. w., unbedingt verlangt werden, daß auch die neuere Litteratur des vom Verfasser bearbeiteten Gegenstandes eine eingehende Berücksichtigung findet, denn, wenn der Verfasser z. B. bei der Beschreibung der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Tellur und der dabei erhaltenen Produkte sich nur ein einziges Mal auf „BERZELIUS u. a.“ beruft, so könnte in dem in dieses Gebiet nicht eingeweihten Leser die falsche Meinung hervorgebracht werden, daß alle betreffenden Thatsachen zum erstenmal vom Verfasser entdeckt worden sind, was der letztere aber sicher nicht beabsichtigt hat. Das Buch hätte viel gewonnen, wenn der Verfasser sich die kleine Mühe genommen hätte, die zweite Abteilung des zweiten Bandes, 13. bis 17. Lieferung des allgemein zugänglichen Handbuches der Chemie von GMELIN-KRAUT gründlich durchzugehen und die Arbeiten seiner Vorgänger zu berücksichtigen. Meine Seitenangaben beziehen sich auf diesen Teil des genannten Handbuches.

Was zunächst die Bestimmungen der Leitfähigkeiten anbelangt, so bemerke ich, daß Herr GUTBIER laut S. 23 die Leitfähigkeit der Tellursäure mittels einer  $\frac{1}{4}$  Normal-Tellursäure bestimmt, welche 2.8625 g (richtiger wäre 2.8706 g) in 50 ccm, also  $\frac{1}{4}$  Mol im Liter enthielt. Auf S. 25 wird dagegen eine „äquivalente Kaliumtelluratlösung“ verwendet, welche 0.5625 g  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  in 100 ccm enthält, aber eine solche müßte in 100 ccm 18 g  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  enthalten, während die obige Lösung  $\frac{1}{32}$  Äquivalent oder  $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{32}$  Mol  $K_2TeO_4 + 5H_2O$  im Liter enthält. Nun wird aber die Leitfähigkeit der letzteren Lösung auf S. 26 mit den Zahlen verglichen, welche WALDEN für  $K_2SO_4$  erhielt, die sich aber, wie man aus OSTWALD's Lehrbuch II, 1 S. 722 und 736 ersehen kann, auf molekulare Lösungen beziehen. Wie kann man solche Zahlen überhaupt mit einander verglichen? Nach vorgenommener Umrechnung werden die äquivalenten Leitfähigkeiten des Tellurats größer als die des Sulfats! Es ist ferner mit Rücksicht auf die Grenzen der Genauigkeit der kryoskopischen Methode ganz überflüssig, ja sogar sinnlos, das zur Lösung benutzte Wasser auf Zehntelmilligramme genau zu wägen und Zahlen für das erhaltene Molekulargewicht, welche zwischen 201 bis 229 schwanken mit zwei Dezimalstellen, also noch auf  $\frac{1}{2000}$  des gemachten Fehlers genau anzugeben!

Weiter will ich zu den Salzen der Tellursäure mit den seltenen Erdmetallen übergehen. — S. 36 beschreibt Verf. ein tellursaures Ceroyd. Dieser mit heißem Wasser gewaschene und sich dabei infolge

hydrolytischer Spaltung dunkel färbende Niederschlag muß aus einem Gemisch eines höchst basischen Salzes mit freiem Ceroxyhydrat bestanden haben und es ist fast zu verwundern, daß er überhaupt noch tellurhaltig war. Das daselbst beschriebene Thoriumtellurat wurde schon von BERZELIUS (GMELIN-KRAUT, S. 976) erhalten, ebenso wie das vom Verfasser beschriebene Uranyl- und Zinktellurat, ohne daß der Verf. dies zitiert und etwas neues hinzugefügt hätte. — Die auf S. 44 gemachte Behauptung, daß es dem Referenten trotz aller Mühe nicht gelungen sein sollte, ein chemisch-reines Tellur darzustellen, halte ich für völlig unbegründet und muß dagegen entschieden protestieren. — S. 46 behauptet Verf. daß reines Tellur beim Sublimieren im Wasserstoffströme keinen Tellurwasserstoff „entwickelt“, da eine mit Kalilauge beschickte Gasflasche keine Rotfärbung, d. h. Bildung von Tellurkalium, zeigte. Ich habe das Gegenteil nachgewiesen und in der That liegen auch alle Bedingungen zur Bildung von  $H_2Te$  vor, aber es ist unlogisch, aus der Nichtfärbung des Kalihydrats den obigen Schluß zu ziehen, denn normales  $K_2Te$  ist farblos (GMELIN-KRAUT, S. 961) während nur Kaliumpolytelluride sich mit roter Farbe in Wasser lösen. — Auf S. 47—49 findet sich die schwächste Stelle der ganzen Abhandlung. Die vom Verfasser beschriebene Erscheinung, daß sich das Tellur in heißer, konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll roter Farbe löst, rührt nach WEBER, DIVERS und SHIMOSE davon her, daß sich etwas Schwefeltellursesquioxid bildet (GMELIN-KRAUT 947. 948). Weiter heißt es in der Broschüre: „Beim Erhitzen wird Schwefeldioxyd entwickelt, und die Lösung wird unter Abscheidung einer Krystallmasse, welche bisher als Tellurdioxyd angesprochen wurde(!) entfärbt“. Der Verfasser glaubt zum ersten mal gefunden zu haben, daß die Krystallabscheidung schwefelsäurehaltig ist. Es ist ihm zwar nicht gelungen, ein einheitliches Präparat zu erhalten, immerhin zeigen aber seine Bestimmungen, „daß hier nicht Tellurdioxyd, sondern eine Schwefelsäureverbindung entsteht, welche als Pyrotellursulfat =  $SO_3 \cdot 2TeO_2$  angesprochen werden muß“. Der Verf. beschreibt das Produkt als „mikroskopische, diamantglänzende Prismen und zwar als Zwillinge, konnte aber eine krystallographische Untersuchung wegen der geringen Mengen Substanz nicht ausführen“. Nun finden wir aber, daß dies alles bekannt und besser bekannt ist, denn nach GMELIN-KRAUT, S. 948, bilden sich, wenn man die rote Lösung erhitzt, unter Entfärbung Tellursulfat und Schwefeldioxyd (KLAPROTH, FISCHER, BERZELIUS, ROSE, HILGER, DIVERS und SHIMOSE, SCHULZ-SELLACK). Das Pyrotellursulfat wurde bereits im Jahre 1889 vom Referenten synthetisch dargestellt, später von KLEIN und MOREL und vom Referenten eingehend untersucht und endlich wurde an den von mir im absolut reinen Zustande dargestellten Krystallen vom Krystallographen Prof. VREBA nachgewiesen, daß die sechsseitigen Prismen Gruppen von 5 Zwillingen darstellen. Sie waren aus-

gezeichnet meßbar. Herr GUTBIER würde alles dies im GMELIN-KRAUT, S. 949 und 950 gefunden haben.

Nach S. 51 der Broschüre war man „bis jetzt“ gewohnt, zwei Verbindungsstufen des Schwefels mit Tellur als konstante Verbindungen anzusehen, nämlich  $\text{TeS}_2$  und  $\text{TeS}_3$ . Ein Blick auf S. 945 und 946 im GMELIN-KRAUT würde den Verfasser überzeugt haben, daß diese Behauptung unrichtig ist, und daß über diesen Gegenstand, besonders aber über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tellursäurelösungen vom Referenten eine eingehende Untersuchung ausgeführt wurde. Ich möchte noch zu dem auf S. 53 der Broschüre Gesagten, bemerken, daß die vom Verfasser angenommene Reduktion der Tellursäure durch verdünnte Salzsäure gar nicht so leicht stattfindet, wie er glaubt, ferner daß nicht, wie der Verf. weiter unten nachgewiesen zu haben glaubt, die Lösung der Tellursäure durch Schwefelwasserstoff einfach reduziert wird, sondern daß nach den Versuchen des Referenten zunächst eine Sulfoxytellursäure gebildet wird, welche sich erst später in freien Schwefel und tellurige Säure spaltet. (GMELIN-KRAUT, S. 947). — Zu S. 59 bemerke ich, daß „Osmiumsäure durch ihren charakteristischen Geruch“ nicht auffallen kann, sondern derselbe kann nur von Überosmiumsäure herrühren. — Auf S. 60 hält Verfasser einen Weg für den einzig aussichtsvollen, um die einheitliche Natur des Tellurs zu prüfen, nämlich die Untersuchung des Sulfids, welches beim Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibt. Diese Stelle findet sich fast wörtlich in der Abhandlung des Referenten aus dem Jahre 1889 (siehe GMELIN-KRAUT, S. 928), ohne daß sie der Verfasser zitiert. — Die auf S. 62 als „Periodisches System nach L. MEYER“ abgedruckte Tafel wurde nie von L. MEYER in dieser Form angenommen, da er bekanntlich bis zu seinem Tode den Unterschied zwischen den paaren und unpaaren Reihen nie zugab, es ist aber auffallend, wenn man auf derselben Seite zweimal das Zeichen eines Elementes „Vb“ findet! Es würde zu weit führen, die vom Verfasser bevorzugte von REYGERS herrührende Form des periodischen Systems, in welchem die Elemente O, S, Cr, Mn, Te, Co, Ni, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Te, W, Os, Ir, Pt, Th(!) und U in eine siebente Gruppe der zweiwertigen Elemente zu stehen kommen, zu diskutieren und ich bemerke nur, daß mir kein Gesetz bekannt ist, nach welchem isomorphe Verbindungen bildende Elemente in ein und dieselbe Gruppe einzureihen wären, denn sonst müßte z. B. das Zink, dessen Sulfat-Hexahydrat mit dem entsprechenden Kobalt- und Nickelsalz isomorph ist, auch in die gleiche Gruppe wie das Kobalt und Nickel zu stehen kommen. — Die auf S. 79 der Broschüre enthaltene Behauptung, daß „der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff aus Antimonlösungen (es soll wohl heißen Lösungen, welche fünfwertiges Antimon enthalten!) gefällt wird, bekanntlich nicht reines Antimonpentasulfid  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  ist“, hätte der Verfasser



nicht aufstellen können, wären ihm die ausführlichen Arbeiten bekannt gewesen, die über diesen Gegenstand von BOŠEK und BRAUNER ausgeführt worden sind (siehe GMELIN-KRAUT, S. 823). — Warum der Verfasser laut S. 80 lieber den Niederschlag in vier Röhrchen verteilt (!) wiegt, statt die von den zuletzt zitierten Verfassern und wohl auch jetzt allgemein benutzte Anordnung anzuwenden, bleibt von rein analytischem Standpunkte nicht gut begreiflich. — Auf S. 82 werden Analysenergebnisse der Trennung von Tellur und Antimon angeführt, welche teils ziemlich gut, teils nur auf 1—2 mg übereinstimmen, aber man fragt sich, welche Garantie der Verfasser besitzt, daß das Tellur frei von Antimon ist? und auch das Filtrieren des durch Hydrazinhydrat heißgefällten Tellurs in der Hitze scheint mir wegen der leichten Oxydierbarkeit desselben bedenklich zu sein, wenn man dieselbe nicht durch eine Vorsichtsmaßregel ausschließt.

Auf S. 85 ff. beschreibt Verfasser die Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs. In dem geschichtlichen Teile bleibt Verf. bei STAUDENMEIER (1895) stehen, ohne die späteren Untersuchungen von CHIKASHIGE (*Journ. Chem. Soc.* 1896, 881), welche die Resultate des Referenten bis in die Dezimalstellen bestätigen, ferner die Untersuchungen von METZNER (*Ann. phys. chim.* Oktober 1898), sowie die weniger exakten Untersuchungen von HEBERLEIN (Inaug.-Diss. Straßburg 1898) zu berücksichtigen. Dagegen wendet sich Verf. gegen die von O. STEINER durch Verbrennung von Diphenyltellurid ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Tellurs, welche die Zahl  $Te = 126.4$  die kleiner als das Atomgewicht des Jods ist, ergeben hat. Herr STEINER selbst ist weit davon entfernt, diese Bestimmung den nach viel genaueren Methoden ausgeführten Bestimmungen, welche durchwegs Zahlen ergaben, die größer als das Atomgewicht des Jods sind, als unerschütterliches Resultat gegenüberzustellen, und man könnte dieselbe als ein Kuriosum einfach übergehen, wenn nicht Andere aus dieser zweifelhaften Zahl weitgehende theoretische Schlüsse gezogen hätten.

Daß aber, wie Herr GUTBIER annimmt, das STEINER'sche Tellurmaterial 6% Antimon und Wismut enthalten haben muß, zu einer solchen Annahme ist man wohl bloß auf Grund von Analogieschlüssen nicht berechtigt. Meiner Ansicht nach liegt der Hauptfehler, den Herr STEINER begangen hat, darin, daß er zur Atomgewichtsbestimmung eine ganz unzureichend kleine Menge Material (ca.  $\frac{1}{4}$  g, oder weniger) verwendete und daß er dasselbe, wie auch schon H. GUTBIER bemerkt, nach einer Methode analysierte, welche zu solchen Atomgewichtsbestimmungen als ganz ungeeignet bezeichnet werden muß.

Nun begeht aber Herr GUTBIER gerade denselben Fehler, welchen auch H. STEINER begangen hat, nämlich, daß er mit unzureichenden Mengen Material das Atomgewicht bestimmt. Bei der ersten Methode,

Bestimmung des Wassers in der vorher im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrockneten<sup>(1)</sup> Tellursäure,<sup>1</sup> wurde unter 1. nur 0.4937 g Tellursäure verwendet, und doch entspricht einem Fehler von  $\pm 0.0001$  g im Wassergehalt schon ein Fehler von  $\pm 0.1$  g im Atomgewicht. Es ist überhaupt zu verwundern, daß die erhaltenen Zahlen 127.6 und 127.7 so wenig unter einander differieren. Bei der zweiten Methode, Bestimmung des Tellurs in der Tellursäure, wurde teilweise derselbe Fehler begangen, denn es wurden bis 0.8492 g betragende Mengen benutzt, bei denen ein ganz kleiner Manipulations- und Wägungsfehler bedeutende Differenzen veranlaßt. Auch schwanken die für das Atomgewicht des Tellurs erhaltenen Zahlen zwischen 127.00 und 127.80. Bei der dritten Methode: Analyse des Tellurdioxyds, betragen die erhaltenen Mengen Tellur nur 0.2507 g ja sogar nur 0.13287 g und hier gilt das Obengesagte in noch höherem Maße.

Die nur zwischen 127.5 und 127.6 schwankenden Zahlen würden — wenn kein Zufall vorliegt — beweisen, daß, ohne daß man sich der Methode der Schwingungen bedient hätte, die Summe der Wägungs- und Manipulationsfehler kaum  $\pm 0.00005$  g erreicht hat!

Ich halte die angeführten Bestimmungen für eine wertvolle bestätigende Kontrolle der bisherigen besten, zwischen  $Te = 127.6$  bis 127.7 liegenden Atomgewichtsbestimmungen, aber der Verfasser ist keineswegs berechtigt, die durch viel genauere Methoden ermittelten Zahlen einfach zu ignorieren und an Stelle derselben seine Zahl  $Te = 127.51$  als die einzig richtige zu erklären.

Endlich frage ich noch: Meint der Verfasser, daß er die durch die Eigenschaft der Tellursäure, „merkliche Mengen von Gasen an ihrer Oberfläche zu kondensieren“, bedingte Gewichtszunahme dadurch ausschließt, daß er dieselbe in gut eingeschliffenen Stöpselgläsern, welche, um die Probe zu entnehmen, nur auf einige Sekunden geöffnet wurden, wägt? Ist es überhaupt nicht viel wahrscheinlicher, daß die Tellursäure, welche über Phosphorpentoxyd einen Teil ihres Wassers verloren hat, einfach Feuchtigkeit aus der Luft anzieht?

Ich habe dem Studium der Broschüre und der Abfassung der vorliegenden Kritik ziemlich viel Zeit gewidmet und würde dies sicher nicht gethan haben, wenn eine unbrauchbare Arbeit vorliegen würde. Meine Absicht war die, auf einen — unum pro multis — typischen Fall die Aufmerksamkeit meiner jüngeren Fachgenossen zu lenken und die eingangs berührte brennende Tagesfrage zu beleuchten. Ich hoffe, daß meine Fachgenossen zugeben werden, daß die sich an das periodische System

---

<sup>1</sup> Nach meinen Erfahrungen verliert unter den genannten Bedingungen die Tellursäure bis 0.24% an Gewicht, also offenbar einen Teil ihres Wassergehaltes.

stützende Richtung der anorganischen Chemie, welche selbstverständlich die Errungenschaften der physikalischen Chemie berücksichtigen muß, durchaus noch nicht als ein überwundener Standpunkt betrachtet werden darf.

*Bohuslav Brauner.*

**Gesteinskunde für Techniker, Bergingenieure und Studierende der Naturwissenschaften**, von F. RINNE. Mit 4 Tafeln und 235 Abbildungen im Text. (Hannover 1901, GEBRÜDER JÄNECKE.)

Die jüngste Zeit hat eine Reihe von Büchern gebracht, welche die bisher in umfangreichen Spezialwerken niedergelegten Ergebnisse der mikroskopischen Gesteinsuntersuchung auch weiteren Kreisen zugänglich machen. Über die Methoden der Untersuchung handeln die Anleitungen von RINNE und WEINSCHENK, die Physiographie der gesteinsbildenden Mineralien ist Gegenstand kurz gefasster Darstellungen seitens WEINSCHENK's und REINISCH's, und einer der Altmeister der Petrographie, ROSENBUSCH, hat in seinen „Elementen der Gesteinslehre“ eine Darstellung des Wissenszweiges gegeben, zu dessen Gedeihen er selbst seit Jahrzehnten so viel beigetragen hat. ROSENBUSCH's Buch ist indessen nur für den Petrographen geschrieben, der daraus viele Anregung schöpfen wird; es vertritt häufig den subjektiven Standpunkt des Verfassers und bleibt für den Anfänger und Nichtfachmann eine schwere Lektüre. Für diejenigen Kreise, an welche sich RINNE's Gesteinskunde wendet bestand thatsächlich das Bedürfnis nach einer leichtfaßlichen Darstellung des Stoffes, welche auch den praktischen Gesichtspunkten gerecht werden sollte. RINNE's Buch ist da eine willkommene Erscheinung, es erreicht auch seinen Zweck aufs beste, indem es, sich von Theorien möglichst fernhaltend, besonderen Nachdruck auf eine geologische Behandlung des Gegenstandes legt; der Geologie der Gesteine, ihrer Entstehung, ihrer Lagerung und den Störungen dieser und ihrer technischen Bedeutung sind längere Abschnitte gewidmet. Eine kurze Darstellung erfahren die petrographischen Untersuchungsmethoden und die gesteinsbildenden Mineralien, ferner die allgemeinen, die chemische Zusammensetzung der Gesteine betreffenden Gesetze, und auch der künstlichen Nachbildung der Gesteine ist gedacht worden. Entsprechend dem Leserkreis des Buches werden auch die technisch wichtigen Eigentümlichkeiten der letzteren, wie Wetterbeständigkeit, Festigkeit, Gewicht u. s. w. jeweils besonders hervorgehoben und in einem besonderen Abschnitt besprochen. Von den 201 Seiten des Buches sind 130 der Schilderung der Gesteine selbst gewidmet. Aus dem besonderen Zweck der RINNE'schen Gesteinskunde erklärt es sich, daß der Besprechung der krystallinen Schiefer, die heute mehr und mehr der Mittelpunkt des Interesses der Petrographen werden, kaum 10 Seiten zugewiesen worden sind.

Der Versinnlichung des Vorgetragenen dienen nicht weniger als 235, großenteils autographierte Abbildungen von Dünnschliffen, Profilen, Land-

schaften und zahlreiche Skizzen zur Erläuterung der Krystallphysik. Manche weniger anschauliche und bezeichnende Dünnschliffbilder und Ansichten (wie Fig. 16, 17, 24, 157 und 198) mögen in einer neuen Auflage des Buches durch andere ersetzt werden. *Bergeat.*

**Die Zusammensetzung der chemischen Elemente**, theoretisch und experimentell unter Beweis gestellt von Dr. EDUARD MEUSEL. 82 Seiten. (Liegnitz, CARL SEYFFARTH, 1902.)

Einer der vielen, bislang noch stets gescheiterten Versuche, das Wesen der chemischen Elemente zu ergründen. An Kühnheit der Spekulationen, Willkürlichkeit der Annahmen und Mißbrauch der Dezimalstellen wird auch hier Erkleckliches geleistet. Wer an nüchterne Forschung gewöhnt ist, wird das Büchlein nach kurzem Blättern wieder aus der Hand legen mit dem Gefühl aufrichtigsten Bedauerns, daß die hier aufgewandte Arbeit für unsere Wissenschaft nicht nutzbringender angelegt wurde.

*F. W. K.*

**Technisch-Chemisches Jahrbuch 1899.** Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Herausgegeben von Dr. RUDOLF BIEDERMANN. Zweiundzwanzigster Jahrgang. 514 Seiten mit 164 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis 15 Mk. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und SOHN, 1902.)

Der vorliegende Band des Technisch-Chemischen Jahrbuches ist mit recht beträchtlicher Verspätung erschienen, wodurch er ein gut Teil seines Wertes eingebüßt hat. Es erklärt sich das daraus, daß das Werk aus dem HEYMANNSchen Verlage in den VIEWEG'schen Verlag übergegangen ist, durch welchen Wechsel notwendig eine Verzögerung im Erscheinen der Bände hervorgerufen werden mußte. Aber gerade dieser Wechsel bietet eine Garantie dafür, daß die künftigen Bände des Jahrbuches bald wieder und dann dauernd rechtzeitig erscheinen werden. Was die Firma VIEWEG in dieser Richtung zu leisten vermag, hat sie unter anderem erst unlängst am „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie“ gezeigt. Das Berichtsjahr des Jahrbuches wird in Zukunft mit dem Kalenderjahr zusammenfallen. Im übrigen wird der Verlagswechsel das in seiner bisherigen Form auf das beste bewährte Jahrbuch unberührt lassen. Das Hauptgewicht wird auf die Mitteilung der Deutschen Patente gelegt, da in ihnen der Gang des chemischen Erfindungsgeistes und der chemischen Industrie am besten zum Ausdruck kommt. Daß daneben die Zeitschriftenlitteratur nicht vernachlässigt werden soll, ist selbstverständlich.

Das Jahrbuch wird nach wie vor ein wertvolles und unentbehrliches Nachschlagebuch für jeden technischen Chemiker sein. *F. W. K.*

**Ausführliches Handbuch der Photographie**, von Hofrat Dr. JOSEF MARIA EDER. Mit etwa 2000 Holzschnitten und 19 Tafeln. Neuntes Heft. (Dritten Bandes erstes Heft): Die Grundlagen der Photographie

mit Gelatineemulsionen, von Hofrat Dr. JOSEF MARIA EDER, Direktor der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien. 343 Seiten mit 30 Abbildungen. Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Preis 7 Mk. (Halle a/S., WILH. KNAPP, 1902.)

Mit dem vorliegenden Hefte beginnt die neue Lieferungs Ausgabe des großen EDER'schen Handbuches der Photographie, die 60 Lieferungen zu einer Mark umfassen wird. Das Handbuch behandelt das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und praktischen Photographie auf das eingehendste und übersichtlichste. Im Hinblick auf Gediegenheit und Ausführlichkeit des Gebotenen wird das Buch schwerlich von einem anderen, denselben Gegenstand behandelnden Werke auch nur annähernd erreicht. Es ist nicht nur für den seine Liebhaberei ernstlich betreibenden Amateur und den Fachphotographen unentbehrlich, sondern auch der Photochemiker findet in ihm ein überreiches Thatsachenmaterial aufgespeichert, das ihm, z. T. schon vom Verfasser in das Licht moderner Betrachtung gerückt, eine unerschöpfliche Quelle der Anregung und Belehrung sein wird. Da der Verfasser selbst eifriger und erfolgreicher Forscher auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und praktischen Photographie und Photochemie ist und ihm die vortrefflichen Einrichtungen der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, sowie zahlreiche Mitarbeiter zur Verfügung stehen, so sind in dem Bande zahlreiche Forschungsergebnisse niedergelegt, die noch nicht in der Tagesliteratur zu finden waren. *F. W. K.*

**Der Platindruck**, von ARTHUR Freiherrn von HÜBL, k. u. k. Oberst u. Vorstand der technischen Gruppe im k. u. k. militärgeographischen Institute in Wien. Zweite, umgearbeitete Auflage. 152 Seiten mit 7 Abbildungen im Text. Preis 4 Mk. (Halle a/S., WILH. KNAPP, 1902).

Das vorliegende Bändchen ist das 13. Heft der „Encyklopädie der Photographie“. Es bietet wohl das Beste und Gediegenste, was bisher über den mit Recht so beliebten Platindruck überhaupt veröffentlicht worden ist. Durch die in diesem Buche gegebenen ausführlichen Anleitungen wird man vollständig unabhängig von den unzuverlässigen käuflichen Platinpapieren, wodurch die Verbreitung dieser sicher vollkommensten photographischen Bilder eine immer größere werden dürfte. *F. W. K.*

**Die Kunst des Vergrösserns auf Papier und Platten**, von Dr. F. STOLZE. Zweite, verbesserte Auflage. 187 + XI Seiten mit 95 Abbildungen im Text. (Heft 17 der „Encyklopädie der Photographie“. Halle a/S., WILH. KNAPP, 1902.) Preis 6 Mk.

Nach einer Einleitung über Schärfe, Belichtungszeit und Objektive behandelt der Verfasser zunächst sehr ausführlich die Lichtquellen, welche bei der Ausführung photographischer Vergrößerungen zweckmäßig An-

wendung finden. In diesem Abschnitte findet sich sehr vieles, das auch für den Chemiker und namentlich für den Physikochemiker von Interesse und Wichtigkeit ist. Im zweiten Abschnitte werden die Vergrößerungsapparate eingehend besprochen und erläutert. Die verschiedenen Vergrößerungsmethoden bilden den Gegenstand des dritten Abschnittes. Tabellarische Anhänge über Expositionszeit und dergl. machen den Schluß des Ganzen. — Der Verfasser hat seine Aufgabe in jeder Richtung mit einer solchen Ausführlichkeit und Klarheit behandelt, daß man seine Arbeit schwerlich in irgend einer Frage über die Kunst des Vergrößerns vergeblich zu rate ziehen wird. Sie wird nicht nur dem Berufs- und Liebhaberphotographen, sondern auch jedem Naturwissenschaftler treffliche Dienste leisten, der sich der Photographie zur Veranschaulichung kleiner Naturobjekte bedient.

*F. W. K.*

**Die Entwicklung der photographischen Bromsilbertrockenplatte und die Entwickler**, von Dr. R. A. REISS, Vorstand des photographischen Laboratoriums der Universität Lausanne. 155 Seiten mit 8 Tafeln und 4 Abbildungen im Text. Preis 4 Mk. (Heft 39 der „Encyklopädie der Photographie“, Halle a/S., WILH. KNAPP, 1902.)

In der Deutschen photographischen Litteratur herrscht kein Mangel an mehr oder minder ausführlichen praktischen Anleitungen zum Entwickeln photographischer Platten, auch sind zahlreiche wissenschaftliche Abhandlungen über die Theorie der Entwicklung erschienen. Ein gemeinverständlich geschriebenes, kurzes Buch über Theorie und Praxis der Entwicklung und der Entwickler fehlte jedoch noch. Der Verfasser der vorliegenden Schrift ist mit sehr großem Geschick und bestem Erfolge bemüht gewesen, diese Lücke auszufüllen, so daß sowohl der Fachphotograph, wie auch der Amateur seinen Ausführungen mit ungeteiltem Interesse und größtem Nutzen für seine Arbeiten folgen wird. Da das Buch sichtlich aus reichster Erfahrung und an der Hand gediegenster theoretischer Kenntnisse geschrieben ist, so wird sein Studium auch dem gewiegten Photographen noch Nutzen bringen.

*F. W. K.*

## Zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

RICHARD LORENZ.

1. Im folgenden seien einige Mißverständnisse berichtigt, die sich bei der Besprechung verschiedener Arbeiten aus dem Züricher Laboratorium über geschmolzene Salze eingeschlichen haben und geeignet sind, dieselben in einem schiefen oder unrichtigen Lichte in der Referatenlitteratur zu belassen.

2. In meinem Aufsätze „Studien zur Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze<sup>1</sup> habe ich gesagt (S. 458): „es zeigt sich (bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung von geschmolzenem  $\text{PbCl}_2$  unter bestimmten, angegebenen Bedingungen) nur noch ein vollkommen gerades (lineares) Ansteigen der Stromstärke mit der Elektrolysierspannung, so daß es den Anschein hat, als wenn die geschmolzenen Elektrolyte bei jeder beliebigen Spannung elektrolysiert werden könnten“. Diesen Satz, der im Original, wie hier, gesperrt gedruckt ist, greift der Referent im Jahrbuch für Elektrochemie<sup>2</sup> aus dem Zusammenhang heraus und zitiert ihn wörtlich folgendermaßen:<sup>3</sup> Der Verfasser sagt, „daß die geschmolzenen Elektrolyten bei jeder beliebigen Spannung elektrolysiert werden können“. Nachdem er solcherart mir eine in der That ungewöhnliche Behauptung, untergeschoben hat, nimmt er dann Gelegenheit, sich darüber zu verwundern und konstatiert, daß diese Ansicht „mit

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 25, 436.

<sup>2</sup> *Jahrb. Elektrochem.* 7, 228. (Halle 1901.)

<sup>3</sup> Nach Seite VI des Jahrbuches ist der Referent Herr Dr. H. DANNEEL in Aachen.

den bisherigen Beobachtungen im stärksten Widerspruch sich befände“. Nicht genug, daß er solcherart etwas kritisiert, das nirgends in der Arbeit zu lesen steht, beeilt er sich, dem von ihm zwischen meinen und den bisherigen Beobachtungen entdeckten Widerspruch aufzuklären und thut dies folgendermaßen: „Wahrscheinlich handelt es sich bei den Elektrolyten, deren Verhalten Verfasser zu diesem Schlusse geführt haben, um erhebliche Restströme, wie sie in wässrigen Eisenlösungen und auch, was Referent zu beobachten Gelegenheit hatte, bei der Elektrolyse von geschmolzenen Erdalkalihalogenen auftreten.“

Gegen diese Art zu referieren muß im Interesse meiner und der Arbeiten meiner Schüler Verwahrung eingelegt werden. Es ist unstatthaft einem Autor Behauptungen unterzulegen, und diese nachher als irrtümlich zu kritisieren. Die Erklärung, welche der Referent für die von uns beobachteten Erscheinungen giebt, daß es sich hier um Restströme handeln dürfte, ist überdies so abgefaßt, daß wir in den Verdacht kommen, das Auftreten der Restströme nicht bemerkt zu haben. Dies ist jedoch unrichtig. Schon HELFENSTEIN hat in seiner Arbeit „Über die Anwendung des FARADAY'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze“<sup>1</sup> (wie hier, so auch dort gesperrt!) drucken lassen (S. 315): „Die Ursachen der mangelhaften Stromausbeute sind: a) der sich ausbildende Reststrom“.

Das Zustandekommen und die Natur dieses Reststromes bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze ist von HELFENSTEIN ganz ausführlich und unzweideutig dargelegt worden. Also nicht der Referent, sondern wir haben zuerst die Aufmerksamkeit der Elektrochemiker auf den Reststrom bei geschmolzenen Elektrolyten gelenkt, soweit dies nicht schon von FARADAY, dessen Untersuchungen wir wieder aufgenommen haben, geschehen war.

Auch der Hinweis und Vergleich dieses Reststromes mit der Elektrolyse einer wässrigen Eisenlösung rührt nicht von dem Referenten her, sondern befindet sich bereits in meinem Vortrage „Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze“<sup>2</sup> ausgesprochen.

Jetzt bliebe zu erörtern übrig, ob der Referent auch sachlich Recht hat mit seiner Behauptung, daß der Anschein, als wenn die

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 23, 256.

<sup>2</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 277.



geschmolzenen Salze bei jeder Spannung elektrolysiert werden könnten, mit den bisherigen Beobachtungen im Widerspruch steht. Nach meiner Ansicht stände ein solches Verhalten nicht im Widerspruch mit dem, was wir über Restströme wissen, auch andere „Beobachtungen“, mit denen dies im Widerspruch stände, kenne ich keine.

3. HELFENSTEIN erhielt (l. c.) bei der Elektrolyse von geschmolzenem Silberchlorid bei 1050°, also unter Bedingungen, bei denen das Silber geschmolzen abgeschieden wird, einen Überschuss an „Stromausbeute“ über das FARADAY'sche Gesetz, wobei auch gleichzeitig im Anodenraume (neben Chlor) etwas Silber abgeschieden war. „Es rühren diese Unregelmäßigkeiten“, schreibt er, „davon her, daß das Chlorsilber bei diesen Temperaturen von der Porzellanmasse sehr heftig angegriffen wird.“ Hinter diese Angaben setzt der Referent des Jahrbuches für Elektrochemie<sup>1</sup> ein „(?)“, woraus also zu entnehmen ist, daß er sie bezweifelt. Die Reaktionen, welche bei hohen Temperaturen zwischen Chloriden und Silicaten stattfinden, sind aber schon längst von Chemikern, wie TROOST und HAUTEFEUILLE, DEVILLE, DAUBREU u. a. studiert worden und sollten eigentlich heutzutage allgemein bekannt sein. Beim Erhitzen von Silicaten mit Chloriden bei entsprechend hohen Temperaturen geht das Silicium als Siliciumtetrachlorid dampfförmig fort und aus dem Chlorid wird Oxyd gebildet. Ist das Oxyd (wie das des Silbers) bei diesen Temperaturen bereits in Sauerstoff und Metall zerfallen, so bleibt letzteres regulinisch, oder löst sich als solches in den Silicaten auf, falls diese genügend flüssig sind. (Glas- und Porzellanfärbungen mit Edelmetallen). Wenn der Referent diese anorganischen Reaktionen nicht kennt, so möge er bei seinen Kritiken doch wenigstens nicht diejenigen durch Fragezeichen belästigen, die mit denselben vertraut sind.

4. Bei der Wiedergabe der Arbeit von W. REINDERS „Über das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride“<sup>2</sup> verfährt der Referent des Jahrbuches für Elektrochemie<sup>3</sup> so, daß aus dem Referate kaum zu ersehen ist, worüber Herr REINDERS überhaupt gearbeitet hat. (Vgl. hiergegen die

<sup>1</sup> *Jahrb. Elektrochem.* 7, 270. (Nach Seite VI des Jahrbuches, Herr Dr. DANNEEL in Aachen.)

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 25, 126.

<sup>3</sup> *Jahrb. Elektrochem.* 7, 270. (Herr Dr. DANNEEL in Aachen.)

ausgezeichnete Wiedergabe des Inhaltes dieser Arbeit in Zeitschr. phys. Chem. **38**, 757.) Was Herr REINDERS mitteilt, ist in diesem Referate völlig konfus durch einander gebracht und das meiste ist überhaupt nicht gebracht. Vielmehr greift der Referent die von REINDERS erhaltenen Zahlen heraus und „beleuchtet“ dieselben mit einer von ihm eigens zu diesem Zwecke erfundenen Hypothese über Verarmungserscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salzgemische. Diese Hypothese hat sich der Referent vermutlich durch naheliegende Analogieschlüsse von den Erscheinungen bei wässrigen Lösungen ersonnen und erdacht; und damit dieselbe auch recht an Wahrscheinlichkeit gewänne, wird noch des weiteren angenommen, daß die Diffusion, durch welche die verarmten Salze an die Elektroden nachgeliefert werden, „recht schwach sein dürfte“.

Wir haben im Züricher Laboratorium schon seit längerer Zeit wiederholt systematisch nach „Verarmungserscheinungen“ bei der Elektrolyse geschmolzener Salzgemische gesucht, weil deren Studium von Interesse für die Überführungserscheinungen sein würde. Unsere bisher (bei den hier in Betracht kommenden höheren Temperaturen) negativen Versuche sind dieses Charakters wegen nicht publiziert. Auf Verarmungserscheinungen sind die von REINDERS beobachteten Thatsachen nicht zurückzuführen.

5. Es möchte aber doch hieran anknüpfend gestattet sein, dem Wunsche Ausdruck zu verleihen, daß das Jahrbuch für Elektrochemie seinen Charakter nicht durch „Überkritik“ eines einzelnen Referenten einbüßen möge.

6. In meinem, die Reihe meiner und meiner Schüler Arbeiten kurz zusammenfassenden Vortrag „Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze“ kam ich auch auf die von mir studierten Erscheinungen der sog. Metallnebel zu sprechen, die sich bilden, wenn geschmolzene Metalle mit ihren Halogenidschmelzen in Berührung kommen.

Der Herr Referent dieses Vortrages im Jahrbuch für Elektrochemie<sup>1</sup> findet, daß ich diese Erscheinungen einer Erklärung nicht näher gebracht hätte. Um nicht in den Verdacht zu kommen, daß ich versäumt hätte, über diesen Gegenstand meine Ansicht auszusprechen, muß ich betonen, daß ich klar und deutlich die Annahme einer

---

<sup>1</sup> *Jahrb. Elektrochem.* 7, 387. (Nach Seite VII Herr Prof. Dr. W. BOCHERS in Aachen.)

Löslichkeit der Metalle in ihren Salzschnmelzen als die plausibelste Erklärung dieser Erscheinung hingestellt habe.<sup>1</sup>

7. Endlich muß noch eines Einwandes erwähnt werden, den **BODLÄNDER**<sup>2</sup> gelegentlich der Besprechung der Arbeit von **R. SUCHY**<sup>3</sup> erhebt. Er sagt: „Bei der Ableitung der Formeln macht der Verfasser stillschweigend die unzulässige Annahme, daß bei gleicher Ionenkonzentration die Lösungstension des Chlors gegen geschmolzenes Chlorsilber ebensogroß ist, wie gegen geschmolzenes Chlorblei. Diese Annahme ist falsch, da die Lösungsmittel verschieden sind. Die benutzten **NERNST**'schen Formeln gelten nur für Lösungen in dem gleichen Lösungsmittel.“ Winke über die Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit der Formel von **NERNST** von so kompetenter Seite sind gewiß immer nützlich, in diesem Falle aber nicht nötig, da Herr **SUCHY** sich ausdrücklich auf meine diesbezüglichen vorangegangenen Ableitungen beruft. Hier aber heißt es<sup>4</sup> Seite 285:

„In letzterem Falle müßten aber die elektromotorischen Kräfte der beiden nach dem Typus des Daniellelementes kombinierten Ketten nur noch abhängig sein von dem Verhältnis der Lösungsdrucke von Zink und Blei. Setzt man voraus, daß diese Lösungsdrucke bei gleicher Temperatur konstant und unabhängig von dem Medium, in welchem sie zum Ausdruck kommen, sind, dann müßte . . .“

Hier ist also klar und deutlich jener Vorbehalt ausgesprochen, den der Referent in der Arbeit von **SUCHY** vermißt und der im übrigen für die von ihm erhaltenen Resultate vollständig gleichgültig ist. Daß man diesen Vorbehalt machen muß, ist so selbstver-

---

<sup>1</sup> In dem gleichen Vortrage erwähnte ich auch unsere Untersuchungen über die Störungen welche der Wassergehalt von geschmolzenen Salzen bei der Elektrolyse verursacht. Der Referent weist diesen Teil des Vortrages mit den Worten zurück, daß die betreffenden Thatsachen bereits an mehreren Beispielen in Lehrbüchern u. s. w. beschrieben seien. Ich richtete hierauf an Herrn Professor Dr. **BORCHERS** die briefliche Bitte mir die betreffenden Litteraturangaben zu nennen und erhielt die Antwort, daß dies nicht möglich sei, „da er die Notizen über die Litteraturstellen, auf Grund welcher er seinen vorjährigen Bericht ausgeführt hat, nicht aufbewahrt habe“. — „Er erkläre sich jedoch bereit für mich die gewünschten Litteraturstellen zu sammeln, sobald er dazu Zeit finden würde.“ — Warum werden in dem Jahrbuch für Elektrochemie derartige Kritiken so allgemein gehalten, daß es notwendig ist die entsprechenden Litteraturstellen mehreremale zu suchen und zu sammeln? —

<sup>2</sup> *Chem. Centrbl.* 1901, (I) 1189.

<sup>3</sup> Über pyrochemische Daniellketten. *Z. anorg. Chem.* 27, 152.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 19 (1899), 283.

ständig, daß Herr SUCHY wohl schon ein übriges that, hier noch auf meine früheren Schriften zu verweisen; die Vorbehalte, die man bei der Anwendung der Formel von NERNST auf geschmolzene Elektrolyte machen muß, dürften wohl überhaupt klar zu Tage liegen.

8. Die Erforschung der Erscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze ist durch anhaltendes und unablässiges Experimentieren mit den oft nicht einfach zu handhabenden Objekten schon ein kleines Stück vorwärts geschritten und hat in einigen Punkten Aufklärung ergeben; eine urplötzliche vollendete Fertigstellung der Arbeit, wie dies wohl bei Themen aus dem Gebiete wässriger Lösungen gelegentlich der Fall sein kann, ist hier bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nicht zu erwarten.

*Zürich, Elektrochem. Labor. d. eidgen. Polytechnikums, März 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1902.

---

## Zur Kenntnis des Selens.

Von

JULIUS MEYER.

### II. Mitteilung.

#### II. Das Atomgewicht des Selens.<sup>1</sup>

Die bisher ausgeführten Bestimmungen des Atomgewichtes des Selens weichen nicht unbeträchtlich von einander ab, selbst wenn man nur die letzten Resultate berücksichtigt. Sieht man von den Arbeiten von MITSCHERLICH und NITZSCH<sup>2</sup> ab, welche viel zu große Zahlen gefunden haben, so bewegen sich die Werte der anderen Forscher zwischen 80.4 und 71.5. Ich setze die Ergebnisse der vier letzten Bestimmungen hierher.

ERDMANN und MARCHAND <sup>3</sup>	78.95
DUMAS <sup>4</sup> . . . . .	79.41
PETTERSSON und EKMAN <sup>5</sup>	79.01
	79.08
VICTOR LENHER <sup>6</sup> . . .	79.33
	79.28

Diese Atomgewichte sind auf die Sauerstoffeinheit umgerechnet. Wie man aber aus der Tabelle ersieht, besitzt das Verbindungsgewicht des Selens trotzdem noch „Kurswert“, welcher sich mit jeder neuen Bestimmung ändert. Die von EKMAN und PETTERSSON gefundene Zahl 79.08 ist bisher als die zuverlässigste betrachtet

<sup>1</sup> JULIUS MEYER, *Z. anorg. Chem.* 30, 258; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1591.

<sup>2</sup> MITSCHERLICH und NITZSCH, *P. A.* 9, 627.

<sup>3</sup> ERDMANN und MARCHAND, *Journ. prakt. Chem.* 55, 202.

<sup>4</sup> DUMAS, *Ann. chim. phys.* [3] 55, 186.

<sup>5</sup> EKMAN und PETTERSSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9, 1210. *Nova acta Upsalensia* 1876.

<sup>6</sup> VICTOR LENHER, *Chem. Centrbl.* 1898 II, 657.

schaften und zahlreiche Skizzen zur Erläuterung der Krystallphysik. Manche weniger anschauliche und bezeichnende Dünnschliffbilder und Ansichten (wie Fig. 16, 17, 24, 157 und 198) mögen in einer neuen Auflage des Buches durch andere ersetzt werden. *Bergeat.*

**Die Zusammensetzung der chemischen Elemente**, theoretisch und experimentell unter Beweis gestellt von Dr. EDUARD MEUSSEL. 82 Seiten. (Liegnitz, CARL SEYFFARTH, 1902.)

Einer der vielen, bislang noch stets gescheiterten Versuche, das Wesen der chemischen Elemente zu ergründen. An Kühnheit der Spekulationen, Willkürlichkeit der Annahmen und Mißbrauch der Dezimalstellen wird auch hier Erkleckliches geleistet. Wer an nüchterne Forschung gewöhnt ist, wird das Büchlein nach kurzem Blättern wieder aus der Hand legen mit dem Gefühl aufrichtigsten Bedauerns, daß die hier aufgewandte Arbeit für unsere Wissenschaft nicht nutzbringender angelegt wurde.

*F. W. K.*

**Technisch-Chemisches Jahrbuch 1899.** Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Herausgegeben von Dr. RUDOLF BIEDELMANN. Zweiundzwanzigster Jahrgang. 514 Seiten mit 164 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis 15 Mk. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG und SOHN, 1902.)

Der vorliegende Band des Technisch-Chemischen Jahrbuches ist mit recht beträchtlicher Verspätung erschienen, wodurch er ein gut Teil seines Wertes eingebüßt hat. Es erklärt sich das daraus, daß das Werk aus dem HEYMANN'schen Verlage in den VIEWEG'schen Verlag übergegangen ist, durch welchen Wechsel notwendig eine Verzögerung im Erscheinen der Bände hervorgerufen werden mußte. Aber gerade dieser Wechsel bietet eine Garantie dafür, daß die künftigen Bände des Jahrbuches bald wieder und dann dauernd rechtzeitig erscheinen werden. Was die Firma VIEWEG in dieser Richtung zu leisten vermag, hat sie unter anderem erst unlängst am „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie“ gezeigt. Das Berichtsjahr des Jahrbuches wird in Zukunft mit dem Kalenderjahr zusammenfallen. Im übrigen wird der Verlagswechsel das in seiner bisherigen Form auf das beste bewährte Jahrbuch unbertührt lassen. Das Hauptgewicht wird auf die Mitteilung der Deutschen Patente gelegt, da in ihnen der Gang des chemischen Erfindungsgeistes und der chemischen Industrie am besten zum Ausdruck kommt. Daß daneben die Zeitschriftenlitteratur nicht vernachlässigt werden soll, ist selbstverständlich.

Das Jahrbuch wird nach wie vor ein wertvolles und unentbehrliches Nachschlagebuch für jeden technischen Chemiker sein. *F. W. K.*

**Ausführliches Handbuch der Photographie**, von Hofrat Dr. JOSEF MARIA EDER. Mit etwa 2000 Holzschnitten und 19 Tafeln. Neuntes Heft. (Dritten Bandes erstes Heft): Die Grundlagen der Photographie

mit Gelatineemulsionen, von Hofrat Dr. JOSEF MARIA EDER, Direktor der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien. 348 Seiten mit 30 Abbildungen. Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Preis 7 Mk. (Halle a/S., WILH. KNAPP, 1902.)

Mit dem vorliegenden Hefte beginnt die neue Lieferungs Ausgabe des grossen EDER'schen Handbuches der Photographie, die 60 Lieferungen zu einer Mark umfassen wird. Das Handbuch behandelt das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und praktischen Photographie auf das eingehendste und übersichtlichste. Im Hinblick auf Gediegenheit und Ausführlichkeit des Gebotenen wird das Buch schwerlich von einem anderen, denselben Gegenstand behandelnden Werke auch nur annähernd erreicht. Es ist nicht nur für den seine Liebhaberei ernstlich betreibenden Amateur und den Fachphotographen unentbehrlich, sondern auch der Photochemiker findet in ihm ein überreiches Thatsachenmaterial aufgespeichert, das ihm, z. T. schon vom Verfasser in das Licht moderner Betrachtung gerückt, eine unerschöpfliche Quelle der Anregung und Belehrung sein wird. Da der Verfasser selbst eifriger und erfolgreicher Forscher auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und praktischen Photographie und Photochemie ist und ihm die vortrefflichen Einrichtungen der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, sowie zahlreiche Mitarbeiter zur Verfügung stehen, so sind in dem Bande zahlreiche Forschungsergebnisse niedergelegt, die noch nicht in der Tagesliteratur zu finden waren. *F. W. K.*

**Der Platindruck**, von ARTHUR Freiherrn VON HÜBL, k. u. k. Oberst u. Vorstand der technischen Gruppe im k. u. k. militärgeographischen Institute in Wien. Zweite, umgearbeitete Auflage. 152 Seiten mit 7 Abbildungen im Text. Preis 4 Mk. (Halle a/S., WILH. KNAPP, 1902).

Das vorliegende Bändchen ist das 13. Heft der „Encyklopädie der Photographie“. Es bietet wohl das Beste und Gediegenste, was bisher über den mit Recht so beliebten Platindruck überhaupt veröffentlicht worden ist. Durch die in diesem Buche gegebenen ausführlichen Anleitungen wird man vollständig unabhängig von den unzuverlässigen käuflichen Platinpapieren, wodurch die Verbreitung dieser sicher vollkommensten photographischen Bilder eine immer grössere werden dürfte. *F. W. K.*

**Die Kunst des Vergrösserns auf Papier und Platten**, von Dr. F. STOLZE. Zweite, verbesserte Auflage. 187 + XI Seiten mit 95 Abbildungen im Text. (Heft 17 der „Encyklopädie der Photographie“. Halle a/S., WILH. KNAPP, 1902.) Preis 6 Mk.

Nach einer Einleitung über Schärfe, Belichtungszeit und Objektive behandelt der Verfasser zunächst sehr ausführlich die Lichtquellen, welche bei der Ausführung photographischer Vergrößerungen zweckmässig An-

a) Gewinnung reinen Wassers.

Aus einem durch Wasserdampf gereinigten größeren Rundkolben mit langem Halse wurde je 1 l destilliertes Wasser, wie es hier im Laboratorium gebraucht wird, unter Zusatz von 1—2 g Kaliumpermanganat langsam abdestilliert und in einem ERLKENMEYER'schen Kolben aus Jenenser Hartglas aufbewahrt. Als in einer Platinschale 100 ccm dieses Wassers verdampft wurden, hinterblieben keine wägbaren Rückstände. Um die Reinheit des Wassers noch auf einem anderen Wege zu kontrollieren, bestimmte ich seine Leitfähigkeit bei 18°. Dieselbe ergab sich im Mittel zu  $3.99 \cdot 10^{-6}$ . Bringt man davon das Leitvermögen der absorbierten Kohlensäure<sup>1</sup>  $= 0.6 \cdot 10^{-6}$  in Abzug, so ergibt sich die Leitfähigkeit des destillierten Wassers zu  $2.79 \cdot 10^{-6}$ . Für absolut reines Wasser haben KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER den Wert  $0.04 \cdot 10^{-6}$  gefunden, so daß die Differenz  $2.75 \cdot 10^{-6}$  der Anwesenheit von Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Das Leitvermögen wird hier höchst wahrscheinlich durch Spuren von Kalilauge bewirkt, welche aus dem Jenenser Glase stammen. Bei der außerordentlich großen Verdünnung ist die gelöste Base natürlich gänzlich dissoziiert, und es läßt sich daher die Größe der Verunreinigung sehr angenähert bestimmen. Es ist bekanntlich das Äquivalentleitvermögen  $\Lambda$  eines gelösten binären Elektrolyten gleich dem Leitvermögen  $x$ , dividiert durch die Äquivalentkonzentration  $\eta$  der Lösung. Daraus ergibt sich dann  $\eta = \frac{x}{\Lambda}$ . Nun ist aber das Äquivalentleitvermögen bei völliger Dissoziation gleich der Summe der Ionenbeweglichkeiten,  $\Lambda = l_K + l_A$ , und für den oben bestimmten Wert 2.75 ergibt sich dann die Äquivalentkonzentration angenähert aus folgender Tabelle:

1000 $\eta$	$l_K$	$l_{OH}$	$\Lambda = l_K + l_{OH}$	$x = \eta \cdot \Lambda$
0	65.8	174	239.8	0
0.0001	64.7	172	236.7	$23.67 \cdot 10^{-6}$
0.0002	64.4	172	236.4	$47.28 \cdot 10^{-6}$

Es verhält sich demnach angenähert  $x : 0.0001 = 2.75 : 23.67$  und hieraus folgt  $x = 1000 \eta = 0.0001 \cdot \frac{2.75}{23.67} = 0.000012$ , d. h. in 1 l sind  $0.000012 \text{ g äquivalente Base} = 0.0007 \text{ g Kaliumhydroxyd}$

<sup>1</sup> KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen, S. 112.



gelöst. Da in der Platinschale, welche bei der Elektrolyse benutzt wurde, ca. 100 ccm Flüssigkeit enthalten waren, so kamen dadurch 0.07 mg Verunreinigungen hinein, ein Wert, welcher unbedingt vernachlässigt werden kann. Das auf dem oben beschriebenen Wege gereinigte Wasser war also für den vorliegenden Zweck brauchbar.

#### b) Darstellung reinen Selendioxyds.

Das zur Untersuchung benutzte Selen entnahm ich einer größeren Quantität eines ziemlich reinen Produktes, das ich durch die Gefälligkeit des Herrn Dr. STEPHANI aus der chemischen Fabrik von GIULINI in Ludwigshafen erhalten hatte. Es wurden ungefähr 100 g Rohselen in reiner Salpetersäure gelöst, mehrmals mit Wasser eingedampft und filtriert. Nach dem Eindampfen blieb das Selendioxyd als eine gelblich gefärbte Kruste zurück, welche zerkleinert und sublimiert wurde. Aus der so erhaltenen Krystallmasse, welche bis auf einige Stellen ganz weiß aussah, wurden die reinsten Teile herausgesucht, in destilliertem Wasser aufgelöst und auf dem Wasserbade durch Hydrazinsulfat gefällt. Nachdem sich das gereinigte Selen als schwarzes, grobkörniges Pulver abgesetzt hatte, wurde es mehrfach mit reinem, heißem Wasser ausgewaschen und wiederum durch reine Salpetersäure in das Dioxyd übergeführt. Es besaß jetzt ein schneeweißes Aussehen. Um die etwa entstandene Selen-säure zu beseitigen, wurde das Selendioxyd mit wenig Wasser aufgenommen, mit etwas umkrystallisiertem Baryumhydroxyd versetzt, filtriert und eingedampft. Durch zweimalige Sublimation des ausgesuchten Produktes im Vakuum wurde nun das Dioxyd in Form von langen dünnen Krystallen erhalten, die in ihrer Gesamtheit einen schneeweißen Eindruck machten. Das so erhaltene Selendioxyd wurde in einem größeren Wägegläschen in einem dunklen Exsikkator aufbewahrt und veränderte seine Farbe im Laufe mehrerer Wochen nicht im geringsten.

#### c) Darstellung reinen Silbers.

Bei der Reinigung des Silbers wandte ich mit geringfügigen Änderungen die trefflichen Methoden von J. S. STAS<sup>1</sup> an. Aus einer größeren Quantität käuflichen Silbernitrats wurde das Metall durch Erwärmen mit Milchzucker und reiner Kalilauge ausgefällt,

<sup>1</sup> STAS, Untersuchungen, deutsch von ARONSTEIN.

mit heißem Wasser sehr gut ausgewaschen und im RÖSSLER'schen Gasofen zusammengeschmolzen. Um das Metall auf seine Reinheit zu prüfen, benutzte ich das von STAS<sup>1</sup> angegebene Kriterium und schmolz den Regulus vor dem Gebläse. Die Oberfläche des geschmolzenen Silbers war ganz klar und blank, und die Flamme wurde nicht im geringsten gefärbt, wenn man von Spuren Natrium absieht. Der erkaltete Metallklumpen wurde nun mit ganz verdünnter Salpetersäure und reinem Wasser abgewaschen und dann in mäßig verdünnter reiner Säure gelöst. Die Lösung des so gewonnenen Silbernitrats wurde fast eingedampft, mit reinem Wasser aufgenommen und durch eine starke Lösung von seleniger Säure in der Kälte gefällt. Das Silberselenit besaß einen ganz leichten gelblichen Stich und wurde deshalb zweimal aus salpetersaurer Lösung umkrystallisiert. Nach mehrmaligem intensiven Auswaschen mittels destillierten Wassers wurde es 5 Stunden lang im Trockenschranke auf 105—106° erhitzt und in einem Wägegläschen im Exsikkator aufbewahrt. Als eine Probe des Salzes in einem einseitig geschlossenen Röhrchen erwärmt wurde, konnte die Anwesenheit von Wasser oder Salpetersäure nicht konstatiert werden.

#### d) Darstellung reinen Cyankaliums.

Das Kalium cyanatum, welches mir als reinstes Handelsprodukt zur Verfügung stand, war 98—100%, und auch in anderer Beziehung erwies es sich, wie oben gezeigt wurde, als unbrauchbar. Eine Lösung des reinen Salzes stellte ich mir durch Einleiten von reinem Cyanwasserstoff in eine Lösung von reinem Kaliumhydroxyd her. Ungefähr 100 g reines umkrystallisiertes Kaliumsulfat wurden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und so lange mit einer heißen Lösung mehrfach umkrystallisierten Baryumhydroxyds versetzt, als noch ein Niederschlag von Baryumsulfat entstand. Die überstehende klare Lösung von Kaliumhydroxyd wurde nun in einen ERLLENMEYER'schen Kolben aus Jenenser Glas filtriert und bei etwas vermindertem Drucke konzentriert. Darauf wurde gasförmiger, durch Calciumchlorid getrockneter Cyanwasserstoff hineingeleitet, welcher durch Destillation von 1 Teil gelben Blutlaugensalz mit 2 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 Teil  $H_2SO_4$  + 2 Teile  $H_2O$ ) gewonnen war. Die so gewonnene Cyankaliumlösung hatte nach einmaliger Filtration ein klares Aussehen und wurde deshalb sofort weiter verwendet.

<sup>1</sup> STAS, Recherches, I, S. 320.

### e) Die Elektrolyse.

Zur Ausführung der Elektrolyse standen mir zwei Platinschalen von ca. 36 g Gewicht zur Verfügung. Sie waren auf der Innenseite nach A. CLASSEN mattiert. Die Anoden hatten die übliche Form von Scheiben. In diese Schalen wurde nun eine bestimmte Menge Silberselemit gebracht, mit 100 ccm reinen Wassers übergossen, auf 60—70° erwärmt und durch Zusatz von wenig Cyankaliumlösung aufgelöst. Die Wägungen wurden auf einer vortrefflichen Wage von SAETORIUS ausgeführt, die bei 100 g Belastung noch 0.1 mg deutlich ausschlagen liefs. Der Gewichtssatz war vergoldet und von mir selbst kalibriert.

Bei der Aufstellung der Apparate hielt ich mich an die von KÜSTER und STEINWEHR<sup>1</sup> empfohlene Anordnung. Eine GÜLCHER'sche Thermosäule von 4 Volt Spannung wurde durch einen Gleitwiderstand geschlossen. Im Nebenschluß befand sich die zu elektrolysierende Lösung, deren Badspannung durch ein aus der Fabrik von HARTMANN und BRAUN in Frankfurt a/M. stammendes Voltmeter gemessen wurde. Auf der Skala dieses Instrumentes konnten 0.05 Volt direkt abgelesen und 0.01 Volt noch geschätzt werden. Durch den Gleitwiderstand hat man es völlig in der Hand, die Badspannung konstant auf ein und derselben Höhe zu halten. Um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen ein Schwammigwerden des Niederschlages verhindert wird, stellte ich mehrere Versuche an, aus denen es sich ergab, dafs man stets mit geringer Spannung beginnen und dieselbe langsam steigern muß. Ferner ist es vorteilhaft, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, die Temperatur der zu elektrolysierenden Lösung auf 60—70° zu erhalten, was sich leicht mit Hilfe eines Mikrobrenners bewerkstelligen läfst.

Eine weitere Schwierigkeit des Verfahrens lag nun darin, zu erkennen, wann die Silberausscheidung beendet war. Die Tüpfelprobe konnte natürlich nicht angewendet werden. Aus mehreren Probeanalysen ergab es sich jedoch, dafs die Elektrolyse nach 9 Stunden als beendet angesehen werden konnte. Aus der folgenden Tabelle ersieht man das Konstantwerden der Werte für den Silbergehalt mit wachsender Zeit. Die Spannung wurde anfangs auf 2.25 Volt gehalten und gegen Schluß des Versuches allmählich auf 3.65 Volt gesteigert.

<sup>1</sup> KÜSTER und v. STEINWEHR, *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 451.

Nr.	Ag <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub>	% Ag	Zeit
1.	0.9550	0.5972	62.58	3 <sup>h</sup>
2.	0.5838	0.3669	62.85	5 <sup>h</sup>
3.	0.6112	0.3844	62.89	6 <sup>h</sup>
4.	0.2533	0.1539	62.89	7 <sup>h</sup>
5.	0.5152	0.3241	62.91	9 <sup>h</sup>

Zur Kontrolle wurde die elektrolysierte Lösung des letzten Versuches auf Silber untersucht. Sie war jedoch vollständig frei davon. Die Menge der angewendeten Substanz übt keinen großen Einfluss auf die Zeitdauer des Versuches aus. Diese Erscheinung ist bereits von KÜSTER und STEINWEHR u. a. festgestellt worden. Um bei den zur Berechnung gelangenden Versuchen vollständig sicher zu gehen, wurden die Elektrolysen stets 12—14 Stunden lang fortgesetzt. In den letzten Stunden trat an der Silberschicht regelmäßig eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung ein. Die Lösung wurde dann vorsichtig abgehebert und mehrmals durch reines Wasser ersetzt. Hierbei darf der Strom nicht unterbrochen werden, um ein Wiederauflösen des ausgeschiedenen Silbers zu verhüten. Deshalb muß die Anode beim Auswaschen möglichst tief in die Schale gehängt werden. Die Elektrolyse wurde zum Schluß noch längere Zeit mit reinem Wasser fortgesetzt, um auf diese Weise die Silberschicht gut auszuwaschen. Unterläßt man diese Maßregel, so riecht das Silber nach dem Trocknen häufig etwas nach Selenwasserstoff. Hierauf wurde das Wasser abgehebert, die Elektrolyse unterbrochen, die Schale vorsichtig mit reinem Wasser und Alkohol ausgespült und bei 105° getrocknet. Wenn die Elektrolyse gut vor sich gegangen ist, dann hat die Silberschicht ein gleichförmiges, mattes graugelbliches Aussehen. Nur am Rande befindet sich ein dunkler, schmaler Streifen, welcher auf die geringe Dicke der Schicht an jener Stelle zurückzuführen ist. Dieselbe dunkle Farbe besitzt die ganze Silberschicht in den ersten Momenten der Ausscheidung. Häufig wird das gleichförmige Aussehen des Silbers durch dunkle Punkte und Flecken unterbrochen. Derartige verdächtige Silberausscheidungen habe ich dann von der Berechnung ausgeschlossen und nicht gewogen. Von achtzehn sorgfältig ausgeführten Analysen konnten aus dem angegebenen Grunde daher nur fünf als ganz exakt betrachtet werden. Die abgeheberten Lösungen dieser fünf Bestimmungen wurden in einer Porzellanschale konzentriert und mehrmals mit verdünnter Salpetersäure eingedampft. Nachdem die etwas dunkel gefärbte Lösung filtriert

worden war, wurde sie zur Trockne verdampft und die selenige Säure durch vorsichtiges Erwärmen hinwegsublimiert. Das etwa noch in den Lösungen vorhanden gewesene Silber wurde dann wie oben durch den elektrischen Strom ausgeschieden. Es waren 0.0002 g. Diese Größe mußte natürlich mit in Betracht gezogen werden.

Ich lasse die Resultate der Versuche hier folgen.

Nr.	Ag <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Ag	Zeit
1.	0.5152	0.3241	9 <sup>h</sup>
2.	0.5237	0.3295	13 <sup>h</sup>
3.	1.8792	1.1825	12 <sup>h</sup> 30'
4.	2.1459	1.8502	13 <sup>h</sup> 45'
5.	1.6963	1.0671	13 <sup>h</sup>
		0.0002	
	6.7603	4.2536	

Um die Gewichte auf den luftleeren Raum zu reduzieren, setzte ich die Dichte des selenigsäuren Silbers nach LENHER gleich 5.9297.

Nr.	Ag <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub>	% Ag	Ag <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Se
1.	0.5152	0.3241	62.907	343.14	79.28
2.	0.5237	0.3295	62.915	343.10	79.24
3.	1.8793	1.1826	62.928	343.03	79.17
4.	2.1460	1.3503	62.922	343.06	79.20
5.	1.6964	1.0672	62.910	343.13	79.27
$\Sigma$	6.7606	4.2538	62.920	343.07	79.21

Als Mittelwert dieser fünf Versuche ergibt sich für das Atomgewicht des Selen die Zahl 79.23. Zieht man das Gewicht des nachträglich ausgeschiedenen Silbers 0.0002 g noch in Betracht, so erhält man den Wert 79.21. Dieses Resultat stimmt angenähert mit der einen von VICTOR LENHER gefundenen Zahl 79.28 überein, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die PETERSSON'schen Werte etwas zu klein sind. Demnach ist als Atomgewicht des Selen die Zahl

79.2

zu betrachten, während in der internationalen Tabelle bisher 79.1 verzeichnet ist.

### III. Bestimmung der selenigen Säure.

Um die in der vorigen Untersuchung gefundenen Zahlen noch auf einem anderen Wege zu kontrollieren, wollte ich aus der vom Silber befreiten Lösung das Selen als solches ausfällen. Jedoch

waren die Resultate unbrauchbar, da das reduzierte Selen stets einen Teil der aus dem Cyankalium stammenden Zersetzungsprodukte einschloß. Zur Ausfällung benutzte ich mit gutem Erfolge Hydrazinsalze. Das Sulfat ist zuerst von P. JANNASCH<sup>1</sup> hier angewendet worden. Die von mir befolgte Methode zur Abscheidung des Selens aus der selenigen Säure zeichnet sich durch große Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung aus. Eine abgewogene Menge wasserfreien Selendioxyds wurde in einem Becherglase in 50—100 ccm Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuert, dann mit 1—2 g Hydrazinsulfat versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Selen in die schwarze Modifikation übergegangen und die überstehende Lösung klar war. Zur Kontrolle wurde dann noch etwas Hydrazinsulfat nachgegeben. Das ausgeschiedene Selen wurde dann in ein Asbestfilter hineinfltriert und gewogen. Die Asbestfasern müssen äußerst sorgfältig präpariert werden, da sonst, wie schon JANNASCH gefunden hat, bedeutende Differenzen entstehen. In alkalischer Lösung scheint die Reduktion nicht quantitativ vor sich zu gehen, wahrscheinlich wegen der Einwirkung des Selens auf die Base. In der folgenden Tabelle sind einige nach der oben beschriebenen Methode ausgeführte Beleganalysen enthalten.

Nr.	SeO <sub>2</sub>	Gef. Se	Ber. Se	Diff.
1.	0.1444	0.1029	0.1028	+0.0001
2.	0.0614	0.0484	0.0487	-0.0008
3.	0.3791	0.2694	0.2699	-0.0005
4.	0.5489	0.3910	0.3908	+0.0002
5.	0.1828	0.1277	0.1272	+0.0005
6.	0.1256	0.0891	0.0894	-0.0003
7.	0.2382	0.1690	0.1696	-0.0006

Bei der Ausführung dieser Arbeit wurde ich von Herrn cand. R. MÜLLER mit dankenswertem Eifer unterstützt.

<sup>1</sup> P. JANNASCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 2386.

Göttingen, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1902.

## Tetraquodipyridinchromsalze.

(Beitrag zur Chemie der Aquosalze I.)

Von

P. PFEIFFER.

### I.

Bekanntlich hat WERNER<sup>1</sup> vor einigen Jahren zum ersten Male die Ansicht ausgesprochen, daß Metallsalzhdrate und Aminadditionen an Metallsalze (die Metalllake) zu ein und derselben Klasse von Verbindungen gehören und ihnen daher auch analoge Konstitutionsformeln zuerteilt werden müssen. Bei den diesbezüglichen theoretischen Betrachtungen konnte er sich damals nur auf ein sehr kärgliches Untersuchungsmaterial stützen, und erst in allerletzter Zeit ist es ihm dann in einem speziellen Falle wenigstens, bei den Verbindungen des Chroms, gelungen, exakte Beweise für seine Ansicht beizubringen.<sup>2</sup> Er vermochte für das violette Chromchloridhexahdrat die Konstitutionsformel  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$  auf durchaus sichere Basis zu stellen, aus welcher sich dann als notwendige Folgerung ergab, daß in der violetten Chromchloridlösung keine  $\text{Cr}^{+++}$ -Ionen, sondern die Hydrationen  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{+++}$  vorhanden sind.

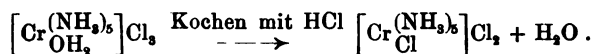
Eine wichtige Stütze für diese Ansicht bildet zunächst die Tatsache, daß in dem violetten Chromchloridhydrat sich ebenso wie in den Luteosalzen  $[\text{Cr}am_6]\text{Cl}_3$ <sup>3</sup> sämtliche Chloratome als Ionen verhalten und daß fernerhin beide Verbindungen eine molekulare Leitfähigkeit derselben Größenordnung zeigen. Besonders beweiskräftig aber ist die Existenz von zwei Körperreihen, die, sowohl ihrer Zu-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 268.

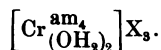
<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1594.

<sup>3</sup> am = Abkürzung für amin mit Einschluss von Ammoniak.

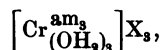
sammensetzung wie ihren Eigenschaften nach Übergangsglieder zwischen den Hexaminsalzen und den Hydraten darstellen, Verbindungen also, die gleichzeitig Aminmoleküle und Wassermoleküle in dem komplexen Radikal enthalten. Schon länger bekannt und in ihren Eigenschaften gut untersucht ist die dem Typus  $[\text{Cr}^{\text{am}_5}_{\text{OH}_2}]X_3$  angehörige Verbindungsklasse  $[\text{Cr}^{\text{am}_5}_{\text{OH}_2}]X_3$ , Aquopentamminchromsalze. Diese Salze sind, wie JÖRGENSEN gezeigt hat, aufzufassen als Hexaminsalze, in denen ein  $\text{NH}_3$ -Molekül durch  $\text{OH}_2$  ersetzt ist; sie stehen, entsprechend ihrem relativ hohen  $\text{NH}_3$ -Gehalt, in ihren Eigenschaften noch außerordentlich nahe den Hexaminverbindungen. Daß das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül zu dem komplexen Radikal gehört, also wesentlich für die Ionisationsverhältnisse der Körper ist, geht daraus hervor, daß sich bei Entfernung desselben die Eigenschaften der Salze total verändern. Während sich ursprünglich sämtliche Cl-Atome als Ionen verhalten, haben in dem wasserfreien Produkte nur noch zwei Chloratome Ionencharakter, indem das dritte Bestandteil des komplexen Radikals geworden ist; wir haben also folgende Gleichung:



Denken wir uns nun in den Hexaminsalzen zwei Moleküle am durch  $\text{OH}_2$  ersetzt, so kämen wir zur Verbindung:



Ein Körper von dieser Zusammensetzung ist bisher in der Chromchemie nicht bekannt geworden,<sup>1</sup> ebensowenig eine Verbindung:



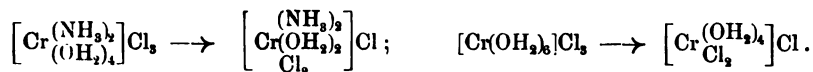
dagegen haben WERNER und KLIEN<sup>2</sup> vor einigen Wochen Repräsentanten des nächstfolgenden Typus  $[\text{Cr}^{\text{am}_2}_{(\text{OH}_2)_4}]X_3$  beschrieben, die Verbindungen  $[\text{Cr}^{\text{am}_2}_{(\text{OH}_2)_4}]X_3$ . Diese sind dadurch interessant, daß

<sup>1</sup> Wohl aber existiert eine hierhergehörige gut untersuchte Reihe bei den Kobaltsalzen,  $[\text{Co}^{\text{am}_4}_{(\text{OH}_2)_2}]X_3$ , die sich in ihren Eigenschaften durchaus den Aquopentamminchromsalzen anschließt. Vor kurzem ist es mir gelungen, auch Diaquochromsalze zu gewinnen, über die bald berichtet werden soll.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 277.



sie sich in ihren Eigenschaften gemäß dem relativ hohen Wassergehalt außerordentlich den gewöhnlichen Schwermetallsalzhydraten, speziell den Chromchloridhydraten nähern, vor allem in ihrer Fähigkeit in Wasser unlösliche basische Salze zugeben; auch zeigen sie die interessante Reaktion unter Verlust von 2 Mol. Wasser in grüne Diacidosalze überzugehen, ähnlich wie  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$  im Exsikkator 2 Mol. Wasser abgibt und so das grüne Hydrat  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}$  erzeugt.



Durch diese Thatsachen wird die Zusammengehörigkeit der Chromchloridhydrate und der Metallammoniake, und damit auch die Existenz von Chromhydratationen fast zur Gewissheit erhoben.

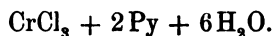
Im folgenden sollen nun weitere Repräsentanten des letzterwähnten Zwischentypus, die pyridinhaltigen Verbindungen  $[\text{Cr}(\text{Py})_2(\text{OH}_2)_4]\text{X}_3$  näher beschrieben werden. Wir werden sehen, daß dieselben sich einerseits eng an die WERNER'schen Ammoniakkörper anschließen, andererseits aber auch, bedingt wohl durch den Pyridingehalt, wesentlich Neues bieten.

Die Darstellung gelingt auf zwei durchaus verschiedenen Wegen, die kurz skizziert werden sollen. Nach der ersten Methode wird grünes Chromchloridhexahydrat  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder das Doppelsalz  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_3]\text{Cl}_3 + 2\text{ClHPy}^1$  in Pyridin gelöst und die Lösung dann mit viel Wasser versetzt. Hat man die richtigen Mengenverhältnisse gewählt, welche durch systematische Versuche herausgefunden wurden, so resultiert im Verlaufe einiger Stunden ein reichlicher graugrüner Niederschlag, der im wesentlichen aus einem basischen Chlorid der zu beschreibenden Reihe besteht; aus ihm können dann durch die bezüglichen Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) leicht die gewünschten Salze gewonnen werden. Nach der anderen Methode wird Chromchloridpyridin  $[\text{Cr}(\text{Cl}_3)\text{Py}_3]$  mit soviel einer 10%igen Lösung von Äthylendiamin, daß etwa auf 1 Molekül  $\text{CrCl}_3\text{Py}_3$  1 Molekül Äthylendiamin kommt, auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt.

<sup>1</sup> Statt dessen kann auch das Doppelsalz  $\text{CrBr}_3 + 2\text{BrHPy} + 3\text{H}_2\text{O}$  angewandt werden, man erhält so das basische Bromid der Reihe.

Es entsteht dann in etwa 30 % Ausbeute graugrünes basisches Salz, identisch mit dem nach der ersten Darstellung gewonnenen.

Beginnen wir nun zunächst mit der Besprechung des Chlorids der neuen Reihe. Dasselbe hat, aus Salzsäure krystallisiert und neben NaOH getrocknet, die empirische Zusammensetzung:



Läßt man es einige Tage im Phosphorpenoxydextrikator liegen, so verliert es 2 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und zerfällt zu einem violettstichig-roten Pulver der Formel:

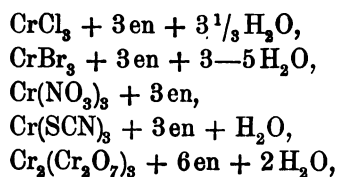


An der Luft werden sofort wieder 2 Moleküle Wasser aufgenommen und geht dabei die violettstichigrote Farbe des Tetrahydrats in die rote des Hexahyrats über.

Durch vergleichende Betrachtung des äußerst zahlreichen That-sachenmaterials der Metallammoniakchemie geht nun unzweifelhaft hervor, daß Wassermoleküle, die im Exsikkator abgegeben und an der Luft sofort wieder aufgenommen werden, unwesentlich für die Ionisationsverhältnisse der vorliegenden Substanz sind, und daß man nur dadurch zu einer befriedigenden Klassifikation sämtlicher Körper gelangt, daß man die exsikkatortrockenen Substanzen einer vergleichenden Betrachtung unterzieht, wie es bisher auch regelmäßig bei den Untersuchungen der Metallake von den verschiedenen Forschern (JÖRGENSEN, WEBNER, HOFMANN), auf welchem Standpunkte in betreff der Konstitution sie auch standen, durchgeführt worden ist.

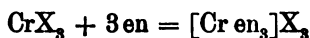
Die betonte Notwendigkeit des Vergleiches exsikkatortrockener Substanzen läßt sich sehr gut durch folgendes Beispiel illustrieren.

Unter anderen existieren folgende Luteosalze des Chroms:



Diese Salze, welche gleichen Äthylendiamingehalt in Bezug auf ein  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Atom, aber den verschiedensten Gehalt an Wasser auf-

weisen, stehen in engstem genetischen Zusammenhange unter einander. Sie lassen sich sämtlich aus dem Chlorid durch doppelten Umsatz gewinnen, zeigen dieselbe gelbe Farbe und dieselben Dissoziationsverhältnisse, indem sich sämtliche negativen Reste als Ionen verhalten; sie gehören also unzweifelhaft derselben Körperklasse an. Diese Zusammengehörigkeit kommt aber erst klar zum Ausdrucke bei den exsikkatortrockenen Substanzen, welche alle derselben Formel:



entsprechen.

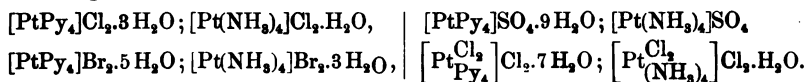
Wie nun die Zusammensetzung unseres exsikkatortrockenen Körpers:  $\text{CrCl}_3 + 2\text{Py} + 4\text{H}_2\text{O}$  ergibt, kann er, der WERNER'schen Theorie nach, nur die Konstitutionsformel:  $[\text{Cr}_{(\text{OH}_2)_4}^{\text{Py}_2}]\text{Cl}_3$  besitzen, das heißt, er muß ein Tetraquodipyridinchromchlorid sein. Demgemäß werden wir das ursprünglich lufttrockene Produkt:

$[\text{Cr}_{(\text{OH}_2)_4}^{\text{Py}_2}]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  schreiben, wobei über die Bindungsweise der beiden extraradikalen Wassermoleküle nichts ausgesagt werden soll; sie können ebensogut am Pyridin, wie am Chlor sitzen, oder aber mit den intraradikalen Wassermolekülen zum Teil Doppel-moleküle bilden. Bisher fehlt uns jegliche Methode in betreff dieser Möglichkeiten sicher zu entscheiden. Vergleichende Betrachtungen der verschiedensten Metallake in Bezug auf diese labil gebundenen Wassermoleküle scheinen mir vorläufig zu keinem Ergebnisse zu führen.<sup>1</sup>

Nach der für unser Chlorid aufgestellten Formel  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet dasselbe ein Übergangsglied zwischen den Hexaminsalzen:  $[\text{Cr am}_6]\text{Cl}_3$  und dem Chromchloridhydrat  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ , ähnlich wie der WERNER'sche Körper  $[\text{Cr}_{(\text{OH}_2)_4}^{\text{NH}_3_2}]\text{Cl}_3$ . Seine Eigenschaften entsprechen nun in der That in weitgehendem Maße den seiner systematischen Stellung nach zu erwartenden.

Gemäß dieser Formel verhalten sich in wässriger Lösung,

<sup>1</sup> Nur soviel können wir mit Sicherheit sagen, daß die Pyridinmoleküle die Ursache für das Vorhandensein der beiden überschüssigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sein werden, da die von WERNER kürzlich beschriebenen analogen  $\text{NH}_3$ -Verbindungen dieselben nicht aufweisen und da fernerhin auch die Formeln analoger pyridin- und ammoniakhaltiger Platinverbindungen denselben Unterschied zeigen, z. B.:



analog wie bei dem Hexaminchlorid und dem violetten Chromchlorid-hexahydrat, auch bei 0° sämtliche Cl-Atome als Ionen, indem sie durch AgNO<sub>3</sub> sofort als AgCl ausgefällt werden. Auch gelingt es dementsprechend leicht durch doppelten Umsatz andere Salze des komplexen Radikals  $\left[ \text{Cr}^{\text{Py}_2}_{(\text{OH}_2)_4} \right]$  darzustellen. So kann man mit rauchender Bromwasserstoffsäure das Bromid:  $\left[ \text{Cr}^{\text{Py}_2}_{(\text{OH}_2)_4} \right] \text{Br}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , mit Schwefelsäure das saure Sulfat:  $\left[ \text{Cr}^{\text{Py}_2}_{(\text{OH}_2)_4} \right] \text{SO}_4 \text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$  und schließlich mit (CrCy<sub>6</sub>)K<sub>3</sub> das Chromicyanid:  $\left[ \text{Cr}^{\text{Py}_2}_{(\text{OH}_2)_4} \right] [\text{CrCy}_6] + 2 \text{H}_2\text{O}$  gewinnen. Speziell beim Bromid wurde dann durch besondere Versuche noch bewiesen, daß hier ebenfalls sämtliche Bromatome Ionencharakter haben und daß, wie beim Chlorid, im P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Exsikkator zwei Moleküle Wasser weggehen, die an feuchter Luft sofort wieder aufgenommen werden.

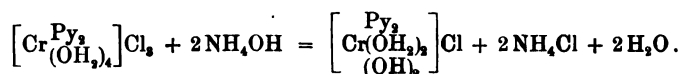
Von unserem Körper werden wir nun weiterhin, da er ja durch seinen relativ hohen Wassergehalt den reinen Hydraten viel näher steht als den Hexaminsalzen, erwarten müssen, daß er in seinen speziellen chemischen Eigenschaften mehr das Verhalten der Schwermetallsalzhydrate als das der reinen Metalllake erkennen läßt. Das ist nun wirklich der Fall und bildet also seine Existenz eine weitere Stütze für die von WERNER angenommene Strukturformel der Hydrate, und für deren logische Folgerung die Existenz von Chromhydratationen in wässriger Lösung.

Bekanntlich geben die Hexamin(Luteo-)salzlösungen mit Alkalien keine basischen Salze, dagegen mit feuchtem Silberoxyd stark alkalisch reagierende Flüssigkeiten, welche die außerordentlich leicht löslichen Basen  $[\text{Cr am}_6](\text{OH})_3$  enthalten; diese Lösungen ziehen CO<sub>2</sub> aus der Luft an, haben also den Charakter von Alkalihydroxydlösungen. Die Aquopentammin- und Diaquotetramminsalze<sup>1</sup> dagegen bilden mit Ammoniak Lösungen basischer Salze, aus denen man letztere durch Alkohol in einigen Fällen als kristallinische, in Wasser gut lösliche Substanzen ausfällen kann; mit AgOH geben auch sie Lösungen von Alkalicharakter. Zu diesem Verhalten stand bis vor kurzem<sup>2</sup> das der Hexaquo-chromsalze, der Chromsalzhydrate,

<sup>1</sup> JÖRGENSEN: *Journ. prakt. Chem.* [2] 25, 418; *Z. anorg. Chem.* 7, 295; 16, 185.

<sup>2</sup> Siehe das Verhalten des vor kurzem von WERNER beschriebenen Salzes  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$ .

in scharfem Gegensatze, indem bekanntlich aus den gewöhnlichen Chromsalzlösungen durch Basen, basische Salze oder Chromhydroxyd selbst als in Wasser unlösliche, mehr oder weniger grüne Niederschläge ausgefällt werden. In unserem Körper  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  haben wir nun ein Metallammoniak, das sich in dieser Beziehung, wie zu erwarten, den Hydraten vollständig anschliesst. Setzt man zur roten, stark sauer reagierenden Lösung des Chlorids irgend welche Basen, so erhält man weißlichgraugrün bis weißlichgraublau gefärbte, fein krystallinische, in Wasser vollständig unlösliche Niederschläge, und zwar in quantitativer Ausbeute. Wie die Analyse des mit Ammoniak oder Pyridin gefällten Produktes ergibt, ist die Zusammensetzung desselben gleich der des exsikkatortrockenen Dipyridintetraquochlorids vermindert um 2 Moleküle Salzsäure, so daß wir also die Umsatzgleichung haben:



Eigentümlicherweise kann aber derselbe Niederschlag gewonnen werden, falls man zur wässrigen Lösung des normalen Chlorids einen größeren Überschufs von Alkohol setzt. Es scheidet sich dann allmählich, zwar nicht quantitativ aber doch in reichlicher Menge das basische Salz aus, ebenso wenn man die Lösung des lufttrockenen Chlorids in absolutem Alkohol einige Zeit verschlossen stehen läßt, dagegen bleibt die wässrige Lösung auch bei tagelangem Aufbewahren unverändert. Vielleicht ist diese eigenartige Wirkung des Alkohols so zu erklären, daß das basische Chlorid in Alkohol noch schwerer löslich ist als in Wasser, so daß für seine Ionen, die ja in der sauer reagierenden Chloridlösung vorhanden sein werden, das Löslichkeitsprodukt in alkoholischem Wasser erreicht wird, nicht aber in reinem Wasser.

Ein ähnliches Verhalten gegen Basen und Alkohol zeigen die übrigen oben erwähnten Salze. Aus dem Bromid gewinnt man den

Dihydroxylokörper  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{Br}$  und aus dem sauren Sulfat das ab-

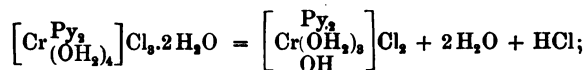
weichend zusammengesetzte Produkt  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2)_3 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{SO}_4$ .

Während die bisher erörterten Reaktionen der Tetraquosalze<sup>1</sup> gemäß der Stellung derselben im System der Metalliake und Hy-

<sup>1</sup> Mit Ausnahme etwa der Wirkung des Alkohols.

drate durchaus verständlich sind, konnte das nachfolgende Verhalten nicht vorausgesehen werden.

Läfst man nämlich das Chlorid an freier Luft liegen, so verliert es aufer seinen beiden extraradikalen Wassermolekülen im Verlaufe einiger Wochen ein Molekül Salzsäure, indem es zu einem grauvioletten Pulver zerfällt:



es entsteht also ein basisches Chlorid, vergleichbar dem obigen basischen Sulfat. Ebenso verläuft die Umwandlung, falls das normale Chlorid neben NaOH aufbewahrt wird. Unser Körper verhält sich also, obgleich er nur drei Cl-Atome besitzt, durchaus als saures Chlorid (entsprechend auch seiner stark sauren Reaktion in wässriger Lösung); bemerkenswert ist, daß eine derartig leichte Salzsäureabgabe bisher bei keinem normalen Chlorid unter den so außerordentlich zahlreichen Aminadditionen des Chroms oder Kobalts aufgefunden worden ist, und daß auch nach WERNER das analoge  $\text{NH}_3$ -Produkt  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \text{Cl}_3$ , dem allerdings die extraradikalen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle fehlen, sie nicht zeigt. Es scheint hier demnach eine spezifische Wirkung der Pyridingruppe vorzuliegen.

Von den weiteren Eigenschaften der angeführten Tetraquodipyridinsalze sei noch erwähnt, daß sie sämtlich rot gefärbt, gut kristallisiert und in Wasser, mit Ausnahme des Chromicyanids, spielend mit roter Farbe zu stark sauer reagierenden Flüssigkeiten<sup>1</sup> löslich sind. Diese färben sich beim Erhitzen, indem Geruch nach Pyridin auftritt, bald grün; auch die festen Salze geben schon bei schwachem Erwärmen unter Zersetzung Pyridin ab. Eigenartig ist das Verhalten des sauren Sulfats. Versetzt man die konzentrierte Lösung desselben mit wenig absolutem Alkohol, so scheidet sich bald in rotvioletten kompakten Krystallen normales Sulfat aus, von der Formel:  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] (\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , während die verdünnte Lösung mit Alkohol das basische Sulfat  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2)_3 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{SO}_4$  giebt.

Die basischen Aquopyridinsalze lösen sich leicht in Mineral-

<sup>1</sup> Mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  findet starkes Aufbrausen statt ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung).

säuren mit roter Farbe auf, indem das Ion  $\left[Cr\begin{matrix} Py_2 \\ (OH_2)_4 \end{matrix}\right]^{+++}$  entsteht, dagegen ist Essigsäure wirkungslos. Mit konzentrierten Säuren, wie HCl, HBr,  $H_2SO_4$ , oder mit den Dämpfen derselben entstehen aus den betreffenden basischen Körpern die zugehörigen normalen roten Salze. Wichtig, vor allem für die praktische Darstellung der einzelnen Salze ist, daß man aus dem nach einer der obigen Methoden zu gewinnenden Dihydroxylochlorid durch konz. BrH oder  $H_2SO_4$ , das reine Bromid, bezw. das reine saure Sulfat der Tetraquoreihe gewinnen kann und daß man nicht etwa gemischte Salze erhält.

Dihydroxylochlorid und Dihydroxylobromid sind vollständig unlöslich in Wasser; nach einigen Stunden ist allerdings Lösung eingetreten, aber unter Zersetzung, da sich letztere mit Säuren nicht rot färbt. Dagegen ist das Hydroxylosulfat in sehr viel Wasser mit schwach grünlicher Farbe löslich, und diese Lösung färbt weder rotes Lackmuspapier noch blaues, reagiert also neutral; mit Säuren wird sie rot gefärbt, nach einigen Stunden ist jedoch Zersetzung eingetreten, so daß die Rotfärbung dann nicht mehr eintritt.

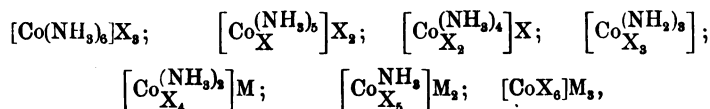
In Kalilauge lösen sich die basischen Salze mit grüner Farbe auf, indem sich gleichzeitig starker Pyridingeruch bemerkbar macht; ebenso werden sie von Ammoniak oder Äthylendiamin mit violett-roter Farbe unter Zersetzung gelöst, so daß alle Versuche, die freie

Base  $\left[Cr\begin{matrix} Py_2 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right]$  der neuen Reihe zu gewinnen, scheiterten.

## II.

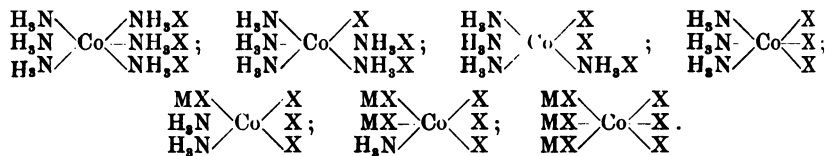
Im folgenden wollen wir an die Beziehungen der obigen normalen Salze zu den basischen noch einige theoretische Erörterungen anknüpfen, welche jedoch durchsichtiger werden, falls wir die gebräuchlichen WERNER'schen Formeln in einem Punkte unwesentlich modifizieren, so, daß der eigentliche Inhalt derselben unberührt bleibt, wie auch die theoretischen Beziehungen der einzelnen Körper zu einander.

Wie ich vor kurzem gezeigt habe,<sup>1</sup> läßt sich die bekannte WERNER'sche Reihe der Metalliake, z. B. der Kobaltiake

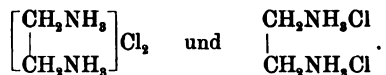


<sup>1</sup> Naturwissenschaftliche Rundschau 1901, S. 366.

auf Grund eben der von ihm erörterten Beziehungen der Metallammoniaksalze zu den Salzen organischer Basen, auch folgendermaßen schreiben:

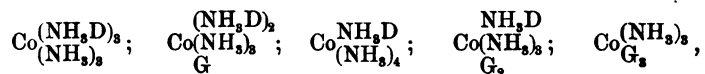


Diese Schreibart, übertragbar auch auf die Aquosalze, die von WERNER für die Doppelsalze schon häufig angewandt wurde, giebt die Ionisationsverhältnisse der einzelnen Körper, wie auch die Beziehungen derselben unter einander, vollständig richtig wieder und läßt auch andererseits die wichtigen Unterschiede zwischen Einlagerungs- und Anlagerungsverbindungen klar hervortreten; sie unterscheidet sich nur dadurch von der gebräuchlichen, daß sie den negativen Resten, statt sie vom ganzen Radikal gebunden sein zu lassen, eine bestimmte Stelle im Molekül anweist. Die beiden Arten der Formulierung stehen etwa in demselben Verhältnisse zu einander, wie die beiden folgenden für salzsaures Äthylendiamin.



Die angegebene Modifikation der WERNER'schen Schreibweise hat vielleicht den Vorzug, daß sich die Strukturformeln für die Metallake unseren gebräuchlichen für die anderen salzartigen Verbindungen sehr nähern, auch bietet sie für manche Betrachtungen, namentlich an komplizierten Gebilden gewisse Annehmlichkeiten.<sup>1</sup>

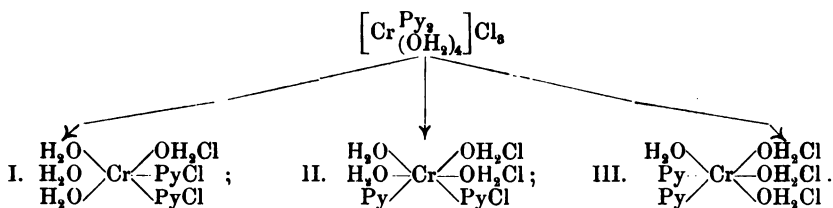
<sup>1</sup> Es soll hier nicht in eine Erörterung darüber eingetreten werden, durch welche Kräfte die einzelnen NH<sub>3</sub>-Moleküle gebunden werden; jedenfalls ist es unzulässig, die Bindung auf Valenzkräfte zurückzuführen, indem man etwa NH<sub>3</sub> als zweiwertiges Radikal (N fünfwertig) und Co als neunwertig auffaßt, wie es von OSTWALD in seinen „Grundlinien“ geschehen ist. Dieser Forscher leitet aus den angegebenen Wertigkeiten folgende möglichen Kobaltiakformeln ab:



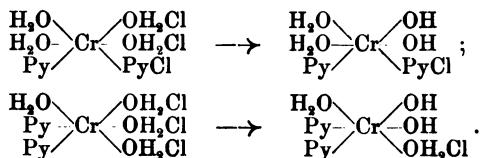
von denen aber die dritte Verbindung sicherlich nicht existenzfähig ist; denn fast sämtliche Kobaltiake (mit Ausnahme einiger komplexer mit vierwertigem



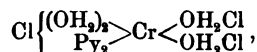
Versuchen wir nun für die Tetraquosalze, z. B. das Chlorid, zu bestimmen, welche spezielle Stellung die negativen Reste im Molekül einnehmen, so ergeben sich naturgemäfs drei verschiedene Möglichkeiten, zwischen denen wir noch entscheiden müssen:



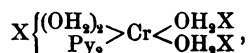
Dafs zwei der Chloratome an je ein  $\text{OH}_2$ -Molekül gebunden sind, können wir daraus entnehmen, dafs durch Einwirkung von Basen zwei Moleküle Salzsäure herausgenommen werden, unter Bildung der oben erwähnten Dihydroxykörper, was sich eben ungezwungen nur mit Formel II und III erklären läfst.



Dagegen läfst sich zwischen den Formeln II und III nicht mit Sicherheit eine Auswahl treffen, so dafs wir also unsere Verbindung schreiben wollen:



oder allgemeiner die Tetraquosalze:



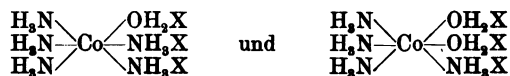
indem so die Bindungsart des dritten negativen Restes unentschieden bleibt.

Aus dieser Formel ersieht man sofort, dafs die Tetraquosalze zu den Oxoniumsalzen gehören, die ja seit kurzem von verschiedenen Forschern näher untersucht werden; und zwar ordnen sie sich, wie überhaupt die Aquosalze und die Metallsalzhydrate, ein in die Klasse der

Co) sind Aminadditionen an Salze  $\text{Co}^{\text{III}}\text{X}_3$  oder auch in unbeständigen Formen an  $\text{Co}^{\text{II}}\text{X}_3$ , während die OSTWALD'sche Verbindung eine Ammoniakaddition an  $\text{Co}^{\text{I}}\text{X}$  darstellen würde.

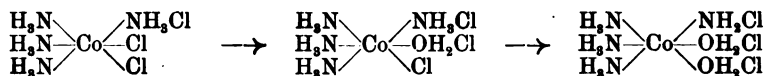
metallsubstituierten Oxoniumkörper, während die sonstigen näher untersuchten hierhergehörigen Salze sich von der hypothetischen Grundverbindung  $(\text{OH}_2)\text{X}$  durch Ersatz von H-Atomen durch organische Radikale ableiten.

In betreff solcher metallsubstituierter Oxoniumsalze müssen wir nun erwarten, daß sie sich in ihren Eigenschaften nahe anschließen werden an die metallsubstituierten Ammoniumsalze. Für letztere, z. B.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 = (\text{H}_3\text{N})_3\text{Cr}(\text{NH}_3\text{Cl})_3$  ist besonders charakteristisch, daß die zugehörigen OH-Körper bekanntermaßen durchaus den Charakter von Alkalihydroxyden haben. Hiernach werden also unsere Oxoniumkörper  $(\text{O}_{\text{H}_2}^{\text{M}})\text{OH}$  ebenfalls gut definierte, wenn auch sicherlich bedeutend schwächere Basen sein, als die analogen Ammoniumderivate  $(\text{N}_{\text{H}_3}^{\text{M}})\text{OH}$ . Wir fragen uns nun, sind derartige Oxoniumbasen im Gebiete der Metallake schon dargestellt? Dies scheint in der That nach den Arbeiten von JÖRGENSEN<sup>1</sup> der Fall zu sein. Letzterer Forscher zeigte bei der Untersuchung der Aquopentammin- und Diaquotetramminsalze des Kobalts:  $[\text{Co}_{(\text{NH}_3)_5}\text{OH}_2]\text{X}_3$  und  $[\text{Co}_{(\text{NH}_3)_4}\text{OH}_2_2]\text{X}_3$ , daß im ersteren Salze ein negativer Rest an  $\text{OH}_2$ , im zweiten zwei negative Reste an  $\text{OH}_2$  gebunden sind, wonach sich also gemäß den obigen Auseinandersetzungen die Formeln:

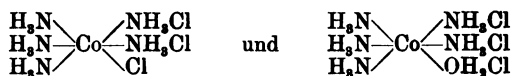


ergeben.

Hiermit stimmt zunächst überein, daß Dichlorotetramminsalze, welche die beiden Chloratome an Kobalt gebunden enthalten, allmählich in Diaquosalze übergehen



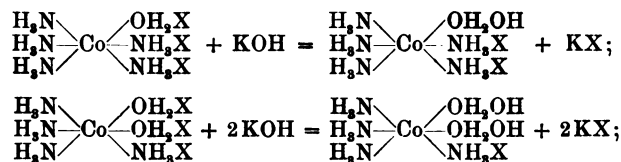
und daß einfache experimentelle Beziehungen reziproker Natur zwischen:



<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 2, 288; Journ. prakt. Chem. [2] 31, 49.

bestehen. Besonders beweiskräftig aber ist folgende Thatsachenreihe.

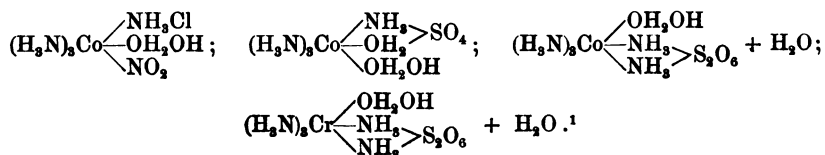
Setzt man zu den Lösungen der Hexammin-, Aquopentammin- und Diaquotetramminkobaltnitrate Silbernitrat und darauf tropfenweise KOH, so wird, falls Hexamminsalz vorliegt, sofort AgOH abgeschieden, dagegen beim Aquopentamminsalz erst dann, wenn  $\frac{1}{3}$  der Säure des Salzes abgesättigt ist, bei den Diaquosalzen sogar erst nach dem Zufügen einer KOH-Menge äquivalent zwei negativen Resten; das heißt also mit anderen Worten, daß bei den Aquosalzen, nicht aber bei dem Hexamminsalz eine bestimmte Menge KOH zunächst unschädlich für das Silbernitrat gemacht wird. Diese Thatsache läßt sich unter Berücksichtigung der angeführten Zahlenverhältnisse nur so erklären, daß in dem Monaquopentamminnitrat ein negativer Rest, in dem Diaquotetramminnitrat zwei negative Reste in anderer Bindungsart sich befinden müssen als im Hexamminsalz, was ungezwungen zur Ansicht führt, daß sie an  $\text{OH}_2$ -Moleküle gebunden sind. Die Einwirkung von KOH würde sich nun etwa folgendermaßen darstellen:



wobei naturgemäß anzunehmen ist, daß die entstandenen basischen Salze weniger OH-Ionen abspalten als notwendig ist, um AgOH aus Silbernitratlösungen auszufällen.

In den mit KOH versetzten Lösungen der Aquosalze können wir also mit JÖRGENSEN die Existenz von schwachen Oxoniumbasen annehmen, ein Schluss, der dadurch erheblich an Wahrscheinlichkeit gewinnt, daß es ihm gelang, derartige Körper auch in festem Zustande zu erhalten, indem er die wässrige Lösung der normalen Salze mit Ammoniak und Alkohol versetzte.

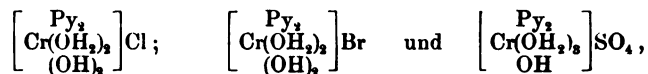
Bisher hat JÖRGENSEN folgende basischen Salze beschrieben:



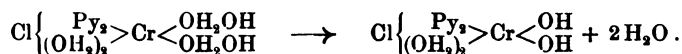
<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 7, 295; 16, 185; *Journ. prakt. Chem.* [2] 25, 418.

Es sind dies alles rote, in Wasser ziemlich gut mit roter Farbe lösliche Körper, die gegen Lackmus deutlich alkalisch reagieren, aber keine Kohlensäure aus der Luft anziehen.

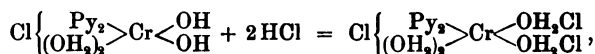
Vergleicht man nun hiermit die Eigenschaften der von mir aufgefundenen OH-haltigen Körper:



die in Wasser so gut wie unlösliche weißlich-graugrüne bis weißlich-graublaue Niederschläge darstellen (nur das basische Sulfat ist, wie oben erwähnt, in sehr viel Wasser löslich und reagiert dann neutral gegen Lackmus), so kommt man zur Ansicht, daß die Hydroxykörper nicht die den normalen Salzen  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \text{X}_3$  entsprechenden basischen Salze sein können. Wir müssen in ihnen daher gewissermaßen „Pseudobasen“ sehen, die aus den primär entstehenden wirklichen Basen durch Wasserabspaltung entstehen. Z. B.:



Während sich nun aus den eigentlichen Basen die zugehörigen Salze durch Ersatz der OH-Gruppe durch negative Reste ableiten, findet in unserem Falle die Salzbildung aus den „Pseudobasen“ durch Anlagerung statt:

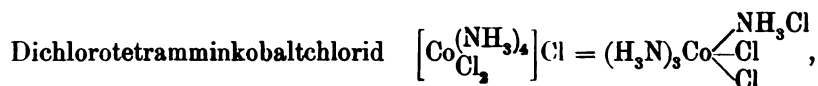
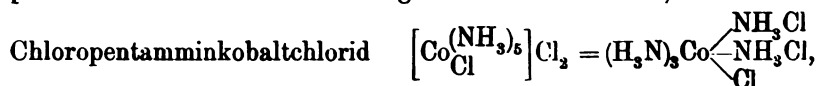


ähnlich wie aus Aminen durch Säureanlagerung die Ammoniumsalze gewonnen werden. Diese beiden Prozesse sind direkt vergleichbar, andererseits erkennt man leicht eine einfache Parallele zu den organischen  $\psi$ -Basen von HANTZSCH.

Hier wie dort entsprechen die beständigen OH-Körper nicht den Salzen, nur daß bei den organischen Verbindungen aus der hypothetischen wirklichen Base sich durch Wanderung des OH eine beständige neutrale Form herausbildet, hier aber durch Abspaltung von Wasser derselbe Effekt erreicht wird. Bei der Rückbildung der Salze aus den nicht basischen OH-Körpern durch Einwirkung von Säuren lagert sich in unserem Falle die Säure einfach an, bei den organischen Verbindungen dagegen tritt als Schluffeffekt Ersatz des Hydroxyls durch Säurerest unter gleichzeitiger Umlagerung ein,

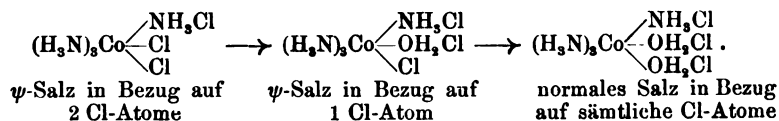
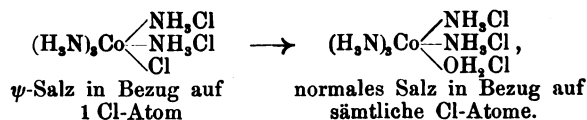
aber auch hier ist HANTZSCH geneigt, primär Anlagerung anzunehmen und dann sekundär Abspaltung eines Moleküls Wasser. Bemerkenswert ist, daß auch in der organischen Chemie sich die  $\psi$ -Basen vielfach durch Schwer-, bezw. Unlöslichkeit im Wasser auszeichnen.

In Ergänzung hierzu soll noch erwähnt werden, daß der Begriff  $\psi$ -Salz (Nichtelektrolyt mit empirischer Salzformel, der sich trotzdem in wässriger Lösung nicht hydrolytisch spaltet), den LEY<sup>1</sup> in Anlehnung an die von HANTZSCH begründeten Begriffe  $\psi$ -Base und  $\psi$ -Säure aufgestellt hat, sich sehr gut in der Metallammoniakchemie verwenden läßt. Zu den  $\psi$ -Salzen gehören alle die zahlreichen Metallammoniake, welche direkt an das Schwermetallatom gebundene, daher primär nicht abdissoziierende negative Reste enthalten, also z. B.:



von denen die meisten noch das interessante Phänomen zeigen, gleichzeitig  $\psi$ -Salz und wirkliches Salz zu sein.

Als die den  $\psi$ -Salzen entsprechenden normalen Salze muß man die durch Einwirkung von Wasser aus ihnen entstehenden Aquosalze betrachten, da die vorher festgebundenen negativen Reste nunmehr Ionencharakter haben. Wir haben also z. B.:



Bekanntlich vermochten WERNER und MIOLATI<sup>2</sup> diesen in wässriger Lösung mehr oder weniger schnell stattfindenden Übergang

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 200.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 42.

von Acidosalzen zu Aquosalzen, also von  $\psi$ -Salzen zu wirklichen Salzen mit Hilfe der zeitlichen Änderung der molekularen elektrischen Leitfähigkeit messend zu verfolgen, ähnlich wie dann später HANTZSCH<sup>1</sup> den (umgekehrten) Übergang von Base in  $\psi$ -Base zuerst maß.

Dafs bei den anorganischen Verbindungen (Metalliaken und Hydraten) sich nachweislich Salz und  $\psi$ -Salz um ein Molekül Wasser in der Zusammensetzung unterscheiden, ist für die schon in der Meßmethode zu Tage tretende Analogie der Beziehungen von anorganischem  $\psi$ -Salz und Salz zu den von  $\psi$ -Base und Base,  $\psi$ -Säure und Säure bei den organischen Verbindungen belanglos. Bei den Metallliaken bewirkt Einschlebung von Wasser (bezw. von Ammoniak) Verwandlung eines Nichtelektrolyten in einen Elektrolyten, bei den organischen Körpern wird derselbe oder umgekehrte Effekt durch Wanderung eines negativen Restes erreicht.

Interessant ist, dafs es in der anorganischen Chemie in vielen Fällen möglich ist, sowohl die Salze wie die zugehörigen  $\psi$ -Salze als wohldefinierte Körper zu charakterisieren, während im Gegensatz dazu in der organischen Chemie Basen und  $\psi$ -Basen, Säuren und  $\psi$ -Säuren es sind, bei denen Isomeriefälle der erörterten Art haben aufgefunden werden können.

## Experimentelles.

### 1. Darstellung des Ausgangsmateriales.

Als Ausgangsprodukt für sämtliche zu beschreibenden Salze dient das Dihydroxylochlorid  $\left[ \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ \text{Cr}(\text{OH}_2)_2 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{Cl}$ , welches auf folgenden drei Wegen gewonnen werden kann.

a) Grünes Chromchloridhexahydrat  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right] \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird in Pyridin gelöst (hierbei erhitzt sich die Flüssigkeit stark) und die klare grüne Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa dem dreifachen Volumen an Wasser versetzt. Bei richtiger Auswahl der Mengenverhältnisse scheidet sich dann im Verlaufe eines halben

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 1899, 575 u. s. w., siehe auch HOLLEMANN *Rec. trav. chim. des Pays-Bas* 14, 129, in betreff des Übergangs von Säure in  $\psi$ -Säure.

Tages ein aus dem gewünschten Hydroxychlorid bestehender grau-grüner, fein krystallinischer Niederschlag aus, der mit mehr oder weniger vielen glänzenden grünen Blättchen gemischt ist; letztere sind ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure und ihrer Löslichkeit in Pyridin nach, wohl nichts anderes als Chromchloridpyridin  $\text{CrCl}_3\text{Py}_3$ .<sup>1</sup> Zur Trennung der beiden Körper wird das abgesaugte Gemenge mit HCl versetzt; hierdurch geht das Hydroxychlorid mit tieferer

Farbe in Lösung:  $\left[ \begin{array}{c} \text{Py}_3 \\ \text{Cr}(\text{OH}_2)_3 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right] \text{Cl} + 2\text{HCl} = \left[ \begin{array}{c} \text{Py}_3 \\ \text{Cr}(\text{OH}_2)_4 \end{array} \right] \text{Cl}_2$ , während

$\text{CrCl}_3\text{Py}_3$  ungelöst zurückbleibt. Aus der filtrierten klaren Lösung läßt sich das zur weiteren Verarbeitung genügend reine basische Chlorid mit Pyridin wieder ausfällen.

Erhalten wurden so, als 40 g grünes Chromchloridhydrat in 330 ccm Pyridin gelöst und die Lösung mit 900 ccm Wasser versetzt wurde, 18.2 g reines basisches Chlorid; ein anderes Mal aus 61 g grünem Chlorid, 500 ccm Pyridin und 1500 ccm Wasser, 12 g basisches Salz.

b) Statt von dem sehr leicht zugänglichen  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right] \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  auszugehen, wurde anfangs das Doppelsalz  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right] + 2\text{ClHPy}$ <sup>2</sup> angewandt. Zu seiner Darstellung wird am besten violettes Chromchlorid  $\text{CrCl}_3$  durch etwa  $\text{CrCl}_3$ -Zusatz in wenig Wasser gelöst und dann zu der grünen Lösung zunächst die berechnete Menge Pyridin und darauf ein großer Überschuss konz. Salzsäure gegeben. Dampft man nun die Flüssigkeit etwas ein und läßt auskrystallisieren, so scheidet sich das schon früher von mir nach einer umständlicheren Methode gewonnene Doppelsalz in reichlicher Menge in gelbbraunen zerfließlichen Prismen ab; aus der Mutterlauge kann durch erneutes Eindampfen noch viel Material gewonnen werden, so daß die Ausbeuten sehr gute sind. Erwähnt sei noch, daß beim Versetzen der konz. grünen Chromchloridhydratlösung mit Pyridin sich kein Niederschlag bildet, auch nicht bei Vermehrung der oben angegebenen

<sup>1</sup> Gewöhnlich fällt zunächst das Chromchloridpyridin aus und später erst der grau-grüne basische Körper.

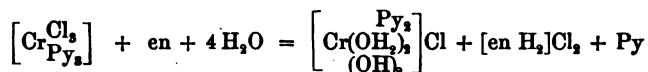
<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 24, 284. Ersetzt man das Chlorosalz durch das analoge Bromosalz  $\left[ \text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_3 \\ \text{Br}_3 \end{array} \right] + 2\text{BrHPy}$ , so wird mit derselben Leichtigkeit das basische Bromid gewonnen.

Pyridinmenge, und daß die Flüssigkeit nur schwach nach Pyridin riecht.

Das so erhaltene Doppelsalz wird in etwa der achtfachen Menge Pyridin gelöst, wobei starke Wärmeentwicklung eintritt, und zu der klaren grünen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa das dreifache Volumen Wasser gegeben.<sup>1</sup> Es scheidet sich dann im Verlaufe weniger Stunden das basische Chlorid, vermengt mit etwas  $\text{CrCl}_3\text{Py}_3$  ab. Die Trennung dieser beiden Körper geschieht, wie oben unter a) angegeben.

Ausgehend von  $\text{CrCl}_3$  stellen sich die besten Ausbeuten, die nach mancherlei Variation der Mengenverhältnisse erhalten wurden, folgendermaßen: Aus 100 g  $\text{CrCl}_3$  wurden 72.3 g, ein anderes Mal aus 50 g, 33.5 g Dihydroxychlorid gewonnen, indem auf je 50 g aus  $\text{CrCl}_3$  dargestelltem Doppelsalz 400 ccm Pyridin und 1200 ccm Wasser angewandt wurden.

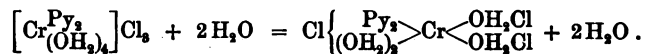
c) 2 g  $\text{CrCl}_3\text{Py}_3$  (Darstellung siehe Z. anorg. Chem. 24, 282) werden mit 2.8 g 10%igem Äthylendiamin 10—15 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf filtriert man den entstandenen graugrünen Niederschlag des Dihydroxychlorids von der gleichzeitig gebildeten roten Flüssigkeit ab und trennt wie unter a) angegeben von etwas unverändertem  $\text{CrCl}_3\text{Py}_3$ . Erhalten wurden 0.5 g gereinigte Substanz, also etwa 30% der nach der Gleichung:



berechneten Menge.

Erhitzt man die Ingredienzien statt 15 Minuten 1—2 Stunden lang, so bildet sich eine grünliche dicke Masse, die sich mit grüner Farbe in Salzsäure löst, also kein basisches Chlorid der gewünschten Zusammensetzung mehr enthält. Verdoppelt oder verdreifacht man die Menge des 10%igen Äthylendiamins, so werden rote Lösungen gewonnen, ohne daß sich basisches Chlorid abscheidet.

## 2. Tetraquodipyridinchromchlorid.



<sup>1</sup> Bei höherer Temperatur ist die Ausbeute schlechter; bei 100° wurde überhaupt nichts erhalten; ebenfalls kein basisches Salz wurde gewonnen, als 30 g Doppelsalz in 800 ccm Pyridin gelöst und die Lösung mit 2400 ccm Wasser versetzt wurde.



Zur Darstellung dieses Salzes übergießt man das Dihydroxylochlorid (Darstellung desselben siehe oben) mit konz. Salzsäure; der graugrüne Körper verwandelt sich dann unter starker Wärmeentwicklung in eine rote krystallinische Masse und gleichzeitig bildet sich eine rotgefärbte Lösung. Erhitzt man nun schwach, nicht zum Kochen, so geht das rote Salz vollständig in Lösung, und beim Erkalten der eventuell filtrierten Lösung scheiden sich in reichlicher Menge schöne bräunlichrote, blättchenförmige Krystalle von verschiedenartiger oft rhombischer Umgrenzung aus, die in dünnen Schichten durchsichtig sind. Sie werden abgesaugt und auf der Thonplatte neben KOH getrocknet. Hierdurch wird ein vollkommen säurefreies Produkt erhalten. Aus der roten Mutterlauge kann man das noch in Lösung befindliche Chlorid durch Fällen mit Pyridin in Form von Dihydroxylochlorid wiedergewinnen. Die Ausbeute an normalem Chlorid betrug aus 5 g Dihydroxylochlorid und 20 ccm HCl 3,2 g Salz; aus der Mutterlauge wurden 1.2 g basisches Chlorid zurückerhalten.

Das normale Chlorid ist äußerst leicht mit tieferer Farbe in Wasser löslich, ebenso löst es sich reichlich in absolutem Methylalkohol und Äthylalkohol, dagegen ist es unlöslich in Äther, Acetonitril, Essigester, Eisessig und Chloroform. Aus der rein wässerigen Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur tagelang unverändert haltbar ist, krystallisiert es erst bei fast vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels wieder aus; wird dieselbe auf dem Wasserbad erwärmt, so färbt sie sich durch Zwischenfarben hindurch in kurzer Zeit grün, wobei gleichzeitig deutlicher Geruch nach Pyridin auftritt. Die anfangs klare rote Lösung in absolutem Alkohol trübt sich bald und es scheidet sich im Verlaufe einiger Tage ein reichlicher graugrüner Niederschlag von basischem Chlorid aus.

An freier Luft wird das Salz in einigen Tagen misfärbt unter Übergang in das Monohydroxylochlorid, ebenso zerfällt es im Verlaufe von etwa 4 Wochen neben NaOH zu demselben weißlich-

grauvioletten Salz:  $\left( \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ \text{Cr}(\text{OH}_2)_3 \\ \text{OH} \end{array} \right) \text{Cl}_2$ . Auch höhere Temperatur verträgt

dasselbe nicht; erwärmt man es auf 60—90°, so färbt es sich allmählich grün und löst sich dann in Salzsäure mit grüner Farbe, mit ebenderselben in viel Wasser. Setzt man das feste Salz den Dämpfen von Ammoniak aus, so färbt es sich bald gleichmäßig graugrün; auch bei 12stündigem Verweilen in der NH<sub>3</sub>-Atmosphäre

tritt dann keine weitere Änderung mehr ein. Mit HCl-Dämpfen färbt sich das so gebildete basische Chlorid wieder rot. Mit Pyridin verrieben giebt das rote Chlorid ein grünes Pulver und farblose Flüssigkeit; dieses Pulver wird durch Salzsäure sofort rot. Bei Einwirkung von KOH tritt sofortige Lösung unseres Chlorids mit grüner Farbe ein, wobei sich gleichzeitig starker Pyridingeruch bemerkbar macht.

Im Exsikkator neben  $P_2O_5$  verliert das Chlorid zwei Moleküle Wasser und färbt sich dabei violettstichig rot; setzt man es nunmehr der feuchten Luft aus, so werden sofort wieder zwei Moleküle aufgenommen.

Besonders interessant ist das Verhalten seiner wässerigen Lösung und ist dasselbe zum Teil ganz eigenartiger Natur. Sie reagiert außerordentlich stark sauer gegen Lackmus, bedeutend stärker als die Lösung von reinem  $[Cr_{Cl_2}^{(OH_2)_4}]Cl + 2H_2O$ . Infolgedessen tritt mit  $Na_2CO_3$  starkes Aufbrausen ein, während sich gleichzeitig ein grüner Niederschlag absetzt; mit Natriumnitrat entwickeln sich braunrote Dämpfe. Im Zusammenhange mit der starken hydrolytischen Spaltung des Chlorids steht wohl auch die Thatsache, daß man durch Versetzen der konz. wässerigen Lösung mit einem großen Überschufs (etwa der 10fachen Menge) absoluten Alkohols in reichlicher Menge Abscheidung des Dihydroxylochlorids erhält; jedoch wird die Flüssigkeit hierbei nicht vollständig entfärbt. Dasselbe weißlichgraugrüne basische Chlorid, aber in fast quantitativer Ausbeute, wird durch Fällen der wässerigen Lösung mit Pyridin gewonnen. Giebt man zur wässerigen Lösung tropfenweise konz. Ammoniak, so erhält man einen mehr bläulichgefärbten Niederschlag, dem jedoch wiederum annähernd dieselbe Zusammensetzung zukommt und der sich, wie auch das mit Pyridin gefällte Produkt, im Überschufs von Ammoniak allmählich mit rotvioletter Farbe löst; hierbei tritt aber, wie starker Pyridingeruch zeigt, Zersetzung ein. KOH fällt ebenfalls ein basisches Chlorid aus, doch tritt bei geringstem Überschufs sofortige Lösung mit grüner Farbe unter Pyridinentwicklung ein. Ebenso bildet sich sofort eine grüne Lösung, wenn man sehr verdünnte Kalilauge mit etwas der roten Chloridlösung versetzt, auch in diesem Falle aber unter Zersetzung, da beim Ansäuern mit Salzsäure keine Rotfärbung entsteht.

Gegen sonstige Reagentien zeigt die wässrige Chloridlösung<sup>1</sup> folgendes Verhalten:

**Konz. HCl:** tropfenweise zur ganz gesättigten Lösung gesetzt, giebt Ausscheidung kleiner, glänzender, flacher, roter Nadeln.

**Rauchende BrH:** fällt das Bromid der Reihe (aus der konz. Lösung) als roten krystallinischen Niederschlag.

**Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, fällt bald das saure Sulfat der Reihe, in Form lilastichiger, flacher, roter Nadeln, die zum Teil miteinander verfilzt sind.

**AgNO<sub>3</sub>:** fällt sofort, auch bei 0° in der frisch bereiteten HNO<sub>3</sub>-haltigen Lösung, fast sämtliches Halogen, bis auf ganz geringfügige Mengen, als Chlorsilber aus.

**SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:** graublau-basisches Salz, in H<sub>2</sub>O fast unlöslich, das durch HCl sofort rot gefärbt wird.

**CySK:** reichlichen, glänzend krystallinischen rotbraunen Niederschlag, der sich in viel H<sub>2</sub>O mit schmutzgelber Farbe löst; einige Zeit in Berührung mit Wasser, verlieren die Kryställchen ihren Glanz, nicht aber mit absol. Alkohol, wenigstens nicht in derselben Zeit.

**PO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>H:** im Überschuss zugesetzt reichlichen, anscheinend amorphen grau-violetten Niederschlag, der in H<sub>2</sub>O fast unlöslich ist.

**CNK:** bläulich-graugrünes basisches Salz; wird mit HCl rot.

**CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>:** bläulich-graugrünes basisches Salz, unter starker CO<sub>2</sub>-Entwicklung.

**CrO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub>:** in H<sub>2</sub>O unlöslichen, anscheinend amorphen, reichlichen rotbraunen Niederschlag.

**KI fest, KBr fest:** in konz. Lösung nichts.

$\left[ \text{Cr} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{OH}_2)_3 \end{smallmatrix} \right] + 2 \text{ClHPy}$ : zur konz. Lösung zugesetzt, nichts.

**[CrCy<sub>6</sub>]<sub>3</sub>K<sub>3</sub>:** giebt reichliche, nicht ganz quantitative, aus roten Blättchen bestehende Fällung, die in H<sub>2</sub>O fast unlöslich ist.

**[Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>K<sub>3</sub>:** reichliche Ausscheidung glänzender, violettroter Täfelchen, von den verschiedensten Formen, die unter dem Mikroskop durchsichtig sind; in Wasser sind sie fast unlöslich, verlieren jedoch bei längerer Berührung mit demselben an Glanz; mit absol. Alkohol tritt Verflüssigung ein, ohne daß der über der dicken roten Flüssigkeit befindliche Alkohol gefärbt wird; beim Verdunsten des Ganzen bleibt eine feste rote Masse zurück.

<sup>1</sup> Dieselbe war mäßig konzentriert, wenn nichts besonderes angegeben ist.

$[\text{CoCy}_6]\text{K}_3$ : in konzentrierteren oder verdünnteren Lösungen fast quantitativen rosenroten, krystallinischen Niederschlag, der in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlöslich ist.

$[\text{FeCy}_6]\text{K}_3$ : kleine glänzende, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösliche, dunkelgelbe Nadelchen, in reichlicher Menge.

$[\text{FeCy}_6]\text{K}_4$ : flache, braungelbe, dünne, glänzende Blättchen, unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$  1:20: nichts.

Analyse:

a) des lufttrockenen Produktes  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; die Proben standen einige Tage neben  $\text{NaOH}$ ; die Doppelanalysen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellung.

1. 1.1966 g verloren im Exsikkator neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Verlaufe von etwa 14 Tagen 0.1061 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0.1412 g gaben 0.1435 g  $\text{AgCl}$ .
3. 0.3118 g gaben 0.0555 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
4. 0.2266 g gaben 0.0407 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
5. 0.1502 g gaben 0.1513 g  $\text{AgCl}$ .
6. 0.1059 g gaben 0.1111 g  $\text{CO}_2$ .
7. 0.1395 g gaben 8.6 ccm Stickstoff bei 733 $\frac{1}{2}$  mm Druck und 20° Temperatur.
8. 0.1487 g gaben 9.1 ccm Stickstoff bei 737 mm Druck und 22° Temperatur.

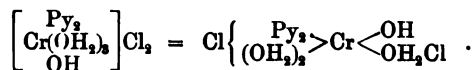
Gefunden:				Ber. für $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ :	
		8.87			8.49 % $\text{H}_2\text{O}$ (für 2 Mol.)
3.	12.19	4.	12.30		12.27 % Cr
2.	25.13	5.	24.90		25.04 % Cl
7.	6.80	8.	6.72		6.61 % N
			28.61		28.25 % C.

b) des im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Exsikkator getrockneten Produktes  $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$ .

1. 0.2225 g Substanz gaben 0.0437 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
2. 0.1355 g Substanz gaben 0.1461 g  $\text{AgCl}$  + 0.0044 g Ag.
3. 0.1950 g Substanz nahmen an der Luft zu um 0.0186 g.
4. 0.2278 g Substanz gaben 0.0452 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
5. 0.2348 g Substanz gaben 0.0461 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
6. 0.1357 g Substanz gaben 0.1505 g  $\text{AgCl}$ .

Gefunden:				Ber. für $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$ :	
1.	13.45	5.	13.44	4.	13.58
		2.	27.71	6.	27.42
			9.54		9.27 % $\text{H}_2\text{O}$ (Aufnahme von 2 Mol. $\text{H}_2\text{O}$ ).
					13.40 % Cr
					27.36 % Cl

### 3. Hydroxylotriaquodipyridinchromchlorid.



Dieser Körper entsteht, wie schon oben erwähnt, durch längeres Liegen des normalen Chlorids an der Luft oder besser noch neben NaOH. Das Chlorid zerfällt dann innerhalb einiger Wochen (etwa 4—5) vollständig zu einem weißlich grau violetten, einheitlich aussehenden Pulver, dessen Zusammensetzung sich auch bei weiterem 14tägigen Aufbewahren neben NaOH nicht mehr ändert.

In Säuren löst sich der Körper mit roter Farbe; mit konz. Salzsäure scheidet sich sofort wieder das normale rote, kristallisierte Chlorid aus, auch durch HCl-Dämpfe wird er bald rot gefärbt. Versetzt man ihn mit wenig H<sub>2</sub>O, so verwandelt er sich in ein grau-grünes basisches Salz, indem gleichzeitig eine rote Lösung entsteht; mit sehr viel Wasser geht alles klar in Lösung; letztere ist nur schwach gefärbt, nimmt dagegen durch HCl sofort intensiv rote Farbe an. Durch absoluten Alkohol wird das Hydroxylochlorid nicht verändert. Bei schwachem Erhitzen des trockenen Salzes tritt deutlicher Pyridingeruch auf.

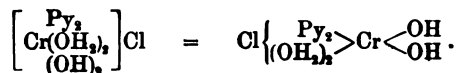
#### Analyse.

1. 0.2343 g Substanz gaben 0.0510 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. 0.1130 g Substanz gaben 0.0938 g AgCl.
3. 0.1132 g Substanz gaben 0.0942 g AgCl.
4. 0.1627 g Substanz gaben 0.0350 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
5. 0.1690 g Substanz gaben 0.1401 g AgCl.

Analysen 1 und 2 betreffen ein Chlorid, das 4 Wochen neben NaOH gelegen hat; Analyse 3 bezieht sich auf dieselbe Chloridprobe, die aber 2 Wochen länger neben NaOH sich befand. Die Substanzprobe von 4 und 5, verschieden von der ersteren, lag 10 Wochen neben NaOH; sie verlor neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Verlaufe einer Nacht nur 0.0002 g.

Gefunden:					Ber. für $\left[ \begin{array}{c} \text{Py}_2 \\ \text{Cr}(\text{OH}_2)_3 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{Cl}_2$ :
4. 14.73	1. 14.90			14.79 % Cr	
2. 20.52	3. 20.57	5. 20.49	20.13 % Cl.		

4. Dihydroxyloquiaquodipyridinchromchlorid.



Da dieser Körper das Ausgangsmaterial für die anderen Dipyridinsalze bildet, so ist die Darstellung des zur weiteren Verarbeitung dienenden Produktes schon weiter oben näher angegeben worden. Das durch Fällen mit Pyridin nach den obigen Angaben gereinigte, mit Alkohol und Äther gewaschene weißlichgraugrüne Salz zeigt, auch wenn es aus der Lösung des reinen normalen Chlorids gewonnen wird, eine Zusammensetzung, die nicht genau auf obige Formel stimmt; das Atomverhältnis von Cr:Cl beträgt etwa 1:1.1. Fällt man aber die rote Lösung des normalen Chlorids (erhalten durch Lösen des rohen Dihydroxychlorids in möglichst wenig HCl, oder des normalen Chlorids in Wasser) statt mit Pyridin mit Ammoniak, filtriert sofort nach dem Zusatz, wäscht mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther, so gewinnt man einen Niederschlag von mehr bläulicher Nuance, der gut stimmende Analysenresultate giebt und vor allem ein Atomverhältnis Cr:Cl = 1:1. Nur ist darauf zu achten, daß man nicht einen zu großen Überschufs von Ammoniak anwendet, da dann, bedingt durch die Löslichkeit von basischem Chlorid in NH<sub>3</sub>, leicht große Verluste entstehen.

Theoretisch interessant ist, daß man denselben Hydroxylkörper auch durch Fällen der Lösung des normalen Chlorids mit einem großen Überschufs von Alkohol gewinnen kann; jedoch bleibt die Mutterlauge in diesem Falle immer schwach rot gefärbt; auch erfolgt die Ausfällung sehr langsam, während mit Pyridin oder Ammoniak sich der gewünschte Körper momentan fast quantitativ niederschlägt. (Aus 1.5 g normalem Chlorid entstanden durch Fällen mit Pyridin 1.1 g basisches Chlorid; berechnet 1.2 g.

Das Dihydroxylochlorid besteht, namentlich wenn es mit Pyridin ausgefällt ist, aus äußerst feinen glänzenden Blättchen, wie an der wässerigen Aufschlemmung gut beobachtet werden kann. Gegen höhere Temperatur ist es sehr unbeständig; schon bei 100° tritt Zersetzung ein. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Äther, Essigester u. s. w. ist das Salz vollständig unlöslich, ebenso in Wasser. Schüttelt man es mit letzterem einige Zeit, so erfolgt allerdings Auflösung und zwar mit grüner Farbe, doch enthält diese Lösung, da sie mit HCl nicht rot gefärbt wird, kein unverändertes Salz mehr.

Pyridin, Piperidin, Benzylamin, Chinolin sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne jegliche Einwirkung. Kocht man mit Chinolin, so verwandelt sich das Salz in einen rein grügefärbten Körper, der durch HCl nicht mehr rot gefärbt wird. Mit KOH und  $\text{NH}_3$  konz. tritt unter Zersetzung Lösung ein, in ersterem Falle mit grüner, im zweiten mit rotvioletter Farbe; Äthylendiamin löst ebenfalls mit roter Farbe und soll über die hierbei entstehende neue Körperklasse demnächst berichtet werden.

Löst man verdünnte organische Säuren, wie  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  auf das Hydroxylochlochlorid einwirken, so entstehen rote klare Lösungen, die die bezüglichen Tetraquodipyridinchromsalze enthalten; mit konz. HCl, HBr oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  setzen sich letztere als rote krystallinische Pulver ab. Die genaueren Daten sind bei der Darstellung der einzelnen Salze angegeben. Auch mit konz.  $\text{HNO}_3$  wird eine rote krystallinische Fällung erhalten, jedoch wegen der Leichtlöslichkeit des Nitrats in so geringer Menge, daß auf die Gewinnung desselben verzichtet wurde.

Eigentümlicherweise wirkt Essigsäure (weil sie zu schwach ist?) nicht auf das basische Chlorid ein; auch beim Abdampfen auf dem Wasserbade tritt keine Änderung ein; der Eisessig bleibt vollständig farblos.

Gegen 25%ige Phosphorsäure wurde folgendes beobachtet. Es entsteht sofort ein rotes, in Wasser unlösliches Pulver; dieses löst sich in konz. Salzsäure mit roter Farbe, ebenso in viel überschüssiger Phosphorsäure; aus letzterer Lösung wird mit absolutem Alkohol ein feiner rötlicher Niederschlag ausgefällt.

#### Analyse:

a) des mit  $\text{NH}_3$  gefällten Produktes (neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet bis zur Gewichtskonstanz).

1. 0.2801 g Substanz gaben 0.0676 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
2. 0.1127 g Substanz gaben 0.0501 g AgCl.
3. 0.2468 g Substanz gaben 0.0592 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
4. 0.1523 g Substanz gaben 0.0673 g AgCl.
5. 0.2652 g Substanz gaben 0.0689 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
6. 0.1900 g Substanz gaben 0.0880 g AgCl.
7. 0.1428 g Substanz gaben 0.0343 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
8. 0.1143 g Substanz gaben 0.0512 g AgCl.

Analysen 5 und 6 gehören einer anderen Substanzprobe an als 1—4. Probe 7 und 8 war aus  $\text{CrCl}_3\text{Py}_3$  mittels Äthylendiamin gewonnen worden (siehe Seite 418).

Gefunden:				Ber. für $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$ :
1. 16.52	3. 16.42	5. 16.50	7. 16.44	16.50 % Cr
2. 10.99	4. 10.92	6. 11.45	8. 11.07	11.23 % Cl

Atomverhältnis Cr : Cl:

1. u. 2. 1 : 0.98; 3. u. 4. 1 : 0.98; 5. u. 6. 1 : 1.02; 7. u. 8. 1 : 0.99.

b) des mit Alkohol gefällten Produktes.

0.0378 g, neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, gaben 0.0176 g  $\text{AgCl}$ .

Gefunden: 11.51 % Cl; Berechnet: 11.23 % Cl.

c) des mit Pyridin gefällten Produktes ( $\text{P}_2\text{O}_5$  trocken).

1. 0.5561 g Substanz gaben 0.1281 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
2. 0.3299 g Substanz gaben 0.1607 g  $\text{AgCl}$ .
3. 0.3477 g Substanz gaben 0.0810 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
4. 0.1776 g Substanz gaben 0.0870 g  $\text{AgCl}$ .
5. 0.4073 g Substanz gaben 0.0959 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
6. 0.1969 g Substanz gaben 0.0947 g  $\text{AgCl}$ .
7. 0.2623 g Substanz gaben 0.1288 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.3708 g  $\text{CO}_2$ .

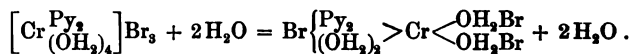
Die Körper von Analyse 1—4 waren durch Lösen des Ausgangsmaterials<sup>1</sup> in  $\text{HCl}$  und Ausfällen mit Pyridin gewonnen worden; die Substanz von Analyse 5—7 aus reinem normalem Chlorid.

Gefunden:				Berechnet:
1. 15.77	3. 15.95	5. 16.12		16.50 % Cr
2. 12.04	4. 12.11	6. 11.89		11.23 % Cl
	38.54			38.00 % C
	5.50			5.12 % H

Atomverhältnis Cr : Cl:

1. u. 2. 1 : 1.12; 3. u. 4. 1 : 1.12; 5. u. 6. 1 : 1.08.

### 5. Tetraquodipyridinchrombromid.



Zur Darstellung des Bromids geht man entweder vom Dihydroxychlorid oder dem normalen Chlorid aus. Falls man als Ausgangsmaterial Dihydroxylobromid gewonnen hat (siehe weiter oben), so läßt sich natürlich auch dieses anwenden. Im ersteren Falle löst man das Dihydroxychlorid in möglichst wenig konz.  $\text{BrH}$

<sup>1</sup> Siehe Seite 417.



(spez. Gew. 1.4) und versetzt darauf die rote Lösung mit dem gleichen Volumen rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure; im zweiten Falle löst man das Chlorid in möglichst wenig Wasser und giebt wiederum das gleiche Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure zu. Nach beiden Methoden scheidet sich das Bromid in roten Krystallen aus, welche, um sie chlorfrei zu bekommen, mehrere Male mit rauchender BrH umgefällt werden. Das so gewonnene Produkt läßt man 2—3 Tage neben KOH auf einer Thonplatte trocknen, wobei es dann vollständig säurefrei wird. Die Ausbeute betrug aus 6 g basischem Chlorid 4,9 g chlorfreies Bromid.

Weniger zweckmäsig als durch Umfällen wird das Bromid durch Auskrystallisieren aus warmer (nicht kochender!) Bromwasserstoffsäure gereinigt, da hierbei infolge teilweiser Zersetzung grose Verluste entstehen; jedoch erhält man es so besser krystallisiert, und zwar in Form dicker, glänzender, durchsichtiger, roter Krystalle, die fast schwarz erscheinen und von rhombischen Flächen begrenzt sind; die Mutterlauge dieser Krystalle färbt sich, auf dem Wasserbade eingedampft, grünlichbraun und scheidet dann beim Erkalten rotbraune, an der Luft zerfließende Nadeln aus, die sich in Wasser spielend mit grüner Farbe lösen und hiernach wohl identisch mit  $\text{CrBr}_3 + 2\text{BrHPy} + 3\text{H}_2\text{O}$  sind.

Durch Umfällen gewonnen, besteht das Bromid aus kleinen roten glänzenden Blättchen, bezw. flachen Nadeln von unregelmäßiger Gestalt, die in ihrem Äußeren und in ihren Eigenschaften durchaus dem Chlorid gleichen. Nur dadurch unterscheidet sich das Bromid namentlich von letzterem, daß es erheblich beständiger neben KOH ist. Erst nach 4 Wochen begann es milchfarben zu werden und gleichzeitig auch teilweise unlöslich in wenig Wasser; da mit HBr sofort wieder Rotfärbung eintrat, so war also auch beim Bromid Verlust an Säure eingetreten.

Neben NaOH getrocknet, besitzt das Bromid 6 Moleküle Wasser, von denen es zwei, unter Änderung der Farbe nach violett hin, im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Exsikkator abgibt; an feuchter Luft werden sie sofort wieder aufgenommen. Läßt man die exsikkatortrockene Substanz im geschlossenen Gläschen im Exsikkator stehen, so färbt sie sich ganz langsam, im Verlaufe von Wochen grün, ein Vorgang, der noch nicht genauer untersucht wurde.

In Wasser ist das Bromid äußerst leicht löslich, ebenso löst es sich sehr gut in absol. Alkohol und Methylalkohol, dagegen ist es unlöslich in Äther. Das Verhalten der wässerigen Lösung gegen

Pyridin und Alkohol ist analog dem der Chloridlösung. Mit Pyridin fällt sofort, fast quantitativ, graugrünes basisches Salz aus; denselben Körper erhält man durch Versetzen der konz. Lösung des Bromids mit einem großen Überschuss von Alkohol, jedoch wird im letzteren Falle, auch bei tagelangem Stehen, die Mutterlauge nicht vollständig entfärbt.

Die wässrige Bromidlösung reagiert stark sauer gegen Lackmus; bei gewöhnlicher Temperatur hält sie sich tagelang unverändert, auf dem Wasserbad färbt sie sich bald braunviolett, dann grün, wobei Geruch nach Pyridin auftritt. Erhitzt man das feste Salz auf 60—100°, so entsteht eine grüne, festflüssige Masse, die mit Wasser ein gelbliches Pulver abscheidet. Gegen Reagentien zeigt die wässrige, mälsig konzentrierte Lösung folgendes Verhalten:

**AgNO<sub>3</sub>**: fällt vollständig, auch bei 0° in der frisch bereiteten HNO<sub>3</sub>haltigen Lösung.

**NH<sub>3</sub>**: erzeugt graugrünen Niederschlag, der im Überschuss unter Pyridinabgabe löslich ist.

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**: giebt bläulichgraugrünen Niederschlag unter starker CO<sub>2</sub>-Entwicklung.

**KOH**: erzeugt ebenfalls graugrüne im Überschuss unter Zersetzung lösliche Fällung.

**[CrCy<sub>6</sub>]K<sub>3</sub>**: rote glänzende Blättchen in reichlicher Menge.

**[FeCy<sub>6</sub>]K<sub>3</sub>**: glänzende, dunkelgelbe kleine Nadelchen oder Blättchen in reichlicher Menge.

**BrH** rauchend: fällt aus konz. Lösung das Bromid wieder aus in Form roter Blättchen, bezw. flacher glänzender Nadeln.

#### Analyse:

a) des neben NaOH getrockneten Produktes.

1. 0.2878 g Substanz gaben 0.2906 g AgBr.
2. 0.2508 g Substanz gaben 0.0343 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. 0.5049 g Substanz gaben 0.0829 g H<sub>2</sub>O neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
4. 0.2705 g Substanz gaben 0.2733 g AgBr.
5. 0.1702 g Substanz gaben 7.6 ccm N; T = 23°; p = 733 mm.
6. 0.2229 g Substanz gaben 9.7 ccm N; T = 23°; p = 731 mm.
7. 0.2528 g Substanz gaben 0.0352 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
8. 0.1549 g Substanz gaben 0.1540 g AgBr.

Proben 1—6 wurden aus Dihydroxylochlorid hergestellt (4 in besonderer Darstellung); Probe 7—8 aus normalem Chlorid und enthielt noch Spuren Cl.

Gefunden:			Ber. für $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_4]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ :
	2. 9.36	7. 9.53	9.33 % Cr
■	1. 42.97	4. 43.00	8. 42.31
■		5. 4.85	6. 4.71
■		8. 6.54	5.03 % N
			6.46 % $\text{H}_2\text{O}$ (für $2\text{H}_2\text{O}$ ) Abnahme.

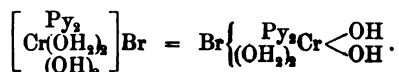
b) des neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten Produktes.

- 1. 0.1611 g Substanz gaben 0.0234 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- 2. 0.1818 g Substanz gaben 0.1972 g  $\text{AgBr}$ .
- 3. 0.0950 g Substanz gaben 0.0139 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- 4. 0.1570 g Substanz gaben 0.1694 g  $\text{AgBr}$ .
- 5. 0.1289 g Substanz nahmen an der Luft 0.0087 g  $\text{H}_2\text{O}$  auf.

Probe 1, 2 verschieden von Probe 3, 4.

Gefunden:			Ber. für $[\text{CrPy}_2(\text{OH})_4]\text{Br}_3$ :
1.	9.94	3. 10.02	9.98 % Cr
2.	46.16	4. 45.99	45.94 % Br
	5. 6.75		6.92 % $\text{H}_2\text{O}$ (für $2\text{H}_2\text{O}$ ) Aufnahme.

### 6. Dihydroxyloquiaquodipyridinchrombromid.



Dieses Salz wird am einfachsten gewonnen durch Versetzen einer Lösung des normalen Bromids mit Pyridin, Absaugen des fast quantitativ entstandenen Pulvers und Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther. 0.65 g Tribromid gaben so 0.4 g Dihydroxylobromid. Bei einer anderen, ebenfalls bequemen Darstellung dieses Körpers geht man von dem früher beschriebenen Doppelsalz  $\text{CrBr}_3 + 2\text{BrHPy} + 3\text{H}_2\text{O}$  aus, welches einer ganz analogen Behandlung unterworfen wird, wie das Salz  $\text{CrCl}_3 + 2\text{ClHPy} + 3\text{H}_2\text{O}$  bei der Gewinnung des Dihydroxylochlorids (siehe oben).

Das nach einer dieser Methoden erhaltene basische Salz, welches nicht ganz so grünlich ist, als der analoge Chlorkörper, giebt mit konz.  $\text{BrH}$  oder mit konz.  $\text{HCl}$  roten krystallinischen Niederschlag und rote Lösung. Überschichtet man es mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entweichen Ströme von  $\text{HBr}$  und, falls man nur genug Schwefelsäure anwendet, geht alles klar in Lösung; läßt man letztere einige Zeit an der Luft stehen, so krystallisieren kleine, durchsichtige, rote Prismen aus, welche an der Luft verwittern. Mit konz. Essigsäure erwärmt, bleibt das Hydroxylobromid unverändert; erhitzt man das trockene Salz schwach, so entwickelt sich Geruch nach Pyridin.

Analyse.

Analysiert wurde das über  $P_2O_5$  getrocknete Produkt; das Atomverhältnis von Cr : Br beträgt etwa 1 : 1.1, ähnlich wie bei dem mit Pyridin gefällten Dihydroxylochlorid das Verhältnis von Cr : Cl. Das aus der Lösung des normalen Bromids mit Ammoniak gefällte Produkt wurde in diesem Falle nicht analysiert:

1. 0.3226 g Substanz gaben 0.0628 g  $Cr_2O_3$ .
2. 0.1528 g Substanz gaben 0.0820 g AgBr.
3. 0.1930 g Substanz gaben 0.0383 g  $Cr_2O_3$ .
4. 0.1924 g Substanz gaben 0.1038 g AgBr.

1, 2 und 3, 4 sind je Proben verschiedener Darstellung.

Gefunden:		Ber. für $[CrPy_2(OH)_2(OH)_2]Br$ :
1. 13.33	3. 13.59	14.46 % Cr
2. 22.84	4. 22.96	22.20 % Br.

Atomverhältnis Cr : Br:

1. u. 2. Cr : Br = 1 : 1.12; 3. u. 4. Cr : Br = 1 : 1.10.

7. Saures Tetraquodipyridinchromsulfat.



Zur Darstellung des sauren Sulfats geht man am besten vom Dihydroxylochlorid aus. Man verreibt dasselbe mit so viel konzentrierter Schwefelsäure, die mit dem gleichen oder doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, daß eine fast klare rote Lösung entsteht. Hierbei tritt erhebliche Erwärmung ein und gleichzeitig entwickelt sich starker Salzsäuregeruch. Nach kurzer Zeit beginnt dann das saure Sulfat sich in Form kleiner, roter, verfilzter, flacher Nadeln abzuscheiden und schließlicly erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei; derselbe wird abgesaugt, wieder in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung dann mit dem gleichen Volumen halb verdünnter, konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das sich bald reichlich ausscheidende saure Sulfat (aus 5 g basischem Chlorid wurden 5.5—6 g saures, mit Alkohol gewaschenes Produkt erhalten) ist meist schon vollständig chlorfrei; sollte das nicht der Fall sein, so genügt nochmaliges Umfällen mit  $H_2SO_4$ , um eine vollkommen reine Substanz zu gewinnen.

Statt vom Dihydroxylochlorid auszugehen, kann man auch das normale Chlorid als Ausgangsmaterial verwenden. Das Verfahren ist prinzipiell dasselbe; nur wird nach der ersten Methode das Prä-

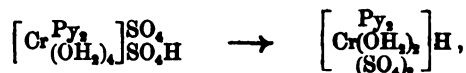
parat schneller chlorfrei erhalten. Die Ausbeute betrug aus 3 g normalem Chlorid 1.6 g reines, saures Sulfat.

Um das Salz von adhärrierender Schwefelsäure zu befreien, wird es nunmehr mit absolutem Alkohol gewaschen. Hierbei zeigt es ein ganz bemerkenswertes Verhalten. Wäscht man es zu lange, so färbt sich der anfangs lilastichig rote Körper rein lilafarben, womit dann gleichzeitig Verlust an chemisch gebundener Schwefelsäure verbunden ist. Das Atomverhältnis von  $\text{Cr}:\text{SO}_4$ , welches in dem roten Sulfat 1:2 ist, beträgt in dem lilafarbenen nur etwa 1:1.88. Zum Unterschied von dem roten Produkt verliert das in Wasser ebenfalls gut und klar lösliche lilafarbene im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Exsikkator auch im Verlaufe von 8 Tagen kein Wasser, während das rote Salz, indem sich die Farbe nach Violett hin ändert, im allgemeinen  $\text{H}_2\text{O}$  abgibt, ohne daß allerdings selbst nach mehrwöchentlicher Dauer konstantes Gewicht erzielt werden konnte. Der Gewichtsverlust betrug dann etwa  $2\frac{1}{2}$  Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$ . Zuweilen gelingt es nun aber beim Behandeln des sauren Sulfats mit Alkohol einen Punkt zu erreichen, in dem dasselbe noch schön rot gefärbt ist, aber im Exsiccator ebenfalls kein Wasser abgibt. Geringe Beimengungen scheinen also die Wasserdampfension des Sulfats erheblich zu beeinflussen.

An der Luft hält sich das saure Sulfat unverändert; in Wasser ist es äußerst leicht mit roter Farbe löslich, unlöslich dagegen in Alkohol abs. und Äther. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer; bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man, auch bei tagelangem Stehen keine Veränderung derselben; auf dem Wasserbad färbt sie sich bald grün. Wird die konz. wässrige Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, so scheidet sich in kompakten violetten Krystallen normales Sulfat aus; die verdünntere Lösung dagegen giebt Hydroxylosulfat. Die näheren Details siehe weiter unten. Ebenso erhält man mit Pyridin oder Ammoniak einen fast quantitativen graublauen Niederschlag von Hydroxylosulfat, der sich im Überschuf von Ammoniak sofort unter Pyridingeruchentwicklung mit roter Farbe löst. Analog ist das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Kalilauge, nur löst sich der Niederschlag im Überschuf des Fällungsmittels unter Zersetzung mit grüner Farbe.

Wird das feste saure Sulfat vorsichtig erhitzt, so färbt es sich zunächst violett, wohl durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe, und dann, während geringer Geruch nach Pyridin auftritt, gleichmäßig grün; die entstandene grüne Masse ist zerfließlich und in Wasser sehr gut lös-

lich. Da vermutet wurde, daß im wesentlichen eine Umwandlung in folgendem Sinne erfolgt wäre:



mit welcher Ansicht die grüne Farbe stimmen würde, und die Tatsache, daß die Lösung mit  $\text{BaCl}_2$  kein  $\text{BaSO}_4$ , sondern einen grünen Niederschlag giebt, so wurde versucht, Salze dieser vermeintlichen komplexen Säure zu gewinnen. Es konnten in der That mit den verschiedensten Metallsalzen grüne Niederschläge erhalten werden, doch waren dieselben anscheinend amorph und luden auch sonst wenig zur weiteren Untersuchung ein.

Erwähnt sei noch, daß die wässrige Lösung des Sulfats mit Chromicyankalium sehr reichlichen Niederschlag glänzender roter Blättchen giebt.

Analyse:

a) Rotes Sulfat (lufttrocken).

1. 0.1396 g Substanz gaben 0.1265 g  $\text{BaSO}_4$ .
2. 0.1766 g Substanz gaben 0.0264 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
3. 0.1028 g Substanz gaben 0.0939 g  $\text{BaSO}_4$ .
4. 0.2153 g Substanz gaben 0.0318 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
5. 0.1847 g Substanz gaben 0.1702 g  $\text{BaSO}_4$ .
6. 0.2571 g Substanz gaben 0.0374 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
7. 0.2696 g Substanz gaben 0.2469 g  $\text{BaSO}_4$ .
8. 0.2837 g Substanz gaben 0.0433 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
9. 0.0939 g Substanz gaben 4.7 ccm N; p = 717 mm, T = 22°.
10. 0.1711 g Substanz gaben 8.6 ccm N; p = 718 mm; T = 23°.

Substanzen 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10 waren aus basischem Chlorid dargestellt worden; 3, 4 aus neutralem Chlorid.

Gefunden:				Ber. für $\left[ \text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2 \right] \text{SO}_4 \cdot \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. 10.23	4. 10.11	6. 9.96	8. 10.45	10.19 % Cr
1. 37.29	3. 37.59	5. 37.92	7. 37.69	37.56 % $\text{SO}_4$
	9. 5.33	10. 5.38		5.49 % N.

b) Lilafarbenes Sulfat (lufttrocken =  $\text{P}_2\text{O}_5$  trocken).

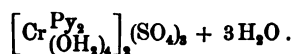
1. 0.2027 g Substanz gaben 0.0813 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
2. 0.1414 g Substanz gaben 0.1259 g  $\text{BaSO}_4$ .
3. 0.2370 g Substanz gaben 0.0368 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
4. 0.1464 g Substanz gaben 0.1308 g  $\text{BaSO}_4$ .

Gefunden:		Atomverhältnis Cr:SO <sub>4</sub> :
1. 10.57	3. 10.68 % Cr	1. u. 2. 1:1.88
2. 36.64	4. 36.76 % SO <sub>4</sub>	3. u. 4. 1:1.88

c) Wasserbestimmungen.

Substanzproben 3, 4, 5, 6 des roten Sulfats verloren im P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Exsikkator langsam Wasser (zuletzt alle 1—2 Tage 1 mg); Probe 7 und 8 verlor in einigen Tagen neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kein Wasser, sie war relativ lange mit Alkohol gewaschen worden, aber noch gleichmäßig rot. Das lilafarbene Sulfat verlor ebenfalls kein H<sub>2</sub>O neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

8. Tetraquodipyridinchromsulfat.



Eine konz. Lösung des sauren Sulfats wird so lange tropfenweise mit absolutem Alkohol versetzt, bis sich ein auch beim Umrühren bleibender Niederschlag abzuscheiden beginnt. Läßt man nun die Flüssigkeit ruhig stehen, so scheiden sich nach kurzer Zeit kompakte violette Krystalle ab, welche die verschiedenartigsten Ausbildungen besitzen und, namentlich in kleinen Stücken, durchsichtig sind. Aus der Mutterlauge derselben erhält man mit absolutem Alkohol wiederum violette Krystalle, so daß die Ausbeuten gute sind. Wiederholt man den Abscheidungsprozess mit Alkohol jedoch noch mehrere Male, so bildet sich schliesslich ein Haufenwerk violett-roter Nadelchen, äußerlich durchaus verschieden von den kompakten Krystallen; sie wurden jedoch nicht analysiert.

Zur Reinigung wäscht man die violetten Krystalle mehrere Male mit absolutem Alkohol; hierbei bildet sich aus der adhärerenden Mutterlauge gewöhnlich ein violettrotes Pulver, von dem die kompakten Krystalle leicht durch Schlemmen getrennt werden können.

An der Luft läßt sich der Körper unbegrenzt lange unverändert aufbewahren; neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verliert er nicht an Gewicht. In absolutem Alkohol und Äther ist er unlöslich, dagegen gut löslich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure; mit wenig derselben versetzt, verwandelt er sich in das blättchenförmige, rote, saure Sulfat. Verreibt man ihn mit wenig Wasser, so entsteht eine rote Lösung, und gleichzeitig setzt sich ein weißlichgraublauer Niederschlag ab, der nach Aussehen und Eigenschaften identisch ist mit dem Hydroxylosulfat. Das rote Filtrat des basischen Niederschlages giebt

mit  $(\text{CrCy}_6)_3\text{K}_3$  rote glänzende Blättchen in reichlicher Menge, mit Alkohol basisches Sulfat.

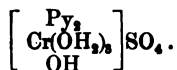
Analyse des lufttrockenen Produktes.

1. 0.2677 g Substanz gaben 0.0463 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
2. 0.2467 g Substanz gaben 0.1884 g  $\text{BaSO}_4$ .
3. 0.2706 g Substanz gaben 0.0471 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
4. 0.2145 g Substanz gaben 0.1656 g  $\text{BaSO}_4$ .
5. 0.2000 g Substanz gaben 0.0348 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Analysenproben 1 und 2 gehören einer anderen Darstellung an als 3, 4 und 5.

Gefunden:			Ber. für $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_4]_3(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ :
1. 11.84	3. 11.92	5. 11.91	11.49 % Cr
2. 31.43	4. 31.77		31.77 % $\text{SO}_4$ .

9. Hydroxylotriaquodipyridinchromsulfat.



Man gewinnt dieses Salz am besten durch Fällen einer Lösung von saurem Sulfat mit Pyridin. Das sich fast quantitativ abscheidende weißlichgraublaue, fein krystallinische Sulfat wird abgesaugt und zunächst mit Wasser, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus 1.1 g saurem Sulfat konnten so 0.66 g basisches Sulfat, ein anderes Mal aus 1.4 g 1 g erhalten werden.

Ein Produkt von fast gleicher Zusammensetzung und ebenfalls in guter Ausbeute entsteht durch Versetzen der nur mäßig konzentrierten sauren Sulfatlösung mit viel Alkohol. Bei Zusatz der ersten Tropfen fällt nichts aus, bei größerer Menge tritt dann aber momentan Abscheidung ein, während, wie oben angegeben, das normale Chlorid durch Alkohol erst allmählich gefällt wird.

In sehr viel Wasser ist das Hydroxylosulfat, zum Unterschied vom Dihydroxylochlorid, mit schwachgrüner Farbe löslich. Dafs hierbei keine Zersetzung des Dipyridinchromkomplexes eintritt, zeigt das Verhalten der Lösung gegen Salzsäure; es tritt sofort starke Rotfärbung ein. Diese bleibt aber aus bzw. wird schwächer, falls die Lösung einige Stunden alt ist, so dafs also allmählich Zerstörung der Substanz eintritt. Bemerkenswert vor allem ist, dafs die wässrige Lösung neutral gegen Lackmuspapier reagiert, jedenfalls also keine basische Reaktion zeigt.



In den verschiedensten Mineralsäuren löst sich das Hydroxylosulfat mit roter Farbe; mit konzentrierten, z. B. konz. HCl, entstehen feste rote Salze.

Analyse (neben  $P_2O_5$  getrocknet).

a) des mit Pyridin gefällten Produktes.

1. 0.2618 g Substanz gaben 0.0538 g  $Cr_2O_3$ .
2. 0.1518 g Substanz gaben 0.0921 g  $BaSO_4$ .
3. 0.2804 g Substanz gaben 0.0580 g  $Cr_2O_3$ .
4. 0.1712 g Substanz gaben 0.1048 g  $BaSO_4$ .

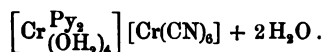
Gefunden:		Ber. für $[CrPy_3(OH_2)_3OH]SO_4$ :
1. 14.07	3. 14.16	13.80 % Cr
2. 24.97	4. 25.19	25.45 % $SO_4$

b) des mit Alkohol gefällten Produktes.

1. 0.2139 g Substanz gaben 0.0447 g  $Cr_2O_3$ .
2. 0.1048 g Substanz gaben 0.0633 g  $BaSO_4$ .
3. 0.3034 g Substanz gaben 0.0634 g  $Cr_2O_3$ .

Gefunden:	
1. 14.31	3. 14.31 % Cr
2. 24.86 % $SO_4$ .	

## 10. Tetraquodipyridinchrom-chromicyanid.



Zu einer wässrigen Lösung von 2 g des normalen Chlorids werden einige Tropfen Salzsäure und darauf etwa 2 g Chromicyankalium gegeben; es entsteht dann bald ein reichlicher Niederschlag von roten Blättchen, die das gewünschte Chromicyanid darstellen und durch Waschen mit Wasser leicht gereinigt werden können. Die Ausbeute betrug 1.6 g.

Dieses Salz ist in Wasser anscheinend vollständig unlöslich. Die wässrige Aufschlemmung giebt mit Ammoniak oder Pyridin eine graue Fällung von basischem Chromicyanid, welche mit HCl sofort rotes Salz bildet und im Überschuss von  $NH_3$  mit roter Farbe löslich ist. Läßt man die wässrige Aufschlemmung des normalen Chromicyanids mit Salzsäure stehen, so erhält man allmählich gelbrote Lösung; wird erstere mit Silbernitrat und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so entsteht zunächst ein fleischfarbener Niederschlag, der sich bei längerer Erwärmung des

Ganzen in ein weißes Pulver verwandelt. Dieses verschwindet auch bei tagelangem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht, auch nicht, wenn die Flüssigkeit unter Zusatz von mehr  $\text{HNO}_3$  stark eingeeengt wird. Erst durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf  $150\text{--}200^\circ$  erhält man eine klare Lösung, so daß also das Chromicyanid chlorfrei ist.

#### Analyse.

Im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Exsikkator giebt die Substanz langsam Wasser ab; aber auch nach 14 tägigem Verweilen in demselben konnte noch kein konstantes Gewicht erzielt werden. Analysiert wurde daher das lufttrockene Produkt.

1. 0.2516 g Substanz gaben 0.0731 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
2. 0.2372 g Substanz gaben 0.0691 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Gefunden:		Ber. für $[\text{CrPy}_3(\text{OH}_2)_4][\text{CrCy}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ :
1. 19.89	2. 19.94	19.78 % Cr.

*Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Mai 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1902.

# Über die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischer Reaktionen durch positive und negative Katalysatoren.

Von

PAUL ROHLAND.

## I.

An dieser Stelle möchte ich nur die Resultate der Untersuchungen, über welche in der Zeitschrift für Baumaterialienkunde<sup>1</sup> in ausführlicher Weise berichtet worden ist, zusammenfassend mitteilen. Die Untersuchungen erstreckten sich besonders auf drei anorganische Hydratationsreaktionen, auf die des Calciumoxyds,<sup>2</sup> des Calciumsulfats und eines technischen Produktes, des Portlandcements, wenn auch die Hydratationsreaktionen anderer Sulfate, des Natriumsulfats, Kupfersulfats, Cadmiumsulfats u. a. in dieses Gebiet gehören. Auch organische Hydratationsreaktionen, wie die Inversion des Rohrzuckers oder des Salicyns können in diese Reaktionsgattung eingereiht werden, da auf sie gleichfalls die Kennzeichen der Hydratationsreaktion zutreffen, obwohl die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch negative Katalysatoren hier nicht bekannt geworden ist.

In dem Begriffe der Hydratationsreaktion sind folgende hauptsächlichste Eigenschaften vereint; das Wasser ist an ihr nicht in Ionen-, sondern in molekularer Form beteiligt; die Hydratationsreaktion ist mehr oder weniger empfindlich gegen Temperaturveränderungen; Schwankungen derselben, welche für die Geschwindigkeit anderer Reaktionen belanglos sind, tangieren sie in weit

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Baumaterialienkunde* 5 (1900), Nr. 8 u. 9, 15/16 u. 23/24 6 (1901), Nr. 14. 19. 22; ferner: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1900, 2831.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 28.

stärkerem Grade; schliesslich gehört sie zu den Vorgängen, welche an und für sich freiwillig verlaufen können,<sup>1</sup> deren Geschwindigkeit aber durch die Gegenwart anderer Stoffe in oft sehr geringer Menge — durch positive und negative Katalysatoren — geändert, beschleunigt oder verzögert werden kann.

Bei den drei erwähnten anorganischen Hydratationsreaktionen sind unter den zahlreichen indifferent sich verhaltenden Stoffen die folgenden wirksam; und zwar wurden dieselben in sehr verdünnten Lösungen zunächst verwendet:

	Calciumoxyd	Calciumsulfat	Portlandcement
NaCl	0	—————→	0
LiCl	0	—————→	0
CaCl <sub>2</sub>	—————→	0	—————→
AlCl <sub>3</sub>	—————→	—————→	—————→
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	←————	—————→	←————
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	←————	—————→	←————
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—————→	—————→	—————→
B(OH) <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 10H <sub>2</sub> O } ←————	←————	←————	←————

Der Pfeil nach rechts deutet die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende, der Pfeil nach links die dieselbe verzögernde Eigenschaft des betreffenden Stoffes, eine Null seine Wirkungslosigkeit an.

Die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Konzentration der verwendeten Lösungen beziehungsweise der Menge der zugesetzten Stoffe und ihrer Wirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit bestehen, lassen sich zunächst dahin zusammenfassen, dass eine sich allerdings nur in den äussersten Grenzen haltende Proportionalität stattfindet. Ausserdem ist erkennbar, dass in den Fällen, in welchen die Hydratationsgeschwindigkeit an und für sich einen sehr kleinen Wert besitzt, der Katalysator, möge er eine Beschleunigung oder Verzögerung veranlassen, eine grössere Wirkung erzielt, als in denen, in welchen die Hydratationszeit klein ist. Ferner macht sich die Beziehung geltend, dass diese Beeinflussung für geringere und mittlere Zusätze relativ grösser ist, als für grosse Zusätze, gleichgültig ob dieselben beschleunigender oder verzögernder Natur sind.

Schliesslich wurden Beobachtungen nach der Richtung hin gemacht, dass die Wirkung dieser Katalysatoren, sobald eine bestimmte,

<sup>1</sup> W. OSTWALD, Grundriss, 3. Aufl.

von dem sich hydratisierenden Stoffe und dem betreffenden Katalysator abhängige Grenze in Bezug auf die Konzentration seiner Lösung erreicht ist, das Zeichen wechseln kann und statt der erwarteten Beschleunigung eine wiederum mit wachsender Konzentration der Lösungen steigernde Verzögerung und umgekehrt eintritt; so können positive Katalysatoren negative Wirkungen, z. B. Natronkarbonat und Aluminiumchlorid auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandcements, Natriumchlorid auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumsulfats und negative positive, z. B. Calciumchlorid auch die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandcements erzielen.

Bei Gegenwart von zwei oder mehrerer Katalysatoren zugleich gilt auch für diese Hydratationsreaktionen die Regel,<sup>1</sup> daß ihre Wirkung teils additiv ist, teils die Katalysatoren sich gegenseitig abschwächen, in manchen Fällen so, daß die schließliche Gesamtwirkung gleich Null ist und daß sie sich in ihrer Wirkung über die Summierung hinaus steigern können. Ein Beispiel der letzteren Art bei der Hydratation des Calciumsulfats kann man im Kalialaun finden, dessen beschleunigende Wirkung die seiner Komponenten übertrifft, da jeder einzelne schon eine beschleunigende Tendenz besitzt. Bei der Hydratation im Portlandcement macht der eine der Komponenten eine stark beschleunigende, der andere eine schwach verzögernde Beeinflussung geltend, so daß als Gesamtwirkung eine verminderte Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit erscheint.

## II.

Auf den ersten Blick scheint es erhebliche Schwierigkeiten zu bieten, die diese Thatsachen — sowohl die qualitativen wie die quantitativen — verknüpfenden Ursachen zu erkennen. Man könnte sich vorstellen, daß es eine spezifische Eigenschaft der erwähnten Stoffe wäre, die Hydratationsgeschwindigkeit in einem ganz bestimmten eindeutigen Sinne zu beeinflussen, etwa in ähnlicher Weise, wie die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers oder Salicins durch die Gegenwart von Wasserstoffionen beschleunigt wird; indessen trifft das hier nicht zu.

Dagegen lassen sich diese Thatsachen auf den verschieden großen Lösungsdruck der sich hydratisierenden

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 1901, 37.

Stoffe in diesen Salzlösungen zurückführen; und wenn man das noch nicht als zureichenden Grund gelten lassen will, vermutlich auf komplexe Ionenbildung.<sup>1</sup> Auf die Beziehungen, welche zwischen der Hydratationsgeschwindigkeit und diesen Salzlösungen bestehen, und zwar zunächst bei der Hydratation des Calciumsulfats, werfen nämlich die zu anderen Zwecken unternommenen Untersuchungen über die Löslichkeit des Gipses in wässrigen Lösungen gewisser Elektrolyte von FR. CAMERON und A. SEIDELL einiges Licht: dieselben fanden, daß die Lösungstension des Gipses in den Lösungen gewisser Elektrolyte, z. B. von Chlornatrium, Natriumsulfat, Calciumchlorid, bei bestimmter Temperatur, 23—26°, größer und kleiner sein kann als in reiner Wasserlösung, und daß die Löslichkeitskurven des Gipses in diesen Elektrolyten, welche die Beziehungen zwischen der gelösten Menge des Gipses und der Konzentration der Lösung des betreffenden Elektrolyten bei konstanter Temperatur darstellen, ein Maximum aufweisen; sie vermuten, daß diese Tatsachen mit der Bildung komplexer Ionen im Zusammenhang stehen und daß die Kondensation des Lösungsmittels dabei eine Rolle spielt.

Nun ist die Hydratationsgeschwindigkeit eines sich hydratisierenden Stoffes, worauf schon LE CHATELIER<sup>2</sup> hingewiesen hat, um so größer, je erheblicher seine Lösungstension gegen das Wasser ist; und es ist nunmehr hinzuzufügen, daß durch solche Stoffe, welche seine Löslichkeit erhöhen, die Hydratationsgeschwindigkeit beschleunigt, während durch Stoffe, welche seine Löslichkeit zu vermindern im stande sind, dieselbe verzögert wird. Außerdem ist in Betracht zu ziehen, daß diese Löslichkeitsverminderung und Vermehrung und damit Beschleunigung oder Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit nicht nur von der Natur dieser Elektrolyte, sondern auch von ihrer gelösten Menge beziehungsweise Konzentration abhängig ist. Gemäß des variablen Lösungsdruckes des Gipses in Lösungen von Natriumchlorid muß die Hydratationsgeschwindigkeit des ersteren durch geringe Mengen dieses Elektrolyten beschleunigt werden, um bei einer bestimmten Konzentration der Salzlösung — ca. 6% — eine Maximalgeschwindigkeit, welche dem Maximum der Löslichkeit entspricht, zu erreichen, welchem denn

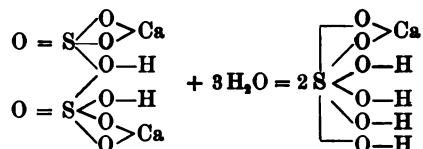
<sup>1</sup> Vergl. A. A. NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 61 und FR. CAMERON u. A. SEIDELL, *Journ. Phys. Chem.* 5 (1901), 643.

<sup>2</sup> *Journ. Phys. Chem.* 5 (1901), 556. 643.

<sup>3</sup> *Ann. de Min.* 1892; *Thonindustrie-Ztg.* 1899, 1082.



Weiterhin ist aber aus diesen Thatsachen der auch in technischer Beziehung höchst wichtige Schlufs zu ziehen, dafs der feste, sich hydratisierende Stoff erst in Lösung gehen mufs, ehe die Wasserbindung erfolgen kann, welche bei der Hydratation des Gipses nach ZULKOWSKI<sup>1</sup> darin besteht, dafs das als Calciumsalz einer Ditetrahydroxy Schwefelsäure aufzufassende Halbhydrat unter Bindung von 3 Mol. Wasser in das einer Hexahydroxy Schwefelsäure übergeht nach dem Schema:



und welche nur unterhalb des Umwandelungspunktes<sup>2</sup> des Halbhydrats in das Dihydrat, 107°, erfolgen kann.

Hieran möchte ich eine Bemerkung über den sogenannten totgebrannten Gips schliessen. Derselbe wird durch längeres Erhitzen oberhalb 130 Grad<sup>3</sup> erhalten; diese Modifikation des Dihydrats besitzt zwar die Fähigkeit zur Hydratation, ist aber technischerseits dadurch charakterisiert, dafs sie zum Giefsen oder Stampfen nicht mehr brauchbar ist.

W. OSTWALD<sup>4</sup> vermutet die Ursache dieses Verhaltens darin, dafs in dem totgebrannten Gips keine Keime, keine unzersetzten Krystalle mehr vorhanden sind. Thatsächlich erlangt er durch Beimengung kleiner Mengen krystallwasserhaltigen Calciumsulfats die verlorenen Fähigkeiten des Dihydrats wieder. Aber diese Keimbildungstheorie mufs noch insofern eine Erweiterung erfahren, als totgebrannter Gips sich auch nicht gegen Keime fremder Substanzen indifferent verhält. Wie Versuche zeigen, können Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat ebenfalls solche fremde Keime liefern.

Auf die Auffassung, dafs bei der Darstellung des sogenannten

<sup>1</sup> *Zeitschr. Baumaterialienkunde* 1899, 21 u. 22.

<sup>2</sup> VAN'T HOFF, Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chem. Standpunkte. Vortrag 1901.

<sup>3</sup> Diese Temperaturangabe bezieht sich auf Laboratoriumsversuche, während in technischen Brennapparaten die Temperatur an 200° heranreichen kann, ohne dafs die Befürchtung Platz greifen müfste, dafs das hergestellte Produkt die hydraulischen Eigenschaften verloren hätte.

<sup>4</sup> W. OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie.



totgebranntes Gipses durch längeres Erhitzen oberhalb 130° molekulare Veränderungen hervorgerufen werden, deuten die Eigenschaften des in der Natur vorkommenden Anhydrits hin, welcher zwar hydratische, aber keine hydraulische Funktionen besitzt, aufser wenn er vorher geglüht war.

Viel verwickelter als bei der Hydratation des Calciumsulfats sind die Beziehungen, welche zwischen Löslichkeit, Löslichkeitsvermehrung und -verminderung und der Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandcements bestehen; schon aus dem Grunde, weil bis jetzt noch nicht sicher die Verbindungen, welche hier der Hydratationsreaktion unterliegen, angegeben werden können.<sup>1</sup> Voraussichtlich kommt in erster Reihe das nicht gebundene Calciumoxyd beziehungsweise Hydroxyd in Betracht, ferner Calciumaluminat und Calciumsilikate. Im allgemeinen werden solche Proben dieses technischen Produktes geringe Hydratationsgeschwindigkeit besitzen, welche schwer lösliche Verbindungen enthalten, und das Umgekehrte wird bei den sogenannten Schnellbindern der Fall sein. Thatsächlich liefern dann auch die thonreicheren Rohmaterialien leichter rasch bindenden, die kieselsäurereicheren langsam bindenden Portlandcement.<sup>2</sup> Ferner finden hierdurch auch die Beeinflussungen der Temperatur, des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft u. s. w.<sup>3</sup> eine passende Erklärung. Auch der Umstand, dafs der Grad der Feinung die Hydratationsgeschwindigkeit tangiert, läfst sich von den Löslichkeitsverhältnissen herleiten.

Ebenso sind die positiven oder negativen Wirkungen der oben erwähnten Elektrolyte auf eine Löslichkeitsvermehrung und -verminderung der sich hydratisierenden Stoffe im Portlandcement zurückzuführen; so vermindert das technisch zur Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit verwendete Dihydrat die Löslichkeit derselben.

Die auf Grund noch weiterer, von mir z. Z. unternommener Versuche in Erfahrung gebrachten Beziehungen zwischen Hydratationsgeschwindigkeit und Löslichkeitsvermehrung und -verminderung, deren Ursache vermutlich auch hier in der Bildung komplexer Ionen zu suchen ist, werden andererseits vielleicht die Antwort auf die noch nicht erledigte Frage, welche Stoffe eigentlich bei der Hydra-

---

<sup>1</sup> Vergl. *Zeitschr. Baumaterialienkunde* 6 (1901), 20.

<sup>2</sup> F. W. BUSING und C. SCHUMANN, *Das Portlandcement und seine Anwendungen*.

<sup>3</sup> l. c.

tation des Portlandcements vorzugsweise in Betracht kommen, geben können.

Auch auf diese anorganischen Hydratationsreaktionen scheint mir eine Bemerkung von W. RICHARDS<sup>1</sup> zuzutreffen, welche er in Bezug auf die Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride gemacht hat, nämlich, daß sich die Fälle mehren, bei denen eine Reaktion nach tieferem Eindringen in den Verlauf derselben aus der Reihe der unter dem Namen Katalyse zusammengefaßten Vorgänge gestrichen werden kann.

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1901), 385.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1902.

# Über die Analyse der Gase durch Verbrennung.

Von

WALTHER HEMPEL.

Da kein Absorptionsmittel für Methan bekannt ist, so ist man für die Bestimmung desselben auf die Verbrennung angewiesen. Drei Methoden sind dafür in Gebrauch:

1. die Verbrennung durch Explosion in einem Eudiometer oder einer Explosionspipette;
2. die Verbrennung in der Platinkapillare;
3. die Verbrennung vermittelt des elektrisch zum Glühen gebrachten Platindrahtes.

Alle drei Methoden geben, richtig ausgeführt, befriedigende Resultate.

BUNSEN hat gezeigt, daß die Explosionsanalyse nur richtige Werte giebt, wenn das brennbare Gasgemisch weder zu heftig noch zu schwach explodiert, weil im ersteren Falle erhebliche Quantitäten von Stickstoff verbrannt werden, während im letzteren Falle unvollständige Verbrennung stattfindet. Es könnte scheinen, als ob diese Fehler bei der Verbrennung mit der Platinkapillare oder Platinspirale nicht zu befürchten seien.

Ein Zufall hat jedoch dem Verfasser gelehrt, daß die genaue Einhaltung ganz bestimmter Gasmischungen bei allen Verbrennungen nötig ist.

Dem Verfasser waren eine Anzahl Proben eines natürlichen Gases aus dem Salzbergwerk der Gewerkschaft Burbach zur Analyse eingesendet worden. Die Analyse lehrte, daß die Gase völlig frei von absorbierbaren Bestandteilen waren.

Mein Assistent, Herr HEIDUSCHKA, hat dieselben analysiert, indem er sie mit Luft gemischt durch eine stark glühende Platinkapillare

leitete und die dabei entstehende Kontraktion, Kohlensäure und den nicht verbrauchten Sauerstoff volumetrisch bestimmte.

1. 60 ccm Gas mit 40 ccm Luft ergab nach dreimaligem Passieren einer stark glühenden Platinkapillare 4 ccm Kontraktion, nach fünfmaligem Durchleiten 8.3 ccm Gesamtkontraktion, 3.5 ccm Kohlensäure und 0.8 ccm unverbrauchten Sauerstoff. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 5.8% Sumpfgas und 1.5% Wasserstoff.

2. 50 ccm Gas mit 50 ccm Luft fünfmal durch den glühenden Platinkapillar geleitet ergab 7.8 ccm Kontraktion, 3.6 ccm Kohlensäure und 2.4 ccm unverbrauchten Sauerstoff. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 7.2% Sumpfgas und 0.8% Wasserstoff.

3. 50 ccm Gas und 50 ccm Luft fünfmal durch den glühenden Platinkapillar geleitet ergab 3 ccm Kontraktion, 3.8 ccm Kohlensäure und überschüssigen Sauerstoff. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 7.6% Sumpfgas und 1.8% Wasserstoff.

Die mangelnde Übereinstimmung der Analysen veranlafste eine Untersuchung des Gases in der Explosionspipette. Es zeigte sich, daß die angewendeten Gasgemische nicht explosiv waren. Da man es offenbar mit einem Gemische von viel Stickstoff mit wenig brennbaren Gasen zu thun hatte, so wurden neue Gasgemische mit Sauerstoff hergestellt, bis man dieselben zur Explosion bringen konnte. Die Analyse ergab:

1. 26.4 ccm Gas mit 69.2 ccm Sauerstoff explodierten gut. Die Kontraktion betrug 16.8 ccm; es wurden gebildet 8.5 ccm Kohlensäure. Es waren ungefähr 50 ccm unverbrannter Sauerstoff vorhanden. Dem Kohlensäuregehalt entspricht 32.2% Sumpfgas. Wasserstoff konnte nicht vorhanden sein, da die Kontraktion nicht ganz für das Sumpfgas ausreicht. Aus der Kontraktion berechnet sich 31.8% Sumpfgas.

2. 30.2 ccm Gas mit 70 ccm Sauerstoff ergab 18.8 ccm Kontraktion, 9.4 ccm Kohlensäure.

Kontraktion und Kohlensäure stimmen genau für Sumpfgas, es berechnet sich ein Gehalt von 31.1% Sumpfgas. Der Grund, warum beide Analysen nicht genau überstimmen, liegt darin, daß man Wasser zum Austreiben des Gases aus dem Sammelgefäß benutzt hatte. Das zur Verdrängung benutzte Wasser hat offenbar etwas Sumpfgas aus der Gasprobe aufgenommen.

Um zu untersuchen, wie sich das fragliche Gas bei der Verbrennung mit der elektrisch geglühten Platinspirale verhielte, wurden die nachfolgenden Analysen ausgeführt:

1. 49.8 ccm Gas gemischt mit 49.6 ccm Luft wurden fünfmal in die mit der glühenden Platinspirale versehene Pipette ein- und ausgeführt, es ergab sich 6.7 ccm Kontraktion, 1.1 ccm Kohlensäure, 0.9 ccm unverbrannter Sauerstoff. Der Gasrest enthielt nach der Verbrennung 5.8 ccm Kohlenoxyd.

2. 50 ccm Gas mit 49.6 ccm Luft ergab bei dreimaligem Überführen 8 ccm Kontraktion, 1.6 ccm Kohlensäure, 0.3 ccm Sauerstoff und 3.9 ccm Kohlenoxydgas.

Diese Versuche lehren, daß brennbare Gasgemische durch ein glühendes Platinrohr oder an einer glühenden Platinspirale vorbeigeführt werden können, ohne daß der Gesamtsauerstoff verbraucht wird, wenn das Gemisch an sich nicht explosionsfähig ist. Es ist dies bedeutungsvoll für die Analyse von schlagenden Wettern, wo sehr häufig ganz geringe Quantitäten von Sumpfgas in einem großen Überschuss von Luft zu bestimmen sind. Die Verbrennung mit dem Platinrohr oder der Platinkapillare ist nur dann mit Sicherheit eine vollständige, wenn entweder ein sehr großer Überschuss an Sauerstoff vorhanden ist oder das Gas durch Zusatz von Wasserstoff entzündlich gemacht worden ist.

Die Explosionsanalyse dürfte den Vorteil bieten, daß sie die Unmöglichkeit der unvollständigen Verbrennung garantiert, wenn nach der Verbrennung noch unverbrannter Sauerstoff gefunden wird.

*Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1902.

## Über das flüssige Hydrosol des Goldes.

Von

A. GUTBIER.

Über das flüssige Hydrosol des Goldes liegen bereits mehrere Angaben vor; zuerst gelang es FARADAY,<sup>1</sup> durch Reduktion einer verdünnten Goldchloridlösung mittels gelben Phosphors Pseudolösungen des Goldes zu erhalten, KNAFFL benützte Oxalsäure, CLEMENS WINKLER schweflige Säure und MAX MÜLLER<sup>2</sup> endlich Glycerin als Reduktionsmittel der Goldsalzlösungen. ZSIGMONDY,<sup>3</sup> dem wir die ausgedehntesten Untersuchungen über das kolloidale Gold, sowie auch über andere Kolloide verdanken, reduzierte die verdünnten Goldchloridlösungen mit Formaldehyd und erhielt so unbegrenzt lange haltbare flüssige Goldhydrosole.

Alle diese Forscher hatten das Goldsol in tiefpurpurroter Farbe erhalten, welche eine ganz ausgesprochene Ähnlichkeit mit der Farbe des Goldrubinglases besitzt. ZSIGMONDY gab bei seiner Publikation noch an, daß man bei nicht genauer Innehaltung der von ihm gegebenen Vorschriften violette, oft sogar blaue Lösungen erhielt, die meist auch im auffallenden Lichte stark getrübt erschienen und bald das Gel absetzten, während sich die roten Lösungen ohne Veränderung monatelang aufbewahren ließen und sich nicht einmal beim Aufkochen der Lösungen zersetzten.

BREDIG<sup>4</sup> hat bei der elektrischen Darstellung von Hydrosolen das Goldsol wohl auch von rubinroter Farbe erhalten, giebt aber an, daß diese Lösungen in den meisten Fällen leichter in bläuliche Formen übergehen, als die nach dem ZSIGMONDY'schen Verfahren

---

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 101, 383.

<sup>2</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] 30, 252.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann.* 301, 29.

<sup>4</sup> *Anorganische Fermente*, Leipzig 1901, S. 23.

auf chemischem Wege dargestellten Hydrosole, und dafs diese blauen Lösungen ebenfalls sehr haltbar seien und auch nach dem Filtrieren ihre blaue Farbe beibehalten.

Während also nach ZSIGMONDY die blaue Färbung der auf chemischem Wege erhaltenen Goldhydrosole für den beginnenden Zerfall des Soles, d. h. also für die Bildung des Gels, bezeichnend sein soll, ist durch BRÉDIG's Versuche die Existenzfähigkeit der auf elektrischem Wege erhaltenen blauen Hydrosole bewiesen.

Es ist mir nun jetzt gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, nach welchem man auf chemischem Wege unter allen Umständen blaue Pseudolösungen des Goldes erhält, welche sich durch grofse Haltbarkeit auszeichnen und den von BRÉDIG durch elektrische Zerstäubung erhaltenen flüssigen Goldhydrosolen von blauer Farbe vollkommen an die Seite zu stellen sind.

Das Verfahren besteht darin, dafs man stark verdünnte, vollkommen neutrale Goldchloridlösungen mit Hydrazinhydratlösung reduziert, und zwar empfiehlt es sich, dabei folgendermassen zu arbeiten:

1 g Goldchlorid wird in 1 l reinsten, destillierten Wassers aufgelöst und mit einigen Tropfen einer stark verdünnten Sodalösung genau zur neutralen Reaktion gebracht; diese Lösung wird nun in der Kälte nach und nach mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Hydrazinhydratlösung zersetzt, wie man sie durch Verdünnen einer käuflichen 50%igen Hydrazinhydratlösung auf 1:2000 erhält. Schon beim Zugeben des ersten Tropfens der Hydrazinlösung bemerkt man den Beginn der Reduktion, da die Lösung eine tiefdunkelblaue Farbe annimmt und nach dem Hinzufügen einiger weniger Kubikcentimeter des Reduktionsmittels ist die Bildung des flüssigen Hydrosols beendet.

Vor einem Überschusse des Reduktionsmittels mufs man sich sehr hüten; ist die Lösung im auffallenden, wie im durchfallenden Lichte tiefblau, so ist die Reduktion gelungen; erscheint dagegen die Lösung im auffallenden Lichte goldglänzend, so hat man zuviel Hydrazinhydrat zugegeben, und alsbald beginnt dann die Ausscheidung des Geles, welches sich unter Entfärbung der Flüssigkeit als sogenanntes blaues Gold zu Boden setzt.

War die Reduktion richtig gelungen, so bildet das auf diesem Wege erhaltene flüssige Hydrosol des Goldes Lösungen von tiefdunkelblauer Farbe, welche letztere beinahe an den Indigo erinnert; die Lösungen lassen sich bequem dialysieren und sind dann

unbegrenzt lange haltbar; so hat sich z. B. eine im Laboratoriumssaal offen stehende Lösung trotz aller Säuredämpfe u. s. w. in einem Monat nicht im mindesten verändert; durch Elektrolyse wird das Gel ausgeschieden, und auch in seinem sonstigen z. B. optischen Verhalten hat sich dieses blaue Goldsol als ein völliges Analogon der roten Lösungen und der Kolloide im allgemeinen erkennen lassen.

Ich glaube noch besonders hervorheben zu müssen, daß bei diesem Verfahren im Gegensatz zu den anderen, wo Wärmezufuhr nötig ist, Wärme unbedingt vermieden werden muß, da das Hydrazinhydrat nur in der Kälte und in starker Verdünnung hydrosolbildend wirkt, während es, als eines der stärksten Reduktionsmittel, in konzentriertem Zustande und in der Wärme sofort das Gel abscheidet.

---

Es erübrigt noch, hinzuzufügen, daß es mir mit dem oben geschilderten Verfahren gelungen ist, noch eine ganze Reihe anderer Elemente in den kolloiden Zustand überzuführen, und zwar bis jetzt das Silber, Kupfer, Platin, Selen und so auch zum ersten Male das Hydrosol des Tellurs darzustellen. Außerdem habe ich kolloide Sulfide von Selen und Tellur erhalten.

Da diese Versuche noch nicht ganz abgeschlossen sind und im Zusammenhange publiziert werden sollen, behalte ich mir weitere Mitteilungen darüber vor.

*Erlangen, Chemisches Laboratorium d. kgl. Universität, März 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1902.

---



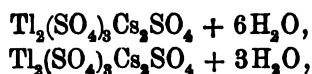
## Über die Thalliumsesquioxidaune.

Von

A. PICCINI und V. FORTINI.

(Vorläufige Mitteilung.)

Herr Dr. LOCKE beschreibt in seiner kürzlich erschienenen Abhandlung «on some double sulphates of thallic Thallium and Caesium»<sup>1</sup> die zwei krystallisierten Salze:



als die einzigen Produkte, die er durch gegenseitige Einwirkung vom Thallisulfat und Cäsiumsulfat hat erhalten können. Er hat diese Arbeit unternommen, um Thalliumsesquioxycäsiumalaun zu erhalten, was in Anbetracht der Stellung des Elementes im System von großer Wichtigkeit gewesen wäre.<sup>2</sup> Dieser Misserfolg bestärkt den Verfasser in seinem Misstrauen in das periodische System; Misstrauen, welches er bei vielen Gelegenheiten zu erkennen gegeben hat.

Seit langer Zeit studieren wir denselben Gegenstand; und wir hätten sicher noch gewartet, die Resultate unserer noch nicht beendeten Experimente zu veröffentlichen, wenn wir nicht, durch die Publikationen LOCKE's, gezwungen worden wären mitzuteilen, was wir bis jetzt als festgestellt gefunden; und dies genügt zu beweisen, daß das Thalliumsesquioxyd fähig ist, Alaune zu bilden — sowie darzulegen, weshalb es schwierig ist, diese Alaune zu erhalten.

Von Gründen ausgehend, welche bei einer anderen Gelegenheit erörtert werden sollen, schien es uns möglich, vorhersehen zu können,

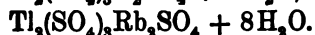
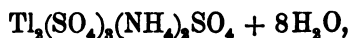
<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 27, 280 (April 1902).

<sup>2</sup> *Ebendas.* 27, 281.

dafs das Thallisulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit den Alkalisulfaten Doppelsalze bilden werde von der Formel:

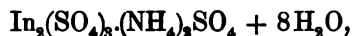


Die Versuche bestätigten vollkommen diese Voraussetzung, so dafs wir die folgenden Salze schön krystallisiert erhielten:



Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs das letzte Salz sich sehr schwierig darstellen läfst und dasselbe sehr leicht einen Teil des Wassers verliert, und dafs ferner die entsprechende Cäsiumverbindung bis jetzt nicht mit  $8\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden konnte. Es bleiben somit die Experimente LOCKE's bestätigt, bei der Temperatur und unter den Bedingungen unter welchen er und wir experimentierten.

Wir kennen freilich heute hinreichend die Bedingungen der Bildung und der Existenz der Hydratsalze mit veränderlicher Wassermenge (Bedingungen, welche, nach der Lehre der kondensierten Systeme von VAN'T HOFF, mit den der Zustandsveränderungen verglichen werden können), um den Schlüssen zu misstrauen, welche man aus deren Existenz oder Nichtexistenz ziehen möchte, zum Zwecke, um die Analogie der Elemente unter sich zu beweisen oder zu bestreiten. Z. B.: der Indiumammoniumalaun geht bei einer Temperatur von  $36^\circ$  in das folgende Salz über:

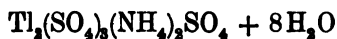


und das heifst, dafs, wenn die Zimmertemperatur um einige  $10^\circ$  höher gewesen wäre als die gewöhnliche, wir mit der angegebenen Schlussfolgerung die Analogie des Indium mit dem Aluminium nicht hätten feststellen können.

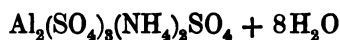
Nun, was bei einer Temperatur von  $36^\circ$  mit dem Indium stattfindet, warum kann dies nicht auch mit dem Thallium statthaben, bei einer noch ziemlich niedrigeren Temperatur?

Indem wir uns vorbehalten, diesen Punkt ausführlicher zu behandeln, führen wir hier nur an, dafs wir so glücklich gewesen sind, den Zweifel beseitigen durch Erhaltung echter, gänzlich gleichartiger Mischkrystalle von Ammoniumalaun, in welchen ein Teil des Aluminium durch Thallium ersetzt wird; wir haben ferner gesehen, dafs die Substitution in veränderlichen Verhältnissen stattfindet.

Anderenteils haben wir feststellen können, daß eine übersättigte Lösung von Ammoniumalaun mit einer Impfung von



eine Krystallisation von



giebt, und dies will sagen, daß das Aluminium unter anormalen Bedingungen Verbindungen geben kann, welche das Thallium in normalen Bedingungen giebt.

Das Indium zeigt sehr gut, auch in dieser Beziehung, den Übergang zwischen Al und Tl.

Daraus können wir schliessen, daß wir das Thallium in stand setzen können, dieselben Verbindungen einzugehen, wie das Aluminium und letzteres solche wie das Thallium in normalen Bedingungen; oder auch, daß die Analogie zwischen den zwei Elementen in der Form  $\text{RX}_3$  bzw. zwischen den Sulfaten  $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$  besteht; obwohl es nicht leicht ist, dieselbe festzustellen.

Noch deutlicher wird man dieses sehen, wenn wir das ganze Resultat unserer langen mühsamen, hinsichtlich der Chemie und der Krystallographie vervollständigten Versuche veröffentlichen werden.

*Florenz, Pharmaceutisch-chemisches Laboratorium des Ist. Superiore.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1902.

## Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden und -sulfiden.

Von

W. HERZ.

(Zum Teil gemeinschaftlich mit W. FISCHER.)

Vor kurzem haben W. FISCHER und ich<sup>1</sup> zeigen können, daß die Auflösungen des Chromhydroxyds in Laugen als kolloidale Lösungen aufgefaßt werden müssen. Diese Anschauung wurde neben anderem vor allem auch durch das Verhalten der alkalischen Chromhydroxydlösung bewiesen, indem das Chrom nicht die Fähigkeit besaß, durch die poröse Wand eines Dialysators zu diffundieren, sondern sich als Chromhydroxyd auf der Membran abschied. Wenige Tage vor der Absendung unserer Arbeit erschien in dieser Zeitschrift eine Mitteilung von HANTZSCH<sup>2</sup> „über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten“, worin auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und von Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats gefolgert wurde, daß in den Alkalilösungen von Bleihydroxyd, Stannohydroxyd und Germanohydroxyd die Hydroxyde die unterschiedene Rolle von Säuren spielen, während dem Beryllium- und Zinkhydroxyd der Charakter einer Säure nur in sehr geringem Maße zugeschrieben werden darf. In Übereinstimmung mit diesen Folgerungen stehen die nachfolgenden, z. T. bereits vor dem Erscheinen der erwähnten HANTZSCH'schen Arbeit ausgeführten Dialysatorversuche, die sich unmittelbar an den von FISCHER und mir ausgeführten Versuch beim Chromhydroxyd anschließen.

Bringt man in das durch eine Pergamentschicht verschlossene Innengefäß eines Dialysators eine durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu Bleiacetalösung dargestellte Lösung von Bleihydroxyd

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 31, 352.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 30, 289.

in Lauge, so ist nach ganz kurzer Zeit in dem Wasser des Aufsengefäßes das  $Pb^{++}$  durch  $S^{--}$  als schwarzer Niederschlag nachweisbar. Eine Abscheidung von Bleihydroxyd auf der Membran ist nicht zu beobachten. Genau so verhält sich das Stannohydroxyd. Fügt man zu einer klaren Lösung von KAHLBAUM'schen Stannochlorid Natronlauge im Überschufs bis zum völligen Verschwinden des anfänglichen Niederschlages, so diffundiert das Zinn aus dieser Lösung leicht durch die Membran des Dialysators und ist in dem Wasser des Aufsengefäßes durch Reduktion von  $Hg_2^{++}$  zu schwarzem Metall erkennbar. Eine Abscheidung von Hydroxyd findet nicht statt; dagegen beobachtet man gelegentlich eine Abscheidung von schwarzblauem Zinnoxidul oder Zinn.<sup>1</sup> Dafs die alkalische Lösung des Aluminiumhydroxyds sich bei einem analogen Dialysatorversuch ebenso verhält, ist bereits von W. FISCHER und mir (l. c.) gezeigt worden. Germanohydroxyd konnte wegen der Kostbarkeit des Materials nicht untersucht werden.

Ganz anders verhalten sich dagegen die Hydroxyde von Zink<sup>2</sup> und Beryllium. Löst man den durch Natronlauge in einer Zinksulfatlösung entstandenen Niederschlag in einem Überschufs des Fällungsmittels auf und bringt diese Lösung in den Innenraum eines Dialysatorgefäßes, so beobachtet man, dafs sich auf der Membran Zinkhydroxyd in grofsen Mengen abscheidet; in dem Aufsengefäß ist  $Zn^{++}$  nach dem Ansäuern durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium in ganz geringer Quantität nachweisbar. Dasselbe zeigt sich beim Beryllium, das bei einem analogen Versuche grofse Mengen seines Hydroxyds auf der Membran abschied, während kleine Mengen von Beryllium diffundierten und ausen nach dem Ansäuern durch Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

Das Verhalten der Hydroxyde von Blei, Zinn und Aluminium entspricht dem Verhalten einer Säure, die mit Alkali Salze (Plumbite, Stannite, Aluminate) bildet, die wie alle Salze diffundieren können. Die Erscheinungen beim Zink- und Berylliumhydroxyd, welche Säureeigenschaften nur in sehr minimalem Grade besitzen, weisen darauf hin, dafs auch hier Salze entstehen, die diffundieren; die Menge derselben ist aber sehr gering, und diese Lösungen ähneln sehr stark den kolloidalen Lösungen. Beim Chromhydroxyd ist die alkalische Lösung vollständig als kolloidale aufzufassen und

<sup>1</sup> DITTE, *Compt. rend.* 94, 792. 864.

<sup>2</sup> W. FISCHER und W. HERZ, l. c.

eine Fähigkeit des Hydroxyds, Salze zu bilden, gar nicht mehr zu erkennen.

Wir kommen also zu folgendem Schema:

Aluminiumhydroxyd	Säure	Alkalische Lösung diffundiert
Bleihydroxyd	„	„
Stannohydroxyd	„	„
Berylliumhydroxyd	s. schwache Säure	Alkalische Lösung diffundiert nur in sehr geringem Grade
Zinkhydroxyd	s. schwache Säure	Alkalische Lösung diffundiert nur in sehr geringem Grade
Chromhydroxyd	keine Säure	Alkalische Lösung diffundiert nicht.

Im Anschluß an diese Dialysatorversuche mit Metallhydroxyden habe ich ähnliche Untersuchungen mit Metallsulfiden ausgeführt, von denen hier die Versuche über die Lösung von Nickelsulfid in Schwefelammonium zunächst erwähnt werden sollen.

Die braune Lösung, die man erhält, wenn man zu Nickelsalzen Schwefelammonium im Überschufs setzt, wird häufig als eine kolloidale Lösung betrachtet. Dagegen faßt TREADWELL<sup>1</sup> dieselbe als die Lösung von Nickelammoniumsulfid  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{S}$  auf, und vor kurzem haben ANTHONY und MAGRI<sup>2</sup> in einer Arbeit, die mir leider nur in einem kurzen Referat zugänglich war, den Nachweis zu führen gesucht, daß die braune Lösung  $\text{NiS}_4$  enthält, welches, wie aus Widerstandsmessungen gefolgert wurde, in einem Übergangszustande zwischen einer eigentlichen und einer kolloidalen Lösung sich befindet. Über die Existenz bestimmter Verbindungen vermögen meine Dialysatorversuche keine Auskunft zu geben, dagegen sprechen sie dafür, daß die Lösung des Nickelsulfids in Schwefelammonium keine einfache kolloidale Lösung ist, sondern entweder einen Übergangszustand zwischen Lösung und kolloidaler Lösung oder eine typische Lösung darstellt. Bringt man nämlich die braune Lösung (hergestellt durch Zusatz von viel Schwefelammonium zu einer nicht von  $\text{Co}^{++}$  gereinigten Nickelsulfatlösung und durch Filtration des ausgefallenen Nickelsulfids) in das Innengefäß eines Dialysators, so beobachtet man einerseits, daß das Außengefäß sehr bald braun wird, und andererseits, daß sich auf der Membran viel festes Nickelsulfid absetzt. In der braunen Lösung des Außengefäßes ist Nickel durch Erhitzen mit essigsauerm Ammon als Sulfid abscheidbar.

<sup>1</sup> Quantitative Analyse, 2. Aufl., S. 118.

<sup>2</sup> *Gazz. chim. ital.* 31 II, 265. Ref. *Chem. Centrbl.* 1901 II, 1144.

Dieser Versuch beweist, daß Nickelsulfid im Schwefelammonium in diffundierbarer Form, also gelöst vorhanden ist. Die Abscheidung von viel Sulfid auf der Membran kann weiterhin entweder derart gedeutet werden, daß ein sehr großer Teil des Nickelsulfids kolloidal gelöst vorhanden ist, das infolge seiner Unfähigkeit zu diffundieren zur Abscheidung kommt, oder man kann diesen Versuch so auffassen, daß die braune Lösung das gesamte Nickelsulfid als typische Lösung enthält, daß aber zur Existenz derselben sehr viel überschüssiges Schwefelammonium notwendig ist. Wenn dieses durch Diffusion aus dem Innengefäß verschwindet, so entspricht diesem Verschwinden eine Abscheidung des gelösten Sulfids. Jedenfalls zeigen diese Versuche, daß die Auflösung des Schwefelnickels in Schwefelammonium keine kolloidale Lösung schlechthin vorstellt.

*Breslau, Chem. Institut der Universität, 3. Juni 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen 4. Juni 1902.

## Beiträge zur Kenntnis der Cuproverbindungen II.

Von

G. BODLÄNDER und O. STORBECK.<sup>1</sup>

Bei den Versuchen mit Cuprochlorid hatte eine Entscheidung darüber, ob die freien Cuproionen ein- oder zweiatomig seien, nicht getroffen werden können. Es war nicht möglich, das Verhältnis zwischen Cupro- und Cupriionen ohne Einführung neuer großer Fehlerquellen erheblich zu ändern. Wurde durch Zusatz von Chlorkalium die Menge der Cuproionen vermehrt, so stieg gleichzeitig die Menge der komplexen Cuproionen, die in Abzug gebracht werden mußten, wenn man aus dem gesamten Cuprokupfer die freien Cuproionen erfahren wollte.

Da die Menge der komplexen Cuproionen sich nicht völlig fehlerfrei berechnen läßt, wird der prozentuale Fehler für die in weit kleinerer Menge vorhandenen Cuproionen so bedeutend, daß die Konstanz der nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Ausdrücke verschleiert wird.

Es ist früher auseinandergesetzt worden, daß bei Gegenwart von metallischem Kupfer das Verhältnis der Cuproionen zu den Cupriionen konstant sein muß, wenn die ersteren zweiatomig sind, daß dagegen, wenn die Cuproionen einatomig sind, das Quadrat ihrer Konzentration beim Gleichgewicht mit Kupfer der Konzentration der Cupriionen proportional sein muß.

Man hätte eine Variierung des Verhältnisses der Menge der Cuproionen und Cupriionen dadurch erreichen können, daß man die mit Cuprochlorid gesättigte Lösung stark mit Wasser verdünnte und mit metallischem Kupfer bis zur Erreichung des Gleichgewichtes schüttelte.

Dabei wäre aber immer die Schwierigkeit geblieben, die Menge der komplexen Ionen  $\text{CuCl}_2$  mit Genauigkeit zu ermitteln. Zweck-

<sup>1</sup> Vergl. *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 1.



mäßiger erschien es, verdünntere Lösungen von Cupro- und Cuprionen durch Schütteln von Cuprobromid mit Wasser herzustellen. Es war zu erwarten, daß das komplexe Bromür in Bromidlösungen eine geringere Konzentration besitzt, als das Chlorür in Chloridlösungen und daß ein Fehler in der Berechnung der komplexen Cuprobromidionen deshalb einen geringeren Einfluß auf das Resultat ausüben würde. Andererseits war zu erwarten, daß Cuprobromid nur sehr wenig löslich sein würde. Es mußte deshalb bei der Herstellung der Lösungen und bei der Analyse mit erhöhter Vorsicht verfahren werden.

#### Löslichkeit von Cuprobromid in Wasser.

Das Cuprobromid wurde durch Einleiten von schwefliger Säure in verdünnte Lösungen gleicher Moleküle Kupfersulfat und Bromkalium in der Wärme gefällt und durch häufigeres Dekantieren mit ausgekochtem und in einer Kohlensäureatmosphäre erkaltetem Wasser in dem früher beschriebenen Kolben bei Luftabschluß gereinigt.

Es ergab sich auch hier, daß das ursprünglich schneeweiße krystallinische<sup>1</sup> Cuprobromid nach längerem Auswaschen sich unter Abscheidung von Kupfer teilweise zersetzte. Es findet also auch hier die Reaktion statt:



Entsprechend der geringeren Löslichkeit des Cuprobromids ist diese Umsetzung weit schwächer als die analoge des Cuprochlorids. Das Kupfer scheidet sich in äußerst feiner Verteilung aus und setzt sich auch bei sehr langem Stehen nur teilweise ab. Die durch das Kupfer schön purpurrot gefärbte Lösung klärt sich nur sehr wenig und eine Filtration selbst durch dicke Schichten Baumwolle, Glaswolle oder Papierbrei vermag nicht alles Kupfer zurückzuhalten. Das Filtrat zeigt immer eine schwachrötliche Trübung. Beim Zusatz kleiner Mengen sehr verdünnter schwefelsaurer Permanganatlösung unter Luftabschluß wird die Lösung infolge der Oxydation des Kupfers klar, noch ehe das Kupferbromür oxydiert wird. Quantitative Versuche ergaben, daß die hierfür nötige Menge Permanganat so klein ist, daß der Gehalt der gut filtrierten Lösung an suspendiertem Kupfer keinen merklichen Fehler in der Be-

<sup>1</sup> Es bilden sich bei längerer Einwirkung von metallischem Kupfer auf Bromkaliumlösung zuweilen farblose durchsichtige Tetraëder von etwa 1—2 mm Kantenlänge, die aus Cuprobromid bestehen.

stimmung des gelösten Cupro- oder Cuprikupfers hervorruft. Auch durch die geringsten Spuren von Sauerstoff, die infolge der Diffusion durch Gummischläuche in den Kolben treten, wird eine Oxydation des suspendierten Kupfers bewirkt. Es mußten deshalb die Kautschuckverbindungen möglichst vermieden, und auf die Reinigung der Kohlensäure mußte größte Sorgfalt gelegt werden. Es wurde zu diesem Zwecke eine mit Kaliumbikarbonat und Kupferoxydul versetzte zweite Waschflasche vor den Kolben, in dem das Schütteln erfolgte, geschaltet, wobei durch eine leere Sicherheitsflasche verhindert wurde, daß etwas von der Waschflüssigkeit in den Kolben gelangen konnte. Es wurde das Cuprobromid mit dem Wasser 15—20 Stunden lang geschüttelt, weil Vorversuche ergeben hatten, daß nach 5—6stündigem Schütteln eine vollständige Sättigung noch nicht eingetreten war. Die erhaltene Lösung wurde nur dann filtriert und zur Analyse verwendet, wenn sie durch das freigewordene Kupfer tiefrot gefärbt war.

Für die Bestimmung des Gesamtkupfers durch Elektroanalyse und des Broms wurden 1500—2000 ccm der erhaltenen Lösung verwendet, für die Titration des Cuprikupfers mit Jodkalium und Thiosulfat in früher angegebener Weise etwa 500 ccm.

Das Thiosulfat mußte wegen der geringen Mengen des Cuprikupfers in  $\frac{1}{100}$  normaler Lösung angewandt werden. Diese wurde vor jedem Versuch mit luftfreier  $\frac{1}{100}$  normaler Cuprisulfatlösung und Jodkalium eingestellt.

Die erhaltenen Zahlen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Tabelle 1.  
Löslichkeit von Cuprobromid in Wasser bei 18—20°  
Millimole im Liter.

Nr.	Brom	Gesamtkupfer	Cuprikupfer	Cuprokupfer
1	0.4342	0.3176	0.2070	0.1106
2	0.4878	0.2903	0.1984	0.0919
3	0.4239	0.3393	0.2236	0.1157
Mittel: 0.4320		0.3157	0.2096	0.1061

Auffällig erscheint es, daß weniger Brom vorhanden ist als der Summe von Cupri- und Cuproakupfer entspricht. Diese würde im Mittel einen Gehalt von 0.5253 Millimolen erwarten lassen. Besondere Versuche ergaben aber, daß ein Teil des Cupri- oder Cupro-

kupfers in Form von Bikarbonat in der Lösung vorhanden ist. Kocht man die Lösung bei Luftabschluss, so scheidet sich basisches Kupferkarbonat aus. Wahrscheinlich findet eine teilweise Oxydation des metallischen Kupfers durch eingedrungenen Sauerstoff statt, und das auf diesem Wege oder durch Hydrolyse gebildete Oxydul wird durch die Kohlensäure in Lösung gebracht. Bei der großen Verdünnung ist jedenfalls das Bikarbonat ebenso vollständig wie die Bromide dissoziiert, so daß für die Berechnung auf dasselbe keine besondere Rücksicht genommen zu werden braucht.

Von Wichtigkeit war es, festzustellen, wie viel von dem Cuprokupfer in Form eines komplexen Salzes in der Lösung vorhanden war.

#### Untersuchung der komplexen Cuprodoppelbromide.

Es wurde die Löslichkeit des Cuprobromids in Bromkaliumlösungen verschiedener Konzentration bestimmt. Es mußten solche Konzentrationen gewählt werden, bei denen infolge der Gegenwart von viel Bromionen die Menge der freien Cuproionen verschwindet.

Ob das der Fall war, konnte erkannt werden, wenn die Lösungen kein oder nur wenig Cuprikupfer enthielten. Es ergab sich, daß schon eine Lösung von Cuprobromid in 0.025 normaler Bromkaliumlösung nur noch 0.012 Millimol Cuprikupfer enthielt. Diesem entsprechen nach der weiter unten bewiesenen Gleichgewichtsformel etwa 0.025 Millimol Cuproionen. Da die Lösung an Cuprokupfer insgesamt 0.11 Millimole enthielt, so ergibt sich, daß schon in dieser Lösung die Konzentration der komplexen Ionen die der einfachen Cuproionen bei weitem überwiegt. In den Lösungen mit mehr Bromkalium mußte die Menge des Cuprikupfers noch mehr zurücktreten. Thatsächlich liefs sich aber eine minimale Menge von Cuprikupfer auch hier oft nachweisen; dieses bildet sich, weil Spuren von Luftsauerstoff nicht auszuschließen sind, frisches metallisches Kupfer nicht entsteht, und eine Reduktion des Cuprobromids durch das von den früheren Versuchen übrig gebliebene metallische Kupfer in diesen Versuchen weniger leicht erfolgt als in denen mit Cuprochlorid, bei welchem sich wegen der größeren Löslichkeit mehr fein verteiltes Kupfer bei der Zersetzung des Cuprosalzes durch reines Wasser gebildet hatte.

(S. Tabelle 2, S. 462.)

Die vorletzte Spalte der Tabelle läßt erkennen, daß die Menge des in Form komplexer Ionen gelösten Cuprokupfers bei niedrigen

Tabelle 2.

Löslichkeit von Cuprobromid in Bromkaliumlösungen  
Millimole im Liter.

Nr.	KBr	Cupri- kupfer	Gesamt- kupfer	Cuprokupfer aus d. Differenz	$\frac{\text{CuBr}}{\text{KBr}}$	$\frac{\text{CuBr}}{(\text{KBr})^2}$
1	25	0.012	0.119	0.107	0.0043	0.00017
2	40	0.013	0.200	0.187	0.0047	0.00012
3	60	0.025	0.310	0.285	0.0047	0.00008
4	80	0.012	0.423	0.411	0.0051	0.000064
5	100	—	0.5836	0.5836	0.0058	0.000058
6	120	—	0.6934	0.6934	0.0058	0.000048
7	500	—	8.719	8.719	0.0174	0.000035

Bromkaliumgehalten der Menge des Bromkaliums sehr nahe proportional ist. Daraus ist zu schließen, daß in diesen Lösungen das komplexe Salz in Form von Ionen  $(\text{CuBr})_m\text{Br}'$  enthalten ist, wobei sich der Wert von  $m$  aus den Löslichkeitsbestimmungen nicht ermitteln läßt.

Bei Konzentrationen von mehr als 80 Millimol Bromkalium hört die Proportionalität auf, die Werte der vorletzten Spalte steigen an, die der letzten Spalte sinken ohne konstant zu werden. Daraus ist zu schließen, daß in den konzentrierten Bromkaliumlösungen auch noch komplexe Ionen der allgemeinen Formel  $(\text{CuBr})_m\text{Br}''$ , vorhanden sind, deren relative Menge mit Zunahme der Konzentration anwächst.

Auch in diesem Falle ergaben die Messungen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten eine Bestätigung und zugleich eine Erweiterung der Schlüsse aus den Löslichkeiten.

Es wurden zunächst Ketten gemessen, in denen Kupferelektroden in Lösungen tauchten, die an Bromkalium gleiche, an komplexem Salz verschiedene Konzentration besaßen.

Tabelle 3.

Konzentrationsketten bei gleichem Bromkalium und  
verschiedenem Kupfergehalt  
in Millimolen

Bromkalium	Cuprokupfer		$E$	$n = \frac{0.058}{E} \log \frac{a}{b}$
	a	b		
500	2.2	1.15	0.0134	1.2
500	2.2	0.602	0.0270	1.2
500	2.2	0.315	0.0372	1.3

Die elektromotorischen Kräfte sind wahrscheinlich infolge lokaler Konzentrationsänderungen an den Elektroden etwas kleiner als die Theorie erwarten läßt, und es werden dadurch die Werte von  $m$  etwas größer als 1. Jedenfalls ergaben die Versuche, daß die komplexen Cuproionen nur 1 Atom Kupfer enthalten.

Über die Anzahl der Bromatome in den komplexen Ionen ergaben die Konzentrationsketten Aufschluß, bei denen die Elektroden mit Lösungen gleichen Kupfergehaltes aber verschiedener Bromkonzentrationen umgeben waren.

Tabelle 4.

Konzentrationskette bei gleichem Kupfer-, und verschiedenem Bromkaliumgehalt.  
Konzentration in Millimolen.

Cuprokupfer	Bromkalium		$E$	$\frac{m+n}{n} = \frac{E}{0.0577} \log \frac{a}{b}$
	a	b		
0.4008	224	70	0.0518	1.765
0.5447	179	93	0.0362	2.20
0.5616	172	97	0.0305	2.11
0.960	499	216	0.0416	2.00

Es folgt hieraus, daß in der Formel  $\text{Cu}_n\text{Br}_{m+n}$  der komplexen Anionen  $\frac{m+n}{n} = 2$  ist. Da  $n = 1$  ist, ergibt sich die Formel der komplexen Ionen  $\text{CuBr}'_2$ .

#### Formel der freien Cuproionen.

Da die komplexen Ionen nur 1 Atom Kupfer enthalten und durch Addition von einem Bromion an Cuprobromid entstanden sind, muß die Beziehung gelten:



Wenn Cuprobromid Bodenkörper ist, ist die Menge der komplexen Ionen der der freien Bromionen proportional. Die Löslichkeitsversuche der Tabelle 2 ergeben, daß das Verhältnis  $\text{CuBr}:\text{Br} = 0.0047$  ist. Daraus folgt, daß in wässrigen Lösungen von Cuprobromid, welche 0.4320 Millimole  $\text{Br}$  zum größten Teil in Form

freier Ionen enthalten, die Menge der komplexen Ionen  $\text{CuBr}_2$ ,  $= 0.432 \cdot 0.0047 = 0.002$  Millimol im Liter sein muß. Da die Gesamtmenge des Cuprokupfers 0.106 Millimol beträgt, ist das Korrektionsglied sehr klein und ein etwaiger Fehler desselben ohne Einfluß auf das Resultat. Die Menge des freien Cuprokupfers ist demnach 0.104 Millimol, die des Cupribromids 0.210. Beide sind in der gemeinsamen 0.0003-normalen Lösung etwa zu 0.96 dissoziiert. Daher ist die Menge der freien Cuproionen 0.0001, die der freien Cupriionen 0.000202 Mol. im Liter.

Wenn die Cuproionen die Formel  $\text{Cu}'$  besitzen, gilt für ihr Gleichgewicht mit Cupriionen und metallischem Kupfer die Formel

$$\frac{(\text{Cu}')} {(\text{Cu}')^2} = k = 2.02 \cdot 10^4.$$

Dagegen müßte die Bezeichnung

$$\frac{(\text{Cu}'')} {1/2 (\text{Cu}''_2)} = k = 4.04$$

gelten, wenn die Cuproionen die Formel  $\text{Cu}''_2$  besitzen.

Für die Entscheidung können die Gleichgewichte zwischen Cuproionen, Cupriionen und metallischem Kupfer in den Lösungen von Cuprochlorid herangezogen werden. Diese sind aber aus den oben angeführten Gründen nicht ganz sicher festgestellt. In den rein wässrigen Lösungen ist die Hauptmenge des gelösten Chlorids das Cuprichlorid, dessen Dissoziationsgrad in Gegenwart des Cuprochlorids recht unsicher ist. Genauer ist der Dissoziationsgrad derjenigen Lösungen bekannt, die daneben noch Chlorkalium enthalten, weil in gemeinsamen Lösungen ein- und einwertiger Salze der Dissoziationsgrad sich aus der Gesamtkonzentration ergibt und der Einfluß des daneben vorhandenen Cuprichlorids zurücktritt. Andererseits ist bei größeren Chlorkaliumkonzentrationen die Menge der Chlorionen und damit der komplexen Cuprochloridionen und somit der Fehler in der Berechnung der freien Cuproionen ziemlich groß. In den rein wässrigen Lösungen von Cuprochlorid<sup>1</sup> ist die Menge der Chlorionen 0.00455, der Cupriionen 0.00205, die der Cuproionen 0.000362. Daraus ergeben sich für die Gleichgewichte die Werte

$$\frac{(\text{Cu}'')} {(\text{Cu}')^2} = 1.57 \cdot 10^4 \qquad \frac{(\text{Cu}'')} {1/2 (\text{Cu}''_2)} = 11.3.$$

<sup>1</sup> Vergl. *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 25, Tabelle 7.

Es ergibt sich, daß von den beim Cuprobromid gefundenen Werten  $2.02 \cdot 10^4$  und  $4.04$  der unter der Annahme der Formel  $\text{Cu}''_2$  der Cuproionen erhaltene weit mehr abweicht, als der erste Wert. Es ist auch zu berücksichtigen, daß bei der ersten Formel ein Fehler in der Bestimmung oder Berechnung der Cuproionen einen größeren Einfluß ausübt, weil deren Konzentration in das Quadrat erhoben werden muß. Bildet man aus den 5 ersten Versuchen der Tabelle 7, bei denen  $0.001$  bis  $0.005$  Mol. Chlorkalium in den Lösungen enthalten waren, das Mittel für die Verhältnisse  $(\text{Cu}''):(\text{Cu}')^2$  bzw.  $(\text{Cu}''):\frac{1}{2}(\text{Cu}'_2)$ , so erhält man die Zahlen  $2.67 \cdot 10^4$  bzw.  $12.2$ , von denen auch nur der erstere mit dem bei Cuprobromid erhaltenen Werte angenähert übereinstimmt.

Es ergibt sich also hieraus, daß die Cuproionen einatomig sind und die Formel  $\text{Cu}'$  besitzen.

Man kann die Entscheidung über die Anzahl der Atome in den Cuproionen auch durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette des folgenden Typus treffen:



Wenn die Cuproionen einatomig sind und wir mit  $K_{\text{Cl}}$  bzw.  $K_{\text{Br}}$  die Löslichkeitsprodukte von  $\text{CuCl}$  und  $\text{CuBr}$  bezeichnen, so gilt die Gleichung:

$$E = 0.0577 \log \frac{K_{\text{Cl}} (\text{Br}')}{(\text{Cl}') K_{\text{Br}}}$$

$E$  ist die Spannung ( $\text{Cl}'$ ) und  $(\text{Br}')$  sind die Konzentrationen der freien Chlor- bzw. Bromionen,  $K_{\text{Cl}}:(\text{Cl}')$  bzw.  $K_{\text{Br}}:(\text{Br}')$ , also die Konzentrationen der freien Cuproionen in beiden Lösungen.

Als Löslichkeit des Cuprochlorids, d. h. als Produkt  $(\text{Cu}') \cdot (\text{Cl}')$  ergibt sich im Mittel der 6 ersten Werte der Tabelle 8, S. 26 der früheren Mitteilung die Zahl  $1.2 \cdot 10^{-6} K_{\text{Br}}$ , d. h. das Produkt  $(\text{Cu}') \cdot (\text{Br}')$  ist nach den Versuchen über die Löslichkeit von Cuprobromid in Wasser  $4.15 \cdot 10^{-8}$ . Ist die Lösung des Cuprochlorids für Chlorkalium 0.1-normal, so ist ein Teil der Chlorionen zur Bildung der komplexen Ionen  $\text{CuCl}'_2$  verwendet worden; und zwar sind das  $0.0047$  g Ionen. Die Lösung enthält also an freiem Chlorkalium nur noch  $0.0953$  g Moleküle. Das Cuprobromid braucht in 0.1-normaler Lösung von Bromkalium nur  $0.00058$  g Ionen Brom zur Komplexbildung; die Lösung ist also für Bromkalium  $0.09942$

normal. Der Dissoziationsgrad von Chlor- und Bromkalium ist in beiden Lösungen der gleiche, kann also vernachlässigt werden. Somit wäre:

$$E = 0.0577 \log \frac{1.2 \cdot 10^{-6}}{0.0953} \cdot \frac{0.09942}{4.15 \cdot 10^{-8}} = 0.0854 \text{ Volt.}$$

Wenn man aber annimmt, daß die Cuproionen zweiatomig sind, wäre das Löslichkeitsprodukt  $K_{Cl}$  des Cuprochlorids  $(Cu^{++}) \cdot (Cl)^2$  im Mittel aus den 6 ersten Versuchen der Tabelle 8 der früheren Arbeit  $3 \cdot 10^{-9}$ ;  $K'_{Br}$  ist dann  $8.6 \cdot 10^{-12}$ . Es ergibt sich

$$E = \frac{0.0577}{2} \log \frac{3 \cdot 10^{-9}}{(0.0953)^2} \cdot \frac{(0.09942)^2}{8.6 \cdot 10^{-12}} = 0.0744 \text{ Volt.}$$

Der Unterschied zwischen beiden Werten ist freilich nicht groß. Der gefundene Wert 0.0860 Volt liegt aber so nahe an dem ersten Wert, daß dadurch ein neues Argument dafür gegeben ist, daß die Cuproionen einatomig sind. LUTHER findet für eine ähnliche Kette, in der die Lösungen von Chlorkalium und Bromkalium 0.05 normal sind, den Wert 0.0815, während die für sie berechneten Werte 0.0848 bzw. 0.0736 sind. Auch hier liegt der gefundene Wert dem auf Grund der Annahme der Einatomigkeit der Cuproionen berechneten näher.

Man kann das Gleichgewicht zwischen Cuproionen, Cupriionen und metallischem Kupfer direkt zur Bestimmung des Entladungspotentials der Cuproionen benutzen. Es ist beim Gleichgewicht die Spannung des Kupfers gegen die Cupriionen ebenso groß, wie gegen die Cuproionen. Erstere ergibt sich aus der Konzentration der Cupriionen; ist diese =  $i$ , so ist die Entladungsspannung

$$E = E_i - \frac{0.0577}{2} \log i.$$

Ist die Konzentration der Cuproionen =  $o$ , so ist auch

$$E = E_o - 0.0577 \log o,$$

$$E_o = E_i - \frac{0.0577}{2} \log \frac{i}{o^2}.$$

Man kann also aus dem Verhältnis  $i:o^2$  beim Gleichgewicht und dem Entladungspotential  $E_i$  der Cupriionen aus normaler Lösung das Entladungspotential  $E_o$  der Cuproionen aus einer für diese normalen Lösung berechnen. Für  $i:o^2$  ergaben die Ver-



suche mit Cuprobromid den Wert  $2.02 \cdot 10^4$ , die mit Cuprochlorid in wässriger Lösung  $1.57 \cdot 10^4$ , die mit Cuprochlorid bei Gegenwart von Chlorkalium  $2.67 \cdot 10^4$ . Setzt man  $E_i$  nach WILSMORE<sup>1</sup> =  $-0.329$ , so erhält man für  $E_o$  die Werte:

$$-0.454, -0.450, -0.457, \text{ im Mittel } -0.454 \text{ Volt.}$$

Die nahe Übereinstimmung der drei Zahlen ist nur ein anderer Ausdruck für die Konstanz der Ausdrücke  $i:o^2$ . Wenn der WILSMORE'sche Wert  $-0.329$  für die Cupriionen geändert werden muß, wird das Entladungspotential der Cuproionen im gleichen Sinne zu ändern sein.

Man kann aus dem Entladungspotential der Cuproionen aus normaler Lösung das Entladungspotential aus einer Lösung bekannter Konzentration an Cuproionen berechnen und den berechneten mit dem gefundenen Werte vergleichen. Auch hier soll der Vergleich zur Prüfung beider Annahmen über die Formel der Cuproionen verwendet werden. In einer mit Cuprochlorid gesättigten 0.05-normalen Lösung von Chlorkalium ist die Menge der Cuproionen bestimmt durch das Löslichkeitsprodukt  $K_{Cl}$  des Cuprochlorids und die Zahl der Chlorionen. Ist das Cuprokupfer einatomig, so ist  $K_{Cl} = (Cu')(Cl) = 1.2 \cdot 10^{-6}$ , wo  $(Cu')$  und  $(Cl')$  die Konzentrationen in der gesättigten Lösung bedeuten. Die 0.05-normale Chlorkaliumlösung ist zu 88 % dissoziiert. Ein Teil ihrer Ionen ist zur Komplexbildung verbraucht, so daß die Menge der freien Chlorionen nur noch  $(0.05 - 0.0023) \cdot 0.88$  ist. Die Zahl der Cuproionen ist demnach  $1.2 \cdot 10^{-6} : 0.0473 \cdot 0.88 = 2.88 \cdot 10^{-6}$ . Mithin müßte das Entladungspotential der Cuproionen aus dieser Lösung betragen

$$E = -0.454 - 0.0577 \log 2.88 \cdot 10^{-6} = -0.192 \text{ Volt.}$$

Wenn aber die Cuproionen zweiatomig sind, hat das Löslichkeitsprodukt den Wert  $3 \cdot 10^{-9}$ , und die Konzentration der freien Cuproionen ist  $3 \cdot 10^{-9} : (0.0473 \cdot 0.88)^2 = 1.74 \cdot 10^{-6}$ . Als Entladungspotential der Cuproionen  $E_o$  aus normaler Lösung würde sich unter der Annahme ihrer Zweiatomigkeit ergeben:

$$E_o = E_i - \frac{0.0577}{2} \log \frac{2i}{o}.$$

Das Verhältnis  $2i:o$  ist nach den Versuchen mit Cuprochlorid im Mittel 12.0, woraus sich  $E_o = -0.329 - \frac{0.0577}{2} \log 12 = -0.360$

<sup>1</sup> Über Elektrodenpotentiale, *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 291.

ergiebt. Nach den Versuchen mit Cuprobromid wäre  $E_0 = 0.346$ . Für die Entladungsspannung der Cuproionen aus der mit Cuprochlorid gesättigten 0.05-normalen Chlorkaliumlösung ergäbe sich

$$E = -0.360 - \frac{0.0577}{2} \log 1.74 \cdot 10^{-6} = -0.194 \text{ Volt.}$$

Der Versuch kann hier keine Entscheidung bringen, weil die unter beiden Annahmen berechneten Werte zu nahe an einander liegen. Beobachtet wurde von LUTHER<sup>1</sup> der Wert  $-0.210$  Volt.

Bei Cuprobromid ergiebt die analog durchgeführte Berechnung als Potential des Kupfers in einer für Bromkalium 0.05-normalen, mit Cuprobromid gesättigten Lösung den Wert  $-0.107$ , wenn die Cuproionen einatomig und  $-0.077$ , wenn sie zweiatomig sind. Beobachtet wurde von CL. IMMERWAHR<sup>2</sup>  $-0.127$ , von LUTHER  $-0.1285$ , von uns  $-0.1247$ . Der beobachtete Wert liegt dem unter der Annahme der Einatomigkeit berechneten weit näher — Differenz  $0.017$  Volt — als demjenigen, der sich ergäbe, wenn die Cuproionen zweiatomig wären; die Differenz beträgt dann  $0.048$  Volt. Dadurch ist für die Einatomigkeit des Kupfers ein neuer Beweis erbracht.

Sowohl bei Cuprochlorid wie bei Cuprobromid liegen die beobachteten Werte um  $0.016$  Volt tiefer als die berechneten. Das liegt wahrscheinlich daran, daß die von WILSMORE für das elektrolytische Potential des Cuprikupfers als Mittelwert berechnete Zahl  $-0.329$  zu klein ist. NEUMANN's Beobachtungen am Kupfernitrat, dessen Dessoziation besser bekannt ist als die des Sulfats, ergeben für  $E_i$  den Wert  $-0.356$ . Wenn wir von unseren Messungen aus rückwärts das elektrolytische Potential des Cuprikupfers bestimmen wollen, erhalten wir dafür den Wert  $-0.344$  und für das Cuprokupfer den Wert  $-0.470$ .

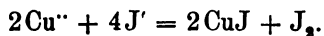
#### Versuche mit Kupferjodür.

Cuprojodid löst sich in Wasser nicht merklich auf, wie besondere Versuche ergaben. Es findet deshalb auch keine Zersetzung desselben in Cuprijodid und Kupfer statt. Dagegen tritt beim Cuprojodid ein anderes Gleichgewicht auf, welches gleichfalls zur Bestimmung der Formel der Cuproionen benutzt werden kann.

<sup>1</sup> Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 385.

<sup>2</sup> Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1901), 477.

Die maßanalytische Bestimmung des Cuprikupfers, welche auch wir in unseren Versuchen benutzt haben, beruht auf der Umsetzung:



Diese Reaktion ist, worauf zuerst MORITZ TRAUBE<sup>1</sup> aufmerksam gemacht hat, umkehrbar; bei Gegenwart von freiem Jod bleiben Cupriionen in der Lösung. Die Möglichkeit, das Cuprikupfer maßanalytisch zu bestimmen, beruht darauf, daß das freie Jod durch das Thiosulfat weggenommen wird, so daß sich immer neue Mengen durch Reaktion der Cupriionen mit den Jodionen bilden. Schüttelt man umgekehrt Cuprojodid mit freiem Jod, so geht ein Teil des Cuprojodids unter Bildung von Cuprijodid in Lösung. Das Gleichgewicht, welches sich hierbei herstellt, wurde von uns näher untersucht.

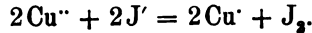
Es wurde Cuprojodid mit Wasser und so viel festem Jod bis zur Sättigung geschüttelt, daß nach der Sättigung, die sehr langsam erfolgte, Jodkrystalle am Boden lagen. In der Lösung wurde das freie Jod und das bei der Titration von Cuprijodid abgegebene Jod bestimmt und außerdem das in der Lösung enthaltene Kupfer. Letzteres kann nur in Form von Cuprikupfer vorhanden gewesen sein, da sich Cuprojodid weder in Wasser löst, noch von den gebildeten Jodionen in meßbarer Menge als komplexes Cuprosalz gelöst wird. Gefunden wurden im Liter der Lösung 0.02612 Gramm-atome titrierbares Jod und 0.01666 Grammmoleküle Cuprijodid. Da ein Molekül des letzteren beim Titrieren ein Atom Jod abgibt, so betrug die Menge des freien Jods  $0.02612 - 0.01666 = 0.00946$  Grammatome.

Es ist aber das freie Jod nur zum Teil in Form von Molekülen  $\text{J}_2$  vorhanden; ein Teil ist in der Lösung in Form der Ionen  $\text{J}'_2$  vorhanden, die sich bilden, indem ein Teil der Jodionen des Cuprijodids das freie Jod addiert. Da die Lösung mit Jod gesättigt war, so muß die Menge der Moleküle  $\text{J}_2$  in ihm ebenso groß sein, wie in der rein wässerigen Lösung des Jods. Diese enthält etwa 1 g Jod in 7000 g Wasser, also 0.00055 Grammmoleküle im Liter.

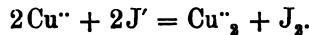
Die Menge der Ionen  $\text{J}'_2$  muß demnach  $\frac{0.00946}{2} - 0.00055 = 0.00418$  Grammionen betragen. Daraus ergibt sich die Menge der freien Jodionen zuzüglich des im undissoziierten Cuprijodid vorhandenen Jods zu  $2 \cdot 0.01666 - 0.00418 = 0.02914$ .

<sup>1</sup> Über Kupferjodid. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17 (1884), 1064.

Das Cuprijodid ist in der Lösung, nach der Analogie mit Zinkchlorid zu schliessen, zu 0.80 dissoziiert, die Menge der freien Cupriionen ist also 0.01333, die der freien Jodionen ist  $0.02914 \cdot 0.8 = 0.0233$ . Man kann nun das Gleichgewicht zwischen Cupriionen und Jod durch die Formel ausdrücken:



Sind dagegen die Cuproionen zweiatomig, so gilt die Gleichung:



In beiden Fällen muß beim Gleichgewicht ebensoviel Energie gewonnen werden, um die Cuproionen aus den Cupriionen zu bilden, als aufgewandt wird, um die Jodionen in freies Jod zu verwandeln.

Da wir die letztere Energie kennen und auch die durch die Umwandlung der Cupri- in Cuproionen erforderte Energie sich bestimmen läßt, wenn die Konzentrationen und die Wertigkeit beider Ionen bekannt ist, so ergibt sich ein neues Mittel, die Wertigkeit der Cuproionen zu berechnen.

Den Übergang der Cupri- in Cuproionen können wir uns so vorstellen, daß zunächst die Cupriionen in Kupfer, und daß dann das Kupfer in Cuproionen verwandelt wird. Für die Entladung eines Cupriions ist eine Spannung von  $-0.329 - \frac{0.0577}{2} \log i$  erforderlich, wo  $i$  die Konzentration der Cupriionen bedeutet. Da zwei Ladungen zu entfernen sind, so ist der Energieverbrauch für die Entladung eines Cupriions:

$$2F \left( -0.329 - \frac{0.0577}{2} \log i \right) \text{ Wattsekunden.}$$

Der Energieumsatz bei der Verwandlung des Kupfers in Cuproionen berechnet sich verschieden, je nachdem die Cuproionen ein- oder zweiatomig sind. Im ersteren Falle ist die bei der Umwandlung des Kupfers in Cuproionen gewonnene Spannung:

$$E_0 - 0.0577 \log o,$$

wo  $E_0$  die bei der Entladung eines Cuproions aus normaler Lösung von Cuproionen aufzuwendende Spannung und  $o$  die Konzentration der Cuproionen ist. Der Energiegewinn ist also:

$$F(E_0 - 0.0577 \log o).$$

Der gesamte Energiegewinn beim Übergang eines Cupri- in ein Cuproion ist also:

$$F\left(0.658 + E_o + 0.0577 \log \frac{i}{o}\right),$$

der für den Übergang von zwei Cupri- in Cuproionen doppelt so groß. Andererseits wird Energie aufgewandt, wenn zwei Jodionen in Jod verwandelt werden. Die hierfür nötige Spannung ist nach den Versuchen von KÜSTER und CROGINO<sup>1</sup> 0.654 Volt, wenn die Lösung, wie in unserem Fall, für Jod gesättigt und für Jodid 0.033 normal ist. Mithin ist:

$$0.658 + E_o + 0.0577 \log \frac{i}{o} = 0.654$$

oder

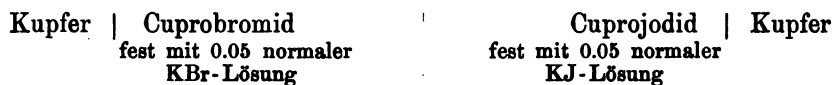
$$E_o = -0.004 - 0.0577 \log \frac{i}{o}.$$

Die Konzentration  $o$  der Cuproionen in unserer Lösung ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt  $K_J$  des Cuprojodids. Es ist:

$$o = \frac{K_J}{0.0233},$$

wo 0.0233 die Konzentration der freien Jodionen in unserer Lösung ist.

Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes wurde die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette des folgenden Typus gemessen:



sie beträgt 0.2258 Volt.

Da die Konzentrationen des Brom- und Jodkaliums gleich sind, so ist:

$$0.2258 = 0.0577 \log \frac{K_{Br}}{K_J}.$$

$K_{Br}$ , das Produkt aus der Konzentration der Cuproionen und der Bromionen in der mit Cuprobromid gesättigten Lösung ist wie oben (S. 465) gezeigt wurde,  $4.15 \cdot 10^{-8}$ , mithin ist:

<sup>1</sup> Über das Potential der Jodelektrode. *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 87.

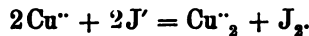
$$\log K_J = \log (4.15 \cdot 10^{-8}) - \frac{0.2258}{0.0577} = 0.704 - 12.$$

$K_J = 5.06 \cdot 10^{-12}$ . Setzen wir diese Werte in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$E_o = -0.004 - 0.0577 \log \frac{0.0133 \cdot 0.0233}{5.06 \cdot 10^{-12}} = -0.453.$$

Auf ganz anderem Wege, nämlich aus dem Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cupriionen in der mit Cuprobromid gesättigten Lösung hatten wir früher für  $E_o$  den Wert  $-0.454$  erhalten. Die Übereinstimmung beweist, daß die Annahme der Einwertigkeit der Cuproionen, die beiden Berechnungen zu Grunde gelegt war, richtig ist.

Auch hier kann die Rechnung unter der Annahme geführt werden, daß die Cuproionen einatomig sind; dann ist die Umsetzungsgleichung:



Beim Übergang des Kupfers in Cuproionen beträgt dann die Spannung  $E_o - \frac{0.0577}{2} \log \frac{o}{2}$ . Der Energiegewinn bei der Entladung eines zweiwertigen Cuproions ist dann:

$$2F \left( E_o - \frac{0.0577}{2} \log \frac{o}{2} \right).$$

Der gesamte Energiegewinn beim Übergang eines Cupri- in ein Cuproion ist dann:

$$F \left( 2E_o + 0.658 + 0.0577 \log \frac{2i}{o} \right).$$

Daraus ergibt sich analog wie oben

$$2E_o + 0.658 + 0.0577 \log \frac{2i}{o} = 0.654.$$

$$E_o = -0.002 - \frac{0.0577}{2} \log \frac{2i}{o}.$$

Die Konzentration der Cuproionen  $o$  und der Cupriionen  $i$  ist, wenn die Formel des Cuprojodids  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  ist:

$$o = \frac{K_J}{(0.0233)^2} \quad i = 0.01333.$$

Aus der Konzentrationskette zwischen Cuprobromid und Cuprojodid ergibt sich dann:

$$0.2258 = \frac{0.0577}{2} \log \frac{K_{Br}}{K_J}.$$

$K_{Br}$  ist dann  $8.6 \cdot 10^{-12}$  (vergl. S. 466), mithin ist  $\log K_J = \log 8.6 \cdot 10^{-12} - \frac{0.2258 \cdot 2}{0.0577}$ .  $K_J = 1.26 \cdot 10^{-19}$ . Daraus ergibt sich:

$$E_o = -0.002 - \frac{0.0577}{2} \log \frac{2 \cdot 0.01333 \cdot (0.0233)^2}{1.26 \cdot 10^{-19}} = -0.407 \text{ Volt.}$$

Unter derselben Annahme der Zweiatomigkeit der Cuproionen hatten wir aber aus dem Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cupriionen in den Lösungen des Cuprobromids den Wert  $-0.345$  erhalten. Die Abweichung ist so groß, daß auch hierdurch bewiesen wird, daß die Cuproionen einatomig sind, da letztere Annahmen uns zu einer Differenz von nur 0.002 Volt für die auf beiden Wegen berechneten Werte geführt hat.

#### Schlussfolgerungen.

Den in unserer vorläufigen Mitteilung über die Versuche mit Cuprochlorid<sup>1</sup> gezogenen Schlussfolgerungen hat LUTHER die Ergebnisse eigener Versuche entgegengestellt.<sup>2</sup> Er hatte Lösungen von Cuprosulfat und Schwefelsäure mit metallischem Kupfer geschüttelt und das dabei entstandene Cuprosulfat mit Permanganat titriert. Er erhielt für das Verhältnis  $(Cu^{+}) : (Cu)^2$  den Wert  $1.5 \cdot 10^6$ , während unsere früheren Versuche den Wert für dieses Verhältnis  $1.4 \cdot 10^4$ , die neueren mit Cuprochlorid den Wert  $1.45 \cdot 10^4$ , mit Cuprobromid den Wert  $1.76 \cdot 10^4$  ergaben.

LUTHER hat das Auftreten komplexer Cuproionen, die sich auch in Lösungen von Cuprisulfat bilden müssen, nicht berücksichtigt. Wenn er trotzdem weniger Cuprokupfer fand, als dem Gleichgewicht

<sup>1</sup> *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 159. (Naturforschervers. Aachen 1900.)

<sup>2</sup> Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 385.

mit dem Cuprikupfer entspricht, so liegt das an Versuchsfehlern, ins besondere an der Vernachlässigung der Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs bei der Titration und daran dafs, wie wir früher zeigten (S. 10 der ersten Mitteilung), die Oxydation des Cupropfers mit Permanganat eine unvollständige oder zu langsame Reaktion ist. Wir hatten schon in unserer vorläufigen Mitteilung, die lange vor der Publikation von ABEL<sup>1</sup> erschien, die Bildung der komplexen Ionen berücksichtigt, auf die ABEL später ausdrücklich hinwies, und deren Formel sich aus den Untersuchungen, über die wir früher an dieser Stelle berichtet haben, ergibt. Deshalb weichen unsere früheren Angaben wenig von den jetzt definitiv mitgeteilten ab.

Auch die übrigen Abweichungen der Ergebnisse von LUTHER von den unseren entspringen aus der Ungenauigkeit in der Bestimmung des Cupropfers durch LUTHER. Richtig ist der Hinweis von LUTHER, dafs für den Übergang von Cupri- in Cuproionen nicht die von uns irrtümlich abgeleitete Formel  $E = 0.126 + 0.029 \log \frac{i}{o^2}$  gilt, sondern nach unseren früheren Zahlen die Formel  $E = 0.203 + 0.0577 \log \frac{i}{o}$ , nach den zuverlässigeren neueren Bestimmungen die Formel  $E = 0.204 + 0.0577 \log \frac{i}{o}$ .

Für die drei Cuprohaloide ergeben sich aus unseren Messungen die Löslichkeitsprodukte

Cuprosalze	Silbersalze
KCl = $1.2 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-10}$
KBr = $4.15 \cdot 10^{-8}$	$6.6 \cdot 10^{-13}$
KJ = $5.06 \cdot 10^{-12}$	$9.4 \cdot 10^{-17}$

Es zeigt sich also auch hier die Bestätigung der von BODLÄNDER<sup>2</sup> aufgestellten Regel, dafs die Löslichkeit der wenig löslichen Salze bei abnehmender Zersetzungsspannung der Komponenten sinkt. Gleiches ergibt sich auch, wenn man die Löslichkeitsprodukte der Cuprosalze mit denen der entsprechenden Silbersalze vergleicht. In allen Fällen ist das Silbersalz weniger löslich.

<sup>1</sup> Über das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles. *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 361.

<sup>2</sup> Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme. *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 68.



ABEGG und BODLÄNDER<sup>1</sup> haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Komplexbildung steigt, wenn die Zersetzungsspannung oder die Elektroaffinität der Ionen sinkt. Dem scheint die Erfahrung bei den Cuprosalzen zu widersprechen, da ja das Cuprochlorid in Chlorkalium weit leichter löslich ist, als das Cuprobromid in Bromkalium und dieses leichter löslich als das Cuprojodid in Jodkalium. Als Maß der Komplexbildung muß aber die Komplexkonstante gelten, das heißt, die Konstante des Gleichgewichts zwischen Komplexionen und einfachen Ionen: Für die Ionen des Kaliumcuprochlorids  $\text{KCuCl}_2$  gilt die Beziehung:

$$(\text{CuCl}'_2) = k_{\text{Cl}} \cdot (\text{Cu}') \cdot (\text{Cl}')^2.$$

Wenn Cuprochlorid Bodenkörper ist, ist  $(\text{Cu}') = \frac{K_{\text{Cl}}}{(\text{Cl}' )}$ , wo  $K_{\text{Cl}}$  das Löslichkeitsprodukt ist. Mithin ist:

$$k_{\text{Cl}} = \frac{(\text{CuCl}'_2)}{K_{\text{Cl}} \cdot (\text{Cl}')}$$

In 0.1 normaler Lösung von  $\text{Cl}'$ -Ionen ist  $(\text{CuCl}'_2) = 0.0047$ , mithin ist:

$$k_{\text{Cl}} = \frac{0.0047}{1.2 \cdot 10^{-6} \cdot 0.1} = 3.95 \cdot 10^4.$$

In 0.06 normaler Lösung von  $\text{Br}'$ -Ionen ist die Menge der Ionen  $(\text{CuBr}'_2) = 0.000285$ . Daraus ergibt sich:

$$k_{\text{Br}} = \frac{0.000285}{4.15 \cdot 10^{-8} \cdot 0.06} = 1.1 \cdot 10^5.$$

Vom Cuprojodid löst eine 0.2 normale Lösung von Jodkalium 0.000157 Grammmoleküle. Es ist also die absolute Löslichkeit kleiner als die des Cuprobromids, die Komplexkonstante ist aber größer:

$$k_{\text{J}} = \frac{0.000157}{5.06 \cdot 10^{-12} \cdot 0.2} = 1.55 \cdot 10^8.$$

Es macht sich also auch hier die in der Reihe Chlor, Brom, Jod abnehmende Tendenz zur Festhaltung der Ladungen darin bemerkbar, daß eine verhältnismäßig größere Menge der Ionen aus

<sup>1</sup> Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik. *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 453.

dem geladenen Zustande in den ungeladenen Zustand übergeht, in welchem sie im Komplex enthalten sind.

Die freie Bildungsenergie der Cuprohaloide läßt sich aus dem Entladungspotential der Cuproionen und den Löslichkeiten bestimmen. Die freie Bildungsenergie eines ein- und einionigen Salzes ist in Kalorien gemessen, gleich dem 23110fachen der Summe der Entladungsspannungen seiner Ionen vermindert um  $0.0577 \log K$ , wo  $K$  das Löslichkeitsprodukt des Salzes ist.<sup>1</sup> Mithin ist die freie Bildungsenergie des Cuprochlorids:

$$E_{\text{CuCl}} = (-0.454 + 1.417 - 0.0577 \log 1.2 \cdot 10^{-6}) \cdot 23110 = 30000.$$

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der auf diesen Wegen berechneten freien Bildungsenergien und der Bildungswärmen.

	Freie Bildungsenergie	Bildungswärme
CuCl	30000	32900
CuBr	22300	25000
CuJ	16600	16300

Dafs die Cuproionen einatomig sind, stimmt mit der Stellung des Kupfers im periodischen System überein. Bekanntlich steht Kupfer unter den einwertigen, Quecksilber unter den zweiwertigen Elementen. Die Ähnlichkeit beider Elemente, namentlich der Umstand, dafs beide Verbindungen bilden, in denen sie ein- oder zweiwertig auftreten, könnte diese verschiedene Gruppierung als willkürlich und dem System zuliebe erfolgt erscheinen lassen. Nun sind aber die Mercurioionen, wie OGG<sup>2</sup> gezeigt hat, zweiatomig. Das Mercurchlorid hat also die Formel  $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$ , nach der auch in den einwertigen Verbindungen das Metall zwei Valenzen besitzt. Die Formel des Cuprochlorids ist aber  $\text{CuCl}$ , was mit der Stellung des Kupfers unter den einwertigen Elementen in Übereinstimmung steht.

<sup>1</sup> Vergl. BODLÄNDER, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 56.

<sup>2</sup> Über das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen. *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 285.

*Braunschweig, Elektrochem. Lab. d. Herzogl. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1902.











U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036236457

136,320

QD1

Z37

V. 31

