



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 3 959 090

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris, G. BODLÄNDER-Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Frankfurt a. M., K. KBAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Clausthal, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELJEFF-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, T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 7. November 1904. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.

Inhalt.

	Seite
Anton Skrabal, Zur Kinetik der Permanganat - Oxalsäure - Reaktion. Mit 2 Figuren im Text	1
Anton Skrabal, Über die Primäroxidtheorie der Oxydationsprozesse. Mit 6 Figuren im Text	60
Rudolf Ruer, Über das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats	87.
F. M. McClenahan, Die Konstitution des wasserhaltigen Thallchlorids. Mit 1 Figur im Text	100
H. E. Medway, Material und Form der rotierenden Kathode	110
H. E. Medway, Weitere Untersuchung über die rotierende Kathode . .	114
Anton Waegner, Über das Neodymoxyd. Mit 1 Figur im Text	118
B. Sjollema, Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege	127

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 22. Oktober 1904):

- A. Fischer, Über die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhang über die Trisulfidmethode des Antimons. (4. Oktober 1904.)
- G. Bredig und F. Epstein, Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung. (Adiabatische Reaktionskinetik.) (6. Oktober 1904.)
- G. P. Baxter, Revision des Atomgewichts von Jod. (6. Oktober 1904.)
- W. Guertler und G. Tammann, Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. III. Über die Legierungen des Kobalts und Nickels. (14. Oktober 1904.)
- D. G. Gerassimoff, Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden. (14. Oktober 1904.)
- J. Millbauer, Über die Einwirkung des Sulfoeyankaliums auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen. (8. Oktober 1904.)
- J. Millbauer, Zwei neue Selenverbindungen: Uranylselenid und Kaliumselenochromid. (8. Oktober 1904.)
- K. Hüttner, Über die in Mineralien gelösten Gase. (20. Oktober 1904.)
- E. Jordis und E. H. Kanter, Reaktion zwischen Kalkwasser und fester Kieselsäure in 1 Mol. Chlorcalciumlösung. (21. Oktober 1904.)
- A. Rosenheim und W. Levy, Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate. (21. Oktober 1904.)

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

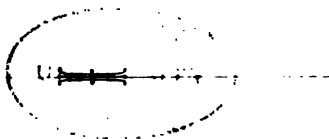
Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
G. BODLÄNDER-Braunschweig, B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington,
A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London, A. DITTE-
Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karlsruhe,
W. HRMPFEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen,
F. KEHEMANN-Frankfurt a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Clausthal,
G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLETT-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, T. E. THORPE-London und anderen
Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.

Zweiundvierzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1904.

QD1

Z37

v. 4^e

CHEMISTRY
LIBRARY



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 7. November 1904.

	Seite
ANTON SKRABAL, Zur Kinetik der Permanganat-Oxalsäure-Reaktion. Mit 2 Figuren im Text	1
ANTON SKRABAL, Über die Primäroxidtheorie der Oxydationsprozesse. Mit 6 Figuren im Text	60
RUDOLF RUEB, Über das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats	86
F. M. McCLENAHAN, Die Konstitution des wasserhaltigen Thallchlorids. Mit 1 Figur im Text	100
H. E. MEDWAY, Material und Form der rotierenden Kathode	110
H. E. MEDWAY, Weitere Untersuchung über die rotierende Kathode	114
ANTON WAEGNER, Über das Neodymoxyd. Mit 1 Figur im Text	118
B. SJOLLEMA, Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege	127

Heft 2.

Ausgegeben am 21. November 1904.

W. J. VAN HETEREN, Die Zinnamalgame. Mit 10 Figuren im Text	129
A. GUTBIER und F. RESENSHECK, Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Tellur	174
A. GUTBIER, Über kolloidales Tellur. IV. Mitteilung	177
N. S. KUENAKOW, Eine neue Form des Registrierpyrometers. Mit 5 Figuren im Text	184
STEPHAN JAHN, Beiträge zur Kenntnis des Ozons	203
L. MARINO, Über Iridiumsquesulfat und seine Alaune	213
F. W. KÜSTER, M. GRÜTERS und W. GEIBEL, Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen. II. Mitteilung: Anwendungen. Mit 2 Figuren im Text	225
H. v. JÜPTNER, Zur Kenntnis der freien Bildungsenergien. Mit 1 Figur im Text	235
CHARLES LATHROP PARSONS, Gleichgewicht im System $\text{BeO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$	250

Heft 3.

Ausgegeben am 10. Dezember 1904.

J. M. VAN BEMMELEN, Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, Vulkanischen und Laterit-Böden	265
J. M. VAN BEMMELEN, Die Absorption von Wasser durch Ton	314
A. GUTBIER und J. LOHMANN, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure. I. Mitteilung: Über die Lichtempfindlichkeit des Schwefelselens	325
D. G. GERASSIMOFF, Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden	329
G. BREDIG und F. EPSTEIN, Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung. (Adiabatische Reaktionskinetik)	341
W. GUERTLER und G. TAMMANN, Über die Legierungen des Kobalts und Nickels. III. Mit 1 Figur im Text	353
ARTHUR FISCHER, Über die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhang über die Trisulfidmethode des Antimons. Mit 1 Figur im Text .	363
EDUARD JORDIS und E. H. KANTER, Beiträge zur Kenntnis der Silikate IV.	418

Heft 4.

Ausgegeben am 30. Dezember 1904.

JAB. MILBAUER, Über die Einwirkung des Sulfoeyankaliums auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen	433
JAB. MIBAUER, Zwei neue Selenverbindungen: Uranyl und Kaliumchromiselenid	450
F. W. KÜSTER, Beiträge zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren. Unter Benutzung von Versuchen der Herren Franke und Dr. Geibel. Mit 2 Figuren im Text	453
Autorenregister für die Bände 40, 41, 42	470
Sachregister für die Bände 40, 41, 42	474
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 42.	

Zur Kinetik der Permanganat-Oxalsäure-Reaktion.

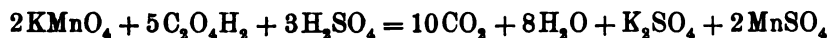
Von
ANTON SKRABAL.

Mit 2 Figuren im Text.

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Die Reaktion Manganisalz-Oxalsäure. — 3. Die Reaktion Permanganat-Oxalsäure. — 4. Die induzierte Reaktion Permanganat-Oxalsäure. — 5. Die Reaktion Mangansuperoxyd-Oxalsäure. — 6. Die Reaktion Manganion-Oxalsäure. — 7. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Die Anwendung der Oxalsäure in der Oxydimetrie als reduzierendes Mittel gegenüber Kaliumpermanganat rührt von HEMPEL¹ her. Die stöchiometrischen Beziehungen zwischen den beiden Agentien sind aus der Reaktionsgleichung:



zu ersehen. Die Kinetik dieser analytisch wichtigen Reaktion wurde zuerst von HARCOURT und ESSON² näher untersucht. Der Verlauf der Reaktion bei Abwesenheit einer Mineralsäure wurde viel später von EHRENFELD³ kinetisch geprüft. Zur Zeit, als ich die nachstehenden Untersuchungen bereits begonnen hatte, erschien von SCHLOW⁴ eine Abhandlung über dasselbe Thema. Nachdem jedoch letzterer zu Schlüssen kam, welche mit den, aus meinen damaligen Ergebnissen gezogenen, nicht im Einklange standen, sah ich mich veranlaßt, meine begonnenen Untersuchungen fortzusetzen.

¹ Memoire sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées, Lausanne 1853.

² *Philosophical Transactions* 156 (1866), 193.

³ *Z. anorg. Chem.* 33 (1903), 117.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2735.

Die Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure in saurer Lösung erfolgt bekanntlich folgendermaßen. Die ersten Tropfen der Chamäleonlösung werden anfangs nur ganz langsam verbraucht; dann folgt eine Periode fast augenblicklicher Reaktion, und gegen Ende verlangsamt sich wieder der Vorgang der Entfärbung. Die anfangs zu beobachtende Verzögerung bleibt vollständig aus, wenn man dem Reaktionsgemisch im Vorhinein etwas des Reaktionsproduktes Manganosulfat zusetzt.¹ Letzteres wirkt demnach beschleunigend oder katalysierend auf unsere Reaktion. Im folgenden wollen wir uns mit dem Mechanismus dieser Katalyse beschäftigen.

Die Tatsache der Beschleunigung der Reaktion durch Zugabe von Manganosalz läßt vermuten, daß es eine mittlere, zwischen $Mn(OH)_2$ und $Mn(OH)_3$ liegende Oxydationsstufe gibt, welche die Oxalsäure rascher oxydiert wie die höchste. Im Sinne der energetischen Ableitungen Luthers² muß jene mittlere Oxydationsstufe derart beschaffen sein, daß sie unter den Versuchsbedingungen freiwillig in Manganosalz und Permanganat zerfällt. In der folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, daß für das Manganion die Möglichkeit eines solchen Zerfalles besteht. Es muß demnach in bezug auf Oxalsäure das Manganion ein rascher wirkendes und stärkeres Oxydationsmittel als Kaliumpermanganat sein. Bei der Einwirkung von Manganosalz auf Permanganat entsteht Manganion primär. Bei hoher Anionenkonzentration kann nun dasselbe in komplexe oder wenig dissoziierte Mangansalze übergeführt werden. Es soll darum zunächst die Reaktion Mangansalz-Oxalsäure kinetisch geprüft werden.

Die Herstellung der Mangansalze wird immer nach dem allgemeinen Verfahren von CHRISTENSEN³ aus Manganosalz, einer entsprechenden Säure und Permanganat vorgenommen werden. Die Fixierung des Systems erfolgte stets so, daß dem Reaktionsgemische von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer Pipette eine Probe entnommen und letztere mit Jodkalium und wenn nötig mit Schwefelsäure versetzt wurde. Das ausgeschiedene Jod wurde mit einer $\frac{1}{10}$ norm.

¹ Ganz ähnliche Beobachtungen lassen sich bei der Reaktion Permanganat-Hydroperoxyd machen.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 490 und **36** (1901), 397.

³ Oversigt over det kong. Vidensk. Selsk. Förh. 1896, 94—112. Ref. *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 141.

Thiosulfatlösung und unter Anwendung von Stärkelösung titriert. Der Verbrauch an Thiosulfat entspricht in diesem Falle der Menge des jeweilig vorhandenen Manganisalzes. Die Bereitung des Reaktionsgemisches erfolgte derart, daß die einzelnen Reagentien gelöst und zur Erlangung einer bestimmten Temperatur in einem großen Gefäß mit Wasser über Nacht stehen gelassen wurden. Am Morgen des anderen Tages wurde die Mischung vorgenommen und zwar immer so, daß der Zusatz der Kaliumpermanganatlösung zu Schluss erfolgte. Hierauf wurde kräftig durchgerührt und zum Zwecke des Ausgleiches der Temperaturdifferenz, hervorgerufen durch die Wärmetönung der Reaktion der Manganisalzbildung, einige Zeit abgewartet, bevor die Entnahme der ersten Probe erfolgte. Die in der letzteren enthaltene Menge des Manganisalzes, ausgedrückt in Kubikzentimetern Thiosulfat, wurde als Anfangskonzentration A angenommen und für diesen Punkt die umgesetzte Menge $x = 0$ und die Zeit $\vartheta = 0$ gesetzt. Das Volumen des Reaktionsgemisches wurde, um Störungen zufolge Temperaturschwankungen nach Möglichkeit zu vermeiden, stets sehr groß, nämlich zu 6 bis 8 Litern gewählt. Das Reaktionsgefäß stand in einem zweiten, größeren Behälter, welcher mit Wasser gefüllt war. Letzteres, das Reaktionsgemisch und der umgebende Raum wurden nach Tunlichkeit auf die gleiche Temperatur gehalten.

Bei den folgenden drei Versuchen sind nur Anionen der Oxalsäure zugegen. Die geringe Konzentration des vom Mangansulfat stammenden Schwefelsäureanions ist von keinem Einfluß. Die Zeit ϑ ist in allen Versuchen in Minuten ausgedrückt.

1. Versuch.

1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ auf 160 Liter. Temp. 16.5° C. Wetter klar.

ϑ	$A - x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A - x}$
0	48.60	—
6	37.90	0.0180
12	29.30	0.0183
18	22.40	0.0187
27	15.60	0.0188
36	10.20	0.0188
45	7.60	0.0180
∞	0	—

Mittel: 0.0184

1*

2. Versuch.

Mischung wie oben. Temp. 14.0 ° C. Schneewetter.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	54.00	—
10	40.14	0.01288
19	30.60	0.01298
28	23.40	0.01297
35	19.02	0.01295
42	15.48	0.01292
54	10.68	0.01303
60	8.94	0.01302
66	7.48	0.01301
75	5.81	0.01291
∞	0	—
		Mittel: 0.01296

3. Versuch.

Mischung dieselbe. Temp. 14.0° C. Regenwetter.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.10	—
12	37.00	0.01308
25	24.98	0.01314
36	17.75	0.01322
46	13.10	0.01318
54	10.25	0.01323
∞	0	—
		Mittel: 0.01317

Die vorliegende Reaktion ist demnach eine solche erster Ordnung. Zu demselben Resultate kamen auch HARCOURT und ESSON¹. Die Übereinstimmung der nach der logarithmischen Formel

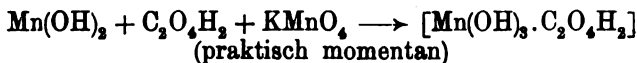
$$0.4343 k = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$$

berechneten Geschwindigkeitskonstanten ist eine ziemlich befriedigende. Die größte Abweichung vom Mittelwerte beträgt beim zweiten Versuch bloß 0.7%. Größere Abweichungen zeigen die Konstanten des ersten Versuches, ein Umstand, der darauf zurückzuführen ist, daß bei dessen Ausführung die nötige Fertigkeit noch nicht erlangt

¹ OSTWALD, Lehrbuch, II. Aufl., II, 2, S. 203.

war. Es handelt sich nun darum, die Reaktion, deren Geschwindigkeit gemessen wurde, festzustellen. Bei der Herstellung des verwendeten Reaktionsgemisches zeigte sich, daß schon während des Zusetzens von Kaliumpermanganat die violette Farbe des letzteren verschwand und die Flüssigkeit sofort einen braunen Farbenton annahm. Letzterer wurde in dem Maße, als die meßbare Reaktion vor sich ging, immer heller, und nach Verlauf von einigen Stunden resultierte eine farblose Lösung. Jene braune Flüssigkeit ist wohl nichts anderes wie eine Lösung von Manganioxalat oder einer komplexen Manganioxalsäure, deren Kaliumsalz $K_6Mn_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ von KEHRMANN¹ dargestellt wurde. Versetzt man die braune Lösung des Manganioxalsäurekomplexes, welche letzterer in Zukunft immer durch das Symbol $[Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2]$ dargestellt werden soll, mit einer Lösung eines Alkalioxalats oder Alkaliacetats im Überschufs, so nimmt die Mischung eine schöne, kirschrote Farbe an. Dasselbe Verhalten zeigt das von SOUCHAY und LENSSEN² aus Manganhyperoxyd und das von CHRISTENSEN³ aus Manganiacetat dargestellte Manganioxalat. Sowohl die braune als auch die kirschrote Lösung zersetzt sich im direkten Sonnenlichte lebhaft unter Kohlensäureentwicklung. Aber selbst bei Dunkelheit geht nach CHRISTENSEN der Zerfall der Verbindung, wenn auch langsamer, so doch vollständig vor sich. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, sind darum bei den folgenden Versuchen, welche zum größten Teil während der Wintermonate des Jahres 1903—04 und im zerstreuten Tageslichte ausgeführt wurden, die Witterungs- und Beleuchtungsverhältnisse von Fall zu Fall angegeben. Bei Mangel an diesbezüglichen Angaben war stets klares Wetter vorherrschend.

Unter den Versuchsbedingungen, als erhebliche Manganokonzentration, Oxalsäure im reichlichen Überschufs und Permanganat im Unterschufs, haben wir demnach folgendes Reaktionsschema:



Von diesen beiden Reaktionen ist die erste als momentan verlaufende der kinetischen Prüfung nicht zugänglich, wohl aber die zweite. Der Zerfall des Manganioxalsäurekomplexes soll uns deshalb zunächst beschäftigen.

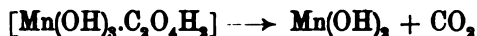
¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887), 1595.

² *Lieb. Ann.* 105 (1858), 253.

³ *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 321.

2. Die Reaktion Manganisalz-Oxalsäure.

Im vorangehenden Abschnitte wurde gezeigt, daß die Reaktion:



bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure wie eine monomolekulare verläuft. Wir wollen uns nun folgende Fragen stellen: 1. Gibt uns obige Reaktionsgleichung ein vollständiges Bild des Vorganges, oder sind wir gezwungen, dieselbe als das Schlufsergebnis mehrerer Teilreaktionen aufzufassen? 2. Ist die Reaktion tatsächlich eine monomolekulare, oder ist sie eine Reaktion höherer Ordnung und geht nur zufolge des Oxalsäureüberschusses in eine monomolekulare über? Zur Beantwortung dieser Fragen soll zuerst der Verlauf obiger Reaktion bei Gegenwart verschiedener Säuren kinetisch untersucht werden.

Versuche mit Schwefelsäure.

1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, n H_2SO_4 auf 160 Liter.

4. Versuch.

n = 80, Temp. 15.5° C.

t	$A-x$	$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	50.10	—
8	28.20	0.0312
14	19.25	0.0297
18	14.85	0.0293
22	11.15	0.0297
28	8.80	0.0291
30	6.80	0.0298
∞	0	—

5. Versuch.

n = 50, Temp. 14.5° C.

t	$A-x$	$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	48.05	—
11	17.35	0.0402
17	10.40	0.0391
23	6.30	0.0384
29	3.85	0.0378
34	2.60	0.0378
∞	0	—

6. Versuch.

n = 75, Temp. 14.0° C.

t	$A-x$	$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	39.85	—
8	14.20	0.0560
14	6.95	0.0542
19	4.05	0.0523
24	2.30	0.0516
∞	0	—

7. Versuch.

n = 100, Temp. 15.5° C.

t	$A-x$	$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	9.90	—
5	3.80	0.0832
10	1.80	0.0792
14	0.95	0.0727
18	0.65	0.0657
∞	0	—

8. Versuch.

n = 100, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	37.50	—
7	9.89	0.0827
12	4.48	0.0769
17	2.14	0.0732
22	1.24	0.0673
∞	0	—

Versuche mit Salpetersäure.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n HNO₃ auf 160 Liter.

9. Versuch.

n = 10, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	59.50	—
10	41.64	0.0155
23	26.43	0.0153
39	15.02	0.0153
50	10.09	0.0154
61	6.86	0.0154
74	4.38	0.0153
∞	0	—

10. Versuch.

n = 60, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	41.10	—
7	26.70	0.0268
15	16.75	0.0260
20	12.69	0.0255
25	9.74	0.0250
30	7.35	0.0249
44	3.42	0.0245
∞	0	—

Versuche mit Phosphorsäure.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n H₃PO₄ auf 160 Liter.

11. Versuch.

n = 10, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.10	—
11	37.57	0.0137
22	26.60	0.0137
29	21.30	0.0137
36	17.10	0.0137
43	13.62	0.0137
53	10.01	0.0137
62	7.78	0.0135
71	5.80	0.0136
∞	0	—

12. Versuch.

n = 40, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	49.75	—
11	33.55	0.0156
19	25.10	0.0156
27	19.20	0.0153
33	15.60	0.0153
43	10.85	0.0154
49	8.90	0.0153
55	7.15	0.0153
61	5.68	0.0155
67	4.57	0.0155
∞	0	—

13. Versuch.
n = 80, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	49.50	—
12	31.90	0.0159
21	28.00	0.0159
30	18.60	0.0158
42	10.75	0.0158
54	7.00	0.0157
65	4.60	0.0159
∞	0	—

14. Versuch.
n = 120, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46.95	—
12	28.83	0.0177
21	20.10	0.0175
29	14.46	0.0176
35	11.45	0.0175
42	8.66	0.0175
49	6.76	0.0172
57	5.02	0.0170
∞	0	—

Versuche mit Essigsäure.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n C₂O₂H₄ auf 160 Liter.

15. Versuch.
n = 40, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	55.12	—
12	37.85	0.0136
19	30.28	0.0137
25	24.95	0.0138
34	19.04	0.0136
41	15.36	0.0135
53	10.68	0.0135
67	6.96	0.0134
∞	0	—
Mittel:		0.0136

16. Versuch.
n = 100, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	51.90	—
13	33.70	0.0144
20	26.80	0.0144
27	21.51	0.0142
34	17.12	0.0142
43	12.90	0.0141
52	9.79	0.0139
60	7.55	0.0140
∞	0	—
Mittel:		0.0142

17. Versuch.
n = 200, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	52.17	—
10	39.13	0.0125
21	28.59	0.0124
33	20.62	0.0122
43	15.65	0.0122
51	12.67	0.0121
66	8.73	0.0118
∞	0	—
Mittel:		0.0122

18. Versuch.
n = 600, Temp. 14.5° C.
Trübes Wetter.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46.79	—
9	35.97	0.0127
25	23.27	0.0121
41	15.30	0.0118
55	10.48	0.0118
73	6.60	0.0117
∞	0	—
Mittel:		0.0120

In allen obigen Versuchen verschwand das zugesetzte Kaliumpermanganat momentan, und haben wir es demnach blofs mit dem Zerfall des Manganikompleses zu tun. Bei der Herstellung der Reaktionsgemische der Versuche 17 und 18 kam es zur Ausscheidung einer geringen Menge Manganosalzes.

Über die Wirkung der Säuren läfst sich folgendes aussagen: Geringe Säuremengen (Versuch 9, 11, 12, 13, 15 und 16) rufen zunächst blofs eine Reaktionsbeschleunigung hervor, ohne an dem Reaktionsbild etwas zu ändern. Die Beschleunigung geht mit der Menge der Säure und mit der elektrolytischen Dissoziation derselben Hand in Hand und ist demnach eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration. Da die H^+ -Ionen blofs die Gröfse der Geschwindigkeitskonstanten nicht aber die Ordnung der Reaktion ändern, ist deren Wirkung eine „rein katalytische“. Erhöhen wir die Säurekonzentration noch weiter, so treten je nach der Art der verwendeten Säure zwei verschiedene Erscheinungen auf. Entweder ist die Säure dadurch gekennzeichnet, dafs sie mit dem dreiwertigen Mangan komplexe oder schwach dissoziierte Salze bildet (Essigsäure und Phosphorsäure), dann hält die Geschwindigkeitszunahme mit der Säurezunahme nicht Schritt und es kann, wie die Versuche 17 und 18 zeigen, eine sehr hohe Säurekonzentration, selbst eine Verringerung der Geschwindigkeit zur Folge haben, oder die verwendete Säure ist nicht oder nur sehr wenig zur Komplexbildung befähigt (H_2SO_4 , HNO_3), dann nimmt die Geschwindigkeit mit der Säurekonzentration rasch zu. Wir kommen demnach zur Überzeugung, dafs die Manganionen auf die Oxalsäure oxydierend wirken und dafs die Oxydation der Oxalsäure oder der Zerfall des Manganikompleses mit der elektrolytischen Dissoziation des letzteren Schritt hält. Nachdem die Manganverbindungen, wie alle Salze höherer Oxydationsstufen, stark hydrolysiert sind, so ist die Wirkung der Säure auf unsere Reaktion $[Mn(OH)_3 \cdot C_2O_4H_2] \rightarrow Mn(OH)_2 + CO_2$ eine doppelte und zerfällt

1. in die Wirkung der Wasserstoffionen: Dieselben verursachen durch Zurückdrängung der hydrolytischen und Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation stets eine Vergröfserung der Reaktionsgeschwindigkeit;

2. in die Wirkung der Säureanionen: Dieselben verursachen zufolge Komplexbildung und Überführung der Manganionen in undissoziiertes Salz eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Da der Einfluss der Anionen auf Komplexbildung und daher ganz besonders auf Massenwirkung beruht, so kann bei geringem Säurezusatz blofs die Wirkung der H^+ -Ionen zur Geltung kommen.

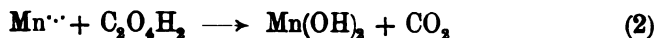
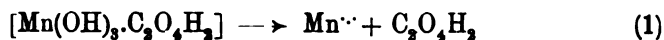
Mit wachsender Konzentration wird bei allen Säuren, also auch bei Schwefelsäure, ein Punkt erreicht werden können, wo die Geschwindigkeit ihr Maximum besitzt, und von wo ab letztere zufolge Komplexbildung wieder abnimmt. In Anbetracht der beschränkten Löslichkeit der einzelnen Reagentien ineinander wird es stets fraglich sein, ob dieser Punkt praktisch zu erreichen ist.

Bei hoher Säurekonzentration tritt ferner eine Änderung der Reaktionsordnung ein, indem die Werte der logarithmischen Formel ihre Konstanz einbüßen und einen deutlichen „Gang“ zeigen. Bei starken Säuren zeigt sich die Ordnungsänderung sehr bald, und ist letztere auf die Wirkung der Wasserstoffionen zurückzuführen. Bei den zur Komplexbildung befähigten Säuren tritt die Abweichung des Reaktionsverlaufes von dem normalen erst bei sehr hoher Säurekonzentration auf und ist demnach eine Wirkung der Anionen, auf welche wir später zu sprechen kommen werden. Dagegen können wir für den störenden Einfluß der Wasserstoffionen schon jetzt eine Erklärung finden. Wie wir gesehen haben, bewirken die letzteren eine Erhöhung der Manganiionenkonzentration. Die Manganiionen können aber in größerer Konzentration nicht bestehen und zerfallen praktisch momentan in Manganionen und in Manganhyperoxyd.¹ Neben dem Zerfall des Manganikomplexes geht dann auch die Einwirkung des Mangan-superoxydes auf Oxalsäure vor sich. Letztere Reaktion kann aber erst im fünften Abschnitt besprochen werden.

Nach obigen Auseinandersetzungen sind wir gezwungen unsere Reaktionsgleichung



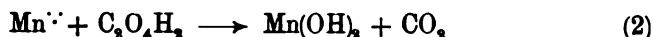
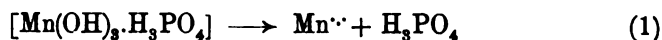
in zwei Teilreaktionen zu zerlegen:



Von diesen beiden Reaktionen muß eine meßbar langsam, die andere unmeßbar rasch verlaufen. Unter unseren Versuchsbedingungen, als hohe Oxalsäurekonzentration, ist es gleichgültig, ob (1) oder (2) meßbar vor sich geht, in beiden Fällen wird zufolge des Oxalsäureüberschusses der Reaktionsverlauf ein monomolekularer sein. Die Lösung dieser Frage wird uns aber möglich, wenn wir an Stelle des Manganioxalsäurekomplexes einen anderen Mangani-

¹ Siehe die folgende Abhandlung.

komplex wählen. Verwenden wir etwa Manganiphosphat, so kommen wir zu folgendem Reaktionsschema:



Damit ein derartiger Reaktionsverlauf möglich ist, müssen wir Phosphorsäure oder Phosphat in grossem Überschufs anwenden, zur Vermeidung eines Manganioxalsäurekomplexes die Konzentration der Oxalsäure dagegen blofs gering wählen. Verläuft nun die Reaktion (2) mit melsbarer Geschwindigkeit, so mufs in diesem Falle zum mindesten eine Reaktion zweiter Ordnung resultieren. Bevor wir aber zur kinetischen Prüfung dieses Vorganges schreiten, mufs ich einiges über das Manganiphosphat vorausschicken.

CHRISTENSEN¹ hat durch Versetzen einer auf 100° erwärmten Lösung von Orthophosphorsäure und Mangansulfat mit Permanganat das Manganiorthophosphat $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ in Form eines schmutzigrünen, schwer löslichen Niederschlages erhalten. Unterlässt man das vorherige Erwärmen, so resultiert nach Zusatz von Permanganat eine violettrote, klare Lösung, welche erst nach vielstündigem Stehen unter allmählicher Entfärbung den grünen Niederschlag $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Die violettrote Lösung ist nun entweder die Lösung eines anderen Manganiphosphats, welches allmählich in der Kälte, rascher beim Erwärmen in das schwerlösliche Orthophosphat übergeht, oder sie enthält letzteres in einer weniger stabilen und daher leichter löslichen Form. Genau dieselben Erscheinungen treten auch auf, wenn man an Stelle des Kaliumpermanganats ein anderes Oxydationsmittel, etwa ein Persulfat verwendet. In den folgenden Versuchen wurde nun die violettrote Lösung des Manganisalzes mit der zur Reduktion hinreichenden Menge Oxalsäure versetzt und die Oxydation der letzteren kinetisch geprüft. Während der kurzen Versuchsdauer (ca. 1 h) kam es zu keiner wahrnehmbaren Abscheidung des schwerlöslichen Orthophosphats.

(S. Versuch 19 u. 20, S. 12.)

Bei Herstellung des Reaktionsgemisches von Versuch 19 fiel ein brauner Niederschlag, welcher sich nur allmählich löste. Aus diesem Grunde wurde der Versuch unter Zusatz von etwas mehr Phosphorsäure wiederholt (Versuch 20). Der anfangs entstandene Nieder-

¹ l. c.

19. Versuch.
 1KMnO₄, 14MnSO₄, 25Na₂HPO₄,
 112H₂PO₄, 2.5C₂O₄H₂ auf 160 Liter.
 Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.25	—
11	30.70	0.0218
17	22.60	0.0219
23	16.70	0.0219
28	12.91	0.0219
33	9.97	0.0220
38	7.74	0.0220
43	5.98	0.0221
47	4.84	0.0222
52	3.74	0.0222
∞	0	—

20. Versuch.
 1KMnO₄, 14MnSO₄, 25Na₂HPO₄,
 160H₂PO₄, 2.5C₂O₄H₂ auf 160 Liter.
 Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{x}{\vartheta(A-x)A}$
0	55.13	—	—
3	47.05	0.0229	0.00104
8	36.58	0.0223	0.00115
11	31.29	0.0224	0.00128
18	21.78	0.0224	0.00154
24	15.90	0.0225	0.00186
30	11.63	0.0225	0.00228
38	7.53	0.0228	0.00302
47	4.68	0.0228	0.00416
57	2.76	0.0228	0.00604
∞	0	—	—

schlag löste sich nach dem Umrühren sofort, und es resultierte eine klare, violettrote Lösung.

In der letzten Spalte des Versuches 20 befinden sich die für äquivalente Mengen Oxalsäure und Permanganat respektive Mangansalz ausgerechneten Konstanten zweiter Ordnung. Dieselben zeigen gar keine Übereinstimmung. Demnach kann die Reaktion (2), die Einwirkung von Manganiion auf Oxalsäure, nicht mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen, sondern muß praktisch *momentan verlaufen. Dagegen stimmen die Konstanten erster Ordnung sehr gut überein, und dieser Umstand deutet auf den meßbaren Verlauf der Reaktion (1), der Dissoziation des Manganikomplexes. Allein auch diese Übereinstimmung kann nur eine zufällige sein. Nachdem das Gleichgewicht der Reaktion (1) stark auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, so kann die Dissoziation nur in dem Maße vor sich gehen, als das Dissoziationsprodukt, das Manganiion, verbraucht wird. Wenn nun auch die Reduktion des letzteren nach (2) auf alle Fälle momentan vor sich geht, so muß die relative Geschwindigkeit von der Konzentration der Oxalsäure abhängig sein. Eine Verlangsamung der Reaktion (2) hat demnach auch eine Verlangsamung der Reaktion (1) zufolge. Wir müssen aus diesem Grunde mit abnehmender Oxalsäurekonzentration ein Fallen der Konstanten erwarten. Andererseits liegen aber mit zunehmender Verdünnung der Oxalsäure die Dissoziationsverhältnisse günstiger, und dieser Umstand kann ein Steigen der Konstanten verursachen.

In unserem Falle scheinen sich nun die beiden, in ihrer Wirkung entgegengesetzten Einflüsse zu kompensieren. Dafs eine Erhöhung der Konzentration der Oxalsäure die Geschwindigkeitskonstante der mefsbaren Reaktion (1) vergrößert, zeigen die folgenden Versuche, bei welchen unter sonst gleichen Bedingungen die Oxalsäuremenge vermehrt wurde.

Versuchsreihe.

1 KMnO_4 , 14 MnSO_4 , 25 Na_2HPO_4 , 160 H_3PO_4 , n $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ auf 160 L.

21. Versuch.
n = 5, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46.90	—
4	32.00	0.0415
9	21.42	0.0378
13	15.77	0.0364
19	10.61	0.0340
25	7.45	0.0320
30	5.62	0.0307
36	4.12	0.0294
44	2.80	0.0279
∞	0	—

22. Versuch.
n = 10, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	47.55	—
6	33.79	0.0247
13	23.79	0.0231
19	18.01	0.0222
26	13.17	0.0214
37	8.33	0.0205
45	6.14	0.0198
55	4.28	0.0190
∞	0	—

23. Versuch.
n = 20, Temp. 13.5° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	49.40	—
8	37.75	0.0146
15	30.25	0.0142
23	23.42	0.0141
30	19.05	0.0138
36	15.98	0.0136
45	12.19	0.0135
56	8.86	0.0133
70	6.18	0.0129
∞	0	—

24. Versuch.
n = 54, Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	48.51	—
10	33.77	0.0157
18	25.48	0.0155
26	19.13	0.0155
38	12.87	0.0152
47	9.60	0.0150
54	7.78	0.0147
∞	0	—

Wie ersichtlich ist die Geschwindigkeitskonstante zufolge der erhöhten Oxalsäurekonzentration von 0.0226 (Versuch 20) auf 0.0337 im Mittel (Versuch 21) gestiegen. Bei noch höherer Konzentration der Oxalsäure fällt der Mittelwert der Konstanten wieder auf 0.0153 herab (Versuch 24). Dieses spätere Fallen der Konstanten ist dar-

auf zurückzuführen, daß bei erheblicher Oxalsäurekonzentration sich auch Manganoxalat bildet und der Manganikkomplex dadurch stabiler wird. Die Bildung von $[\text{Mn}(\text{OH})_3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$ mit zunehmender Oxalsäure läßt sich auch an der Farbenveränderung der Flüssigkeit verfolgen. So war die Färbung des Reaktionsgemisches in Versuch 20 rein violettrot, in 22 schon braunrot, in 23 rotbraun und in Versuch 24 bereits braun geworden. Der Gegenwart zweier Manganikkomplexe ist auch die nicht befriedigende Konstanz der Werte der Versuche 21, 22 und 23 zuzuschreiben und soll darauf an anderer Stelle zurückgekommen werden. Die Übereinstimmung der Konstanten in Versuch 24 ist schon eine sehr gute und bei noch höherer Oxalsäurekonzentration war eine vollständige Konstanz der Werte zu erwarten. Da es aber bereits in Versuch 24 zur Ausfällung von Oxalaten kam, war es unmöglich, den Reaktionsverlauf noch weiter zu verfolgen.

Daß die Übereinstimmung der Konstanten erster Ordnung in Versuch 20 auf Kompensation beruht und daher eine zufällige ist, zeigen ferner die folgenden Versuche, in welchen die Art des Manganikkomplexes verändert wurde.

25. Versuch.

1 KMnO_4 , 14 MnSO_4 , 240 H_3PO_4 ,
2.5 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ auf 160 Liter. Temp. 14.0° C.
Lösung schön rot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	45.00	—
5	27.10	0.0440
9	17.70	0.0450
12	13.05	0.0448
14	10.50	0.0451
16	8.43	0.0455
18	6.79	0.0456
21	4.80	0.0463
25	3.00	0.0470
∞	0	—

26. Versuch.

1 KMnO_4 , 14 MnSO_4 , 240 $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$,
240 H_3PO_4 , 2.5 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ auf 160 Liter.
Temp. 14.0° C., Lösung schön kirschrot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	56.77	—
9	46.91	0.00921
18	38.62	0.00929
28	31.08	0.00934
40	23.61	0.00953
52	17.85	0.00966
68	12.14	0.00985
83	8.10	0.01019
116	3.01	0.01100
∞	0	—

27. Versuch.

1 KMnO_4 , 14 MnSO_4 , 120 $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$,
400 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 2.5 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ auf 160 Liter.
Temp. 14.0° C., Lösg. tief braunschwarz.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	60.58	—
11	57.90	0.00179
36	52.38	0.00176
67	46.08	0.00178
88	41.66	0.00185
111	37.45	0.00188
348	10.60	0.00218
∞	0	—

28. Versuch.

1 KMnO_4 , 14 MnSO_4 , 120 $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$,
400 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 5 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ auf 320 Liter.
Temp. 14.0° C., Lösung schwarzbraun.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.70	—
22	34.65	0.00865
39	24.46	0.00876
50	19.33	0.00887
66	13.60	0.00904
77	10.49	0.00921
106	5.16	0.00960
∞	0	—

29. Versuch.

1 KMnO₄, 14 MnSO₄, 800 C₂H₄O₃, 2.5 C₂O₄H₂ auf 160 Liter.
Temp. 14.0° C., Lösung dunkelbraun.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	11.78	—
5	5.54	0.0655
9	3.00	0.0660
15	1.00	0.0714
20	0.26	0.0828
∞	0	—

Die Werte der Konstanten zeigen ein mehr oder weniger erhebliches Ansteigen. Mit gröfserer Wasserstoffionenkonzentration nimmt ferner der Mittelwert der Geschwindigkeitskoeffizienten zu.

Nach obigen Untersuchungen kann unser einstweiliges Ergebnis bezüglich der Reaktion Manganisalz-Oxalsäure folgendermassen formuliert werden:



Zur Beantwortung der sub 2) gestellten Frage, ob der Vorgang $[\text{Mn}(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2] \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ monomolekular ist oder blofs zufolge des Oxalsäureüberschusses in eine Reaktion erster Ordnung übergeht, ist es ferner notwendig, den Reaktionsverlauf bei wechselnder Oxalsäurekonzentration zu prüfen. Für den Fall, dafs die zweite Annahme zutrifft, müfsten die Konstanten der logarithmischen Formel durch Erhöhung der Oxalsäurekonzentration gröfser werden. Dies veranlafst uns, den Einfluss der Oxalsäuremenge zu untersuchen. Da Manganosalz auf Zusatz von Permanganat bei geringer Säurekonzentration eine Fällung gibt, sollen die Versuche bei Anwesenheit einer kleinen Menge Phosphorsäure ausgeführt werden.

Versuchsreihe.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 10 H₃PO₄, n C₂O₄H₂ auf 160 Liter.

80. Versuch.
n = 2.5, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	25.97	—
7	8.24	0.0712
14	2.13	0.0776
20	0.40	0.0906
∞	0	—

31. Versuch.
n = 5, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	20.80	—
6	11.64	0.0420
13	8.12	0.0314
20	5.90	0.0274
29	4.02	0.0246
35	3.20	0.0232
41	2.56	0.0222
∞	0	—

32. Versuch.

n = 7.5, Temp. 13.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	34.44	—
10	21.50	0.0205
16	17.24	0.0188
24	13.50	0.0169
32	10.50	0.0161
49	6.45	0.0148
58	5.15	0.0142
∞	0.	—

33. Versuch.

n = 10, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46.00	—
8	29.93	0.0233
16	21.83	0.0202
22	17.45	0.0191
29	13.90	0.0179
36	11.10	0.0172
44	8.60	0.0166
52	6.55	0.0163
58	5.55	0.0158
∞	0	—

34. Versuch.

n = 15, Temp. 15.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	48.50	—
11	30.20	0.0187
20	21.40	0.0178
31	14.24	0.0172
38	11.02	0.0169
46	8.40	0.0166
58	5.56	0.0162
65	4.38	0.0161
∞	0	—

35. Versuch.

n = 20, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	54.83	—
13	33.24	0.0167
22	24.15	0.0162
29	18.96	0.0159
38	13.95	0.0156
46	10.59	0.0155
52	8.60	0.0155
65	5.55	0.0153
∞	0	—

36. Versuch.

n = 30, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	54.00	—
11	37.04	0.0149
20	27.60	0.0146
36	16.40	0.0144
42	13.43	0.0144
51	10.23	0.0142
57	8.42	0.0142
∞	0	—

37. Versuch.

n = 40, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	54.46	—
10	39.10	0.0145
22	26.28	0.0144
37	16.22	0.0142
46	12.20	0.0141
54	9.30	0.0142
66	6.36	0.0145
∞	0	—

38. Versuch.
n = 60, Temp. 14.0° C.
Gegen Ende der Versuches bewölker
Himmel.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.27	—
12	35.41	0.0148
28	20.65	0.0147
38	14.98	0.0145
48	10.88	0.0144
57	8.28	0.0142
70	5.35	0.0143
∞	0	—

39. Versuch.
n = 80, Temp. 13.5° C.
Bewölker Himmel.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	50.65	—
10	37.52	0.0130
22	26.40	0.0129
29	21.50	0.0128
36	17.45	0.0129
48	12.07	0.0130
57	9.10	0.0131
69	6.40	0.0130
∞	0	—

Versuchsreihe.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 10 H₃PO₄, n C₂O₄H₂ auf 320 Liter.

40. Versuch.
n = 2.5, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	16.88	—
8	5.41	0.0618
14	4.41	0.0416
19	4.26	0.0315
26	4.20	0.0232
∞	0	—

41. Versuch.
n = 5, Temp. 13.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	9.78	—
5	6.62	0.0339
10	5.23	0.0272
16	4.16	0.0232
21	3.52	0.0211
26	3.02	0.0196
∞	0	—

42. Versuch.
n = 7.5, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	15.65	—
7	10.70	0.0236
13	8.36	0.0209
20	6.44	0.0193
26	5.33	0.0180
33	4.26	0.0171
40	3.36	0.0167
45	2.87	0.0164
∞	0	—

43. Versuch.
n = 10, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	18.60	—
6	14.17	0.0197
13	10.81	0.0181
19	8.80	0.0171
26	7.04	0.0162
31	5.97	0.0159
38	4.86	0.0153
43	4.14	0.0152
54	2.90	0.0150
∞	0	—

44. Versuch.
n = 20, Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	26.98	—
11	18.47	0.0150
19	14.93	0.0145
28	10.90	0.0141
35	8.87	0.0138
44	6.75	0.0137
57	4.66	0.0134
65	3.66	0.0134
∞	0	—

45. Versuch.
n = 40, Temp. 13.0° C.
Etwas trübes Wetter.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	27.55	—
9	22.87	0.0101
18	18.19	0.0100
28	14.44	0.0100
39	11.20	0.0100
56	7.65	0.0099
70	5.52	0.0100
82	4.24	0.0099
∞	0	—

46. Versuch.
n = 60, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	28.20	—
12	20.20	0.0121
23	14.77	0.0122
31	11.79	0.0122
37	9.99	0.0122
51	6.73	0.0122
60	5.18	0.0123
∞	0	—

47. Versuch.
n = 80, Temp. 15.5° C.
Etwas trübes Wetter.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	25.54	—
8	19.62	0.0143
18	13.98	0.0145
28	9.98	0.0146
38	7.10	0.0146
47	5.34	0.0145
55	4.09	0.0145
∞	0	—

48. Versuch.
n = 100, Temp. 14.0° C.
Etwas trübes Wetter.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	25.10	—
14	17.45	0.0113
28	11.94	0.0115
38	9.10	0.0116
53	6.16	0.0115
∞	0	—

49. Versuch.
n = 140, Temp. 14.0° C.
Trübes Nebelwetter.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	26.62	—
12	19.16	0.0119
26	13.02	0.0120
40	8.75	0.0121
63	4.68	0.0120
∞	0	—

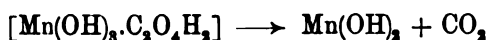
50. Versuch.
Oxalsäure als Bodenkörper. Temp. 13.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	27.08	—
12	19.82	0.0113
22	15.30	0.0113
32	11.63	0.0115
49	7.47	0.0114
66	5.10	0.0110
∞	0	—

Zu obigen Versuchen ist folgendes zu bemerken: In allen Fällen erschien sofort nach Zusatz von Kaliumpermanganat die braune Farbe des Manganioxalats. Bei Versuch 30 kam es zur Ausscheidung eines braunen Niederschlages, der sich später wieder löste. Diesem Umstand ist das Ansteigen der „Konstanten“ zuzuschreiben. Ebenso schied sich bei Versuch 40 ein brauner Niederschlag aus. Letzterer wurde durch Rühren stets schwebend erhalten. Beide Versuche erheben demnach auf Genauigkeit keinen Anspruch, sondern sollen blofs die unter den Versuchsbedingungen bestehende erhebliche Geschwindigkeit demonstrieren.

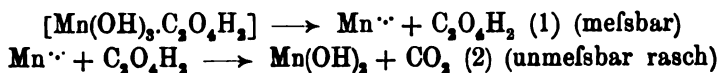
Beide Versuchsreihen zeigen, dafs mit zunehmender Oxalsäuremenge die Geschwindigkeit geringer wird, und dafs in den einzelnen Versuchen die Werte der Koeffizienten erster Ordnung abnehmen.

Von $n = 30$ ab wird die Übereinstimmung der Konstanten eine befriedigende. Der Mittelwert derselben ändert sich auch mit zunehmender Oxalsäurekonzentration nicht mehr erheblich. Geringe Schwankungen sind auf Änderungen in Temperatur und Belichtung zurückzuführen. Wäre unsere Reaktion blofs zufolge des Oxalsäureüberschusses eine monomolekulare, so müfsten die Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung proportional der Oxalsäurekonzentration wachsen. Ebenso müfste bei Verdünnung der gesamten Reaktionsmasse auf das n -fache auch der Geschwindigkeitskoeffizient auf $\frac{1}{n}$ seines Wertes herabgehen. Die Konstanten der ersten Versuchsreihe müfsten demnach ungefähr doppelt so grofs sein wie diejenigen der zweiten. In unserem Falle ist aber die Geschwindigkeit von der Verdünnung nahezu unabhängig. Aus beiden Gründen folgt mit Notwendigkeit, dafs die Reaktion



auf alle Fälle eine monomolekulare ist.

Wie stimmen nun diese Tatsachen mit unserem Reaktionschema



überein? Weil die mefsbare Reaktion (1) einem Gleichgewichte, welches fast ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, entspricht, kann ihr Verlauf nur dann dem logarithmischen Gesetze folgen, wenn der Verbrauch des Reaktionsproduktes $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ nach

Reaktion (2) mit konstanter Geschwindigkeit vor sich geht. Letzteres ist aber nur möglich, wenn die Konzentration der Oxalsäure konstant ist, oder wenn sich letztere in großem Überschuss vorfindet. Dies trifft für größere Konzentrationen als $n = 30$ tatsächlich zu. Was den Einfluss der Oxalsäurekonzentration auf den Mittelwert des Geschwindigkeitskoeffizienten anbelangt, so ist derselbe ein dreifacher. Mit zunehmender Oxalsäuremenge wird

1. durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration und Zurückdrängung der Hydrolyse die Reaktion (1) beschleunigt;

2) durch Vergrößerung der Geschwindigkeit der unmeßbar raschen Reaktion (2) auch die Geschwindigkeit der Reaktion (1) erhöht;

3. im Sinne des Gleichgewichtes (1) die Komplexität des Mangansalzes gehoben und dadurch der Verlauf der Reaktion (1) gehemmt.

Letzterer Einfluss ist in unserem Falle am größten, und demnach nimmt die Geschwindigkeit mit wachsender Oxalsäurekonzentration ab.

In Figur 1 ist die Abhängigkeit der resultierenden Geschwindigkeit R von diesen drei Einflüssen graphisch dargestellt. Auf der

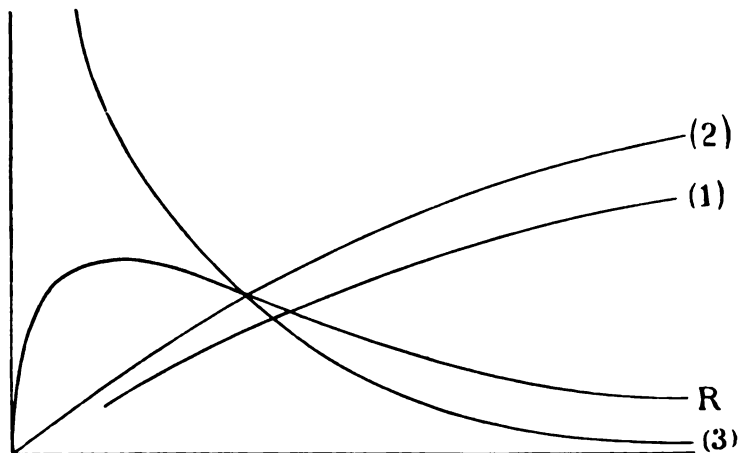


Fig. 1.

Abszissenachse ist die Oxalsäurekonzentration, auf der Ordinatenachse die zugehörige Geschwindigkeit aufgetragen. Da bei Abwesenheit von Oxalsäure die Komplexität des Mangansalzes nahezu Null ist, und demnach die Geschwindigkeit durch Komplexbildung nicht beeinflusst werden kann, so muß sich die Kurve (3) der Ordinatenachse asymptotisch nähern. Die resultierende Geschwindigkeit R wird aus

diesem Grunde schon bei einer sehr geringen Oxalsäurekonzentration ein Maximum erreichen und von da wieder abnehmen.¹

Endlich ist auch der Einfluss der Verdünnung zu diskutieren. Mit größerer Verdünnung wird die elektrolytische Dissoziation und mit ihr die Geschwindigkeit der Reaktion (1) zunehmen. Dieser Einfluss der Verdünnung wird aber durch die wachsende hydrolytische Dissoziation mehr wie kompensiert. Die Resultate der zweiten Versuchsreihe sind demnach etwas niedriger wie diejenigen der ersten. Im folgenden Versuche wurde die gesamte Reaktionsmasse des Versuches 14 auf das doppelte verdünnt.

51. Versuch.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, 120 H₃PO₄ auf 320 Liter.

Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	24.67	—
7	19.30	0.0152
17	13.80	0.0152
24	10.71	0.0151
33	8.00	0.0148
43	5.74	0.0147
55	3.77	0.0148
64	2.90	0.0145
∞	0	—

Im Mittel: 0.0149

gegen 0.0174 in Versuch 14

Die Geschwindigkeit hat also auch hier durch die Verdünnung abgenommen.

Hebt man den hydrolysierenden Einfluss der Verdünnung dadurch auf, dass man nicht mit Wasser sondern mit einer Säurelösung verdünnt, so werden die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Verdünnung zunehmen.

(S. Versuch 52, 53 u. 54, S. 22.)

Ein anderes Resultat erhält man, wenn man die Säure, mit welcher verdünnt wird, zur Komplexbildung geeignet ist. In diesem Falle kann durch die verringerte Oxalsäurekonzentration (vergl.

¹ Ganz ähnliche Erscheinungen treten bei der induzierten Reaktion Permanganat-Ferrosalz-Salzsäure auf. Die ersten Anteile an HCl wirken perzentuell am energischsten. Vergl. J. WAGNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 83.

Versuchsreihe.

1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, n H_2SO_4 auf l Liter.

52. Versuch.

n = 20, l = 160, Temp. 20.5° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	45.90	—
6	23.48	0.0485
11	14.00	0.0469
16	8.58	0.0457
21	5.80	0.0446
26	3.47	0.0432
31	2.22	0.0425
∞	0	—

Im Mittel: 0.0452

53. Versuch.

n = 40, l = 320, Temp. 20.5° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	45.56	—
8	31.08	0.0554
7	19.72	0.0520
10	13.00	0.0545
17	5.86	0.0524
24	2.80	0.0505
∞	0	—

Im Mittel: 0.0530

54. Versuch.

n = 80, l = 640, Temp. 20.5° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	44.80	—
3	28.02	0.0679
6	19.74	0.0593
9	14.24	0.0553
12	7.72	0.0636
18	3.66	0.0605
24	1.80	0.0582
∞	0	—

Im Mittel: 0.0608

Versuch 21 gegen 20) der Mittelwert der Konstanten durch die Verdünnung abnehmen.

55. Versuch.

1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$,
200 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ auf 320 Liter.
Temp. 14.0° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	54.75	—
9	43.20	0.0114
28	30.16	0.0113
34	22.89	0.0111
56	13.02	0.0111
91	5.36	0.0111
∞	0	—

Im Mittel: 0.0112

gegen 0.0142 in Versuch 16

56. Versuch.

1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$,
1200 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ auf 320 Liter.
Temp. 14.5° C.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	52.40	—
9	43.43	0.00906
17	36.88	0.00897
36	24.80	0.00902
52	18.28	0.00880
76	11.40	0.00872
100	7.45	0.00847
∞	0	—

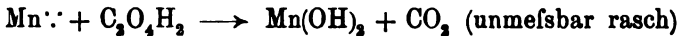
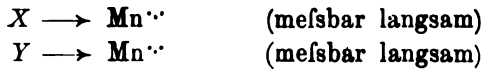
Im Mittel: 0.00884

gegen 0.0120 in Versuch 18

Ferner soll noch die Reaktion



bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure für den Fall untersucht werden, daß das Mangansalz in Form zweier oder mehrerer Komplexe vorliegt. Bezeichnen wir den einen Komplex mit X , dessen Anfangskonzentration mit A und die in der Zeit ϑ umgesetzte Menge mit x und die entsprechenden Größen des anderen Komplexes Y mit B und y , so haben wir es mit folgenden Vorgängen zu tun:



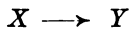
Beide mefsbaren Reaktionen verlaufen monomolekular und genügen den Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A - x)$$

und

$$\frac{dy}{d\vartheta} = k_2(B - y)$$

Die Größen $A - x$ und $B - y$ sind nun der Messung nicht zugänglich, sondern es kann nur die Gesamtkonzentration des Mangansalzes, das ist $[(A + B) - (x + y)]$ gemessen werden. Jedoch sind zwischen beiden Größen und der jeweiligen Konzentration des Manganiions durch das elektrolytische Gleichgewicht bestimmte aber unbekante Beziehungen gegeben. Nehmen wir nun an, daß ein Komplex rascher zerfällt wie der andere, so wird der erstere auf Kosten des letzteren zufolge der Gleichgewichtsbedingungen nachgebildet werden müssen. Es kann demnach neben obigen Reaktionen auch die Reaktion



über das Zwischenprodukt $\text{Mn}^{..}$ vor sich gehen. Diese Umstände bedingen ein Abweichen vom normalen Verlauf und die Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung werden ihre Konstanz verlieren.

Besteht das vorliegende System aus $[\text{Mn(OH)}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$ und Oxalsäure im Überschufs, so kann ein neuer Komplex geschaffen werden:

1. Durch Zusatz von anderen Anionen in Form von Essigsäure, Phosphorsäure und anderen komplexbildenden Säuren;

2. durch Zusatz von anderen Kationen in Form von Alkali-oxalaten;

3. durch Zusatz von anderen Anionen und Kationen in Form von Kaliumacetat, Ammoniumphosphat, Ammoniumfluorid usw.

Da die Wirkung obiger Agentien auf Komplexbildung beruht, so kann eine durch sie hervorgerufene Abweichung der Geschwindigkeitskoeffizienten erst bei höherer Konzentration erfolgen. Die folgenden Versuche bestätigen dies.

Was zunächst die Wirkung der Phosphorsäure und Essigsäure anbelangt, so sind die entsprechenden Versuche bereits ausgeführt worden (Versuch 14, 17, 18, 51 und 56). Dafs eine grofse Phosphorsäurekonzentration notwendig ist, um im System $[\text{Mn}(\text{OH})_2, \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$ Störungen hervorzurufen (Versuch 14 und 51) und dafs andererseits wenig Oxalsäure genügt, um im System $[\text{Mn}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4]$ Manganioxalat zu bilden (Versuch 21, 22 und 23), zeigt, dafs das Manganiphosphat weniger komplex als das Manganioxalat ist.

Dann ist der Einfluss von Oxalaten zu untersuchen. Dafs letztere auf eine Änderung im Komplex hinwirken, zeigt schon die Farbenänderung, indem die braune Lösung des Manganioxalatsäurekomplexes nach Zusatz von Alkalioxalat eine kirschrote Farbe annimmt. Das Volumen des Reaktionsgemisches mufste, um das Ausfallen von schwerlöslichen sauren Oxalaten zu vermeiden, sehr grofs gewählt werden.

57. Versuch.
1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$,
240 $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ auf 480 Liter.
Temp. 20.5° C.

Lösung schön kirschrot

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	38.39	—
11	32.10	0.00706
24	25.41	0.00747
36	20.52	0.00756
65	12.19	0.00766
97	7.09	0.00756
127	4.36	0.00744
∞	0	—

58. Versuch.
1 KMnO_4 , 7 MnSO_4 , 54 $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$,
240 $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ auf 800 Liter.
Temp. 19.5° C.

Lösung kirschrot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	39.62	—
14	30.58	0.00804
29	23.55	0.00779
44	18.42	0.00756
64	13.03	0.00755
86	8.93	0.00752
∞	0	—

In den folgenden Versuchen sind Salze mit keinem, mit der Oxalsäure gemeinsamen Ion zugegen.

Versuche mit Ammoniumsulfat.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n (NH₄)₂SO₄ auf 320 Liter.

59. Versuch.

n = 60, Temp. 14.0° C.

Trübes Wetter, Lösung bräunlich

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	55.94	—
8	46.28	0.01029
15	38.95	0.01048
27	29.34	0.01088
38	22.45	0.01048
58	13.99	0.01038
70	10.53	0.01086
88	6.93	0.01031
∞	0	—

60. Versuch.

n = 180, Temp. 14.5° C.

Lösung braun, gegen Ende deutlich rötlich.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	42.10	—
7	35.86	0.00995
16	29.20	0.00993
25	23.80	0.00991
35	19.04	0.00984
63	10.00	0.00991
82	6.55	0.00985
∞	0	—

61. Versuch.

n = 600, Temp. 14.0° C.

Lösung braun mit einem Stich ins Rote.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	43.40	—
14	32.42	0.00905
31	22.66	0.00910
42	18.04	0.00908
51	14.90	0.00910
84	7.45	0.00911
∞	0	—

62. Versuch.

Temp. 14.5° C, sonst wie Versuch 61

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46.10	—
11	36.75	0.00895
21	29.94	0.00893
43	18.73	0.00910
60	13.00	0.00916
73	9.80	0.00921
103	4.92	0.00943
∞	0	—

Versuche mit Kaliumacetat.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n KC₂H₃O₂ auf 160 Liter.

In allen Fällen schied sich etwas Salz aus.

63. Versuch.

n = 30, Temp. 13.5° C. Lösung braun mit einem Stich ins Rotgelbe.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	55.80	—
11	45.08	0.00842
19	38.55	0.00845
39	26.30	0.00838
61	17.40	0.00830
109	7.82	0.00783
∞	0	—
Im Mittel:		0.00828

64. Versuch.

n = 60, Temp. 13.5° C. Lösung rot. Regenwetter.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	33.33	—
7	32.32	0.00191
17	30.43	0.00233
43	25.80	0.00259
71	21.77	0.00261
109	16.99	0.00269
186	10.78	0.00264
218	9.27	0.00255
∞	0	—
Im Mittel:		0.00247

65. Versuch.

n = 360, Temp. 14.0° C. Lösung kirschrot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	47.13	—
21	39.16	0.00388
58	28.37	0.00416
77	22.58	0.00416
110	16.58	0.00412
142	12.46	0.00407
∞	0	—

Im Mittel: 0.00407

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n KC₂H₃O₂ auf 480 Liter.

66. Versuch.

n = 30, Temp. 16.5° C. Lösung braun mit einem Stich ins Rotgelbe.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.00	—
14	36.90	0.01124
22	30.00	0.01124
41	17.74	0.01159
61	10.12	0.01179
80	5.90	0.01192
95	3.95	0.01187
∞	0	—

Im Mittel: 0.01161

67. Versuch.

n = 60, Temp. 16.5° C. Lösung braunrot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	49.88	—
8	45.22	0.00533
27	33.51	0.00640
58	23.10	0.00631
71	18.95	0.00592
95	15.90	0.00523
147	11.47	0.00434
∞	0	—

Im Mittel: 0.00559

68. Versuch.

n = 120, Temp. 16.5° C. Lösung kirschrot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	50.00	—
11	46.26	0.00307
32	37.83	0.00378
49	32.55	0.00380
78	25.05	0.00385
106	19.02	0.00396
144	9.99	0.00486
∞	0	—

Im Mittel: 0.00389

69. Versuch.

n = 360, Temp. 16.5° C. Lösung kirschrot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	48.27	—
11	43.32	0.00427
33	34.68	0.00435
59	26.25	0.00448
71	23.25	0.00447
108	17.10	0.00438
146	11.76	0.00420
189	8.27	0.00405
∞	0	—

Im Mittel: 0.00431

70. Versuch.

n = 720, Temp. 16.5° C., Lösung kirschrot.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46.74	—
11	41.87	0.00482
32	33.32	0.00459
56	25.56	0.00468
79	19.85	0.00476
104	14.62	0.00485
129	11.01	0.00487
164	7.71	0.00477
∞	0	—

Im Mittel: 0.00476

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, 180 KC₂H₃O₂ auf 1 Liter.
Lösung in allen Fällen kirschrot.

71. Versuch.

l = 160, Temp. 15.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46.88	—
8	43.90	0.00357
28	37.30	0.00355
60	28.91	0.00350
82	24.40	0.00346
104	20.28	0.00350
144	14.81	0.00348
192	10.32	0.00342
219	8.49	0.00339
∞	0	—

Im Mittel: 0.00348

72. Versuch.

l = 320, Temp. 15.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	50.00	—
13	44.75	0.00371
36	37.44	0.00349
65	29.98	0.00342
91	24.67	0.00337
116	20.46	0.00335
142	17.50	0.00321
184	13.05	0.00317
216	10.69	0.00310
∞	0	—

Im Mittel: 0.00335

73. Versuch.

l = 640, Temp. 15.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	52.15	—
15	46.75	0.00317
32	41.25	0.00318
47	36.75	0.00323
86	27.51	0.00323
125	21.05	0.00315
180	15.20	0.00298
∞	0	—

Im Mittel: 0.00316

Der Einfluss des Kaliumacetats auf den „Gang“ der Konstanten ist ein schwankender. Was den Mittelwert der letzteren anbelangt,

so ruft eine wachsende Acetatkonzentration anfangs eine Abnahme und später eine schwache Zunahme der Koeffizienten hervor.

Versuche mit Ammoniumacetat.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n NH₄C₂H₃O₂ auf l Liter.

74. Versuch.			75. Versuch.		
n = 30, l = 320, Temp. 14.0° C.			n = 120, l = 320, Temp. 14.0° C.		
Lösung rotbraun.			Lösung bräunlichrot.		
ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	61.42	—	0	69.80	—
10	49.40	0.00946	11	64.06	0.00310
26	34.40	0.00968	23	58.10	0.00330
43	23.40	0.00975	36	52.15	0.00343
61	15.60	0.00976	179	13.64	0.00358
76	11.13	0.00976	∞	0	—
108	5.24	0.00990	Im Mittel: 0.00336		
∞	0	—			
Im Mittel: 0.00972					

76. Versuch.

n = 180, l = 480, Temp. 14.0° C. Lösung schön rot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	38.52	—
12	36.30	0.00215
40	29.57	0.00287
58	25.85	0.00299
91	19.78	0.00318
117	16.00	0.00326
142	13.09	0.00330
174	9.91	0.00339
436	1.05	0.00359
∞	0	—
Im Mittel: 0.00309		

Versuche mit Ammoniumphosphat.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n (NH₄)₂HPO₄ auf 320 Liter.

77. Versuch.			78. Versuch.		
n = 120, Temp. 14.0° C.			n = 240, Temp. 14.0° C.		
Lösung rot.			Lösung kirschrot.		
ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	48.56	—	0	57.15	—
24	39.38	0.00379	20	51.59	0.00222
38	34.98	0.00375	45	45.19	0.00227
54	30.35	0.00378	78	37.60	0.00233
66	27.01	0.00386	104	31.95	0.00243
94	21.03	0.00387	258	12.70	0.00253
122	16.40	0.00386	392	5.38	0.00262
254	5.47	0.00373	449	3.71	0.00265
∞	0	—	∞	0	—
Im Mittel: 0.00380			Im Mittel: 0.00244		

Versuche mit Ammoniumfluorid.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n NH₄F auf l Liter.

79. Versuch.
n = 15, l = 160, Temp. 14,0° C.
Lösung braun.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.00	—
10	41.20	0.01094
18	33.60	0.01099
25	28.15	0.01099
32	23.63	0.01096
39	19.76	0.01099
45	16.88	0.01104
51	14.52	0.01103
61	11.28	0.01102
∞	0	—
im Mittel: 0.01099		

80. Versuch.
n = 60, l = 160, Temp. 14,0° C.
Lösung braunrot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	54.33	—
19	45.98	0.00881
33	40.40	0.00390
45	36.14	0.00394
58	32.08	0.00394
74	27.59	0.00398
116	18.84	0.00398
178	10.60	0.00399
∞	0	—
im Mittel: 0.00893		

81. Versuch.
n = 120, l = 160, Temp. 14,5° C.
Lösung rot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	55.95	—
13	50.50	0.00221
27	46.23	0.00248
47	40.93	0.00255
60	37.64	0.00261
80	33.30	0.00262
100	29.04	0.00269
194	15.67	0.00277
376	3.88	0.00304
∞	0	—
Im Mittel: 0.00262		

82. Versuch.
n = 120, l = 320, Temp. 15,0° C.
Lösung braunrot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	59.96	—
11	56.42	0.00240
32	49.74	0.00254
58	43.98	0.00255
66	40.42	0.00260
87	35.48	0.00262
305	7.54	0.00295
∞	0	—
Im Mittel: 0.00261		

Bei den letzten drei Versuchen schied sich gegen Ende der Operation etwas Salz aus. Wie ersichtlich hat die Gegenwart von Ammoniumacetat, Ammoniumphosphat und Ammoniumfluorid in größerer Konzentration ein Steigen der Geschwindigkeitskoeffizienten zufolge.

Zu allen obigen, mit viel Neutralsalz versetzten, schwach sauren und kirschroten Lösungen mußte zur Fixierung des Systems neben Jodkalium noch eine reichliche Menge Schwefelsäure zugesetzt

so ruft eine wachsende Acetatkonzentration anfangs eine Abnahme und später eine schwache Zunahme der Koeffizienten hervor.

Versuche mit Ammoniumacetat.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n NH₄C₂H₃O₂ auf l Liter.

74. Versuch.
n = 30, l = 320, Temp. 14.0° C.
Lösung rotbraun.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	61.42	—
10	49.40	0.00946
26	34.40	0.00968
48	28.40	0.00975
61	15.80	0.00976
76	11.18	0.00976
108	5.24	0.00990
∞	0	—
Im Mittel: 0.00972		

75. Versuch.
n = 120, l = 320, Temp. 14.0° C.
Lösung bräunlichrot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	69.30	—
11	64.06	0.00310
23	58.10	0.00330
36	52.15	0.00343
179	13.64	0.00358
∞	0	—
Im Mittel: 0.00336		

76. Versuch.
n = 180, l = 480, Temp. 14.0° C. Lösung schön rot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	38.52	—
12	36.30	0.00215
40	29.57	0.00237
58	25.85	0.00239
91	19.78	0.00318
117	16.00	0.00326
142	13.09	0.00330
174	9.91	0.00339
486	1.05	0.00359
∞	0	—
Im Mittel: 0.00309		

Versuche mit Ammoniumphosphat.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n (NH₄)₂HPO₄ auf 320 Liter.

77. Versuch.
n = 120, Temp. 14.0° C.
Lösung rot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	48.56	—
24	39.88	0.00379
38	34.98	0.00375
54	30.35	0.00378
66	27.01	0.00386
94	21.03	0.00387
122	16.40	0.00386
254	5.47	0.00373
∞	0	—
Im Mittel: 0.00380		

78. Versuch.
n = 240, Temp. 14.0° C.
Lösung kirschrot.

ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	57.15	—
20	51.59	0.00222
45	45.19	0.00227
78	37.60	0.00233
104	31.95	0.00243
258	12.70	0.00253
392	5.38	0.00262
449	3.71	0.00265
∞	0	—
Im Mittel: 0.00244		

Versuche mit Ammoniumfluorid.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 54 C₂O₄H₂, n NH₄F auf l Liter.

79. Versuch.			80. Versuch.		
n = 15, l = 160, Temp. 14,0° C.			n = 60, l = 160, Temp. 14,0° C.		
Lösung braun.			Lösung braunrot.		
ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	53.00	—	0	54.33	—
10	41.20	0.01094	19	45.98	0.00381
18	33.60	0.01099	38	40.40	0.00390
25	28.15	0.01099	45	36.14	0.00394
32	23.63	0.01096	58	32.08	0.00394
39	19.76	0.01099	74	27.59	0.00398
45	16.88	0.01104	116	18.84	0.00393
51	14.52	0.01103	178	10.60	0.00399
61	11.28	0.01102	∞	0	—
∞	0	—	im Mittel: 0.00393		
im Mittel: 0.01099					

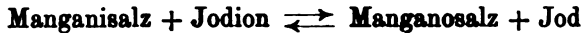
81. Versuch.			82. Versuch.		
n = 120, l = 160, Temp. 14,5° C.			n = 120, l = 320, Temp. 15,0° C.		
Lösung rot.			Lösung braunrot.		
ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	ϑ	A-x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	55.95	—	0	59.96	—
13	50.50	0.00221	11	56.42	0.00240
27	46.23	0.00248	32	49.74	0.00254
47	40.98	0.00255	58	43.93	0.00255
60	37.64	0.00261	66	40.42	0.00260
80	33.30	0.00262	87	35.48	0.00262
100	29.04	0.00269	305	7.54	0.00295
194	15.67	0.00277	∞	0	—
376	3.88	0.00304	im Mittel: 0.00261		
∞	0	—			
im Mittel: 0.00262					

Bei den letzten drei Versuchen schied sich gegen Ende der Operation etwas Salz aus. Wie ersichtlich hat die Gegenwart von Ammoniumacetat, Ammoniumphosphat und Ammoniumfluorid in größerer Konzentration ein Steigen der Geschwindigkeitskoeffizienten zufolge.

Zu allen obigen, mit viel Neutralsalz versetzten, schwach sauren und kirschroten Lösungen mußte zur Fixierung des Systems neben Jodkalium noch eine reichliche Menge Schwefelsäure zugesetzt

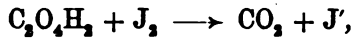
werden, denn unter diesen Versuchsbedingungen

Reaktion

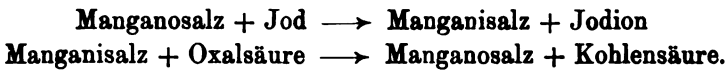


im Sinne des oberen Pfeiles verzögert vor sich, sondern das Gleichgewicht ist zum größten Teil zugunsten des Manganisalzes verschoben.

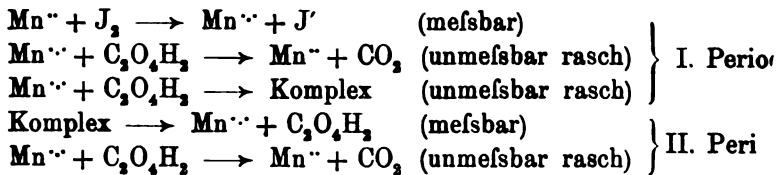
Dafs letzteres der Fall ist, zeigt der folgende, schöne Versuch. Stellt man eine Lösung von Mangansulfat, Oxalsäure und viel Alkali-oxalat oder Alkaliacetat her und versetzt die farblose Lösung mit ca. 5 cm einer $\frac{1}{10}$ normalen, wässrigen Jodlösung, so verschwindet die gelbe Farbe des Jods allmählich und an deren Stelle tritt die kirschrote Färbung des Manganikompleses. Bei noch längerem Stehen verschwindet auch diese, und man erhält wieder eine farblose Lösung. Der ganze Vorgang geht besonders im Sonnenlichte ziemlich lebhaft vor sich. Man hat es also mit einer katalytischen Beschleunigung (Übertragungskatalyse) der Reaktion



der Oxydation der Oxalsäure durch Jod, zu tun. Die Beschleunigung findet auf dem Wege folgender Zwischenreaktionen statt:



Das Manganosalz wirkt demnach als Katalysator. Dieses Beispiel einer Übertragungskatalyse ist darum so interessant, weil man es in der Hand hat, durch Zugabe von Substanzen, welche Manganikomplesse bilden, die erste Reaktion beliebig zu beschleunigen¹ und die zweite beliebig zu verzögern, so dafs die beiden Zwischenreaktionen praktisch zeitlich voneinandergetrennt verlaufen. In unserem Falle läfst sich der Vorgang folgendermafsen formulieren.



¹ Die Beschleunigung der ersten Reaktion geht mit einer mefsbarer Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten der Manganisalzbildung in Hand.

Beide Perioden verlaufen meßbar langsam, die Reaktionen der ersten Periode aber erheblich rascher wie diejenigen der zweiten. Ja man erreicht einen Punkt, wo die Reaktionen der ersten Periode so weit abgelaufen sind, daß ein Zusatz von Stärke zur kirschroten Lösung des Manganikompleses keine Jodreaktion mehr anzeigt.

Wir sind also zu dem Resultate gekommen, daß ebenso wie bei der Reaktion

Manganisalz + Oxalsäure \longrightarrow Manganosalz + Kohlensäure,
auch bei der Reaktion

Manganisalz + Jodion \longrightarrow Manganosalz + Jod.

das Manganiion der wirksame Bestandteil des Manganisalzes ist.¹

Bisher wurde die Reaktion Manganisalz-Oxalsäure bloß in den Fällen untersucht, wo Oxalsäure im stöchiometrischen Verhältnis oder im Überschufs vorhanden war. Zur vollständigen Prüfung des Reaktionsmechanismus ist es notwendig, die Methode der Isolierung² allseitig anzuwenden und die fragliche Reaktion auch für den Fall zu untersuchen, daß das Manganisalz im Überschufs gegenwärtig ist. Zu diesem Zwecke wurde folgendes Reaktionsgemisch hergestellt: 200 MnSO₄, 1600 C₂H₄O₃, 2.5 C₂O₄H₂ und 40 KMnO₄ auf 480 Liter. Temp. 14.0° C. Es resultierte eine braune, stark hydrolysierte Lösung von Manganiacetat. Dem Reaktionsgemische wurde von Zeit zu Zeit eine Probe entnommen und in letzterer das Manganisalz mit SO₂ reduziert. Dann wurde mit CaCl₂ gefällt, zur Vertreibung des überschüssigen SO₂ erhitzt, mit Ammoniumacetat versetzt und durch 24 Stunden stehen gelassen. Der erhaltene Niederschlag, der zum größten Teil aus Gips bestand, wurde mit 1/10 n. KMnO₄-Lösung auf seinen Gehalt an Calciumoxalat geprüft. In keinem Fall war eine meßbare Menge von Oxalsäure vorhanden. Die Reaktion verläuft demnach bei überschüssigem Manganisalz unmeßbar rasch.

¹ Läßt man die bei obigem Versuch erhaltene farblose Lösung unter Ausschluss des Lichtes längere Zeit stehen, so kommt es in derselben zur Ausscheidung von Jod, welches sich durch Stärke nachweisen läßt. Das ausgeschiedene Jod rührt vermutlich von der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Jodion her. Im Lichte reagiert nun das Jod wieder sehr rasch nach dem oben gegebenen Schema. Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen. Es handelt sich hier um eine katalytische Beschleunigung (Übertragungskatalyse) der Reaktion



durch Jodion und Mangansalz. Beide Katalysatoren unterstützen sich in ihrer Wirkung gegenseitig.

² OSTWALD, Lehrbuch, 2. Aufl., II. 2, S. 238.

84. Versuch.

n = 0, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	68.73	—	—	—
2	68.65	0.04	0.0003	0.0003
8	61.13	1.25	0.0064	0.0084
11*	28.27	10.95	0.035	0.1116
13	15.48	6.40	0.050	0.1308
24	11.75	0.34	0.032	0.0109
35	9.58	0.20	0.025	0.0081
47	7.70	0.16	0.020	0.0079
55	6.61	0.14	0.019	0.0083
65	5.20	0.14	0.017	0.0104
∞	0	—	—	—

85. Versuch.

n = 10, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	68.05	—	—	—
2	67.72	0.17	0.0010	0.001
5	65.80	0.64	0.0029	0.004
11*	18.74	7.84	0.051	0.091
13	14.36	2.19	0.052	0.058
16	11.30	1.02	0.049	0.035
31	8.77	0.17	0.029	0.0073
41	7.00	0.17	0.024	0.0098
50	5.74	0.14	0.022	0.0096
59	4.72	0.11	0.020	0.0094
∞	—	—	—	—

86. Versuch.

n = 40, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	70.10	—	—	—
1	69.66	0.44	0.0027	0.0027
4	67.25	0.80	0.0045	0.0051
8	42.46	6.20	0.027	0.050
10*	22.20	10.13	0.050	0.141
12	15.25	3.48	0.055	0.082
14	13.10	1.08	0.052	0.033
17	10.82	0.76	0.048	0.028
19	9.40	0.71	0.046	0.031
25	6.53	0.48	0.041	0.026
31	4.72	0.30	0.038	0.024
∞	0	—	—	—

87. Versuch.

n = 100, Temp. 14.0° C.

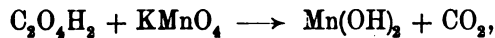
ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	67.02	—	—	—
1	66.52	0.50	0.0033	0.0033
4	57.88	2.88	0.016	0.020
7*	29.42	9.49	0.051	0.098
9	16.74	6.34	0.067	0.122
11	11.80	2.47	0.069	0.076
13	8.19	1.81	0.070	0.079
15	5.91	1.14	0.070	0.071
∞	0	—	—	—

88. Versuch.

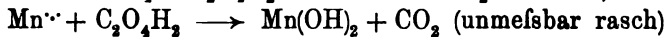
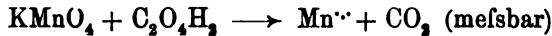
1 KMnO₄, 27 C₂O₄H₂K auf 320 Liter. Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	34.55	—	—	—
2	34.45	0.05	0.0006	0.0006
5	34.27	0.08	0.0007	0.0008
10	33.20	0.21	0.0017	0.0027
17*	16.32	2.41	0.019	0.0441
19	9.12	3.60	0.030	0.1264
21	7.18	0.97	0.033	0.0519
23	6.90	0.14	0.030	0.0086
28	6.34	0.11	0.028	0.0074
39	5.50	0.08	0.021	0.0056
52	4.65	0.07	0.017	0.0056
65	3.80	0.07	0.015	0.0067
78	3.09	0.05	0.014	0.0069
∞	0	—	—	—

Zu obigen Versuchen ist folgendes zu bemerken: Nach Herstellung des Reaktionsgemisches blieb die violette Farbe des Permanganats zunächst bestehen. Wir messen demnach die Geschwindigkeit der Reaktion



welche zum mindesten in die beiden Teilreaktionen



zerlegt werden mufs. Die Geschwindigkeit der mefsbaren Reaktion ist, wie die Koeffizienten zeigen, eine sehr geringe. Während dieses

84. Versuch.

n = 0, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	68.73	—	—	—
2	68.65	0.04	0.0003	0.0003
8	61.13	1.25	0.0064	0.0084
11*	28.27	10.95	0.035	0.1116
13	15.48	6.40	0.050	0.1308
24	11.75	0.34	0.032	0.0109
35	9.58	0.20	0.025	0.0081
47	7.70	0.16	0.020	0.0079
55	6.61	0.14	0.019	0.0083
65	5.20	0.14	0.017	0.0104
∞	0	—	—	—

85. Versuch.

n = 10, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	68.05	—	—	—
2	67.72	0.17	0.0010	0.001
5	65.80	0.64	0.0029	0.004
11*	18.74	7.84	0.051	0.091
13	14.36	2.19	0.052	0.058
16	11.30	1.02	0.049	0.035
31	8.77	0.17	0.029	0.0073
41	7.00	0.17	0.024	0.0098
50	5.74	0.14	0.022	0.0096
59	4.72	0.11	0.020	0.0094
∞	—	—	—	—

86. Versuch.

n = 40, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	70.10	—	—	—
1	69.66	0.44	0.0027	0.0027
4	67.25	0.80	0.0045	0.0051
8	42.46	6.20	0.027	0.050
10*	22.20	10.13	0.050	0.141
12	15.25	3.48	0.055	0.082
14	13.10	1.08	0.052	0.033
17	10.82	0.76	0.048	0.028
19	9.40	0.71	0.046	0.031
25	6.53	0.48	0.041	0.026
31	4.72	0.30	0.038	0.024
∞	0	—	—	—

87. Versuch.

n = 100, Temp. 14.0° C.

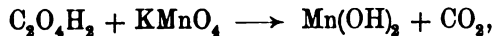
ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	67.02	—	—	—
1	66.52	0.50	0.0033	0.0033
4	57.88	2.88	0.016	0.020
7*	29.42	9.49	0.051	0.098
9	16.74	6.34	0.067	0.122
11	11.80	2.47	0.069	0.076
13	8.19	1.81	0.070	0.079
15	5.91	1.14	0.070	0.071
∞	0	—	—	—

88. Versuch.

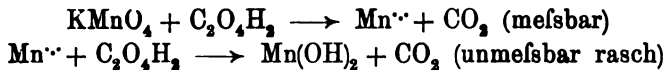
1 KMnO₄, 27 C₂O₄H₂K auf 320 Liter. Temp. 14.5° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	34.55	—	—	—
2	34.45	0.05	0.0006	0.0006
5	34.27	0.06	0.0007	0.0008
10	33.20	0.21	0.0017	0.0027
17*	16.32	2.41	0.019	0.0441
19	9.12	3.60	0.030	0.1264
21	7.18	0.97	0.033	0.0519
23	6.90	0.14	0.030	0.0086
28	6.34	0.11	0.026	0.0074
39	5.50	0.08	0.021	0.0056
52	4.65	0.07	0.017	0.0056
65	3.80	0.07	0.015	0.0067
78	3.09	0.05	0.014	0.0069
∞	0	—	—	—

Zu obigen Versuchen ist folgendes zu bemerken: Nach Herstellung des Reaktionsgemisches blieb die violette Farbe des Permanganats zunächst bestehen. Wir messen demnach die Geschwindigkeit der Reaktion

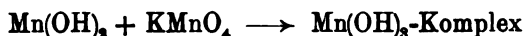


welche zum mindesten in die beiden Teilreaktionen

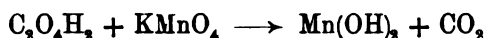


zerlegt werden muſs. Die Geschwindigkeit der mefsbaren Reaktion ist, wie die Koëffizienten zeigen, eine sehr geringe. Während dieses

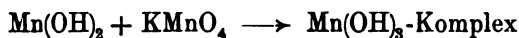
Vorganges nimmt nun die Konzentration des Manganosalzes allmählich zu und dieser Umstand hat zur Folge, daß nach einiger Zeit ein Punkt erreicht wird, wo die Reaktion



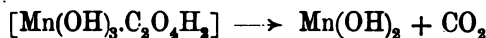
mit ganz erheblicher Geschwindigkeit vor sich geht. Dieser Zeitpunkt, welcher in obigen Versuchen mit einem * bezeichnet ist, ist daran erkennbar, daß die violette Farbe des Permanganats plötzlich verschwindet und der braunen Farbe des Manganosalzes Platz macht. Während dieses Vorganges nimmt aber der Titer der Lösung rasch ab und die Geschwindigkeitskoeffizienten weisen ein Maximum auf. Es ist also während dieser Periode die Oxydation der Oxalsäure eine sehr lebhaft und wir können demnach sagen, daß die Reaktion



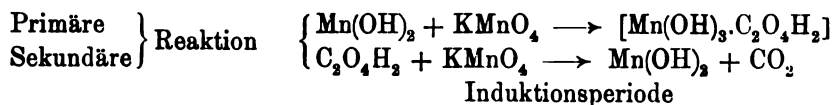
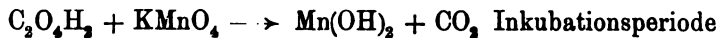
durch die Reaktion



induziert wird.¹ Permanganat erscheint als Aktor, Manganosalz als Induktor und Oxalsäure als Akzeptor. Später nehmen die Koeffizienten wieder ab, und ist die Induktionsperiode des Vorganges praktisch abgelaufen, so zeigen die Werte des Ausdrucks $\frac{\Delta \log(A-x)}{-\Delta t}$, von geringen Schwankungen abgesehen, eine deutliche Konstanz. Es geht dann der bereits untersuchte monomolekulare Vorgang



mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich. Wir haben demnach für die Einwirkung von Oxalsäure auf Permanganat bei Abwesenheit von Manganosulfat, oder korrekter gesagt, bei geringer Manganionenkonzentration, folgendes Reaktionsschema:



Induktionsperiode



Bei den folgenden Versuchen finden sich Oxalsäure und Permanganat in äquivalenten Mengen vor.

¹ SCHILOW, l. c. S. 2738.

Versuchsreihe.

1 KMnO₄, 2.5 C₂O₄H₂, n H₂SO₄ auf 160 Liter.

89. Versuch.

n = 0, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	60.90	—	—	—
30	60.87	0.001	0.000007	0.000007
62	60.70	0.005	0.00002	0.00004
86	60.10	0.025	0.00007	0.0002
132	57.10	0.065	0.0002	0.0005
—	—	—	—	—

Nach ca. 2¹/₂ Stunden trat Induktion und Ausscheidung eines braunen Niederschlages ein. Der Titer der Lösung betrug hernach $(A-x) = 13.50$. Der Niederschlag setzte sich zu Boden, und die weitere Oxydation der Oxalsäure ging nur ungemein langsam vor sich.

90. Versuch.

n = 16, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	62.19	—	—	—
3	62.10	0.09	0.0002	0.0002
12	61.47	0.07	0.0004	0.0005
30	58.85	0.27	0.0014	0.0020
39	50.81	0.67	0.0023	0.0054
43	46.27	1.09	0.0030	0.0097
46	42.00	1.42	0.0037	0.014
48	38.58	1.71	0.0043	0.018
51	16.42	7.39	0.0113	0.12
52*	1.32	15.10	0.032	1.09
55	0.09	0.41	0.051	0.39
56	0.03	0.06	0.059	0.48
∞	0	—	—	—

91. Versuch.

n = 80, Temp. 14.0° C.

ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log (A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	61.47	—	—	—
6	59.70	1.29	0.010	0.010
10*	8.97	11.18	0.084	0.19
11	0.27	8.70	0.21	1.52
12	0.08	0.19	0.24	0.53
∞	0	—	—	—

92. Versuch.

n = 400, Temp. 14.0° C.

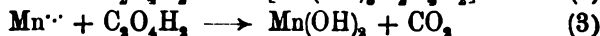
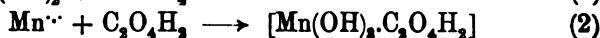
ϑ	$A-x$	$\frac{\Delta x}{\Delta \vartheta}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$	$\frac{\Delta \log(A-x)}{-\Delta \vartheta}$
0	61.46	—	—	—
2	56.55	2.46	0.018	0.018
5*	8.21	16.11	0.17	0.28
6	1.60	6.61	0.26	0.71
8	0.22	0.69	0.31	0.43
∞	0	—	—	—

Bei geringer Oxalsäurekonzentration sind die Koeffizienten der Endperiode sehr groß, und deshalb nimmt der praktische Ablauf der letzteren, in Übereinstimmung mit den im ersten Abschnitt gewonnenen Resultaten, sehr wenig Zeit in Anspruch. Ferner zeigen alle Versuche, daß ganz allgemein die Dauer der Inkubationsperiode mit zunehmender Azidität der Lösung stark abnimmt. So trat die Induktionsperiode in Versuch 89 erst nach einigen Stunden, in 90 nach ca. 50 Minuten und in 92 schon nach ca. 2 Minuten ein.

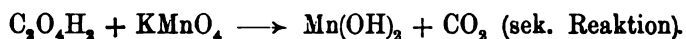
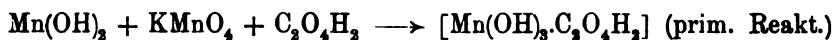
Von den drei Perioden unseres Schemas ist die Endperiode bereits eingehend geprüft worden. Von der Inkubationsperiode können wir nur aussagen, daß die meßbare Reaktion derselben mit sehr geringer Geschwindigkeit, welche mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration zunimmt, vor sich geht. Eine weitere kinetische Prüfung derselben ist insofern schwierig, weil gleich mit den ersten Spuren Manganosalz die Reaktionen der Induktionsperiode einsetzen. Dagegen muß die letztere, in Anbetracht des Umstandes, daß während des Verlaufes derselben die Oxalsäureoxydation eine ganz energische ist, eingehender untersucht werden.

4. Die induzierte Reaktion Permanganat-Oxalsäure.

Es erübrigt uns nun, die induzierte Reaktion Permanganat-Aktor, Manganosalz-Induktor und Oxalsäure-Akzeptor auf die Art der Reaktionskoppelung zu untersuchen. Nachdem wir im ersten Abschnitt den praktisch momentanen Verlauf der Reaktion Mangani-oxalsäure erkannt haben, ist die Koppelung nach dem Schema



am naheliegendsten.¹ Die Reaktionen (2) und (3) erfolgen praktisch momentan. Die Reaktion (1) geht je nach der Konzentration des Manganosalzes mefßbar langsam oder unmefßbar rasch, aber auf jeden Fall langsamer als (2) und (3) vor sich. Nach Addition und Zerlegung obiger drei Gleichungen erhalten wir die induzierten Reaktionen:



Obiges Reaktionsschema soll nun auf seine Stichhaltigkeit geprüft werden. Zu diesem Zwecke werden die Induktionsfaktoren unter verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt werden. Liegen letztere für die Komplexbildung günstig [Reaktion (2)], so muß der Induktionsfaktor gering, im entgegengesetzten Fall wird derselbe erheblicher sein. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die angegebenen Mengen Oxalsäure, Manganosalz und einer anderen Säure auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und unter Rühren mit Permanganat versetzt wurden. Dann wurde sofort Jodkalium und wenn nötig auch Schwefelsäure hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Der Verbrauch an Thiosulfat ist ein Maß für den gebildeten Manganikomplex. Bei dieser Art der Induktionen kann es nicht ausgeschlossen werden, daß das Reaktionsprodukt der primären Reaktion (Manganisalz) auf den Akzeptor (Oxalsäure) einwirkt. Um letzteres aber nach Möglichkeit zu verhindern, wurde nach dem Mischen sofort die Fixierung des Systems durch Iodion vorgenommen.

(S. Versuch 93, S. 40.)

¹ Man könnte geneigt sein, als Ursache der Reaktionskoppelung die intermediäre Bildung eines anderen Primäroxyds als Mn^{2+} , etwa MnO_2 , und dessen rasche Reduktion durch Oxalsäure anzusehen. In diesem Falle wäre aber eine Entwicklung von Sauerstoff oder, wenn man in salzsaurer Lösung arbeitet, auch von Chlor zu erwarten, und die Oxalsäure-Permanganat-Titration würde ganz fehlerhafte Resultate liefern, was erfahrungsgemäß nicht zutrifft. Tatsächlich ergibt die Titration in salzsaurer Lösung, wie die Versuche von GOOCH und PETERS, *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 185, zeigen, eine geringe Chlorentwicklung. Letztere ist aber einem Umsatz nach Reaktion $2\text{Mn}^{2+} + 2\text{Cl}^- = 2\text{Mn}^{3+} + \text{Cl}_2$ zuzuschreiben.

Versuchsreihe.

Konstante Oxalsäurekonzentration bei wachsender Schwefelsäure- resp. Phosphorsäurekonzentration.

98. Versuch.

10 ccm $\frac{1}{10}$ n. MnSO_4 , 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (normal im oxydim. System), x -ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 ¹ aufgefüllt mit Wasser auf n -ccm Flüssigkeit und dazu unter Rühren 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 . Sofort mit KJ-Lösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

n -ccm	ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4	ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 ²		Induktionsfaktor ³
		durch Akz. (Oxalsäure)	durch Indukt. (Manganosalz)	
200	—	16.65	34.44	0.48
200	10	37.19	13.90	2.67
200	40	44.61	6.48	6.88
200	200	49.41	1.68	29.41
200	1000	43.09	3.00	5.39
1000	—	5.67	45.08	0.12
1000	10	10.01	40.74	0.24
1000	40	23.34	27.41	0.85
1000	200	27.24	23.51	1.15
1000	1000	30.49	20.26	1.50
1000	2000	33.20	17.55	1.89
1000	4000	32.25	18.50	1.74
1000	8000	13.31	37.44	0.35

Mit steigender Schwefelsäuremenge nehmen die Induktionsfaktoren zufolge der erhöhten Wasserstoffionenkonzentrationen zu. Erst bei sehr hoher Schwefelsäurekonzentration äußert sich die komplexbildende Wirkung der Säureanionen und der Induktionsfaktor wird wieder kleiner.

¹ Resp. die entsprechenden Mengen einer stärkeren Säure.

² Induktionsfaktor = $\frac{\text{ccm KMnO}_4 \text{ durch } \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2}{\text{ccm KMnO}_4 \text{ durch MnO}}$

Bei überschüssiger Oxalsäure wird die Induktion dann eine vollständige sein, wenn sämtliches Permanganat zur Oxydation der ersteren verwendet wird. Der Grenzwert des Nenners ist demnach Null und der maximale Induktionsfaktor ∞ .

³ Ausgedrückt in äquivalenten Mengen der $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

94. Versuch.

Wie Versuch 93, nur wurde an Stelle der $\frac{1}{10}$ n. Oxalsäure die gleiche Menge einer 10mal stärkeren Säure genommen.

n-ccm	ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4	ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$		Induktionsfaktor
		durch Akz.	durch Ind.	
200	—	2.02	48.76	0.041
200	10	3.43	47.35	0.072
200	40	4.08	46.70	0.087
200	200	12.73	38.05	0.334
200	1000	45.98	4.80	9.58
1000	—	0.79	50.35	0.016
1000	10	0.79	50.35	0.016
1000	40	1.01	50.13	0.020
1000	200	4.16	46.98	0.089
1000	1000	19.18	31.96	0.600
1000	2000	31.54	19.60	1.60
1000	4000	48.51	2.63	18.4

Da zufolge der höheren Oxalsäurekonzentration die Bildung von komplexen Oxalaten möglich ist, so kommt mit steigender Schwefelsäurekonzentration nur die Wirkung der H-Ionen zur Geltung. Bei geringer Schwefelsäurekonzentration sind die Induktionsfaktoren des Versuches 94 kleiner wie diejenigen des Versuches 93.

95. Versuch.

Wie Versuch 93, nur an Stelle der Schwefelsäure Phosphorsäure.

n-ccm	ccm $\frac{1}{10}$ n. H_3PO_4	ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$		Induktionsfaktor
		durch Akz.	durch Ind.	
200	—	16.53	34.70	0.48
200	10	17.10	34.13	0.50
200	40	15.08	36.15	0.42
200	200	13.93	37.30	0.37
200	1000	8.98	42.25	0.21
1000	—	10.90	40.50	0.27
1000	10	2.90	38.50	0.33
1000	40	13.60	37.80	0.36
1000	200	16.08	35.32	0.45
1000	500	15.45	35.95	0.43
1000	1000	14.95	36.45	0.41
1000	2000	11.83	39.57	0.30
1000	4000	10.10	41.30	0.24

Zufolge der geringen Dissoziation der Phosphorsäure und der besonderen Fähigkeit derselben, Manganikomplexe zu bilden, sind die Induktionsfaktoren kleiner wie diejenigen des Versuches 93. Die Abnahme der Induktionsfaktoren tritt schon bei verhältnismäßig geringer Phosphorsäurekonzentration auf.

96. Versuch.

Wie Versuch 94, nur an Stelle der Schwefelsäure Phosphorsäure.

n-ccm	ccm $\frac{1}{1}$ n. H_3PO_4	ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$		Induktions- faktor
		durch Akz.	durch Ind.	
200	—	2.53	48.71	0.052
200	10	2.68	48.56	0.055
200	40	3.16	48.08	0.066
200	200	7.24	44.00	0.164
200	1000	18.78	37.46	0.368
1000	—	2.51	48.99	0.051
1000	10	2.51	48.99	0.051
1000	40	2.85	48.65	0.059
1000	200	6.60	44.90	0.146
1000	1000	12.95	39.15	0.315
1000	2000	13.55	37.95	0.357
1000	4000	15.80	35.70	0.442

Zufolge der größeren Oxalsäurekonzentration und der dadurch bedingten Komplexität kommt nur mehr die Wirkung der H^+ -Ionen zur Geltung, und die Induktionsfaktoren nehmen mit der Phosphorsäurekonzentration zu. In Anbetracht der durch die Verdünnung erhöhten Hydrolyse nehmen die Werte der Induktionsfaktoren in allen vier Versuchen mit zunehmender Verdünnung ab.

Versuchsreihe.

Zunehmende Oxalsäurekonzentration unter sonst gleichen Bedingungen.

97. Versuch.

10 ccm $\frac{1}{1}$ n. $MnSO_4$ $\left[\frac{MnSO_4}{2} \text{ g pro Liter} \right]$ + Oxalsäure mit Wasser auf 400 ccm verdünnt. Dann unter Umrühren 20 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$ zugesetzt und das System sofort mit KJ fixiert.

Titer: 1 ccm $C_2O_4H_2 = 1.043$ ccm $KMnO_4 = 1.015$ ccm $Na_2S_2O_3$.

ccm $\frac{1}{10}$ n. $C_2O_4H_2$	ccm $KMnO_4$		Induktions- faktor	Bruchteil des Maximal- umsatzes
	durch Akz.	durch Indk.		
—	—	19.46	—	—
0.5	0.15	19.31	0.008	0.30
1	0.23	19.23	0.012	0.23
2	0.58	18.88	0.031	0.28
4	0.67	18.79	0.036	0.16
10	1.28	18.18	0.070	0.13
20	1.94	17.52	0.111	0.10
40	4.06	15.40	0.264	0.21
60	2.44	17.02	0.143	0.12
100	0.59	18.87	0.031	0.03
200	0.26	19.20	0.013	0.01
500	0.38	19.08	0.020	0.02
2000	0.86	18.60	0.046	0.04
4000	1.86	17.60	0.106	0.09

Die Induktionsfaktoren nehmen mit wachsender Wasserstoff- und Oxalationenkonzentration zu, erreichen ein Maximum und nehmen dann wieder zufolge Bildung komplexer Oxalate ab. Bei sehr hoher Oxalsäurekonzentration tritt wieder ein Steigen der Induktionsfaktoren auf. (Vergl. Fig. 1.)

98. Versuch.

Wie Versuch 97, nur bei Gegenwart von 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 . Titer: 1 ccm $C_2O_4H_2 = 1.041$ ccm $KMnO_4 = 1.013$ ccm $Na_2S_2O_3$.

ccm $\frac{1}{10}$ n. $C_2O_4H_2$	ccm $KMnO_4$		Induktions- faktor	Bruchteil des Maximal- umsatzes
	durch Akz.	durch Indk.		
—	—	19.46	—	—
0.5	0.49	18.97	0.026	0.97
1	0.74	18.72	0.039	0.73
2	1.36	18.10	0.075	0.67
4	2.46	17.00	0.145	0.61
10	5.84	13.62	0.429	0.58
20	9.93	9.53	1.042	0.51
40	7.08	12.38	0.572	0.36
100	1.31	18.15	0.072	0.07
200	0.52	18.94	0.027	0.03
500	0.38	19.08	0.020	0.02
2000	0.91	18.55	0.049	0.05
4000	1.66	17.80	0.093	0.08

99. Versuch.

Wie Versuch 97, nur bei Gegenwart von 20 ccm $\frac{10}{1}$ n. H_2SO_4 . Titer: 1 ccm $C_2O_4H_2 = 1.042$ ccm $KMnO_4 = 1.012$ ccm $Na_2S_2O_5$.

ccm $\frac{1}{10}$ n. $C_2O_4H_2$	ccm $KMnO_4$		Induktions- faktor	Bruchteil des Maximal- umsatzes
	durch Akz.	durch Indk.		
—	—	19.42	—	—
0.5	0.43	18.99	0.02	0.85
1	0.85	18.57	0.05	0.84
2	1.55	17.87	0.09	0.76
4	2.91	16.51	0.18	0.72
10	7.48	11.94	0.63	0.74
20	12.57	6.85	1.83	0.65
40	13.22	6.20	2.13	0.68
100	8.85	10.57	0.84	0.45
200	5.16	14.26	0.36	0.26
500	2.24	17.18	0.13	0.11
1000	1.63	17.79	0.09	0.08
2000	1.27	18.15	0.07	0.06
3000	1.41	18.01	0.08	0.07

100. Versuch.

Wie Versuch 97, nur bei Gegenwart von 200 ccm $\frac{10}{1}$ n. H_2SO_4 . Titer: 1 ccm $C_2O_4H_2 = 1.042$ ccm $KMnO_4 = 1.015$ ccm $Na_2S_2O_5$.

ccm $\frac{1}{10}$ n. $C_2O_4H_2$	ccm $KMnO_4$		Induktions- faktor	Bruchteil des Maximal- umsatzes
	durch Akz.	durch Indk.		
—	—	19.49	—	—
0.5	0.38	19.11	0.02	0.75
1	0.66	18.83	0.03	0.65
2	1.31	18.18	0.07	0.64
4	2.96	16.53	0.18	0.73
10	6.79	12.70	0.53	0.67
20	12.19	7.30	1.66	0.62
40*	15.22	4.27	3.56	0.78
100	16.76	2.73	6.13	0.86
200	18.12	1.37	13.22	0.93
500	16.92	2.57	6.58	0.87
2000	14.47	5.02	2.88	0.74

Die Bestimmungen ab * leiden an grosser Ungenauigkeit, nachdem unter den Versuchsbedingungen auch die Reaktion Mangankomplex-Oxalsäure sehr rasch vor sich geht.

101. Versuch.

10 ccm $\frac{1}{10}$ n. MnSO_4 + Oxalsäure + 20 ccm $\frac{10}{1}$ n. H_3PO_4 mit H_2O auf 400 ccm Flüssigkeit verdünnt. Dann unter Rühren mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 versetzt.
Titer: 1 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = 1.042$ ccm $\text{KMnO}_4 = 1.016$ ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	ccm KMnO_4		Induktions- faktor	Bruchteil des Maximal- umsatzes
	durch Akz.	durch Indk.		
—	—	19.50	—	—
0.5	0.16	19.34	0.008	0.31
2	0.38	19.12	0.020	0.19
10	1.60	17.90	0.089	0.16
20	2.93	16.57	0.176	0.15
40	4.90	14.60	0.335	0.25
100	1.80	17.70	0.101	0.09
500	1.58	17.92	0.088	0.08
1000	1.23	18.27	0.067	0.06
2000	1.43	18.07	0.078	0.07
4000	2.20	17.30	0.127	0.11

102. Versuch.

Wie Versuch 101, nur bei Gegenwart von 200 ccm $\frac{10}{1}$ n. H_3PO_4 . Titer: 1 ccm $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = 1.042$ ccm $\text{KMnO}_4 = 1.016$ ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	ccm KMnO_4		Induktions- faktor	Bruchteil des Maximal- umsatzes
	durch Akz.	durch Indk.		
—	—	19.50	—	—
0.5	0.39	19.11	0.020	0.77
2	0.54	18.96	0.028	0.26
10	0.95	18.55	0.051	0.09
20	1.80	17.70	0.101	0.09
40	2.26	17.24	0.131	0.11
100	3.10	16.40	0.188	0.16
500	4.29	15.21	0.282	0.22
1000	4.43	15.07	0.293	0.23
2000	4.00	15.50	0.258	0.20

Ist die Konzentration der Schwefelsäure oder Phosphorsäure sehr groß, so kommt die komplexbildende Wirkung der Oxalsäure naturgemäß viel später zur Geltung und das Maximum der Induktion liegt bei höherer Oxalsäurekonzentration.

Alle Induktionsversuche zeigen, dafs unter denselben Bedingungen, unter welchen die Reaktion Manganisalz-Oxalsäure rasch vor sich geht, auch die Induktion eine erhebliche ist. Dieser Umstand spricht dafür, dafs bei beiden Vorgängen die Oxalsäure durch ein und dasselbe Agens oxydiert wird. Nachdem wir als wirk-samen Bestandteil der Reaktion Manganisalz-Oxalsäure das Manganion erkannt haben, so kommen wir zu dem Schluss, dafs bei der induzierten Reaktion das intermediäre Auftreten von Manganionen die Ursache der Reaktionskoppelung ist.

In der letzten Spalte obiger Versuchszusammenstellungen befindet sich der „Bruchteil des Maximalumsatzes“ ausgerechnet.¹ Da der Vorgang des Mischens in allen Fällen ungefähr gleichviel Zeit in Anspruch nahm, so ist jener Bruchteil ein Mafs für die Gröfse der Geschwindigkeitskoeffizienten der in Betracht kommenden Reaktionen. Der Bruchteil des Maximalumsatzes ist, wie die Versuche zeigen, bei unterschüssiger Oxalsäure sehr grofs. Auch darin stimmt die Induktionserscheinung mit der Reaktion Manganisalz-Oxalsäure überein.

Auf einen Umstand mufs hier ganz besonders hingewiesen werden. Bei Versuch 84 ist zu beobachten, dafs bei Eintritt der Induktion der Titer der Lösung in 3 Minuten von 61.13 auf 28.27 sinkt. Dagegen zeigen die hohen Anfangskonzentrationen der ersten drei Versuche, bei welchen, von dem vorher vorgenommenen Mangano-sulfatzusatz abgesehen, dieselben Versuchsbedingungen herrschen, dafs der Betrag des Umsatzes zufolge der Induktion ganz unbedeutend ist. Diese Erscheinung kann dahin zusammengefafst werden, dafs, wenn der Induktionsperiode die Inkubationsperiode vorausgeht, die Oxydation der Oxalsäure während der ersteren eine bedeutend erheblichere ist. Ist die Geschwin-

¹ Es sei hier ein Beispiel der Berechnung angegeben:

Versuch 102a). Unterschüssige Oxalsäure = 0.5 ccm. Dieser Menge sind $1.016 \times 0.5 = 0.508$ ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ äquivalent, während das Äquivalent von 0.39 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxydiert wurde. Der Bruchteil ist demnach $\frac{0.39}{0.508} = 0.77$.

Versuch 102b). Oxalsäure (100 ccm) im Überschufs. Das im Unterschufs angewandte Permanganat (20 ccm) entspricht $\frac{20 \times 1.016}{1.042} = 19.50$ ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Von dieser Menge ist aber blofs das Äquivalent von 3.10 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zur Oxal-säureoxydation verwendet worden. Der Bruchteil des Maximalumsatzes ist demnach $\frac{3.10}{19.50} = 0.16$.

digkeit während der Endperiode eine geringe, so kann zufolge dieses Umstandes der Fall eintreten, daß die Reaktion mit Inkubationsperiode diejenige ohne Inkubationsperiode in bezug auf die Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation wieder einholt. Der folgende Versuch zeigt dies.

Es wurden gemischt:

A. 200 ccm $\frac{1}{10}$ n. $C_2O_4H_2$ ($\frac{C_2O_4H_2}{2}$ g pro Lit.), 20 ccm $\frac{1}{1}$ n. $MnSO_4$ und 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.

B. 200 ccm $\frac{1}{1}$ n. $C_2O_4H_2$, 20 ccm H_2O und 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$.

Der Titer der Lösung entsprach ccm $Na_2S_2O_3$	in A:	in B:
1. Sofort nach dem Mischen:	44.95	49.35
2. Nach dem Eintritt der Induktionsperiode in B:	26.34	10.00
3. Gegen Ende der Reaktion	0.4	0.3

Diese Erscheinung findet eine ganz einfache Erklärung. Da während der Induktionsperiode die Oxydation der Oxalsäure am lebhaftesten ist, so wird der Erfolg ein um so größerer sein, je länger die Dauer dieser Periode ist. Letzteres wird aber offenbar nach vorausgegangener Inkubationsperiode der Fall sein. In Fig. 2 sind die freien Energien der hylotropen Formen unseres Systems (ohne Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse) eingezeichnet. Der

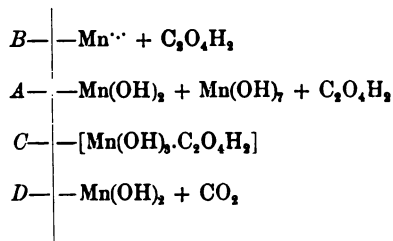
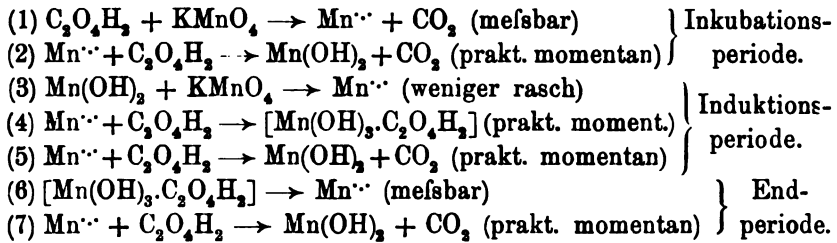


Fig. 2.

Punkt A stellt das System vor Beginn der Reaktion dar. Ist die Konzentration des Manganosalzes erheblich (Zusatz von Mangansulfat), so wird der mögliche Vorgang mit größerer Geschwindigkeit eintreten und von der weniger stabilen Form C zunächst mehr erzeugt werden, wie von der stabilen Form D. Bei geringer Manganoionenkonzentration (kein Zusatz von Mangansulfat) wird die Geschwindigkeit des Vorganges geringer sein und dadurch mehr von der stabilen Form D gebildet werden.¹

¹ Analog werden bei der rasch verlaufenden Reaktion $Cl_2 + NaOH$ an Stelle der beständigsten Form $NaCl + O_2$ die Formen $NaClO$ und $NaClO_2$ zunächst erreicht, und von da ab macht der Verlauf der Reaktion praktisch Halt. Bei der langsamen Reaktion $Cl_2 + H_2O$ erhält man hingegen die beständigste Form $HCl + O_2$ innerhalb einer meßbaren Zeit.

Wir können nun für die Einwirkung von Permanganat auf überschüssige Oxalsäure folgendes Reaktionsschema aufstellen:

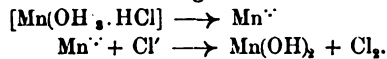


Bei vorherigem genügendem Zusatz von Manganosalz entfällt die Inkubationsperiode, die Dauer der Induktionsperiode ist unmeßbar kurz und der Umsatz nach (5) sehr gering. Der meßbare Verlauf der Reaktion entspricht dem Charakter der Endperiode.

Unterläßt man den Zusatz von Manganosalz, so nimmt je nach der Wasserstoffionenkonzentration die Inkubationsperiode mehr oder weniger Zeit in Anspruch. Der Umsatz nach Reaktion (5) der Induktionsperiode ist erheblich. Die Bildung des Komplexes nach (4) erfolgt nur im geringen Maße, und der praktische Ablauf der Endperiode erfordert weniger Zeit. Der Verlauf aller drei Perioden liegt im Meßbaren.²

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier gleich erwähnt, daß theoretisch jene drei Perioden nicht hintereinander, sondern nebeneinander und gleichzeitig verlaufen, denn jede Reaktion nimmt unendlich viel Zeit in Anspruch und ebenso werden die ersten Spuren eines jeden unter den herrschenden Bedingungen möglichen Stoffes mit unendlicher Gewalt gebildet. In unserem Beispiel ist aber der

² Genau dasselbe Schema und dieselben Regeln gelten für den Verlauf der Reaktion Salzsäure-Permanganat. Bei Gegenwart von Manganosalz erhält man neben einer geringen Chlorentwicklung sofort eine braune Lösung eines Manganisalzsäurekomplexes. Letzterer zersetzt sich mit meßbarer Geschwindigkeit (Endperiode) im Sinne der Gleichungen:

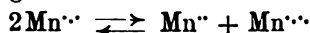


Bei Abwesenheit von Manganosalz zeigt sich auch hier eine Keimungsperiode, und nach Eintritt der Induktion erhält man neben einer reichlichen Chlorentwicklung nur mehr geringe Mengen des Manganisalzsäurekomplexes. Es ist darum vollkommen klar, daß GOOCH und PETERS (l. c.) bei der Titration der Oxalsäure mit Permanganat in salzsaurer Lösung zufolge von Chlorbildung einen Mehrverbrauch an Permanganat bekamen und daß letzterer (praktisch) wegfiel, wenn der Lösung von Haus aus Manganosalz zugesetzt wurde.

Charakter einer Periode mehr oder weniger vorherrschend, und man kann darum die praktische Annahme treffen, daß die drei Perioden hintereinander verlaufen.

5. Die Reaktion Mangansuperoxyd-Oxalsäure.

In der folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, daß Manganiionen in größerer Konzentration nicht bestehen können und in zwei äußere Oxydationstufen zerfallen. In der Regel geht der Zerfall nach Gleichung:



vor sich. Der Reaktionsverlauf wird im Sinne des oberen Pfeiles begünstigt werden:

1. durch Erhöhung der Manganiionenkonzentration;
2. durch Verringerung der Manganoionenkonzentration;
3. durch Überführung des vierwertigen Mangans in irgend eine komplexe Form.

Liegt die Reaktion Mangansalz-Oxalsäure, deren Verlauf durch das logarithmische Zeitgesetz bestimmt ist, vor, so wird durch eine Herbeiführung einer derartigen Gleichgewichtsverschiebung der regelmäßige Verlauf gestört werden, und die Koeffizienten werden ihre Konstanz einbüßen.

Was Punkt 1 anbelangt, so wird durch starke und zur Komplexbildung wenig befähigter Säuren die Manganiionenkonzentration erhöht, und wie die Versuche 4, 5, 6, 7, 8 und 10 zeigten, tritt Abweichung vom normalen Verlauf ein.

Nach Punkt 2 muß eine Verringerung der Mangansalzkonzentration einen ähnlichen Erfolg aufweisen, was ein Vergleich der folgenden zwei Versuche mit den Versuchen 1, 2 und 3 bestätigt.

Versuchsreihe.

1 KMnO₄, n MnSO₄, 54 C₂O₄H₂ auf 160 Liter.

103. Versuch.			104. Versuch.		
n = 4, Temp. 14.0° C.			n = 1, Temp. 14.0° C.		
t	A - x	$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$	t	A - x	$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	56.35	—	0	27.07	—
9	42.81	0.01326	6	22.47	0.01348
12	31.78	0.01309	12	19.24	0.01236
27	25.25	0.01291	22	14.83	0.01188
38	18.81	0.01254	34	10.94	0.01157
47	14.78	0.01237	53	6.70	0.01144
58	11.10	0.01217	71	4.20	0.01140
70	8.10	0.01204	∞	0	—
88	5.40	0.01157			
∞	0	—			

Die Konstanten zeigen einen deutlichen Gang. Zuzolge der geringen Manganokonzentration war bei Versuch 104 anfangs starke Induktion zu beobachten. Die Anfangskonzentration ist darum eine geringere.

Was Punkt 3 anbelangt, so muß die Gegenwart von Salzen, deren Kationen Manganite¹ bilden, ebenso wirken. Nach VOLHARD² sind Zinksalze ganz besonders geeignet, die Bildung von Manganiten zu verursachen.

Versuchsreihe.

1 KMnO₄, 7 MnSO₄, 30 H₂SO₄, 54 C₂O₄H₂, n ZnSO₄ auf 160 Liter.

105. Versuch.			106. Versuch.		
n = 2, Temp. 14,5° C.			n = 6, Temp. 15,5° C.		
ϕ	A-x	$\frac{1}{\phi} \log \frac{A}{A-x}$	ϕ	A-x	$\frac{1}{\phi} \log \frac{A}{A-x}$
0	51.42	—	0	44.80	—
8	29.28	0.0306	7	22.95	0.0415
15	18.30	0.0299	13	13.87	0.0392
21	12.42	0.0294	19	8.65	0.0376
29	7.33	0.0292	26	5.35	0.0355
39	3.94	0.0286	32	3.46	0.0348
∞	0	—	∞	0	—

Bei Versuch 106 schied sich ein gelblich weißer Niederschlag aus, welcher stets schwebend erhalten wurde. Im Vergleich mit Versuch 4 zeigen hier die Konstanten einen deutlichen Gang. Ferner nimmt mit der Zinksulfatkonzentration der Mittelwert der Koeffizienten zu.

Weniger wirksam wie Zinksulfat ist ein Zusatz von Magnesiumsulfat.

107. Versuch.			108. Versuch.		
1 KMnO ₄ , 7 MnSO ₄ , 54 C ₂ O ₄ H ₂ , 30 MgSO ₄ auf 160 Lit. Temp. 14.0° C.			1 KMnO ₄ , 7 MnSO ₄ , 54 C ₂ O ₄ H ₂ , 10 HNO ₃ , 30 MgSO ₄ auf 160 Lit. Temp. 14.0° C.		
ϕ	A-x	$\frac{1}{\phi} \log \frac{A}{A-x}$	ϕ	A-x	$\frac{1}{\phi} \log \frac{A}{A-x}$
0	50.85	—	0	51.53	—
10	35.11	0.0160	10	35.50	0.0162
19	25.30	0.0159	19	25.62	0.0160
26	19.55	0.0160	33	15.33	0.0160
33	15.09	0.0160	39	12.23	0.0160
44	10.12	0.0159	67	4.41	0.0159
61	5.63	0.0157	∞	0.	—
73	3.70	0.0156			
∞	0	—			

¹ Vergl. SALINGER, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 322.

² *Lieb. Ann.* **198** 317.

109. Versuch.			110. Versuch.		
1 KMnO ₄ , 7 MnSO ₄ , 54 C ₂ O ₄ H ₂ , 30 H ₂ SO ₄ , 6 MgSO ₄ auf 160 Liter. Temp. 15.5° C.			1 KMnO ₄ , 7 MnSO ₄ , 54 C ₂ O ₄ H ₂ , 30 H ₂ SO ₄ , 30 MgSO ₄ auf 160 Lit. Temp. 15.0° C.		
φ	A-x	$\frac{1}{\varphi} \log \frac{A}{A-x}$	φ	A-x	$\frac{1}{\varphi} \log \frac{A}{A-x}$
0	39.57	—	0	45.84	—
8	23.14	0.0291	8	26.74	0.0298
16	13.83	0.0285	15	16.90	0.0289
23	8.90	0.0282	22	10.93	0.0283
29	6.05	0.0281	29	7.08	0.0280
37	3.91	0.0272	39	3.91	0.0274
∞	0	—	∞	0	—

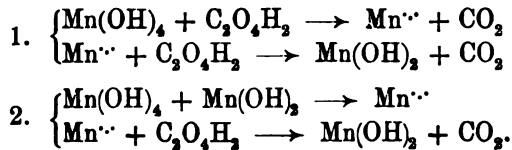
Die beiden folgenden Versuche zeigen den geringen Einfluss eines erhöhten Manganosalzzusatzes.

Versuchsreihe.

1 KMnO₄, 54 C₂O₄H₂, 75 H₂SO₄, n MnSO₄ auf 160 Liter.¹

111. Versuch.			112. Versuch.		
n = 14, Temp. 14.0° C.			n = 28, Temp. 14.0° C.		
φ	A-x	$\frac{1}{\varphi} \log \frac{A}{A-x}$	φ	A-x	$\frac{1}{\varphi} \log \frac{A}{A-x}$
0	48.63	—	0	44.20	—
8	15.56	0.0619	7	16.10	0.0627
14	7.20	0.0594	13	7.42	0.0596
20	4.00	0.0543	18	4.11	0.0573
26	2.14	0.0522	23	2.60	0.0535
∞	0	—	∞	0	—

In allen obigen Fällen geht also neben dem im ersten Abschnitt beschriebenen Zerfall des Manganioxalsäurekomplexes die Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Oxalsäure bei Gegenwart von Manganion vor sich. Letztere kann prinzipiell nach den beiden folgenden Schemen erfolgen:



Um zu entscheiden, nach welchem Schema die Reaktion vorwiegend vor sich geht, soll die Einwirkung von reinem Hyperoxyd

¹ Vergl. Versuch 6.

auf Oxalsäure bei wechselnder ManganoxydulKonzentration untersucht werden.

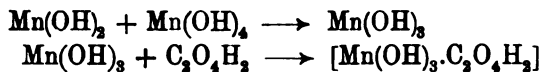
Die Herstellung des MnO_2 erfolgte nach der titrimetrischen Methode von GUYARD-VOLHARD,¹ indem zu einer mit Zinksulfat versetzten, heißen Lösung von Mangansulfat $\frac{1}{10}$ n. $KMnO_4$ bis zur Rotfärbung zugesetzt wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde dann auf ein Faltenfilter aufgegossen und mit heißem Wasser gewaschen. Niederschlag samt Filter wurden hierauf in den Fällungskolben zurückgebracht, mit einer gemessenen Menge Oxalsäure (resp. Oxalsäure und Mangansulfat) versetzt, und hernach wurde bis zur vollständigen Lösung des MnO_2 umgeschwenkt. Die erhaltene klare Lösung wurde sofort mit Jodkalium zersetzt und das ausgeschiedene Jod, welches ein Maß für die Menge des gebildeten Manganioxalats ist, mit Thiosulfat titriert.

Titer: 50 ccm $MnSO_4 = 33.90$ ccm $KMnO_4 = 33.14$ ccm $Na_2S_2O_3$

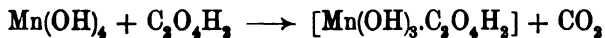
Von den 33.14 ccm MnO_2 ² wurden verwendet ccm

Das MnO_2 wurde gelöst in:	a) zur Oxalsäure- oxydation:	b) zur Mangani- oxalatbildung: ⁴
1. 200 ccm $\frac{1}{1}$ n. $C_2O_4H_2$ (norm. in oxydim. System)	19.24	13.90
2. do. + 20 ccm $\frac{1}{1}$ n. $MnSO_4$	5.27	27.87
3. 200 ccm $\frac{1}{1}$ n. $C_2O_4H_2$ + 20 ccm $\frac{5}{1}$ n. $KC_2H_3O_2$	17.54	15.60
4. do. + 20 ccm $\frac{1}{1}$ n. $MnSO_4$	2.09	31.05
5. 200 ccm KHC_2O_4 ³	17.14	16.00
6. do. + 20 ccm $\frac{1}{100}$ n. $MnSO_4$	16.24	16.90
7. do. + 20 ccm $\frac{1}{10}$ n. $MnSO_4$	9.62	23.52
8. do. + 20 ccm $\frac{1}{1}$ n. $MnSO_4$	1.42	31.72

Aus diesen Messungen ist ersichtlich, daß unter obigen Versuchsbedingungen, welche für die Bildung komplexer Manganioxalate günstig liegen, die Reaktionen:



rascher vor sich gehen, wie die Reaktion



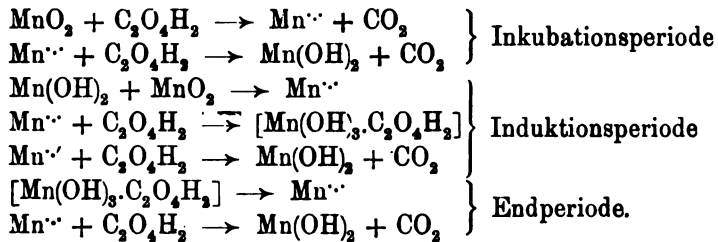
¹ TREADWELL, Lehrbuch II, S. 408 (1902).

² Das MnO_2 ist in äquivalenten Mengen Thiosulfat ausgedrückt.

³ Lösung von Kaliumhydrooxalat, bei Zimmertemperatur gesättigt.

⁴ Bei Versuch 1 und 2 bildete sich die braune Lösung der Manganioxalsäure, bei allen übrigen die kirschrote Lösung des Kaliummanganioxalats.

und dafs durch einen Manganosalzzusatz die Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation durch Mangansuperoxyd verringert wird. Jedoch war zu beobachten, dafs die Auflösung des Manganhyperoxyds um so rascher erfolgte, je gröfser die Konzentration des Manganosalzes war. Durch den Zusatz von Mangansulfat wurde also eine anfänglich bestehende, zwar geringe, aber immerhin wahrnehmbare Reaktionshemmung beseitigt. Es verhält sich demnach gegenüber Oxalsäure das Mangansuperoxyd ganz ähnlich dem Permanganat. Bei beiden Reaktionen läfst sich eine Keimungsperiode beobachten und ist letztere vorüber, so tritt energische Kohlensäureentwicklung ein. Auf Zusatz von Manganosalz entfällt bei beiden Reaktionen die Keimungsperiode, die energische Oxydation bleibt aber so viel wie aus, und das gebildete Manganioxalat zerfällt allmählich in Oxydul und Kohlensäure. Wäre die Dauer der Inkubationsperiode der Permanganat-Oxalsäurereaktion erheblich kürzer, so gewänne es zufolge dieser Umstände den Anschein, als würde Permanganat die Oxalsäure rascher oxydieren als Permanganat und Manganosalz. So liegen aber die tatsächlichen Verhältnisse bei der Mangansuperoxyd-Oxalsäurereaktion.¹ Wir können demnach für die Einwirkung von MnO_2 auf überschüssige Oxalsäure das folgende Schema aufstellen:

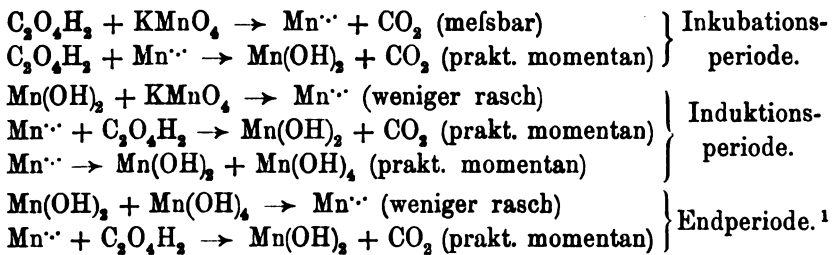


Je gröfser die Manganionenkonzentration, desto geringer ist die Oxydation der Oxalsäure während der Induktionsperiode. Von der analogen Permanganat-Oxalsäurereaktion unterscheidet sich dieser Reaktionsverlauf durch die ungemein kurze Dauer der Inkubationsperiode.

Das am Schluss des vierten Abschnittes für den Verlauf der Permanganat-Oxalsäurereaktion aufgestellte Schema gilt unter den

¹ Dieselben Beobachtungen lassen sich bei der Einwirkung von MnO_2 auf HCl machen. Es gelten daher dieselben Regeln und das nachstehende Schema auch für die analoge Mangansuperoxyd-Salzsäurereaktion.

Bedingungen, welche für die Bildung eines $[\text{Mn}(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2]$ -Komplexes günstig liegen. Unter anderen Bedingungen, nämlich geringe Oxalsäure- und groÙe Wasserstoffionenkonzentration, wird es zur Manganiooxalatbildung nicht kommen können, und das während der Induktionsperiode entstehende Manganion wird in die beiden äußeren Oxydationsstufen $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und $\text{Mn}(\text{OH})_4$ zerfallen. Nachdem wir im vorangehenden die Art der Einwirkung des Mangansuperoxyds auf Oxalsäure bei Gegenwart von Manganoxydul kennen gelernt haben, so werden wir für die Reaktion Permanganat-Oxalsäure, letztere in geringer Konzentration und in stark saurer Lösung, folgendes Schema aufstellen können:



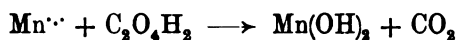
Von den drei Perioden erfordert bloÙ der praktische Ablauf der ersteren eine meÙbare Zeit. Umgeht man durch einen Zusatz von Mangansulfat die Inkubationsperiode, so liegt der durch Manganosalz beschleunigte, rasch verlaufende Vorgang der Oxalsäuretitration vor.

6. Die Reaktion Manganion-Oxalsäure.

In den vorangehenden Abschnitten wurde die Reaktion Permanganat-Oxalsäure in einzelne Zwischenreaktionen zerlegt. Jedoch ist diese Zerlegung eine bloÙ vorläufige, indem es nicht ausgeschlossen ist, daß die einzelnen Zwischenreaktionen Bruttoreaktionen noch einfacherer Primärreaktionen vorstellen. So wäre es denkbar, daß das Kation $\text{Mn}^{\cdot\cdot\cdot}$ der wirksame Bestandteil des Permanganats ist. Mit dieser Annahme stünde der Umstand, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure durch Permanganat mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration zunimmt, im Einklang, denn die Kon-

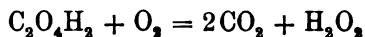
¹ Der rasche Verlauf der meÙbaren Reaktion dieser Periode, sowie die geringe Löslichkeit des Mangansuperoxyds würden der näheren kinetischen Prüfung dieser Reaktionsperiode erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

zentration jener Kationen muß durch Säuren erhöht werden. Indefs handelt es sich in diesen Fällen bloß um verschiedene Formen ein und derselben Oxydationsstufe. Was hingegen die Oxydation der Oxalsäure anbelangt, so sind wichtige Andeutungen vorhanden, daß dieselbe nicht direkt zu Kohlensäure sondern über eine Primäroxydverbindung des Kohlenstoffs erfolgt. Da nach unseren Schemen das Manganiion das wichtigste Oxydans für Oxalsäure ist, so folgt daraus, daß die Reaktion



zum mindesten in zwei weitere Reaktionen zerlegt werden muß. Wie nun auch die Zerlegung vorgenommen werden wird, so steht auf jeden Fall fest, daß das Verschwinden der Manganiionen gegenüber den anderen Reaktionen mit unmeßbarer Geschwindigkeit erfolgt. Es kann demnach dieser Umstand keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben. Dagegen wäre die Feststellung der primären Oxydationsstufe der Oxalsäure von Interesse.

Im Jahre 1894 zeigte RICHARDSON,¹ daß bei der Oxydation der Oxalsäure im Lichte etwas entsteht, was Titansäure gelb färbt, aus Jodkalium Jod ausscheidet und nach Zusatz von Ammoniumoxalat, Chromsäure und Äther den letzteren blau färbt. RICHARDSON nahm an, daß jenes Produkt Wasserstoffsperoxyd ist und stellte für die Oxydation der Oxalsäure durch Sauerstoff die Gleichung



auf. Ich habe weitere Versuche angestellt und gefunden, daß das jodausscheidende Produkt tatsächlich während der Oxydation der Oxalsäure entsteht. Im Dunkeln aufbewahrte Lösungen gaben die Reaktion nur ganz unmerklich, nach längerem Stehen am Licht, namentlich aber bei Gegenwart von Mangansulfat, das die Oxydation beschleunigt, tritt dieselbe deutlich auf.

Gegenüber Kaliumpermanganat verhält sich nun die Oxalsäure, wie die Versuche von VON GEORGIEVICS und SPRINGER² zeigten, ganz ähnlich. Die letzteren wiesen das Auftreten eines superoxydartigen Körpers, dessen Bildung während der ganzen Dauer des Prozesses

¹ *Journ. Chem. Soc.* 65 (1894), 450. — Vergl. JORISSEN, *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 521. — JORISSEN und REICHER, *Handelingen van het Zevende Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres*, Gent 1903.

² *Monatshefte f. Chem.* 21 (1900) 419.

(nur nicht am Ende desselben) erfolgt, durch die Jod- und Titanreaktion nach. Die naheliegende Vermutung, daß jenes superoxydartige Zwischenprodukt Hydroperoxyd sei, hielten sie mit Rücksicht auf den Umstand, daß letzteres auf Permanganat unter Sauerstoffentwicklung einwirkt, für unberechtigt. Im folgenden habe ich die Titration von Oxalsäure mit Permanganat bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd unter verschiedenen Versuchsbedingungen¹ geprüft und gefunden, daß sich die Reaktionen $C_2O_4H_2 - KMnO_4$ und $H_2O_2 - KMnO_4$ gegenseitig nicht beeinflussen und demnach für sie das Koexistenzprinzip in voller Strenge gilt.

$$\begin{aligned} 1 \text{ ccm } H_2O_2 &= 1.394 \text{ ccm } KMnO_4 \\ 1 \text{ ccm } C_2O_4H_2 &= 1.035 \text{ ccm } KMnO_4 \end{aligned}$$

$$10 \text{ ccm } C_2O_4H_2 + 2 \text{ ccm } H_2O_2 = 13.15, 13.14, 13.14 \text{ ccm } KMnO_4 \\ \text{statt } 13.14 \text{ ccm}$$

$$10 \text{ ccm } C_2O_4H_2 + 10 \text{ ccm } H_2O_2 = 24.30, 24.31, 24.30 \text{ ccm } KMnO_4 \\ \text{statt } 24.29 \text{ ccm.}$$

Aus diesen Gründen muß ich mich der Anschauung GEORGIEVICS und SPRINGERS, daß der superoxydartige Körper eine Kohlenstoffverbindung ist, anschließen, obwohl zugestanden werden muß, daß die Reaktionen desselben denjenigen des Hydroperoxyds sehr ähnlich sind. So ist bei der Einwirkung des superoxydartigen Zwischenproduktes auf Jodwasserstoff die bekannte Verzögerung zu beobachten, während auf Zusatz von Natriumacetat und Spuren von Ferrosalz die Jodausscheidung sofort eintritt.

Das Auftreten des Primäroxyds der Oxalsäure während des Oxydationsprozesses und dessen langsames Einwirken auf Jodwasserstoff hat sich bei allen vorangehenden Untersuchungen sehr unangenehm bemerkbar gemacht, indem nach Fixierung des Systemes durch Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thio-sulfat die Lösung immer wieder „nachbläute“.² Gewöhnt man sich an ein rasches Beobachten des Endpunktes, so hat dieser Umstand, wie die guten Konstanten der ersten Versuche zeigten, auf das Resultat keinen besonders nachteiligen Einfluß. Anders liegt es

¹ Titration mit oder ohne Mangansulfatzusatz, in der Kälte und unter Erwärmen.

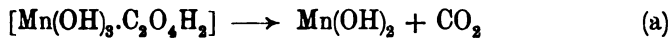
² HARCOURT und ESSON (l. c. S. 211) hatten das Nämliche beobachtet. Das Nachbläuen erinnert lebhaft an das Verhalten von Spuren salpetriger Säure gegen Jodwasserstoff und Sauerstoff.

allerdings für den Fall, daß zufolge einer vorangegangenen starken Induktion und der damit verbundenen raschen Oxalsäureoxydation die Konzentration des Zwischenproduktes eine erheblichere ist. Dann wird, insbesondere gegen Schluß der Reaktion, die Konstanz der Koeffizienten darunter leiden. Diesem Umstand ist die schlechte Übereinstimmung der Werte $\frac{\Delta \log (A - x)}{-\Delta \vartheta}$ der Endperiode der Versuche 83, 84, 85, 86 und 88 zuzuschreiben.

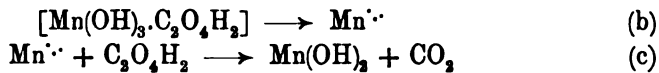
Eine eingehendere Untersuchung der Primäroxydation der Oxalsäure würde den Rahmen dieser Abhandlung zu sehr überschreiten. Ich habe mich darum begnügt, auf letztere an dieser Stelle hinzuweisen.

7. Zusammenfassung.

Es wurde zunächst von einer von HARCOURT und ESSON untersuchten monomolekularen Reaktion ausgegangen und gezeigt, daß die beiden Forscher den Zerfall des Manganioxalats



gemessen haben. Nachher wurde gezeigt, daß die Manganionen die Oxydation der Oxalsäure verursachen und daß demnach die Reaktion (a) wie folgt zerlegt werden muß:



Die Untersuchung der Einwirkung äquivalenter Mengen Mangansalz in Form von Phosphat und Acetat auf Oxalsäure ergab keine Reaktion höherer Ordnung.¹ Eine Erhöhung der Oxalsäurekonzentration sowie eine Verdünnung der gesamten Reaktionsmasse auf das Doppelte ergab in (a) keine Veränderung der Geschwindigkeitskoeffizienten. Aus beiden Tatsachen folgt der unmeßbar rasche Verlauf der Reaktion (c). Es kann demnach nur die Reaktion (b), die Geschwindigkeit der elektrolytischen Dissoziation des Mangansalzes gemessen werden. Jener Vorgang ist ein solcher erster Ordnung. Soll die Übereinstimmung der Konstanten eine befrie-

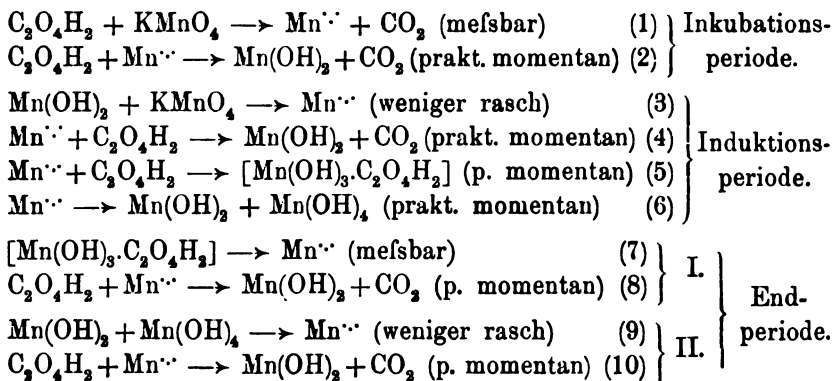
¹ Aus diesem Umstand ergibt sich ebenfalls die Notwendigkeit der Zerlegung der Gleichung Manganikkomplex + Oxalsäure \longrightarrow $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ in mindestens zwei Teilreaktionen, von denen die meßbare monomolekular verlaufen muß.

digende sein, so darf das Mangansalz nur in Form eines einzigen Komplexes vorhanden sein. In der folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, daß die Reaktion (b) einem Gleichgewichte, welches praktisch ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, entspricht. Aus diesem Grunde können die Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung nur bei konstanter Oxalsäurekonzentration genügend konstant sein.

Im dritten Abschnitt wurde die Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure bei Abwesenheit von Mangansalz untersucht. Es zeigt sich anfangs die geringe Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation durch Permanganat. Später tritt Bildung von Mangansalz ein, und während derselben erfolgt eine heftige, induzierte Oxydation der Oxalsäure. Nach Ablauf dieser Periode resultiert der oben untersuchte Vorgang erster Ordnung.

Als Ursache der Koppelung der induzierten Oxalsäureoxydation wurde die intermediäre Bildung der Manganoionen erkannt. Die weiteren Untersuchungen ergaben die Tatsache, daß sich Mangansuperoxyd gegenüber Oxalsäure genau so verhält wie Permanganat.

Die Reaktion Permanganat-Oxalsäure kann demnach folgendermaßen formuliert werden:



Die Geschwindigkeit der Reaktion (1) wächst mit zunehmender Azidität. Der Umsatz nach Reaktion (4) ist um so größer, je langsamer, zufolge einer geringen Manganoionenkonzentration die Reaktion (3) verläuft. Bei Zugabe von Mangansulfat entfällt die Inkubationsperiode, die meßbare Reaktion der Induktionsperiode verläuft sehr rasch, und der Umsatz nach Reaktion (4) ist am geringsten. Wenn die Bedingungen für die Bildung komplexer Mangansalze günstig

liegen, das sind grofse Oxalsäure- und geringe Wasserstoffionen-konzentration, verläuft die Reaktion (5) der Induktionsperiode am raschesten, und die Endperiode erfolgt nach I. Im anderen Falle waltet der Umsatz nach Reaktion (6) vor, und die Endperiode verläuft nach II.

Im Laufe der Abhandlung wurde wiederholt auf das der Oxalsäure ähnliche Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren gegenüber Manganisalz, Mangansuperoxyd und Permanganat hingewiesen.

Zum Schlufs halte ich es für eine angenehme Pflicht, dem Leiter unseres Laboratoriums, Herrn Professor Dr. GEORG VORTMANN, für die mir erteilten Ratschläge, so wie für seine lebenswürdige Unterstützung, welche mir während der ganzen Arbeit zuteil wurde, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Wien, Laboratorium für analyt. Chemie an der k. k. techn. Hochschule, im Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1904.

Über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse.

Von

ANTON SKRABAL.

Mit 6 Figuren im Text.

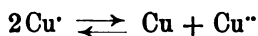
Im Jahre 1900 hat LUTHER¹ die Stoffe mit mehreren Oxydationsstufen untersucht. Er kam zu dem Resultat, daß eine mittlere Oxydationsstufe, welche unter den Versuchsbedingungen freiwillig in die beiden äußeren zerfällt, ein stärkeres Oxydationsmittel als die höchste und ein stärkeres Reduktionsmittel als die tiefste Oxydationsstufe ist. „Man kann also durch Oxydation ein stärkeres Reduktionsmittel erhalten, und durch Reduktion ein stärkeres Oxydationsmittel.“ Ich führe als Beispiel einige derartige mittlere Oxydationsstufen an:

Anrochlorid \longrightarrow Gold + Anrichlorid,
Kuprosalz \longrightarrow Kupfer + Kuprisalz,
Hypochlorit \longrightarrow Chlorid + Chlorat,
Chlorat \longrightarrow Chlorid + Perchlorat,
Perchlorat \longrightarrow Chlorid + Sauerstoff,
Hydroperoxyd \longrightarrow Wasser + Sauerstoff,
Schwefelige Säure \longrightarrow Schwefel + Schwefelsäure,
Mangansäure \longrightarrow Mangansuperoxyd + Permangansäure,
Salpetrige Säure \longrightarrow Stickoxyd + Stickstoffdioxyd,
Aldehyd \longrightarrow Alkohol + Säure,
Oxalsäure \longrightarrow Kohlenoxyd + Kohlensäure,
Oxalsäure \longrightarrow Ameisensäure + Kohlensäure.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 488 und 36, 385.

Es ist auffallend, daß bei Oxydationsprozessen gerade jene mittleren Oxydationsstufen „zunächst“ oder „primär“ entstehen.¹ Letztere sollen aus diesem Grunde „Primäroxide“ genannt werden.²

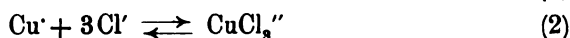
Sollte einmal während eines Oxydationsvorganges die Bildung einer Primäroxidverbindung nicht beobachtet werden, so werden wir im Sinne des Reaktionsstufengesetzes annehmen können, daß die Reaktion zwar über ein Primäroxid vor sich ging, daß aber der Zerfall desselben in demselben Maße erfolgte wie dessen Bildung. Ob nun eine Primäroxidverbindung mehr oder weniger rasch zerfällt, oder ob umgekehrt aus zwei äußeren Oxydationsstufen die Bildung einer Primäroxidverbindung erfolgt, ist von den elektrolytischen Dissoziationsverhältnissen abhängig. So ist in der Reaktion



das Gleichgewicht stark auf der rechten Seite der Gleichung gelegen.³ Die Reaktion verläuft aber auch umgekehrt, wenn das Kupferoxydul in Form wenigdissoziierter Verbindungen oder komplexer Ionen⁴ (CuCl_2' , CuCl_3'') auftreten kann. Unsere Gleichgewichte beziehen sich demnach auf die elementaren Ionen.

Da nun bei Oxydationsvorgängen Primäroxidionen nach einem Gleichgewichte entstehen und nach einem anderen wieder zerfallen oder in komplexe Verbindungen übergehen, so können wir aus den Gleichgewichtsverhältnissen auf die relative Geschwindigkeit der in Betracht kommenden Zwischenreaktionen schließen.

An einigen Beispielen soll dieser Satz besprochen werden. Betrachten wir die Bildung von Kuprosalz aus Kuprichlorid, Salzsäure und Kupfer, so handelt es sich um folgende Reaktionen:



Sowohl in (1) als auch in (2) ist das Gleichgewicht stark auf der rechten Seite der Gleichung gelegen. Nach der kinetischen

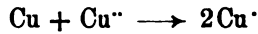
¹ Daß die „Primäroxide“ als die unter den gegebenen Umständen am wenigsten beständigen Oxydationsstufen zunächst entstehen, steht im Einklange mit dem OSTWALDSCHEN Reaktionsstufengesetz. *Zeitschr. phys. Chem.* 22, 306.

² Die Bedeutung der Primäroxide für die Oxydationsprozesse hat LUTHER zuerst erkannt. Vergl. *Zeitschr. phys. Chem.* 36, 393, Fußnote 1.

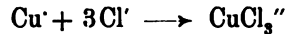
³ BODLÄNDER und STORBECK, *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 1 u. 458.

⁴ Wir wollen unter einem komplexen Ion im weiteren Sinne auch jedes sauerstoffhaltige Anion verstehen.

Auffassung des chemischen Gleichgewichtes müssen wir annehmen, daß beide Vorgänge im Sinne des oberen Pfeiles ungleich rascher erfolgen als im entgegengesetzten Sinne. Setzen wir voraus, daß unsere Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, so kommt letztere dem Vorgang



zu, während die Zwischenaktion



ungleich rascher erfolgt.

Noch anschaulicher wird das Reaktionsbild, wenn wir die „freie Energie“ der hylotropen Formen, welche unser System durchläuft, auf einer vertikalen Geraden auftragen. Bezeichnen wir der Kürze halber die Formen $\text{Cu} + \text{Cu}'' + 6\text{Cl}'$, $2\text{Cu}' + 6\text{Cl}'$ und $2\text{CuCl}_3''$ mit A , B und C , so zeigt uns Fig. 1 deren freie Energie und die beiden Pfeile den Weg, den unser System zurücklegt. Nachdem $B \rightarrow A$ und $B \rightarrow C$ freiwillig erfolgt, so muß sowohl A als auch C tiefer als B liegen, und da ferner $A \rightarrow C$ freiwillig vor sich geht, so muß A höher als C gelegen sein.

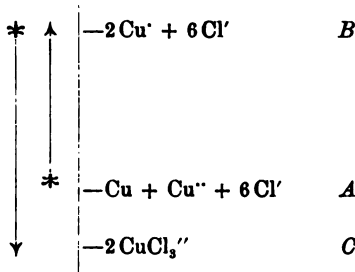
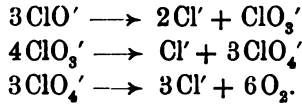


Fig. 1.

Es bildet sich zufolge des Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons B$ eine Spur B . Letztere geht fast vollständig in C über. Dadurch wird das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ gestört, und es muß sich wieder etwas B nachbilden u. s. w. Aus unserem Schema ist nun zu ersehen, daß, wenn der Vorgang $A \rightarrow C$ mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, letztere dem durch den aufsteigenden Pfeil angedeuteten Vorgang $A \rightarrow B$ zukommt, während der durch den sinkenden Pfeil angezeigte Vorgang $B \rightarrow C$ unmeßbar rasch erfolgt.

Wie wir noch sehen werden, scheinen die Verhältnisse bei allen Oxydationsprozessen, gleichgültig ob dieselben meßbar, unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam verlaufen, stets so zu liegen, daß der Zerfall der elementaren Primäroxydionen in zwei äußere Stufen oder deren Überführung in komplexe Ionen oder undissoziierte Verbindungen ungleich rascher erfolgt als die entgegengesetzten Vorgänge, zufolge deren sie sich bilden.

Ein anderes Beispiel bietet die Einwirkung von Chlor auf Wasser. Arbeitet man bei größerer OH'-Ionenkonzentration, also in alkalischer Lösung, so gehen die Primäroxydionen in komplexe Anionen über und zerfallen in diesem Zustande nur allmählich in zwei äußere Oxydationsstufen:



Diesen komplexen Formen liegen die elementaren Primäroxydionen, Cl', Cl \cdots und Cl $\cdots\cdots$ zugrunde.¹ Unterläßt man den Alkalizusatz, so kann zufolge der im Lauf der Reaktion sich bildenden Wasserstoffionen die Komplexbildung nur in geringem Maße vor sich gehen, und nachdem die elementaren Primäroxydionen rascher zerfallen würden, als sie entstehen können, so werden wir ihre Bildung nicht

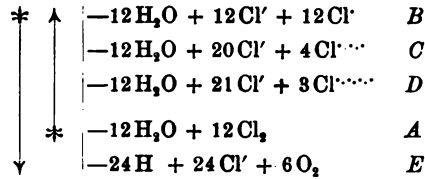
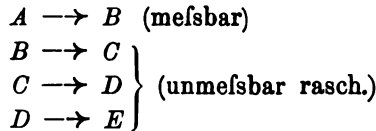


Fig. 2.

beobachten. Wir haben demnach für die Zersetzung des Chlorwassers folgendes Schema (Fig. 2): A → B → C → D → E

Die Bruttoreaktion A → E verläuft in folgenden Stufen:



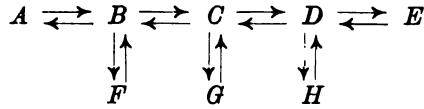
Die Ergebnisse von WITTEW² stimmen mit diesem Schema überein.

Wesentlich anders gestaltet sich der Verlauf, wenn, wie bei Gegenwart von Alkali, die Bedingungen für die Bildung komplexer Verbindungen der Primäroxyde günstig liegen. Die Gleichgewichte,

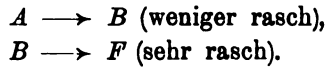
¹ Über die Berechtigung der Annahme derartiger vielwertiger Ionen vergl. OSTWALD, Grundriss, 3. Aufl., (1899), S. 441. Speziell über Halogenkationen vergl.: JAKOWKIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **29** (1899), 613. — STIEGLITZ, *Journ. Am. Chem. Soc.* **23** (1901), 797. — NOYES und LYON, *Journ. Am. Chem. Soc.* **23** (1901), 460. — WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 385.

² *Pogg. Ann.* **94** (1855), 598. Vergl. ferner: BUNSEN und ROSCOE, *Pogg. Ann.* **96** (1855), 373. — POPPER, *Lieb. Ann.* **227** (1885), 161.

welche zwischen den einzelnen hylotropen Formen unseres Systems (Fig. 3) bestehen, können durch folgendes Schema dargestellt werden:



So verläuft der unmeßbar rasche Vorgang $A \rightarrow F$ nach folgendem Schema:



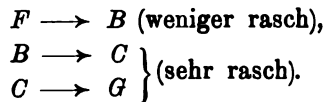
Während nun die Reaktion bis zur Bildung von F (in der Wärme bis zur Bildung von G) fast momentan verläuft, gestaltet sich von

*	↑	—24 OH' + 12 Cl' + 12 Cl'	B	da ab der Reaktionsverlauf so langsam, daß wir ihn nicht abwarten können. Es ist dies jene allgemeine Erscheinung, daß die anfangs so rasch verlaufenden Vorgänge ihre endliche Gleichgewichtslage viel später erreichen.
		—24 OH' + 20 Cl' + 4 Cl'···	C	
		—24 OH' + 21 Cl' + 3 Cl'····	D	
	*	—24 OH' + 12 Cl,	A	
	↓	—12 H ₂ O + 12 Cl' + 12 ClO'	F	Aus Figur 3 läßt sich herauslesen, was geschieht, wenn wir den hylotropen Formen F , G und H , etwa dem Chlorat, Salzsäure, welche ionisierend wirkt, zusetzen. Es wird sich in diesem Falle aus G (Fig. 3)
		—12 H ₂ O + 20 Cl' + 4 ClO ₃ '	G	
		—12 H ₂ O + 21 Cl' + 3 ClO ₄ '	H	
		—12 H ₂ O + 24 Cl' + 6 O ₃	E	

Fig. 3.

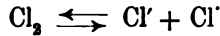
mit meßbarer Geschwindigkeit C (Fig. 2) bilden. Letztere Form wird aber nur zum ganz geringen Teil über D nach E gehen, sondern weiter rascher über B die weniger beständige Form A erreichen. Ist erst alles G (Fig. 3) in A (Fig. 2) übergeführt, so wird nun der bei der Zersetzung des Chlorwassers beschriebene langsame Vorgang eintreten.

Für die Bildung von Chlorat aus Hypochlorit würde sich nach Fig. 3 folgendes Reaktionsschema ergeben:



Für alle anderen Vorgänge läßt sich auf die gleiche Art ein Reaktionsbild gewinnen.

Bei Besprechung des Gleichgewichtes $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ haben wir gesehen, daß, je nach den Versuchsbedingungen, die Reaktion sowohl in dem einen als auch in dem anderen Sinne verlaufen kann. Ebenso entspricht auch die Reaktion

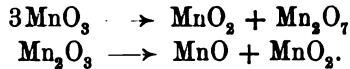


einem Ionengleichgewichte, welches fast ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, denn Hypochlorite geben mit Salzsäure Chlor. Wir können aber die Reaktion auch im entgegengesetzten Sinne verlaufen lassen, wenn wir das Primäroxydion Cl^+ durch Zusatz von Alkali in die komplexe Form ClO^- überführen.

Fast man diese Erscheinungen zusammen, so kann man sagen: Durch Änderung der Versuchsbedingungen können Primäroxyde nach derselben Gleichung, nach welcher sie sich bilden, auch wieder zerfallen, und umgekehrt kann ihre Bildung wieder nach einer Zerfallsgleichung vor sich gehen.

Nach diesen Erläuterungen mehr allgemeiner Natur soll die Primäroxydation der Elemente Mangan, Eisen und Chrom eingehender besprochen werden.¹

Was zunächst das Mangan anbelangt, so zeigen zwei Oxydationsstufen, die Mangansäure und das Manganioxyd, den Charakter der Primäroxyde, denn beide Oxydationsstufen sind sehr unbeständig und geneigt, in zwei äußere Stufen zu zerfallen:

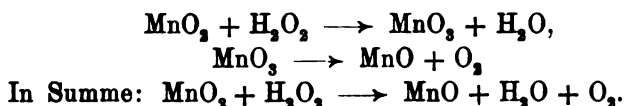


Es wird uns demnach die Darstellung nur solcher Verbindungen dieser Primäroxyde gelingen, welche entweder schwerlöslich, wenig dissoziiert oder stark komplex sind. Da MnO_3 ein Oxyd mit stark sauren Eigenschaften ist, so liegt es nahe, dieses in Form eines sauerstoffhaltigen Anions zu gewinnen. Ein solches Anion ist dasjenige der Mangansäure MnO_4^- .

Es ist bekannt, daß bei oxydierenden Schmelzen zunächst Manganate entstehen. Ferner bildet sich bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Braunstein und Schwefelsäure MnO_3 primär:²

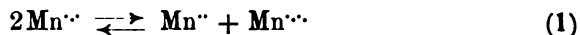
¹ Vergl. A. SKRABAL, *Österr. Chem. Zeitg.* 1903, 533.

² MANCHOT, *Lieb. Ann.* 325 (1902), 93.

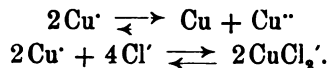


Weit häufiger entsteht durch Oxydation von Manganosalzen primär Manganisalz. Es gelingt die Herstellung der schwerlöslichen Verbindungen des dreiwertigen Mangans wie Mn_2O_3 und dessen Hydrate, Manganiortophosphat¹ $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, saures Mangani-pyrophosphat MnHP_2O_7 , Kaliummanganipyrophosphat MnKP_2O_7 und Manganimetaphosphat $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$.² Andererseits sind Manganisalze in Lösung nur dann genügend beständig, wenn sie entweder stark komplex sind, wie etwa Kaliummanganicyanid,³ oder wenn, wie bei Gegenwart von konzentrierter Essigsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w., durch die große Säureanionenkonzentration die elektrolytische Dissoziation der Manganisalze zurückgedrängt wird.

Verdünnen wir eine derartige starksaure Lösung eines Manganisalzes, so tritt einerseits Hydrolyse und Ausscheidung von Manganihydroxyd ein, andererseits zerfällt das Manganisalz in Manganosalz und Manganhyperoxyd. Wir haben es demnach mit folgenden Reaktionen, bei welchen das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Gleichungen gelegen ist, zu tun:



A' bedeutet ein einwertiges Anion. Versuchen wir durch Verdünnung mit Wasser das Gleichgewicht (2) zugunsten des Mangani-ions zu verschieben, so wird letzteres wieder im Sinne der Reaktion (1) in Manganion und Manganhyperoxyd, welches hydrolytisch gefällt wird, zerfallen. Es liegen hier die Verhältnisse genau so, wie bei dem bereits besprochenen Fall:



Es soll nun gezeigt werden, daß bei der Oxydation eines Manganosalzes tatsächlich Manganverbindungen primär entstehen. Setzt man eine salmiakammoniakalische Manganosalzlösung der Luft aus,

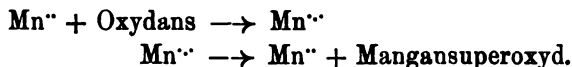
¹ CHRISTENSEN, Oversigt over des Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

² SCHJERNING, Journ. prakt. Chem. [2] 45 (1892), 515.

³ CHRISTENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 31 (1885), 163.

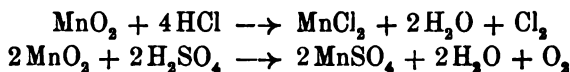
so oxydiert der Sauerstoff derselben das Manganosalz zu Manganihydroxyd. Ferner entsteht Manganiacetat bei der Oxydation von Manganoacetat durch FEHLINGSche Lösung unter Ausscheidung von Kupferoxydul.¹

In saurer Lösung erzeugen dagegen Oxydationsmittel eine Fällung von Mangansuperoxyd. Letzteres entsteht aber nicht primär, sondern durch Zerfall des Manganiions:



Sorgen wir aber dafür, daß eine reichliche Menge von Anionen, welche mit Manganiion komplexe oder wenig dissoziierte Verbindungen liefern, zugegen ist, so erhalten wir Mangansalz. Als Oxydationsmittel können wir Permanganat,² Salpetersäure,³ Persulfate, CAROSche Säure⁴ oder die anodische Oxydation⁵ wählen.

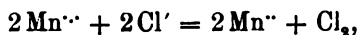
Ferner entsteht bei der Reduktion von Braunstein durch Säuren:



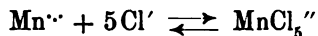
Manganiion als Zwischenprodukt. Verwenden wir an Stelle der verdünnten Säuren konzentrierte, so erhalten wir Mangansalze.⁶ Letztere zerfallen im Sinne der Reaktionen:



in die beiden äußeren Oxydationstufen Manganosalz und Chlor resp. Sauerstoff. Da obige Reaktionen Ionenreaktionen sind z. B.



so werden sie um so rascher vor sich gehen, je günstiger die Bedingungen für die Bildung von Manganiion liegen. Eine Vermehrung der Chlorionen kann zufolge des Gleichgewichtes



auch eine Verzögerung des Zerfalls herbeiführen.

¹ CHRISTENSEN, Oversigt over det Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

² CHRISTENSEN, Oversigt over det Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

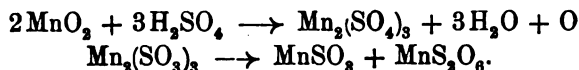
³ CHRISTENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 28 (1883), 1.

⁴ BAEYER und VILLIGER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2488.

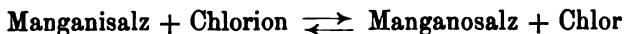
⁵ CHRISTENSEN, Oversigt over det Kong. Vidensk. Selsk. Forh. 1896, S. 94.

⁶ NEUMANN, *Monatshefte* 15 (1894), 489.

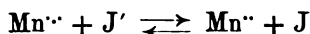
Selbst bei der Reduktion des Braunsteins durch schweflige Säure zu Mangandithionat bildet sich nach JULIUS MEYER¹ primär das äußerst unbeständige Manganisulfit:



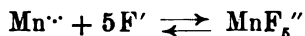
Da die Reaktion



einem Ionengleichgewichte entspricht, so folgt daraus, daß man umgekehrt aus Chlor und Manganosalz dann Manganichlorid herstellen kann, wenn man durch reichlichen Zusatz von Anionen dafür sorgt, daß die Konzentration der Manganiionen zurückgeht. Es kommt dies abermals einer Bestätigung des Satzes gleich, daß die Primäroxide nach derselben Reaktion, nach welcher sie zerfallen, auch entstehen können, wenn man eine zweckentsprechende Änderung der elektrolytischen Dissoziationsverhältnisse herbeiführt. Selbst die Reaktion



kann man umkehren, d. h. im Sinne des unteren Pfeiles verlaufen lassen, wenn man durch Zusatz von Fluorionen, etwa nach der Gleichung:



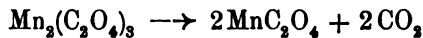
die Konzentration der Manganiionen verringert. Versetzt man eine Lösung von Ammoniumhydrofluorid mit Mangansulfat und etwas Flußsäure, so verschwindet nach Zusatz von Jodlösung und Stärkekleister, wenn auch langsam, rascher im Sonnenlichte, die blaue Farbe der Jodstärke. Nach einem Zeitraum von einigen Stunden ist auf diese Art das Jod von 1 ccm einer 10 n. Jodlösung verschwunden. Setzt man zu der erhaltenen Lösung etwas Schwefelsäure, so erscheint infolge Bildung von Manganiion und Zurückdrängung der Fluorionenkonzentration — Fluorwasserstoff ist bekanntlich wenig dissoziiert — sofort wieder die blaue Farbe der Jodstärke.

Ebenso wie bei der Reaktion Manganisalz-Halogenid sind auch bei der Reaktion:



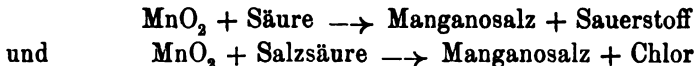
¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 3606.

Andeutungen vorhanden, daß dieselbe reversibel verläuft. Die Umkehrbarkeit der Reaktion wird bei Erhöhung der Konzentration der Manganionen und der Anionen, zufolge der Möglichkeit der Bildung undissoziierter Mangansalze, zunehmen. Das sind aber die Bedingungen, wie sie bei konzentrierten Mangansalzlösungen vorliegen. Konzentrierte Mangansalzlösungen und die aus ihnen entstehenden Kristalle der festen Salze werden demnach eine rosenrote Farbe besitzen. Die schon sehr alte Annahme, daß die rote Farbe der Mangansalze von höheren Oxydationsstufen, von Spuren von Mangansalz herrührt, gewinnt hiermit an Wahrscheinlichkeit. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß bei der Reduktion von Mangansalzen, seien sie wie immer gefärbt, durch überschüssige Oxalsäure oder andere Reduktionsmittel vor der vollständigen Entfärbung jener, den Mangansalzen eigene, rosenrote Farbenton auftritt. So zeigt das von KEHRMANN¹ dargestellte Doppelsalz $K_2Mn(C_2O_4)_3 + 3H_2O$, welches fast schwarze Kristalle bildet, bei seiner im Sonnenlichte eintretenden Zersetzung

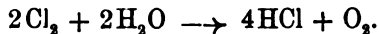


die Bildung des rosenroten Manganooxalats. Endlich wird die Umkehrung der Reaktion praktisch eine vollständige, wenn, wie dies bereits erwähnt wurde, das Mangansalz etwa in salmiakammoniakalischer Lösung vorliegt.

Bezüglich der Kinetik der Reaktionen:



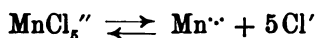
ist zu bemerken, daß sich die Verhältnisse so ähnlich gestalten wie bei der näher untersuchten Reaktion:



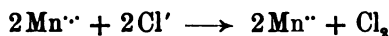
Beide Reaktionen verlaufen über die Primäroxidstufen Mn^{2+} resp. $Cl^{\cdot\cdot}$, $Cl^{\cdot\cdot\cdot}$ u. s. w. Die Konzentration derselben erreicht aber nur dann einen meßbaren Betrag, wenn sie in Form komplexer Ionen oder schwach dissoziierter Verbindungen wie $MnPO_4$, $MnCl_5^{2-}$ resp. ClO^{\cdot} , ClO_2^{\cdot} u. s. w. auftreten können. Ist letzteres aber der Fall, so verläuft von da ab bis zur schließlichen Gleichgewichtslage

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 20 (1887), 1594.

die Reaktion nur mehr sehr gehemmt und in der Weise, daß sich im Sinne des Gleichgewichtes:

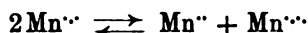


mit meßbarer Geschwindigkeit eine Spur des elementaren Primäroxydions bildet, welches letztere dann praktisch momentan nach der Gleichung:



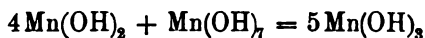
weiter reagiert.

Mit der Erkenntnis eines Ionengleichgewichtes von der Gestalt:



ist auch die alte Streitfrage gelöst, ob das Mn_2O_3 als wahres Sesquioxyd analog den Verbindungen Al_2O_3 , Fe_2O_3 und Cr_2O_3 aufzufassen ist, welche Ansicht von CHRISTENSEN vertreten wird, oder ob das Mn_2O_3 als eine Verbindung von Manganoxydul mit Mangansuperoxyd, entsprechend der Formel MnO.MnO_2 , betrachtet werden muß, eine Annahme, welche von FRANKE gemacht wurde. Die Streitfrage ist dahin zu beantworten, daß zwischen diesen beiden Formen in Lösung ein Gleichgewicht existiert und daß, je nach den Bedingungen, bald die eine, bald die andere Form vorherrschend erscheint, wie es demnach mit einer Art Tautomerie zu tun haben.

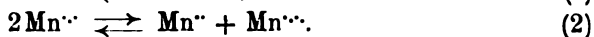
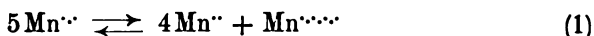
Wir haben bereits gesehen, daß durch Oxydation eines Mangansalzes mit Permanganat nach der Gleichung:



Mangansalz primär entsteht. Wie in allen übrigen Fällen muß auch diese Reaktion einem Gleichgewichte entsprechen, und da sich die rechte Seite der Gleichung auf die elementaren Ionen bezieht, so muß es sich auch die linke, und wir erhalten:



Da ferner Mn'' ein Primäroxyd ist und das Gleichgewicht demnach zum größten Teil auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, so kann, mit Berücksichtigung der bereits besprochenen Zerfallsgleichung, der Zerfall des Primäroxyds nach folgenden zwei Reaktionen vor sich gehen:



Von den Versuchsbedingungen hängt es nun ab, ob der Zerfall mehr nach (1) oder mehr nach Reaktion (2) erfolgt. Ferner können durch die Gegenwart von Katalysatoren die beiden Vorgänge in verschiedenem Maße beschleunigt werden. Wir haben es demnach häufig mit der „auswählenden Katalyse“ zu tun.¹ Ein derartiger, die Reaktion (1) beschleunigender, auswählender Katalysator ist unter anderem Silbersalz.²

Neben der Geschwindigkeit ist aber auch die „freie Energie“ der einzelnen hylotropen Formen unseres Systemes maßgebend für den Verlauf der möglichen Reaktionen. Zeichnen wir uns die

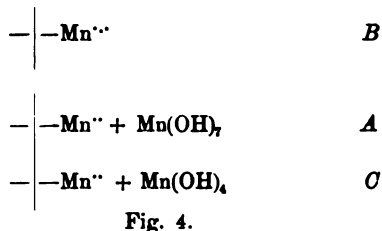
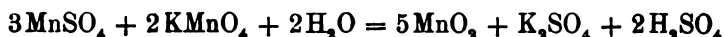


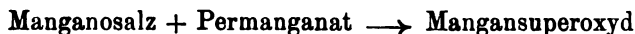
Fig. 4.

letzteren wieder in ein Schema (Fig. 4)³ ein, so gelangen wir zu folgenden Erwägungen. Bekanntlich dient die Reaktion

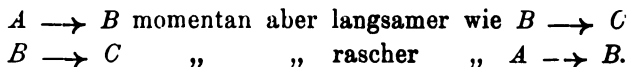


als Basis für die volumetrische Bestimmung des Mangans. Es muß daher die freie Energie der Form C tiefer liegen wie diejenige der Form A. Im Sinne des Gleichgewichtes (1) bildet sich zunächst eine Spur der Form B, letztere geht nahezu vollständig in C über. Das nach diesem Vorgang gebildete und das noch vorhandene Manganoxydulsalz gibt mit dem überschüssigen Permanganat neuerdings etwas Manganiion, welches wieder in C umgesetzt wird u. s. w., bis schließlich alles Manganoxydul zu Superoxyd oxydiert ist.

Nachdem unter den Versuchsbedingungen die Reaktion



unmeßbar rasch verläuft, so können wir über die Geschwindigkeit der Teilvorgänge folgendes aussagen:



¹ Vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **40**, 120.

² Vergl. MARSHALL, *Chem. News* **83** (1901), 76. — WALTERS, *Chem. News* **84** (1902), 239.

³ Auf die stöchiometrischen Beziehungen soll der Einfachheit halber in unseren Schemen nicht mehr Rücksicht genommen werden.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Mangansuperoxyd ist nicht ganz frei von niederen Oxydationsstufen. Die anfangs neutrale Lösung, in welcher die Titration vorgenommen wird, wird trotz der, bei der Reaktion frei werdenden Säure blofs schwach sauer reagieren und das Primäroxyd Mn_2O_3 kann demnach hydrolytisch gefällt werden. Ein von Haus aus vorgenommener Säurezusatz wird die hydrolytische Fällung vermindern. Salpetersäure, welche kaum

—	Mn^{+7}	<i>B</i>	imstande ist, komplexe oder schwach dissoziierte Manganisalze zu bilden, wird sich hierfür am besten eignen. Ferner kann man den Umsatz nach:
—	$Mn(OH)_2 + (NH_4)_2S_2O_8$	<i>A</i>	
—	$Mn(OH)_2 + Mn(OH)_7$	<i>C</i>	
—	$Mn(OH)_2 + Mn(OH)_4$	<i>D</i>	
—	Manganikomplex	<i>E</i>	



Fig. 5.

noch dadurch begünstigen, daß man dem Mn^{+4} durch die Gegenwart von Zinksalzen noch Gelegenheit bietet, als Zinkmanganit aus dem Gleichgewichte auszutreten. Auf diesen Prinzipien beruht das von VOLHARD¹ durch Zusatz von Salpetersäure und Zinksulfat modifizierte Verfahren der GUYARDSchen Mangan titration.²

Wir wollen nun an Stelle des Permanganats ein anderes Oxydationsmittel, etwa Persulfat, zur Oxydation der sauren Mangano-salzlösung verwenden. In diesem Falle bildet sich aus *A* (Fig. 5) zunächst etwas *B*. Liegen die Bedingungen für die Bildung komplexer oder schwerlöslicher Manganisalze, wie etwa bei Gegenwart von viel Phosphorsäure, günstig, so geht das Manganion zum grössten Teil in *E* über und wir erhalten Manganiphosphat. Im anderen Falle bildet sich aus *B* sowohl *C* als auch *D*. Solange aber noch die Konzentration des Mangano-salzes erheblich ist, wird nach dem, im Anschluß an Fig. 4 beschriebenen Vorgang das intermediär gebildete *C* über *B* nach *D* übergehen. Die Reaktion erreicht erst mit der vollständigen Oxydation des Manganooxyduls zu Superoxyd ein Ende. Ist dagegen die Konzentration des Mangano-salzes eine geringe, so wird der Verlauf $C \rightarrow B \rightarrow D$ nicht mehr stattfinden können. Demnach kann bei allen Oxydationsprozessen, gleichgültig ob dieselben zu Manganisalz oder zu Mangansuperoxyd führen, gegen Ende die rote Farbe der Übermangansäure auftreten. Auch bei

¹ Lieb. Ann. 198, 318.

² Bull. soc. chim. Paris [2] 1, 88.

der Elektrolyse der Mangansalzlösungen entsteht an der Anode aus den primär gebildeten Manganion in konzentrierteren Lösungen Mangansuperoxyd, in verdünnteren Übermangansäure.

Zum qualitativen Nachweis von Mangan verwendet man nach WALTER CRUM die Oxydation des Manganosalzes zu Übermangansäure durch das heiße Bleisuperoxyd-Salpetersäuregemisch. Nach obigen Auseinandersetzungen ist es erklärlich, daß die CRUMSche Reaktion bei konzentrierteren Manganlösungen versagt, und daß Mangansuperoxyd dieselbe überhaupt nicht gibt. Die mitunter vertretene Annahme, daß bei jener Reaktion aus Manganosalz primär Übermangansäure entsteht, ist aus folgenden Gründen nicht stichhaltig: 1. Ist Übermangansäure viel zu beständig um primär entstehen zu können. 2. Müßte in diesem Falle auch Mangansuperoxyd die Reaktion zeigen. 3. Tritt auch bei der „umgekehrten Reaktion“, d. h. beim Eingießen der Manganosalzlösung in das heiße Bleisuperoxyd-Salpetersäuregemisch, die Bildung der Übermangansäure dann nicht auf, wenn, wie bei Gegenwart von viel Phosphorsäure, die Bedingungen für die Bildung beständiger Manganverbindungen günstig liegen. 4. Entsteht nach CHRISTENSEN¹ in einem ganz analogen Fall, bei der Oxydation von Manganosalz mit essigsäurem Bleihydroxyd ebenfalls ein Manganisalz, das Manganiacetat.

Dann wäre noch der Fall zu besprechen, daß ein Reduktionsmittel, welches von dem intermediär gebildeten Primäroxid oxydiert werden kann, zugegen ist. Ein solches Reduktionsmittel, wie z. B. Oxalsäure, nennen wir nach ENGLER Akzeptor. Wir wollen nun den Vorgang der Bildung von Manganiisalz aus Manganosalz und Permanganat bei Gegenwart von viel Oxalsäure betrachten. (Figur 6.)

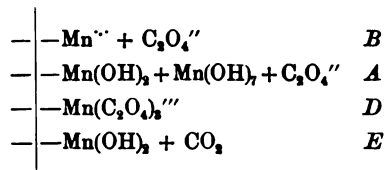
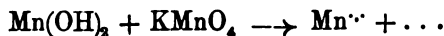
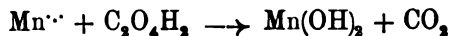


Fig. 6.

Setzen wir zur Lösung von Mangansulfat und Oxalsäure Kaliumpermanganat, so bildet sich zunächst etwas Manganion:

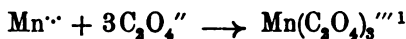


Letzteres wird auf zwei Arten reagieren können. Ein Teil wird Oxalsäure zu Kohlensäure oxydieren:

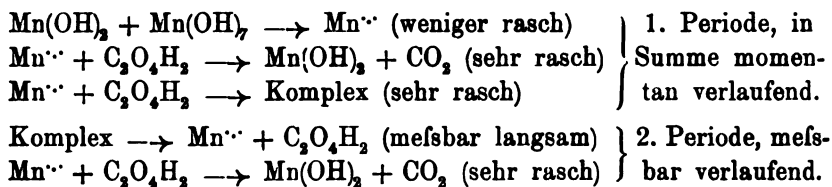


¹ l. c.

Ein anderer Teil wird mit Oxalsäure komplexe Manganioxalsäure, etwa nach der Gleichung:

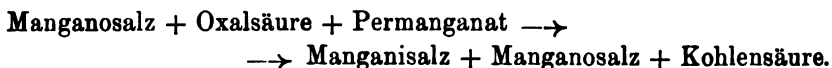


bilden. Mit Berücksichtigung der Gleichgewichtsverhältnisse und des Umstandes, daß die Bildung des komplexen Mangansalzes praktisch momentan erfolgt, während die Zersetzung des gebildeten Komplexes meßbar langsam vor sich geht, erhalten wir folgendes kinetisches Reaktionsschema:

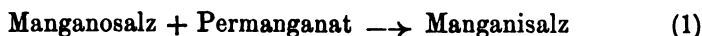


Der ganze Prozess zerfällt deutlich in zwei Teile. Im ersten, sehr rasch verlaufenden Teil wird sowohl Oxalsäure oxydiert als auch Manganioxalat gebildet. Im zweiten Teil wird das gebildete Manganioxalat meßbar langsam zersetzt. Aus dem Reaktionsschema ist zu ersehen, daß dieser Vorgang nach der „ersten Ordnung“ verlaufen muß, was die Versuche von HARCOURT und ESSON² bestätigen.

Addieren wir die drei Gleichungen des unmeßbar rasch verlaufenden Teiles unseres Prozesses, so erhalten wir:



Diese Gleichung können wir nun in zwei andere zerlegen:



Von diesen beiden Vorgängen ist der erste freiwillig und sehr rasch verlaufend, während der zweite zwar auch freiwillig aber nur mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich geht. Nach Reaktion (2) wird aber selbst innerhalb der kurzen Zeit des Verlaufes der Reaktion (1) dann ein meßbarer Umsatz erfolgen, wenn die beiden Reaktionen, wie dies in unserem Schema zum Ausdruck kommt,

¹ KEHRMANN, l. c. — SOUCHAY und LENSSEN, *Lieb. Ann.* 105 (1858), 254.

² *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 156 (1866), 193.

mit einander „gekoppelt“ sind.¹ Nach KESSLER² nennt man derartige Reaktionen auch „induziert“. Nun bestehen zwei Möglichkeiten. In dem einen Falle ist die induzierte Reaktion nicht freiwillig verlaufend, in dem anderen Falle aber geht die induzierte Reaktion zwar freiwillig, für sich allein jedoch sehr langsam vor sich. Es handelt sich also in letzterem Falle blofs um eine katalytische Beschleunigung, für welche ich seinerzeit die Bezeichnung „Katalyse zweiter Ordnung“ vorgeschlagen habe.³

Nach SCHILOW⁴ nennen wir Mangansalz den Induktor (identisch mit HABERS Autoxydator), Oxalsäure den Akzeptor und Permanganat den Aktor. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht:

Primäre, freiwillige, induzierende resp. beschleunigende Reaktion: Induktor-Aktor z. B. Manganosalz-Permanganat	Sekundäre, erzwungene, induzierte resp. beschleunigte Reaktion: Akzeptor-Aktor Oxalsäure-Permanganat.
---	---

Die Beschleunigung oder die Induktion der Reaktion Oxalsäure-Permanganat durch die Reaktion Manganosalz-Permanganat findet nun tatsächlich statt.⁵ Ist bei der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure nicht genügend Manganosalz zugegen oder die Menge des letzteren zu gering, und ist schliesslich auch noch die Konzentration der Wasserstoffionen erheblich, so wird, wie in der vorangehenden Abhandlung gezeigt wurde, das Reaktionsschema noch komplizierter.

SCHILOW⁶ nennt den Quotienten:

$$\frac{\text{umgesetztes Äquivalent des Akzeptors}}{\text{umgesetztes Äquivalent des Induktors}} = \frac{n F_{\text{Akz.}}}{m F_{\text{Ind.}}},$$

wo F die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs, d. h. die oxydimetrische Einheit ($\frac{1}{2}$ O) bedeutet, den „Induktionsfaktor“. Aus unserem Reaktionsschema ist ersichtlich, dafs letzterer um so kleiner

¹ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 248.

² *Pogg. Ann.* **95**, 224; **96**, 332; **113**, 142; **118**, 60; **119**, 218.

³ A. SKRABAL, *Z. analyt. Chem.* **42** (1903), 359.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 641. Vergl. LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1904), 777.

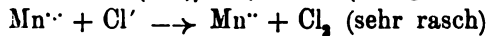
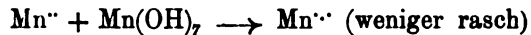
⁵ Vergl. SCHILOW, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2735.

⁶ l. c.

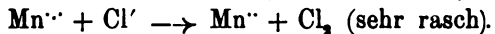
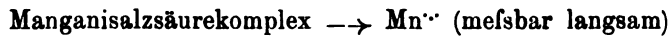
wird, je günstiger für das Primäroxydion die Bedingungen zur Komplexbildung liegen.¹

Ganz analog wie die Reaktion Oxalsäure-Permanganat wird auch die Reaktion Salzsäure-Permanganat durch die Reaktion Manganosalz-Permanganat \rightarrow Manganisalz induziert. Versetzen wir eine Lösung von Manganochlorid und viel konzentrierter Salzsäure mit Permanganat, so finden folgende zwei Teilvorgänge nacheinander statt:

Erste Periode der Reaktion oder Induktionsperiode, unmeßbar rasch.



Zweite Periode der Reaktion, meßbar verlaufend.



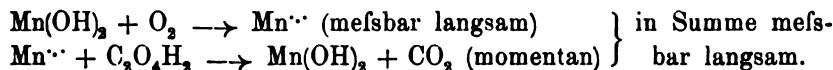
Ist die Konzentration der Salzsäure sehr erheblich und hindert man das entstehende Chlor an seinem Entweichen, so führt die zweite Periode der Reaktion, wie bereits erwähnt wurde, zu einem im Meßbaren liegenden Gleichgewichte.

Auf einen Umstand soll an dieser Stelle besonders hingewiesen werden. Der Induktionsfaktor ist von der Konzentration der einzelnen Agentien in hohem Maße abhängig. Da aber in unseren Beispielen die Induktionsdauer ungemein kurz ist, d. h. die Induktion praktisch momentan vor sich geht, während der Vorgang des Mischens nicht momentan vorgenommen werden kann, so werden die gegenseitigen Konzentrationsverhältnisse und mit ihnen die Größe des schließlich gefundenen Induktionsfaktors von der Reihenfolge, in welcher die Mischung vorgenommen wurde, und von der Art und Weise, wie dieselbe erfolgte (langsamer oder rascher, tropfenweise unter fortwährendem Rühren oder erst Rühren gegen Schluss des Mischens u. s. w.) in hohem Grade abhängig sein.

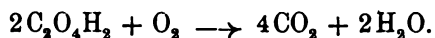
Nicht immer brauchen die Verhältnisse so zu liegen, daß der erste Teil der Reaktion, die Induktionsperiode, unmeßbar rasch und der zweite Teil der Reaktion meßbar langsam erfolgt, sondern es sind hier alle möglichen Variationen denkbar. In vielen Fällen, und wir werden auf solche noch zu sprechen kommen, geht der eine Teil in den anderen auf. Verwenden wir Oxalsäure als Akzeptor,

¹ Vergl. die vorangehende Abhandlung.

Mangansalz als Induktor und an Stelle von Permanganat Sauerstoff als Aktor, so haben wir es blofs mit folgenden Teilreaktionen zu tun:



Von diesen beiden Reaktionen mufs die erste, wie wir bereits gesehen haben, bis zur Herstellung eines Gleichgewichtes, welches allerdings fast ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist, erfolgen. Das gebildete Manganiion wird aber nahezu momentan von der Oxalsäure reduziert werden. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört, und es mufs neuerdings Manganiion nachgebildet werden. Der Prozefs erreicht erst mit der Oxydation der Oxalsäure ein Ende. Addieren wir die beiden Gleichungen, so fällt zu beiden Seiten Mn(OH)_2 und $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ weg, und wir erhalten:



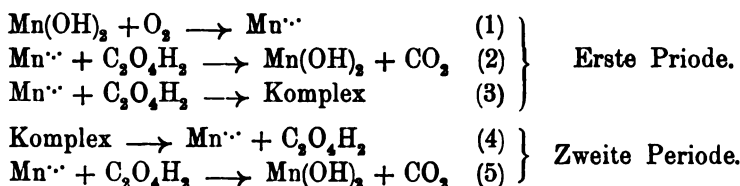
Es ist dies die freiwillig verlaufende Reaktion der Oxalsäureverbrennung, und das Manganosalz hat blofs die Rolle eines Beschleunigers gespielt. Für jene Katalysen, bei welchen der Katalysator kein Reaktionsgemisch ist, welches nach Herstellung des Gleichgewichtes seine katalytische Wirksamkeit verliert, sondern ein einziger Körper, der immer wieder zurückgebildet wird und daher an seiner Wirksamkeit niemals Einbufse erleidet, habe ich seinerzeit die Bezeichnung „Katalyse erster Ordnung“ vorgeschlagen. Wir kommen auf Grund dieser Überlegung zur Überzeugung, dafs Manganosalze die Oxalsäure-Sauerstoffreaktion beschleunigen müssen. So fand JORISSEN,¹ „dafs nicht nur die Oxydationsgeschwindigkeit von Oxalsäurelösungen im Lichte durch Hinzufügen von Mangansulfat zunimmt, sondern auch, dafs die Oxydation, welche im Dunkeln nicht stattfindet oder wenigstens praktisch nicht erkennbar ist, in Gegenwart von Mangansulfat mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit verläuft“.

Aus dem Schema, das den Reaktionsmechanismus darstellt, ist zu ersehen, dafs wir in unserem Falle nicht die Oxydationsgeschwindigkeit der Oxalsäure, sondern die Geschwindigkeit der Primäroxydation des Mangansalzes messen. Jene beiden Reaktionen können aber von ganz verschiedener Ordnung sein, und zum Unterschiede

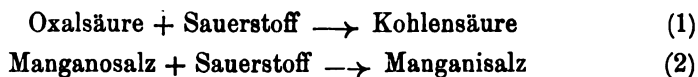
¹ JORISSEN und REICHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 31 (1899), 142.

von den „reinen Katalysen“,¹ bei denen der Katalysator blofs die Geschwindigkeit ändert, wird bei Oxydationsvorgängen die Möglichkeit bestehen, dafs durch Hinzufügung eines Katalysators nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Ordnung der Reaktion geändert wird. In letzterem Falle haben wir es sicher mit einer Katalyse durch Zwischenreaktionen oder „Übertragungskatalyse“² zu tun.

Man kann fragen, warum bei der Oxalsäure-Mangansalz-Sauerstoffreaktion eine analoge Induktionserscheinung wie bei der Oxalsäure-Mangansalz-Permanganatreaktion nicht zu beobachten ist. Fände eine solche statt, so würde sie nach dem gleichen Schema vor sich gehen:



Ein derartiger Verlauf wäre aber nur dann denkbar, wenn die Reaktionen der ersten Periode in Summe ungleich rascher verlaufen würden wie diejenigen der zweiten Periode. Dies trifft aber in unserem Falle nicht zu. Die Konzentration des Manganioxalats wird, wie die Erfahrung lehrt, niemals erheblich, und der Manganioxalsäurekomplex kann nach Gleichung (1) und (3) nicht so rasch entstehen, als er nach Reaktion (4) und (5) zersetzt wird. Prinzipiell ist aber die Induktion denkbar. Addieren wir dann die drei Gleichungen der ersten Periode, so können wir die resultierende Gleichung wie folgt zerlegen:

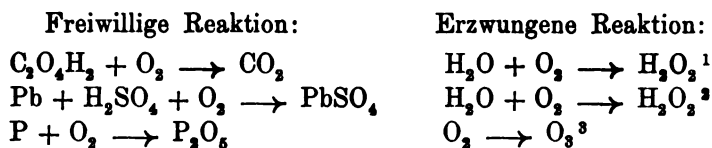


Von diesen beiden Reaktionen ist die erste freiwillig verlaufend, nicht aber die zweite. Soll letztere aber trotzdem vor sich gehen, so mufs, wie bei allen gekoppelten Vorgängen, die hierfür nötige Energie von der freiwillig verlaufenden und induzierend wirkenden Reaktion geliefert werden. Wenn nun auch eine derartige Induktion aus den bereits erwähnten Gründen nicht stattfindet, so entsprechen

¹ BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* 37 (1901), 257.

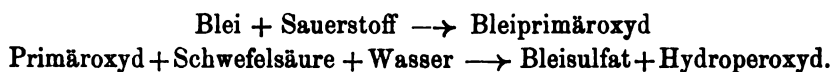
² FEDERLIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 41 (1902), 565.

die folgenden analogen gekoppelten Vorgänge den tatsächlichen Wahrnehmungen:



Der Mechanismus dieser gekoppelten Reaktionen ist ein ganz ähnlicher, z. B.

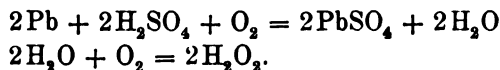
Erste Periode.



Zweite Periode.



Der Vorgang der zweiten Periode verläuft ungleich langsamer wie die Reaktionen der ersten. Durch Addition und Zerlegung der beiden ersten Gleichungen erhält man die gekoppelten Vorgänge:



Wir kommen nun zur Besprechung der Primäroxydation der Eisensalze. Nach den Untersuchungen und der Zusammenstellung von MANCHOT und WILHELMS⁴ zeigen folgende Oxydationsstufen den Charakter der Primäroxyde: FeO_2 , Fe_2O_5 und FeO_3 .

Man kann zunächst die Frage aufwerfen, ob es möglich ist, die Geschwindigkeit des Zerfalles der Primäroxyde durch Überführung der Primäroxydionen in komplexe oder wenig dissoziierte Verbindungen so weit zu verringern, um ihrer durch eine meßbare Zeit habhaft zu werden. Da FeO_3 als höheres Oxyd stark saure Eigenschaften besitzen muß, so liegt es nahe, dasselbe als komplexes Sauerstoffion zu fixieren. In der Tat ist das FeO_3 in alkalischer Lösung als Anion der Eisensäure FeO_4'' oder als Ferrat

¹ RICHARDSON, *Journ. Chem. Soc.* 65 (1894), 450. — JORRISSSEN, *Zeitschr. angew. Chem.* 1899, 521.

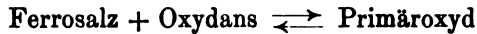
² SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* 93 (1864), 24.

³ EWAN, *Zeitschr. phys. Chem.* 16 (1895), 315. — OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 248.

⁴ *Liéb. Ann.* 325 (1902), 105.

genügend beständig. Bekanntlich geben die Oxydationsstufen FeO und Fe₂O₃ mit Blausäure die ungemein stark komplexen Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäuren. Eine analoge Verbindung der Stufe FeO₂, das Superferricyanalkium K₂Fe(CN)₆, wurde von SKRAUP¹ dargestellt. Ferner ist es wahrscheinlich, daß in der blutroten Lösung, welche MANHOT durch Zusatz von Soda zu einer Lösung von Eisenchlorid, Natriumpyrophosphat und Hydroperoxyd erhielt, eine Verbindung der Stufe Fe₂O₆ vorhanden ist.

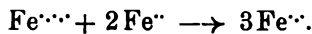
Nachdem die qualitativen und quantitativen Versuche die Tatsache der Primäroxydation der Ferrosalze ergeben haben und nachdem gezeigt worden ist, daß die Verbindungen der Primäroxyde nur dann in meßbarer Konzentration zu erhalten sind, wenn die Bedingungen für die Komplexbildung günstig liegen, so folgt daraus mit Notwendigkeit, daß die Reaktion



einem Ionengleichgewichte entspricht, und daß in letzterem das Gleichgewicht ganz auf der linken Seite der Gleichung gelegen ist. Die geringe Menge des nach dem Gleichgewichte gebildeten Primäroxydions werden nun in komplexe Verbindungen übergehen oder entsprechend der Reaktion

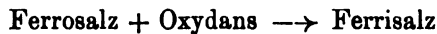


in zwei äußere Oxydationsstufen zerfallen können, der Hauptanteil des gebildeten Primäroxydions wird aber von dem im Überschufs vorhandenen Ferrosalz (Selbstakzeptor) ungemein rasch reduziert werden, z. B.



Ist gleichzeitig ein Reduktionsmittel (Akzeptor) zugegen, so wird auch dieses von dem intermediär gebildeten Primäroxydion oxydiert und zwar energischer wie durch das Oxydans, durch dessen Wirkung das Primäroxyd entstanden ist.

Ganz gleichgültig, ob die Oxydation des Ferrosalzes meßbar oder unmeßbar rasch erfolgt, wird die Reaktion



kinetisch wie folgt formuliert werden können:

¹ *Lieb. Ann.* 189, 375; vergl. *Städeleer, Lieb. Ann.* 151, 22.

Ferrosalz + Oxydans \rightarrow Eisenprimäroxydion (weniger rasch)
 Eisenprimäroxydion + Ferrosalz \rightarrow Ferrisalz (praktisch momentan).

Man kann fragen, ob die Oxydation der Ferrosalze quantitativ nach diesem Schema verläuft, oder ob nicht auch gleichzeitig die direkte Reaktion Ferrosalz + Oxydans \rightarrow Ferrisalz mit einer erheblichen Geschwindigkeit vor sich geht. Zur Beantwortung dieser Frage gehen wir von der Überlegung aus, daß sich im Sinne von Ionungleichgewichten die ersten Spuren der elementaren Ionen aller nur denkbaren Oxydationsstufen, also auch $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$, mit unwiderstehlicher Gewalt bilden werden. Während nun die derart entstandenen Spuren von Ferriion keiner weiteren Reaktion unterworfen sind, werden die geringen Mengen des Primäroxydions durch Zerfall in zwei äußere Oxydationsstufen oder durch die sehr rasch erfolgende weitere Reduktion aus dem Ionungleichgewichte austreten und mit unwiderstehlicher Gewalt nachgebildet werden müssen. Wir kommen dem Tatsächlichen sehr nahe, wenn wir annehmen, daß sämtliches Ferrosalz primäroxydiert wird. Mit dieser Annahme stimmen auch die Ergebnisse der quantitativen Akzeptationsversuche überein.

Auf Grund unserer Betrachtungen können wir nun für die Oxydation von Ferrosalzen folgendes, allgemein gültiges Reaktionsschema aufstellen:

Erste Periode.

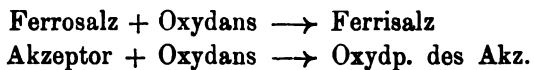
Ferrosalz + Oxydans \rightarrow Primäroxydion (weniger rasch) (1)
 Primäroxydion + Ferrosalze \rightarrow Ferrisalz (rasch) (2)
 Primäroxydion \rightarrow Ferrisalz + Sauerstoff (rasch) (3)
 Primäroxydion + Akzeptor \rightarrow Ferrisalz + Oxydp. d. Akz. (rasch) (4)
 Primäroxydion \rightarrow Komplex (rasch) (5)

Zweite Periode.

Komplex \rightarrow Primäroxydion (weniger rasch) (6)
 Primäroxydion + Ferrosalz \rightarrow Ferrisalz (rasch) (7)
 Primäroxydion \rightarrow Ferrisalz + Sauerstoff (rasch) (8)
 Primäroxydion + Akz. \rightarrow Ferrisalz + Oxydp. d. Akz. (rasch) (9).

Aus der Diskussion dieses Schemas ergeben sich alle hierher gehörigen Erscheinungen. Wie bereits erwähnt wurde, wird nur in den allerseltensten Fällen der Zerfall eines Eisenprimäroxydkomplexes im Sinne der Reaktion (6) so langsam erfolgen, daß der Verlauf der zweiten Periode eine meßbare Zeit in Anspruch nimmt. In der Regel werden die Reaktionen dieser Periode in Summe prak-

tisch momentan verlaufen, mit anderen Worten, es wird die Konzentration des Primäroxyds während des ganzen Oxydationsvorganges niemals eine erhebliche sein. Dagegen kann der Verlauf der ersten Periode bald meßbar, bald unmeßbar rasch erfolgen. In ersterem Falle wird dann die Geschwindigkeit der Reaktion (1) gemessen werden. Das nach Reaktion (1) entstandene Kation des Eisenprimäroxyds wird im Sinne der Gleichungen (2), (3), (4) und (5) weiter reagieren. Obwohl alle diese Reaktionen praktisch momentan erfolgen, werden ihre Geschwindigkeiten relativ verschieden sein können. Am wenigsten rasch verläuft die Reaktion (3). Nur wenn für ihren Verlauf die Bedingungen sehr günstig liegen — dies trifft zu, wenn man, wie MANCHOT gezeigt hat, zu einer konzentrierten schwefelsauren Permanganat- oder Chromsäurelösung Ferrosulfat allmählich eintropfen läßt — erreicht die Menge des entwickelten Sauerstoffs einen meßbaren Betrag. Für gewöhnlich werden wir aber von dem Umsatz nach Reaktion (3) und (8) absehen können. Relativ wohl am schnellsten erfolgt der Zerfall der Primäroxydionen nach (2) und (7). Ist ein Akzeptor zugegen, so wird auch der Umsatz nach Reaktion (4) und (9) mehr oder weniger in Betracht gezogen werden müssen. Durch Addition der Gleichungen und Zerlegung erhalten wir dann die gekoppelten Vorgänge:



Ist von diesen beiden Vorgängen der zweite zwar freiwillig, aber bloß langsam verlaufend, so liegt eine „Katalyse zweiter Ordnung“ vor, z. B.

Induktor—Aktor:	Akzeptor—Aktor:
Ferrosalz—Sauerstoff;	Arsenige Säure—Sauerstoff;
Ferrosalz—Hydroperoxyd;	Jodwasserstoff—Hydroperoxyd;
Ferrosalz—Permanganat;	Salzsäure—Permanganat.

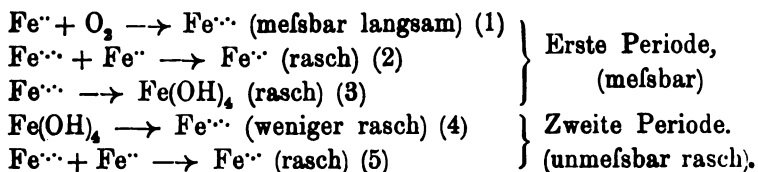
Ein Fall verdient noch der besonderen Erwähnung. Läßt man bei konstanter Ferrosalzkonzentration die Konzentration des Akzeptors wachsen, so wird die Geschwindigkeit des Zerfalles des Primäroxyds nach Reaktion (4) zunehmen, während der Verlauf der Reaktion (2) immer weniger möglich wird. Der Induktionsfaktor wird bei dieser Operation immer größer werden, jedoch mit der Zunahme der Konzentration des Akzeptors nicht Schritt halten,

sondern sich einem Grenzwerte von der Form a/b , worin a und b ganze, rationale und kleine Zahlen sind, nähern. Aus jenem Grenzwerte läßt sich nun die Oxydationsstufe des Primäroxyds berechnen.

Die Existenz eines „maximalen Induktionsfaktors“¹ bedingt einen wesentlichen Unterschied zwischen der Katalyse erster und zweiter Ordnung. Bei der ersteren steht die Menge des Katalysators und der Betrag der Umwandlung in keinem stöchiometrischen Verhältnisse. Letzteres wird aber bei der Katalyse zweiter Ordnung mit dem maximalen Induktionsfaktor erreicht.

Während nun für gewöhnlich der Induktionsfaktor mit zunehmender Konzentration des Akzeptors seinem Grenzwerte sich nähert, wird letzteres nicht der Fall sein, wenn der Akzeptor imstande ist, mit dem Primäroxydion einen Komplex zu bilden. Eine solche Komplexbildung ist zwischen dem Eisenprimäroxydion und der Salzsäure möglich. Titriert man daher eine salzsaure Ferrosalzlösung mit Permanganat, so wird mit zunehmender Salzsäurekonzentration der Induktionsfaktor anfangs zunehmen und dann wieder abnehmen, ohne inzwischen dem stöchiometrischen Grenzwert nahe gekommen zu sein.² Es verhält sich also das Ion Fe^{2+} gegenüber Chloranionen ähnlich dem Primäroxydkation Mn^{2+} des Mangans. Läßt sich der maximale Induktionsfaktor durch zunehmende Konzentration des Akzeptors nicht erreichen, so besteht noch die Möglichkeit, letzterem durch abnehmende Konzentration des Induktors nahezukommen.

Aus unserem Schema ist zu ersehen, daß die Bildung des Primäroxydions ungleich langsamer erfolgt wie dessen weiterer Zerfall. Trotzdem wird von der relativen Geschwindigkeit der Reaktionen (2), (3), (4) und (5) die Geschwindigkeit der Reaktion (1) im hohen Maße abhängig sein. Dieser Umstand macht es erklärlich, daß neutrale oder schwach saure Ferrosalzlösungen an der Luft rascher oxydieren als stark saure. Es handelt sich in diesem Falle um folgende Reaktionen:



¹ Vergl. SCHLOW, l. c.; LUTHER und SCHLOW, l. c.

² Vergl. SKRABAL, *Zeitschr. analyt. Chem.* 42 (1903), 359.

$\text{Fe}(\text{OH})_4$ bedeutet das Produkt der Hydrolyse des Eisenprimäroxydsalzes. Die Reaktionen der zweiten Periode müssen unmeßbar rasch erfolgen, denn zu einer erheblichen Primäroxydkonzentration kommt es während der ganzen Dauer des Vorganges erfahrungsgemäß nicht. Das Hydrat des Primäroxyds wird also ebenso wie frisch gefälltes Mangansuper- oder Manganesquioxid von Ferrosalzlösungen praktisch momentan reduziert. Die Geschwindigkeit der Oxydation des Ferrosalzes wird demnach nur von der Geschwindigkeit der Reaktionen der ersten Periode abhängen. Von letzteren verläuft bloß (1) meßbar langsam. Die Primäroxydionbildung wird aber um so rascher erfolgen, je relativ größer die Geschwindigkeit der praktisch momentan verlaufenden Reaktionen (2) und (3) ist. Der Umsatz nach Reaktion (3), die Hydrolyse des Primäroxydsalzes, wird aber durch Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration erhöht werden können. Demzufolge wird auch die Eisen- vitriollösung durch Luftsauerstoff in neutraler Lösung rascher oxydiert werden als in saurer. Ebenso erfolgt in dem System $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}_2$ die Jodausscheidung durch Zugabe von Ferrosalz dann energischer, wenn man vorher durch Zusatz von Natriumacetat die Azidität verringert hat.

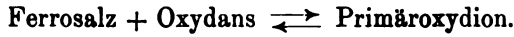
Weiter oben haben wir auf die Möglichkeit des Zerfalles des Primäroxyds in Ferrisalz und Sauerstoff hingewiesen. Letztere Reaktion wird auch im geringen Maße reversibel sein:



Mit anderen Worten: Ferrisalze werden ebenfalls durch Oxydationsmittel primär oxydiert werden, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit wie die Ferrosalze. Da in unserer Reaktion das Gleichgewicht zum größten Teile auf der rechten Seite gelegen ist, so wird dieser Umstand keine weiteren Folgen haben. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn ein Reduktionsmittel, ein Akzeptor, zugegen ist. Letzterer wird durch das Primäroxyd rascher oxydiert werden wie durch Sauerstoff oder einem anderen Oxydationsmittel, dadurch wird aber das Gleichgewicht gestört und das Primäroxyd des Eisens muß nachgebildet werden. Die Folge dieser Wechselwirkung ist die katalytische Beschleunigung der Oxydations- und Reduktionsprozesse durch Ferrisalze. So vollzieht sich die katalytische Beschleunigung der Oxalsäureoxydation durch Ferrisalze genau so wie die durch Manganosalz.¹

¹ JORISSEN und REICHER, l. c.

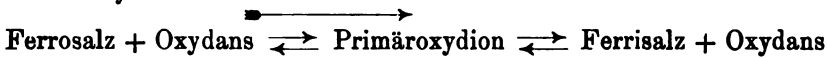
Wir haben gesehen, daß bei der Oxydation von Ferrosalzen zunächst Primäroxid entsteht:



Im Sinne der Primäroxidtheorie muß diese Reaktion fast vollständig von rechts nach links verlaufen. Weit rascher geht aber der Vorgang



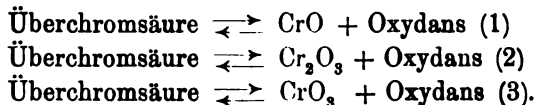
vor sich. Somit wird in der Regel die Bildung und der Zerfall des Primäroxidions



im Sinne des gefiederten Pfeiles verlaufen. Dagegen wird die Richtung des Vorganges dann geändert werden, wenn die Bedingungen für die Bildung eines komplexen oder schwerlöslichen Ferrosalzes günstig liegen. Dies trifft nun bei Gegenwart von Ferricyanwasserstoff zufolge der Möglichkeit der Bildung des schwerlöslichen Ferrocyanids ein. Versetzen wir eine Lösung von Eisenchlorid und rotem Blutlaugensalz mit Hydroperoxyd, so erhalten wir unter Sauerstoffentwicklung Berlinerblau.¹

Endlich soll noch der Primäroxidation der Chromsalze mit einigen Worten gedacht werden. Den Ferrosalzen ganz analog verhalten sich die Chromosalze. Ebenso wie die ersteren geben auch die Verbindungen des zweiwertigen Chroms, wie die Versuche MARCHOTS und WILHELMS² zeigten, mit Sauerstoff als Aktor die primäre Stufe CrO_2 .

Ferner entspricht die bei der Oxydation von Chromsäure mit Hydroperoxyd entstehende Überchromsäure einer Primäroxidstufe. Der weitere Zerfall derselben läßt sich durch Ausschütteln mit Äther, vermutlich zufolge Bildung einer weniger dissoziierten Verbindung, bedeutend verlangsamen. Ebenso wie aus allen Oxydationsstufen zunächst Primäroxide entstehen, werden umgekehrt letztere in alle möglichen niederen und höheren Stufen zerfallen können:



¹ SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* 79, 67.

² *Lieb. Ann.* 325, 125.

Je nach den Versuchsbedingungen werden diese drei Reaktionen mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Die blaue ätherische Überchromsäurelösung zerfällt deshalb mit Alkalien, zufolge Bildung des Anions CrO_4^{2-} nach (3) und mit Säuren in die in saurer Lösung beständige Chromstufe. Auf Zusatz von essigsauerm Natrium wird zufolge der Schwerlöslichkeit des Chromoacetats die Reaktion (1) am schnellsten vor sich gehen.¹ Analog entsteht bei der Oxydation des Phosphors an der Luft durch Zerfall des Primäroxyds unter entsprechenden Bedingungen ein starkes Reduktionsmittel, die Unterphosphorsäure.

Zum Schlusse dieser Ausführungen sollen die erhaltenen Resultate wie folgt zusammengestellt werden:

Bei Oxydations- und Reduktionsprozessen entstehen zunächst Primäroxydionen.

Die letzteren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie unter den Versuchsbedingungen in zwei äußere Oxydationsstufen zerfallen können.

Alle Oxydationsprozesse lassen sich in „Primärreaktionen“ zerlegen. Gleichgültig ob ein Oxydationsvorgang meßbar, unmeßbar rasch oder unmeßbar langsam verläuft, wird die Reduktion der Primäroxydionen durch Akzeptoren und der Zerfall der Primäroxydionen in zwei äußere Stufen oder deren Überführung in komplexe oder undissoziierte Verbindungen ungleich rascher vor sich gehen als wie die entgegengesetzten Primärreaktionen, denen zufolge sich die Primäroxydionen bilden.

Bei Aufstellung obiger Sätze hatten als Ausgangspunkt gedient:

1. Das OSTWALDSche Gesetz der Reaktionsstufen.
2. Die von LUTHER angestellten, die Stoffe mit mehreren Oxydationsstufen betreffenden, energetischen Ableitungen.
3. Die Annahme, daß alle Reaktionen mehr oder weniger Ionenreaktionen sind.
4. Die kinetische Auffassung des chemischen Gleichgewichtes.
5. Die bei Oxydationsvorgängen beobachteten und untersuchten mannigfaltigen Erscheinungen.

¹ HARRISON EASTMANN PATTEN, *Am. Chem. Journ.* 29 (1903), 385. Der Autor gibt für die Entstehung des Chromosalzes eine andere, unwahrscheinliche Erklärung.

Wien, *Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. techn. Hochschule*, im Mai 1904.

Über das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats.

Von
RUDOLF RUEB.

Bei Gelegenheit der Untersuchung eines Minerals, welches mit Flufssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen war, bereitete die Erkennung des Zirkons eigentümliche Schwierigkeiten, die in einem in alle anorganischen und analytischen Lehr- und Handbücher übergegangenen Irrtume ihren Grund hatten. Man findet dort nämlich bei der Beschreibung der charakteristischen Reaktionen des Zirkons folgende Angabe, die ich dem Handbuche von DAMMER, Band II, 1, S. 614 entnehme: „Oxalsäure fällt oxalsaure Zirkonerde, der Niederschlag ist im Überschusse der Säure nicht unlöslich, oxalsaures Ammoniak gibt eine Fällung, die im Überschusse des Fällungsmittels wieder gelöst wird“.

Diese Angabe ist nicht allgemein richtig, denn schwefelsaure Zirkonerde gibt in vielen Fällen mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak keinen Niederschlag, wenigstens erst nach stundenlangem oder tagelangem Stehen.

Er erscheint in hohem Grade befremdend, daß sich in allen unseren Lehr- und Handbüchern¹ ein solcher, das Verhalten eines doch nicht so seltenen Elementes, wie das Zirkon es ist, betreffender Irrtum findet. Die Tatsache, daß nirgend wo auf das abweichende Verhalten des Zirkonsulfats aufmerksam gemacht wird, erscheint um so auf

¹ Vergl. ROSE-FINKENER, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Bd. I, S. 461. — FRESENIUS, Qualitative Analyse, 16. Aufl., S. 148. — TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 383. — A. CLASSEN, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. I, S. 711. — HERZFELD und KORN, Chemie der seltenen Erden, S. 156 u. 163.

fallender, als schon BERZELIUS¹ behauptet hatte, daß schwefelsaures Zirkon mit oxalsaurem Ammoniak weder gefällt noch getrübt werde und PFAFF² diese Angabe bestätigte. Der Grund dafür, daß die Angaben dieser beiden Forscher so vollkommen in Vergessenheit geraten sind, ist anscheinend in einer Abhandlung von HERMANN³ zu suchen, in welcher behauptet wird, daß sowohl salzsaure wie auch schwefelsaure Zirkonerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt wird.

Ich hielt es in Anbetracht des Umstandes, daß Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak beim Zirkon und bei der ihm analytisch nahestehenden Klasse der Elemente der seltenen Erden als Gruppenreagenzien verwendet werden und daß daher einer Klarstellung der einschlägigen Verhältnisse eine gewisse praktische Bedeutung nicht abgesprochen werden kann, für angezeigt, das Verhalten der Zirkonsalze in dieser Richtung etwas genauer zu untersuchen. Als geeigneten Ausgangspunkt für eine solche Untersuchung bietet sich das Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 + 8H_2O$ dar, da es aus salzsaurer Lösung gut kristallisiert und daher leicht rein zu erhalten ist. Ein Versuch ergab, daß durch Austreiben der Salzsäure durch Salpetersäure die Reaktion der Lösung gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak nicht geändert wurde. Da außerdem, wie weiter unten gezeigt wird, sich Salzsäure und Salpetersäure, ebenso wie Chloride und Nitrate, bei den uns hier interessierenden Reaktionen gegen Zirkonsalzlösungen ganz gleich verhalten, so erschien es ausreichend, sich auf die Untersuchung des Chlorids zu beschränken. Das verwendete Präparat, welches ich der Güte des Herrn Professor NERNST verdankte, war in der Nernstlampenabteilung der A. E.-G., Berlin, hergestellt. Es zeigte bei geringer Vergrößerung dünne, glänzende Prismen, und seine Zusammensetzung entsprach, abgesehen von einem Feuchtigkeitsgehalt von 5%, dem bei den Versuchen Rechnung getragen wurde, hinreichend genau der Formel $ZrOCl_2 + 8aq.$

Gefunden:	Berechnet:
36.14 % ZrO_2	38.11 % ZrO_2
21.19 % Cl	22.03 % Cl

¹ *Schweigg. Journ.* 21, S. 40.

² *Schweigg. Journ.* 28, S. 102.

³ *Journ. prakt. Chem.* 95, S. 127.

I. Verhalten frisch bereiteter Zirkonoxychloridlösungen gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak. .

Die zu den folgenden Versuchen verwendeten Lösungen des Zirkonoxychlorids wurden unmittelbar vor Anstellung jedes einzelnen Versuches durch Auflösung von 0.803 g $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 10 ccm hergestellt. Ihr Gehalt war also $\frac{1}{1}$ äquivalent normal, wir wollen eine solche Lösung kurz als Zirkonoxychloridlösung bezeichnen. Versetzt man 10 ccm einer solchen Zirkonoxychloridlösung tropfenweise mit Normaloxalsäure, so erzeugt jeder einfallende Tropfen einen Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder löst. Die erste bleibende Trübung tritt ein nach Zusatz von $3\frac{1}{2}$, bis 4 ccm Oxalsäure, von da an nimmt der Niederschlag rasch zu, um dann bei noch weiterem Zusatz von Oxalsäure wieder abzunehmen. Nach Zusatz von $13-13\frac{1}{2}$ ccm Oxalsäure ist die Flüssigkeit wieder klar geworden, sie bleibt auch, abgesehen von einer geringen Menge einer flockigen Trübung, beim Stehen über Nacht klar.

Ganz ähnlich verhält sich die Zirkonoxychloridlösung gegen eine (bei Zimmertemperatur gesättigte = 0.6 normale) Lösung von oxalsaurem Ammoniak. Auch hier entsteht ein Niederschlag, der anfänglich beim Umrühren wieder verschwindet, nach Zusatz von ca. 4 ccm auf 10 ccm Zirkonoxychloridlösung bleibend wird, bei weiterem Zusatz von oxalsaurem Ammoniak sich rasch vermehrt, dann wieder abnimmt, um schliesslich nach Zusatz von ca. 13 ccm gänzlich zu verschwinden. Auch diese Lösung trübt sich nicht beim Stehen über Nacht.

Der durch Oxalsäure erzeugte Niederschlag ist in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich. Ein Zusatz von 20 ccm Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure zu 10 ccm Zirkonoxychloridlösung genügt, um die Bildung eines bleibenden Niederschlages durch Oxalsäure vollständig zu verhindern. Um die Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak zu verhindern, braucht man etwas mehr Säure, hier genügen 30 ccm Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure auf 10 ccm Zirkonoxychloridlösung. Schwefelsäure hindert das Auftreten der Reaktion mit Oxalsäure, respektive oxalsaurem Ammoniak noch stärker, als Salzsäure und Salpetersäure. $9\frac{1}{2}$ ccm Normalschwefelsäure, zugefügt zu 10 ccm unserer Zirkonoxychloridlösung, sind hinreichend, um jede Reaktion beim Zutropfen von Oxalsäure zu verhindern. Das ist etwas ($5\frac{0}{0}$) weniger, als die zur Bildung von $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ erforder-

liche Menge. Es besteht noch ein weiterer Unterschied zwischen der Wirkung der Salzsäure und Salpetersäure einerseits und der der Schwefelsäure andererseits. Während nämlich bei Gegenwart der ersteren Säuren, wenn sie nicht zu konzentriert sind, die einfallenden Tropfen Oxalsäure an der Einfallstelle einen Niederschlag hervorbringen, der sich erst beim Umrühren wieder löst, ist hiervon bei Gegenwart der obigen Menge Schwefelsäure nichts zu bemerken. Hier bleibt die Flüssigkeit auch an der Eintropfstelle der Oxalsäure klar.

Um die Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak zu verhindern, war etwas mehr als die äquivalente Menge Schwefelsäure erforderlich. Es erwiesen sich hier 11 ccm Normalschwefelsäure auf 10 ccm unserer Zirkonoxchloridlösung als ausreichend.

II. Verhalten einer Lösung von Zirkonsulfat gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak.

Versetzt man eine Lösung von neutralem Zirkonsulfat tropfenweise mit einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak, so bemerkt man weder einen Niederschlag noch eine Trübung. Man wird also, wenn man diese Reaktionen mit einer Lösung von Zirkonsulfat ausführt, zu dem irrigen Schlusse geführt, daß kein Zirkon in der Lösung vorhanden sei.

Dennoch kann man nicht allgemein sagen, daß Zirkonsulfatlösungen durch Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak weder gefällt noch getrübt werden. Allgemein richtig ist nur, daß diese Reaktionen beim Zirkonsulfat niemals momentan auftreten. Neutrales Zirkonsulfat löst sich bekanntlich in kaltem Wasser nur sehr langsam auf. Es bedarf zu diesem Zwecke eines mehrstündigen Stehens mit Wasser, am besten über Nacht. Wenn man nun 10 ccm einer solchen kalt bereiteten, äquivalent normalen Lösung von Zirkonsulfat mit 4—6 ccm Normaloxalsäure, respektive 8—12 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammoniak versetzt, so entsteht nach ca. 5, respektive ca. 3 Minuten eine Trübung, welche allmählich stärker wird. Die Niederschläge lösen sich in einem Überschusse der Reagenzien wieder auf, und man erhält daher, wenn man sofort etwa 13 ccm Normaloxalsäure oder 24 ccm oxalsaures Ammoniak zutröpfelt, auch nach mehrstündigem Stehen keine Reaktion. Durch kurzes Erhitzen der Zirkonsulfatlösung auf 100° geht aber diese Eigenschaft, sich unter den vorstehend ge-

kennzeichneten Bedingungen mit Oxalsäure, respektive Ammoniumoxalat nach kurzer Zeit zu trüben, verloren, die Lösungen bleiben dann mit oxalsaurem Ammoniak stundenlang, mit Oxalsäure tagelang klar.¹

Wenn man demnach auch nicht allgemein sagen kann, daß Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak in Zirkonsulfatlösung keinen Niederschlag erzeugen, so ist dieses Verhalten doch außerordentlich verschieden von dem oben beschriebenen Verhalten, welches Zirkonchlorid und Zirkonnitrat diesen Reagenzien gegenüber zeigen, wo jeder Tropfen an der Einfallstelle sofort einen Niederschlag erzeugt. Zudem wird man, wegen der langsamen Löslichkeit des Zirkonsulfats in kaltem Wasser, wohl meistens heiße bereitete Lösungen dieses Salzes unter Händen haben, welche, wie erwähnt, mit diesen Reagenzien mindestens einige Stunden lang klar bleiben. Sodann werden selbst bei kalt bereiteten Lösungen diese Reaktionen, da sie erst nach einigen Minuten und nur bei Vermeidung eines Überschusses der Reagenzien einzutreten beginnen, oft übersehen werden. Auf keinen Fall kann eine solche, langsam und nur zuweilen auftretende Reaktion zur Erkennung des Zirkons herangezogen werden, man wird im Gegenteil bei der gewöhnlichen Art des Operierens auf die Abwesenheit von Zirkon schließen, und wir können daher kurz sagen, daß die Reaktion des Zirkons mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak bei Anwendung des Sulfats nicht eintritt.

Fragen wir nach dem Grunde des Ausbleibens dieser Reaktion, so lehren schon die oben mitgeteilten Versuche über die Mengen von Salzsäure und Salpetersäure einerseits, Schwefelsäure andererseits, welche nötig sind, um die Entstehung eines bleibenden Niederschlages in Lösungen von Zirkonoxychlorid zu verhindern, daß wir es hier mit einer spezifischen Wirkung der Schwefelsäure zu tun haben. Es kann also der Grund für das abweichende Verhalten des Zirkonsulfats gegenüber dem Zirkonoxychlorid nicht darin gesucht werden, daß das Zirkonsulfat die doppelte Säuremenge enthält, sondern man muß dem Zirkonsulfat eine abweichende Konstitution zuschreiben.

¹ HERMANN hat die Reaktion vielleicht mit einer kalt bereiteten Lösung von Zirkonsulfat ausgeführt. Trotzdem bleibt es unverständlich, warum er auf den Unterschied im Verhalten des Sulfats und Chlorids nicht aufmerksam machte.

III. Verhalten frisch bereiteter Zirkonoxychloridlösungen gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von neutralen Alkalisalzen.

Die Notwendigkeit, dem Zirkonsulfat eine von der des Chlorids und Nitrats verschiedene Konstitution zuzuschreiben, ergibt sich in noch schärferer Weise aus der Wirkung, welche die Anwesenheit neutraler Alkalisalze auf die oben beschriebenen Reaktionen des Zirkonoxychlorids ausübt. Natriumsulfat und Ammoniumsulfat sind schon in verdünnter (ca. halbnormaler) Lösung imstande, die Reaktion mit Oxalsäure resp. oxalsaurem Ammoniak zu hindern. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich wieder auf eine unmittelbar vor Anstellung jedes einzelnen Versuches frisch bereitete Lösung von Zirkonoxychlorid von äquivalent normalem Gehalte. Um die Reaktion mit Oxalsäure zu verhindern, bedarf es nur wenig mehr, als der äquivalenten Menge Natrium- oder Ammoniumsulfats, es genügt auf 10 ccm Zirkoniumoxychloridlösung ein Zusatz von 11 bis $12\frac{1}{2}$ ccm Normalnatriumsulfatlösung oder $11\frac{1}{2}$ — $13\frac{1}{2}$ ccm Normalammoniumsulfatlösung. Eine solche Lösung verhält sich einer Lösung von Zirkonsulfat ganz ähnlich. Setzt man ihr nämlich eine genügende Menge, etwa 13 ccm Normaloxalsäure zu, so entsteht auch beim Stehen (über Nacht) kein Niederschlag. Setzt man aber nur etwa die Hälfte, also ca. 6 ccm Normaloxalsäure zu, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit nach etwa 2 Stunden und setzt beim Stehen über Nacht einen flockigen Niederschlag ab.

Um die Reaktion mit Ammoniumoxalat zu verhindern, braucht man ebenfalls etwas mehr als die äquivalente Menge Sulfat. Die hierzu erforderliche Menge erwies sich bei verschiedenen Versuchen etwas verschieden, indem sie zwischen 13 und 16 ccm Normalnatrium- resp. Normalammoniumsulfatlösung auf 10 ccm Zirkonoxychloridlösung betrug. Dabei zeigte sich noch ein Unterschied zwischen der Wirkung des Ammoniumsulfats und Natriumsulfats, indem die mit Ammoniumsulfat versetzten Lösungen auch beim Stehen über Nacht klar blieben, sofern eine genügende Menge Ammoniumoxalat (ca. 23 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat auf 10 ccm Zirkonoxychloridlösung) zugesetzt war, während die mit Natriumsulfat versetzten Lösungen sich nach einigen Stunden trübten und nach längerem Stehen einen flockigen Niederschlag fallen ließen. Wurden jedoch die mit Ammoniumsulfat versetzten Lösungen nur mit etwa der Hälfte, also ca. 12 ccm

Ammoniumoxalatlösung versetzt, so entstand auch hier nach ca. 2 Stunden eine Trübung und nach längerem Stehen ein beträchtlicher Niederschlag.

Die Wirkung des Kaliumsulfats in dieser Richtung konnte nicht untersucht werden, da dasselbe bekanntlich mit Lösungen der Zirkonsalze sofort einen Niederschlag gibt.

Gänzlich verschieden von der Wirkung der Sulfate ist die der anderen Alkalisalze und zwar wurden hier die Nitrats und Chloride kurz untersucht. Waren sie in gleicher Verdünnung, wie die Sulfate, also etwa in halb-normaler bis normaler Lösung zugegen, so konnte keine Behinderung der Reaktion mit Oxalsäure oder mit oxalsaurem Ammoniak beobachtet werden. Im Gegenteil scheint die Anwesenheit dieser Salze eher eine Verminderung der Löslichkeit dieser Niederschläge zu bewirken, sei es, daß die Niederschläge sich nur schwer oder unvollständig in einem Überschuß der Reagenzien wieder lösten, sei es, daß die einmal gelösten Niederschläge nach kurzer Zeit wieder ausfielen.

Sind die Salze in hohen Konzentrationen, etwa in gesättigter Lösung, zugegen, so macht sich ein Unterschied zwischen Natriumchlorid und Natriumnitrat einerseits und den Nitraten und Chloriden des Kaliums resp. Ammoniums andererseits bemerkbar. Die Wirkung der letzteren Salze ist, auch wenn sie in großer Menge und in konzentrierter Lösung vorhanden sind, kaum eine andere, als wenn sie in normaler Lösung zugegen sind. Anders jedoch die Natriumsalze. Eine Lösung von Zirkonoxychlorid, welche gleichzeitig mit Natriumchlorid oder Natriumnitrat gesättigt ist, gibt beim Zutropfen von Oxalsäure keinen bleibenden Niederschlag. Enthält sie dagegen ca. 15—20% Natriumchlorid oder Natriumnitrat (ca. dreifach normal), so bewirkt Zutropfen von Oxalsäure eine zwar noch schwache, aber doch deutliche Reaktion. Bei noch weiterer Verdünnung, etwa bis zum Normalgehalt, ist, wie schon erwähnt, keine Behinderung der Reaktion mit Oxalsäure mehr zu konstatieren. Es kommt hierbei nur auf die Konzentration des Natriumchlorids resp. Natriumnitrats, nicht aber auf die im Verhältnis zum Zirkonoxychlorid vorhandene Menge an.

Die Reaktion des Zirkonoxychlorids mit oxalsaurem Ammoniak wird auch durch die Anwesenheit konzentrierter Natriumchlorid- resp. Natriumnitratlösungen nicht behindert.

IV. Konstitution des Zirkonsulfats.

Die vorstehenden Beobachtungen geben uns einen Fingerzeig, durch welche Konstitutionsformel wir dem abweichenden Verhalten des Zirkonsulfats Rechnung tragen können. Die Erfahrungen bei anderen Elementen weisen darauf hin, das Ausbleiben der obigen Fällungsreaktionen, sofern es nicht durch überschüssige Säure verursacht wird, einer komplexen Konstitution des Zirkons zuzuschreiben. Wir haben nun zwei Arten der Komplexbildung des Zirkons beobachtet, welche wesentlich voneinander verschieden sind. Die eine erfolgt bei Gegenwart von Natriumchlorid resp. Natriumnitrat, und zwar nur schwierig, denn sie erfordert die Gegenwart konzentrierter Lösungen dieser Salze, und unvollkommen, da nur die Reaktion mit Oxalsäure, nicht aber mit oxalsaurem Ammoniak gehindert wird. Sie ist an die Gegenwart eines bestimmten Kations, des Natriums, gebunden, denn Kalium- und Ammoniumsalze geben diese Reaktion nicht. Wir werden daher annehmen, daß diese Reaktion auf der Bildung eines Salzes $ZrOCl_2 \cdot (NaCl)_n$ oder $ZrOCl_2 \cdot (NaNO_3)_n$ beruht, und daß bei der elektrolytischen Dissoziation sich das Zirkon zusammen mit dem Natrium im Kation des komplexen Salzes befindet.

Einen ganz anderen Charakter zeigt die zweite beobachtete Komplexbildung, welche an die Gegenwart eines bestimmten Anions, nämlich das der Schwefelsäure gebunden ist. Sie geht leicht, nämlich schon in verdünnten, etwa halbnormalen Lösungen vor sich und sie erfolgt so vollkommen, daß auch die Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak verhindert wird. Wir beobachteten, daß im großen und ganzen zur vollständigen Verhinderung der Reaktionen mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak ungefähr 2 Moleküle Sulfat auf 1 Atom Zirkon, entsprechend der Formel $Zr(SO_4)_2$, vorhanden sein mußten. Die genauere Untersuchung ergibt nun, daß 2 Moleküle Sulfat auf 1 Atom Zirkon in der Tat das richtige Verhältnis darstellen und daß ein Mehr- oder Minderverbrauch von Sulfat durch sekundäre Vorgänge verursacht wird. Ca. 5% weniger brauchten wir, als es sich um die Verhinderung der Reaktion des Zirkonoxychlorids in normaler Konzentration mit Oxalsäure durch freie Schwefelsäure handelte. Diesen Minderverbrauch verursacht die durch die Schwefelsäure frei gemachte Salzsäure, welche, wie wir oben gesehen haben, ebenfalls, wenn auch in schwächerem Maße, die Reaktion mit Oxalsäure zu hindern vermag. Das läßt sich sehr

leicht nachweisen, denn die Wirkung der Salzsäure ist um so stärker, je konzentrierter sie ist. Fügt man nämlich zu 0.803 g Zirkonoxychlorid Normalschwefelsäure, ohne gleichzeitig mit Wasser zu verdünnen, so braucht man nur 8 ccm Normalschwefelsäure, das ist 20% weniger, als obigem Verhältnisse entspricht, um die Reaktion mit Oxalsäure zu verhindern. Verdünnt man aber mit etwa 50 ccm Wasser, so braucht man genau 10 ccm Schwefelsäure, also gerade die dem Zirkon äquivalente Menge. Diese Menge läßt sich durch ein paar Titrationsen so leicht auf ca. 0.1 ccm bestimmen, daß man versucht sein könnte, hierauf eine titrimetrische Bestimmung des Zirkons im Zirkonoxychlorid zu gründen. Größer und nach der entgegengesetzten Richtung hin liegend sind die Abweichungen bei Gegenwart neutraler Alkalisulfate. In diesen Fällen brauchten wir 15—30%, in einem Falle sogar 30—60% mehr, als die dem Zirkon äquivalente Menge Sulfat. Daß wir es auch hier mit Störungen durch einen sekundären Vorgang zu tun haben, darauf deutet schon der Umstand, daß dieser Überschufs sich bei den einzelnen Versuchen als sehr schwankend erwies. Besonders in dem Falle, wo der größte Überschufs erforderlich war, nämlich um die Reaktion mit Ammoniumoxalat durch neutrale Sulfate zu verhindern, schwankte er zwischen 30 und 60%. Die Störung hat jedenfalls ihre Ursache in der Veränderung, die eine wässrige Lösung von Zirkonoxychlorid schon im ersten Momente nach ihrer Bereitung erleidet und die, wie ich in einer späteren Mitteilung zeigen werde, zu allererst eine Vermehrung der zur Verhinderung der Reaktion mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak erforderlichen Menge neutraler Sulfate bewirkt.

Wir haben also folgende 3 Lösungen, die ein gleiches Verhalten zeigen, und in denen also die gelösten Zirkonverbindungen eine analoge Konstitution haben werden:

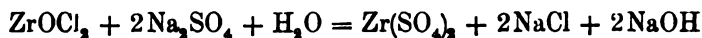
1. Eine wässrige Lösung von neutralem Zirkonsulfat.
2. Eine wässrige Lösung, in der auf 1 Molekül Zirkonoxychlorid 2 Moleküle Schwefelsäure kommen.
3. Eine wässrige Lösung, in der auf 1 Molekül Zirkonoxychlorid 2 Moleküle neutrales Natriumsulfat oder Ammoniumsulfat kommen. (Mit Kaliumsulfat konnten, wie oben erwähnt, keine Versuche angestellt werden.)

Betrachten wir zunächst die Lösung 3. In ihr kann, da nach obigem die entstehende Zirkonverbindung auf 1 Atom Zirkon

2 Sulfatgruppen enthalten muß, eine Umsetzung nur nach folgender Gleichung stattfinden:



denn ein Umsetzung nach der Gleichung

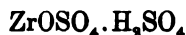


ist ausgeschlossen, weil dabei Natronlauge entstehen müßte. Wir müssen also der in Lösung 3 vorhandenen Zirkonverbindung die Formel



zuschreiben.

Hiernach werden wir dem in Lösung befindlichen neutralen Zirkonsulfat (Lösung 1) die Formel

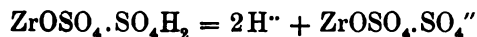


zuschreiben, eine Formel, mit der sich der Vorgang in Lösung 2 durch folgende Gleichung:

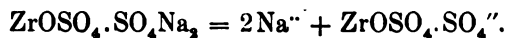


ohne weiteres in Einklang bringen läßt.

Aus der Tatsache, daß hier ein Anion die Ursache der Komplexbildung ist, folgern wir, daß bei der elektrolytischen Dissoziation sich das Zirkonatatom zusammen mit den Sulfatgruppen im Anion des komplexen Salzes befinden muß, daß also die Spaltung, wenn sie vollständig erfolgt, nach dem Schema vor sich geht:



und ebenso



Die auf rein chemischem Wege gewonnene Erkenntnis bezüglich des Verhaltens der Zirkonverbindungen bei der elektrolytischen Dissoziation läßt sich durch den direkten Überführungsversuch leicht bestätigen. Ich benutzte zu dem Zwecke den COEHNSCHEN Überführungsapparat,¹ mittels dessen man derartige Versuche einwandfrei und in einfachster Weise anstellen kann. Ich teile folgende 3 Versuche mit:

¹ *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 35, S. 2676.

Versuch 1.

Füllung des unteren gebogenen Rohres: Eine 2^o/_oige Lösung von Zirkonoxychlorid in $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure.

Füllung der oberen geraden Schenkel: $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure.

Stromstärke: 0.05 A.

Dauer des Versuches: 14 Stunden.

Resultat: Im kathodischen Schenkel 0.0280 g ZrO_2 ,

Im anodischen Schenkel 0.0005 g ZrO_2 .

Versuch 2.

Füllung des unteren gebogenen Rohres: Eine 2^o/_oige Lösung von Zirkonoxychlorid in gesättigter Kochsalzlösung.

Füllung der oberen geraden Schenkel: $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure.

Stromstärke: 0.05 A.

Dauer des Versuchs: 8 Stunden.

Resultat: Im kathodischen Schenkel 0.0090 g ZrO_2 ,

Im anodischen Schenkel 0.0020 g ZrO_2 .

Versuch 3.

Füllung des unteren gebogenen Rohres: Eine 2^o/_oige Lösung von Zirkonoxychlorid in $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure.

Füllung der oberen geraden Schenkel: $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure.

Stromstärke: 0.05 A.

Dauer des Versuchs: 14 Stunden.

Resultat: Im kathodischen Schenkel 0.0012 g ZrO_2 ,

Im anodischen Schenkel 0.0200 g ZrO_2 .

Die Versuche bestätigen also vollkommen unsere Auffassung, daß 1. in einer Lösung von Zirkonchlorid in Salzsäure sich das Zirkonatom im Kation befindet, daß 2. in einer Lösung des komplexen Salzes, wie man sie durch Auflösen von Zirkonoxychlorid in einer konzentrierten Lösung von Chlornatrium oder Natriumnitrat erhält, sich das Zirkonatom ebenfalls im Kation zusammen mit dem Natrium befindet, daß 3. im Gegenseitze hierzu bei Gegenwart von Schwefelsäure sich das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen im Anion befindet.

Über die Konstitution des Zirkonsulfats in festem Zustande können natürlich unsere Versuche keinen Aufschluß geben. Wir können aber aus der von PAYKULL¹ beobachteten Tatsache,

¹ *Bull. soc. chim.* [2] 20, S. 65.

dafs das kristallisierte Zirkonsulfat $Zr(SO_4)_2 + 4H_2O$ 3 Moleküle Wasser bei 100° , das vierte erst bei höherer Temperatur abgibt, mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dafs seine Konstitution der oben für seine wässrige Lösung abgeleiteten entspricht, so dafs seine Formel richtiger



zu schreiben wäre.

Das neutrale Zirkonsulfat wäre wegen seiner Konstitution im kristallisierten Zustande und in wässriger Lösung, insbesondere wegen seiner Fähigkeit, als zweibasische Säure zu fungieren, richtiger als Zirkonschwefelsäure zu bezeichnen. Bei dem dem Zirkon im periodischen System nahestehenden Elemente Titan sind die Verbindungen des entsprechenden Oxyds, der Titansäure, mit Schwefelsäure schon lange als komplexe Säuren aufgefasst und dementsprechend als Titanschwefelsäuren bezeichnet worden. ROSKNEHEIM und SCHÜTTE¹ haben auch ein Ammoniumtitansulfat von der Formel $(NH_4)_2SO_4 \cdot TiOSO_4 + H_2O$ dargestellt, dessen Zusammensetzung also ganz derjenigen entspricht, die wir für die komplexen Salze ermittelten, deren Lösungen durch Zufügen von Natriumsulfat resp. Ammoniumsulfatlösung zu einer Lösung von Zirkonoxychlorid entstehen. Das Zirkon zeigt also auch hinsichtlich seiner Schwefelsäureverbindungen eine unverkennbare Analogie mit dem Titan. Freilich erstreckt sich diese Analogie nicht auf das Verhalten der Lösungen von Zirkonoxyd resp. Titansäure in verdünnter Schwefelsäure, von denen die letztere bekanntlich beim Kochen mit grosser Leichtigkeit, in Folge weitgehender hydrolytischer Spaltung, ihren ganzen Gehalt an Titansäure, verbunden mit wenig Schwefelsäure, fallen läfst. Es ist wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen, dafs, wie ich durch einen Überführungsversuch feststellen konnte, bei der Elektrolyse einer Lösung von Titansäure in verdünnter Schwefelsäure die Titansäure zur Kathode wandert, im Gegensatz zu dem das entgegengesetzte Verhalten zeigenden Lösungen von Zirkonoxyd in verdünnter Schwefelsäure.

Zusammenfassung.

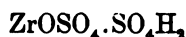
Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Mitteilung ist folgender:

1. Neutrales Zirkonsulfat gibt die charakteristischen Reaktionen mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak, wie sie beim Chlorid und Nitrat auftreten, nicht.

¹ *Z. anorg. Chem.* 26, S. 252.

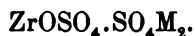
2. Zusatz von neutralem Ammoniumsulfat resp. Natriumsulfat zu frisch bereiteten Zirkonoxychloridlösungen bewirkt ebenfalls das Ausbleiben dieser Reaktionen.

3. Der Grund für das abweichende Verhalten des Sulfats kann daher nicht in dem höheren Säuregehalte des Sulfats gegenüber dem Oxychlorid gesucht werden, man muß vielmehr dem Zirkonsulfat in wässriger Lösung eine von der des Chlorids und Nitrats abweichende Konstitution zuschreiben. Das Verhalten des neutralen Zirkonsulfats in wässriger Lösung kann am besten durch die Formel

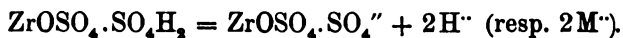


ausgedrückt werden.

Die Verbindung ist hiernach eine zweibasische Säure, sie bildet mit Natrium und Ammonium (M) Salze von der Formel

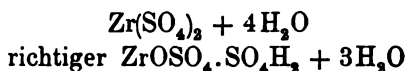


Bei der elektrolytischen Dissoziation tritt, wenn sie vollständig ist, Zerfall ein nach der Gleichung:



Das Zirkon befindet sich also zusammen mit den Sulfatgruppen im Anion der Verbindung.

Dem kristallisierten Zirkonsulfat ist höchstwahrscheinlich dieselbe Konstitution zuzuschreiben, seine Formel ist demgemäß statt



zu schreiben.

Das neutrale Zirkonsulfat ist demnach passender Zirkonschwefelsäure zu benennen.

4. Außer der Komplexbildung durch Sulfate wurde noch eine Komplexbildung durch konzentrierte Lösungen von Natriumsalzen (NaCl , NaNO_3) beobachtet. In diesen Komplexsalzen befindet sich das Zirkon, im Gegensatz zu den durch Sulfate gebildeten Komplexsalzen, im Kation der komplexen Verbindung.

Zum Schlusse möchte ich nochmals darauf hinweisen, daß bei allen Versuchen, bei denen Lösungen von Zirkonoxychlorid verwendet wurden, dieselben unmittelbar vor Anstellung des Versuches frisch bereiteten waren. Über die Veränderung, welche eine wässrige Lösung von Zirkonoxychlorid beim Stehen und Erhitzen erleidet, werde ich in einer späteren Mitteilung berichten.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität, August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1904.

Die Konstitution des wasserhaltigen Thallichlorids.

Von

F. M. MC CLERNAHAN.¹

Mit 1 Figur im Text.

Art der Hydratation und Konstitution der wasserhaltigen Thallichloride sind neuerdings diskutiert worden von CUSHMAN² und R. J. MEYER³. Das Thallichloridtetrahydrat $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist leicht darzustellen und WERTHER⁴ und R. J. MEYER beschreiben auch die Darstellung eines Monohydrats $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das CUSHMAN nicht erhalten konnte. Alle Autoren stimmen darin überein, daß eine Entwässerung über das Monohydrat hinaus nicht ohne Verlust von Chlor ausführbar ist. Ganz neuerdings hat THOMAS⁵ über die vollständige Entwässerung des Thallichlorids ohne Verlust von Chlor berichtet, die er in der Weise ausführte, daß er das Salz 17 Wochen über Natriumhydroxyd im Vakuum aufbewahrte; dieser Autor vertritt die Ansicht, es sei kaum ein Grund zur Annahme vorhanden, daß die Beziehung des einen Wassermoleküls zum Salze anderer Natur sei als die der anderen Moleküle. MEYER gibt an, daß eines der Chloratome durch Silbernitrat nicht gefällt werde, und daß dieses zu dem verbleibenden Komplex in einer anderen Beziehung stehe, als die beiden anderen Chloratome, so daß das wasserfreie Salz konstituiert sei nach der Formel $(\text{TiCl})\text{Cl}_2$. CUSHMAN hat jedoch gezeigt, daß die von MEYER angewendete VOLHARDSche Titriermethode hier fehlerhafte Resultate gibt, da das Thallsalz als Oxydationsmittel auf die Lösung von Kaliumsulfocyanat wirkt, welche benutzt wird, um das Silber nach der Ausfällung des Chlors durch eine Standardsilberlösung zurückzutitrieren. Prüft man die Filtrate von der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlors

¹ Aus dem Amer. Journ. of science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

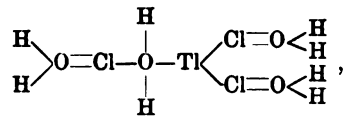
² *Am. Chem. Journ.* 24 (1900), 222; 26 (1901), 505.

³ *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 72.

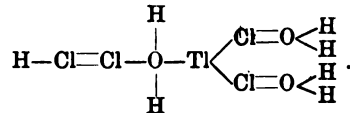
⁴ *Journ. prakt. Chem.* 91 (1864), 385.

⁵ *Compt. rend.* 125 (1902), 1051.

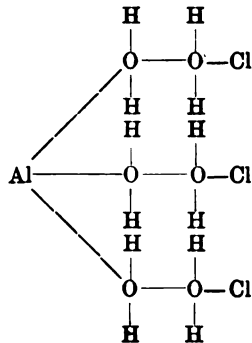
durch Silbernitrat in Gegenwart einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, so ist kein Anzeichen einer unvollständigen Fällung zu bemerken. CUSHMAN schließt hieraus, daß die Begründung für die Formel $(\text{TiCl})\text{Cl}_2$, sowie die daraus gezogenen Schlüsse hinfällig seien. Aus Versuchen, bei denen zwei Proben von kristallisiertem, nicht hygroskopischen Thallichloridtetrahydrat $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je 21 Wochen in Exsikkatoren aufbewahrt wurden, die eine über Schwefelsäure und die andere über Phosphorpentoxyd, zog CUSHMAN den Schluß, es könne als sicher gelten, daß das letzte Molekül Wasser nur langsam unter gleichzeitiger Abgabe von Chlor entweiche, daß aber die Gründe für die Existenz eines bestimmten Monohydrats nur schwach seien. Um von den Beziehungen des Kristallisationswassers in den Salzkomplexen zueinander Rechenschaft zu geben, schlug CUSHMAN vor, die Hypothese vom vierwertigen Sauerstoff zu benutzen. Für das Thallichloridtetrahydrat ergab sich daraus die folgende Formel:



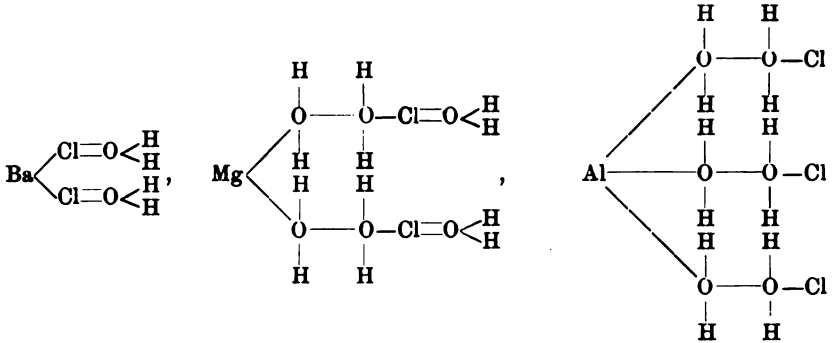
und für die kristallisierte Verbindung, welche MEYER bei der Darstellung des wasserhaltigen Thallichlorids in Gegenwart von Salzsäure erhalten hatte



Für die Molekel des wasserhaltigen Aluminiumchlorids nahm CUSHMAN die folgende Konstitutionsformel an:



durch die die Tatsache zur Anschauung gebracht wird, daß das Wasser aus der Molekel nicht ohne Bildung von Chlorwasserstoff entfernt werden kann, wenigstens nicht bei primären Reaktionen. CUSHMANS Hypothese der Vierwertigkeit des Sauerstoffs in wasserhaltigen Salzen ist auch in einer früheren Arbeit aus diesem Laboratorium¹ angewendet worden, wo eine vergleichende Untersuchung über die Entwässerung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Luft und in Salzsäuregas ausgeführt wurde. Es wurde gezeigt, daß die Erscheinungen bei diesen Salzen in Übereinstimmung sind mit den Formeln:



in denen die leicht austreibbaren Wassermolekel, die schon durch Temperaturerhöhung ohne Verlust von Chlorwasserstoff entweichen, und zwar in gleicher Weise in Luft und in Chlorwasserstoff, außerhalb des chlorhaltigen Komplexes angenommen sind, während die schwieriger entfernbaren Wassermolekel, deren Abgabe durch die umgebende Atmosphäre von Luft oder Chlorwasserstoff beeinflusst wird, innerhalb des chlorhaltigen Komplexes ihre Stellung finden. Es wurde angenommen, daß der Einfluß des Chlorwasserstoffs im Vergleich mit dem der Luft auf Molekel außerhalb des Komplexes unwesentlich sei, während sich auf Wassermolekel innerhalb des Komplexes je nach den Bedingungen ein zweifacher Einfluß geltend machen kann, der 1. in einer Verzögerung der Entwässerung und der dadurch bedingten, größeren Stabilität des ganzen Komplexes zum Ausdruck kommt, oder 2. in einer Beschleunigung der Entwässerung unter Bildung des wasserfreien Chlorids oder unter Hydrolyse mit Verlust von Chlorwasserstoff und Bildung eines Hydroxyds oder Oxyds.

¹ GOOCH und Mc CLENAHAN, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 17 (1904), 365.

In der vorliegenden Mitteilung sind die Änderungen untersucht worden, denen das Thalliumchloridtetrahydrat $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen in Luft und in Chlorwasserstoff unterliegt; die Ergebnisse sind mit Rücksicht auf die Hypothese vom vierwertigen Sauerstoff diskutiert worden.

Experimenteller Teil.

Thallonitrat wurde in destilliertem Wasser gelöst und das Thallium mit Chlorwasserstoffsäure als Chlorid gefällt. Der Niederschlag wurde über Asbest filtriert, vollständig chlorfrei gewaschen, sodann in ein Reagenzglas gebracht und chloriert, bis die letzten Spuren des Festen verschwunden waren. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und blieb stehen, bis klare Kristalle von Thallchlorid sich gebildet hatten. Diese wurden aus der Lösung entfernt, mit Filtrierpapier getrocknet, eine kurze Zeit in den Exsikkator gelegt und dann analysiert.

Das Chlor im Salz wurde nach der üblichen Silberchloridmethode bestimmt, wobei dafür Sorge getragen wurde, daß hinreichend Salpetersäure vorhanden war. Die Bestimmung des Thalliums erfolgte als Thallosulfat.¹ Eine gewogene Portion des Salzes wurde in einen Tiegel gebracht und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt; diese wurde verdampft und die Temperatur auf ungefähr 200° C. erhöht. Nach dem Abkühlen des Tiegels in einem Exsikkator wurde er gewogen und das Gewicht des Rückstandes als saures Thallosulfat in Rechnung gezogen. Hierauf wurde der Tiegel nochmals bis zur gehörigen Rotglut erhitzt, nach dem Abkühlen abermals gewogen und der Rückstand als normales Thallosulfat betrachtet.

Zusammensetzung des Salzes.

Präparat I.

	Gefunden:	Theorie für $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:
Thallium (aus d. Differenz)	53.74	53.86
Chlor	27.81	27.80
Wasser	18.45	18.84
	100.00	100.00

Gewogene Portionen dieses Salzes wurden in gewogene Porzellanschiffchen in Verbrennungsrohre gebracht, die nach der Art von Kesselrohren durch ein Wasserbad gingen. Ein langsamer,

¹ BROWNING, *Am. Journ. Sc. (Sill.)* 9 (1900), 137.

trockener Luftstrom strich durch die auf 100° erhitzten Röhren. Nach einer Stunde wurde das Schiffchen entfernt und gewogen. Der Rückstand im Schiffchen wurde in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und das Chlor bestimmt durch Fällung und Wägung als Silberchlorid. Die berechnete Zusammensetzung des Salzes ist unten angegeben.

Entwässerung von $TiCl_3 \cdot 4H_2O$ bei 100° in 1 Stunde.

Gew. d. angew. Salzes in g	Verlust in g	Verlust in %	Chlor im Rückstand g	Chlor im Rückst. %	Chlorverlust in %
0.1572	0.0282	17.94	0.0480	27.36	0.45
0.1615	0.0298	18.45	0.0447	27.68	0.13
0.2252	0.0402	17.85	0.0620	27.55	0.26
0.2221	0.0396	17.83	0.0614	27.65	0.16
0.1343	0.0237	17.65	0.0371	27.63	0.18
0.1719	0.0308	17.92	0.0478	27.51	0.80

Die hydrolytische Zersetzung während der Entwässerung bei 100° ist offenbar beim Thallichloridtetrahydrat sehr gering. Beim Überleiten von trockner Luft bei 100° über das Salz während einer Stunde wurde fast wasserfreies Thallichlorid erhalten, das nur etwa 1% des Gesamtgehaltes an Chlor weniger enthielt als das ursprüngliche Salz. Der wasserfreie Rückstand war kristallinisch und glänzend, zeigte jedoch große Hygroskopizität.

Bei den weiterhin aufgeführten Versuchen wurde ein anderes Thallichlorid bei verschiedenen konstanten Temperaturen in Luft oder Chlorwasserstoff entwässert. Der Gewichtsverlust nach bestimmter Zeit wurde bestimmt und sodann im Rückstande der Chlorgehalt festgestellt. Die Einzelheiten der Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten. Der Verlauf der Entwässerung in Luft und in Chlorwasserstoff sowie die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Salz lassen sich aus dem Diagramm erkennen.¹ (S. Tabelle, S. 105.)

In erster Linie ist zu bemerken, daß trotz der durch die Analyse angezeigten guten Übereinstimmung des bei diesen Versuchen benutzten Präparates mit der Formel $TiCl_3 \cdot 4H_2O$ doch eine geringe Zunahme des Chlorgehalts des Chlorids beim Erhitzen in der Luft in der ganzen Versuchsreihe stattfindet. Dies ist wahr-

¹ In die Bezeichnung der von 0 ausgehenden Kurve ist in der Figur irrtümlich „Chlor“ statt „Chlorwasserstoff“ eingetragen.

Präparat II.

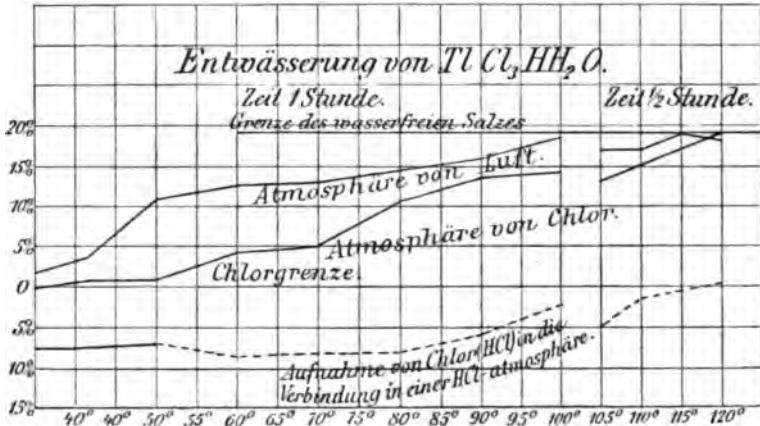
Nummer	Gew. des erhitzen Salzes		Änderung des Gewichtes beim Erhitzen				Chlor im Rückstand		Abweichung des Chorgehaltes v. theoret. Werte		Berechn. Zu- oder Abnahme des HCl		Wasser- verlust		Temp. °C
	In Luft	In HCl	In Luft	In HCl	In Luft	In HCl	In Luft	In HCl	In Luft	In HCl	In Luft	In HCl	In Luft	In HCl	
	g	g	g	%	g	%	g	%	%	%	%	%	%	%	
1	0.1584	0.1777	-0.0025	+8.88	+0.0148	-1.68	0.0421	27.44	-0.36	+7.54	-0.35	+7.75	-1.28	-0.58	85
2	0.1664	0.1889	-0.0065	+7.15	+0.0185	-3.91	0.0466	28.12	+0.32	+7.72	+0.33	+7.94	-4.24	-0.79	42
3	0.1775	0.1825	-0.0190	+6.40	+0.0118	-10.70	0.0508	28.62	+0.82	+7.10	+0.84	+7.80	-11.54	-0.90	50
4	0.1243	0.1416	-0.0159	+4.45	+0.0063	-12.31	0.0348	28.00	+0.20	+8.49	+0.20	+8.78	-12.51	-4.28	60
5	0.2002	0.2086	-0.0253	+3.12	+0.0065	-12.64	0.0562	28.07	+0.27	+7.20	+0.28	+7.48	-12.92	-4.31	70
6	0.1854	0.1290	-0.0194	-2.64	-0.0094	-14.33	0.0378	27.92	+0.12	+7.94	+0.12	+8.17	-14.45	-10.81	80
7	0.1548	0.1594	-0.0245	-7.65	-0.0122	-15.88	0.0487	28.06	+0.26	+5.64	+0.27	+5.86	-16.15	-18.45	90
8	0.1587	0.1617	-0.0284	-12.06	-0.0195	-18.48	0.0480	27.98	+0.18	+2.01	+0.18	+2.07	-18.66	-14.18	100

Präparat III.

9	0.1689	0.1472	-0.0284	-16.88	-0.0112	-16.88	0.0177	28.94	+0.54	+5.15	+0.55	+5.29	-17.43	-12.90	105
10	0.1800	0.1442	-0.0300	-13.11	-0.0189	-16.66	0.0503	27.94	+0.14	+1.58	+0.14	+1.57	-16.80	-14.68	110
11	0.1884	0.1060	-0.0260	-18.79	-0.0169	-15.94	0.0880	27.46	-0.34	+0.50	-0.35	+0.51	-18.44	-16.45	115
12	0.1157	0.1426	-0.0202	-17.46	-0.0263	-18.44	0.0818	27.59	-0.21	-0.80	-0.21	-0.82	-17.25	-17.68	120

scheinlich auf eine beginnende Entwässerung des Salzes vor seiner Abwägung zu den Versuchen zurückzuführen; und der geringe Fehler in dem Gesamtwassergehalt wies auf dieselbe Tatsache hin. Da es sich jedoch um einen Vergleich des Verhaltens des Salzes in Luft und in Chlorwasserstoff handelt, so ist die geringe Änderung der normalen Zusammensetzung nicht von Belang.

Es ist klar, daß das wasserhaltige Chlorid etwas Chlorwasserstoff in einer Atmosphäre dieses Gases bei allen Versuchstemperaturen unter 100° aufnimmt. Dies ist zweifellos auf die Tendenz des



Salzes zur Bildung der von MEYER beobachteten Chlorthallisäure zurückzuführen. Unterhalb 50° ist der Wasserverlust in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff nur gering, während die Aufnahme von Chlorwasserstoff relativ beträchtlich ist. In diesem Temperaturintervall entspricht die Zusammensetzung des Salzes in einer Chlorwasserstoffatmosphäre der Formel der Chlorthallisäure $TiCl_3 \cdot 3H_2O \cdot HCl$, wobei etwas von dem freigemachten Wasser von der hygroskopischen Verbindung zurückgehalten wird. Bei 60—70° verflüchtigt sich das hygroskopische Wasser und die Substanz hat angenähert die durch die Formel $TiCl_3 \cdot 3H_2O \cdot HCl$ angegebene Zusammensetzung; bei 80° scheint die Bildung von $TiCl_3 \cdot H_2O \cdot HCl$ stattzufinden, während bei 90° Chlorwasserstoff und weiteres Wasser aus dem Salz austritt und bei 100° nach einer Stunde und bei 110° nach $\frac{1}{2}$ Stunde die Zusammensetzung einem Gemische der Salze $TiCl_3 \cdot H_2O \cdot HCl$ und vielleicht etwas $TiCl_3 \cdot 3H_2O \cdot HCl$ mit $TiCl_3 \cdot H_2O$ entspricht. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist bei 115° der Chlorwasserstoff fast vollständig fortgegangen und die weitere Entwässerung des $TiCl_3 \cdot H_2O$ hat begonnen;

bei 120° ist das Produkt praktisch das wasserfreie TlCl_3 , von dem ein geringer Teil zu Thallo-Thallichlorid reduziert ist. Vergleicht man die beim Erhitzen des Salzes in Luft oberhalb 100° erhaltenen Resultate, wo eine Zersetzung der Chlorthallisäure stattfindet, mit den unter ähnlichen Temperaturverhältnissen in Chlorwasserstoff erhaltenden, so ergibt sich, daß eine Entwässerung des Salzes $\text{TlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff verhindert wird.

Kehren wir nun zu CUSHMANN'S Diagramm¹ seiner Resultate zurück, die er durch langes Trocknen von wasserhaltigem Thallchlorid $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einem Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, so ergibt sich, daß zwei Mole Wasser aus dem Salz im Laufe einer Woche austraten, daß zur Entfernung des dritten Moleküls fünf Wochen notwendig waren, und daß das vierte Wassermolekül erst nach 15 weiteren Wochen entwichen war. Der allgemeine Gang der Erscheinungen ist in Übereinstimmung mit den oben aufgezeichneten Beobachtungen über das Verhalten von Salzen bei höheren Temperaturen im Laufe einer Stunde.

Wie sich aus CUSHMANN'S Diagramm ergibt, sollte die Darstellung des entwässerten Chlorids $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sehr leicht sein. Dieses Salz wurde deswegen zum Ausgangspunkt einer Reihe von Versuchen über die Entwässerungsgeschwindigkeit in Luft gewählt. Eine neue Probe des Chlorids $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde kristallisiert und drei Tage über Calciumchlorid getrocknet, bis der Rückstand nach Analyse die Zusammensetzung $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hatte. Bei dieser Analyse wurde das Chlor wie gewöhnlich als Chlorsilber in Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure gefällt, das Thallium wurde bestimmt in Form des hellgelben Thalliumchlorplatinats, das durch eine Lösung von Chlorplatinssäure aus mit SO_2 reduzierten Thallosalzlösungen gefällt und auf Asbest gewogen wurde.

Zusammensetzung des Salzes.

	Gefunden:		Mittel:	Theorie für $\text{TlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
	I	II		
Thallium	59.18	59.24	59.21	58.91
Chlor	30.77	30.72	30.74	30.70
Wasser (aus d. Differenz)			10.05	10.39
			100.00	100.00

Portionen dieses Salzes wurden in der bereits beschriebenen Weise der Entwässerung in Luft unterworfen, wobei die Schiffchen

¹ l. c.

mit der Substanz in den Rohrbädern gewöhnlich 15 Minuten erhitzt und dann im Exsikkator abgekühlt und gewogen wurden.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

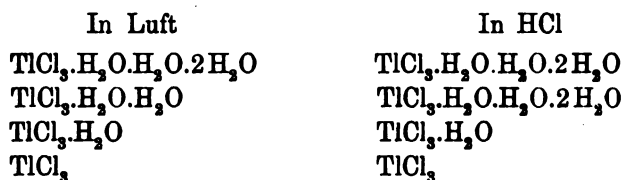
Entwässerung von $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Luft.

Angew. Gew.	Gewichtsverlust										Chlorverl.	Wasser- verlust
	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{2}$ Stde.	2 Stdh.		
g 0.2471	0.0097	0.0134	0.0160	0.0197	0.0221	0.0243	0.0250	0.0255	0.0269	0.0273	—	—
%	3.92	5.42	6.48	8.00	8.94	9.88	10.12	10.32	10.89	11.05	0.51	10.54
g 0.3441	0.0191	0.0248	0.0266	0.0276	0.0308	0.0345	0.0358	0.0371	0.0382	0.0390	—	—
%	5.55	7.21	7.73	8.02	8.95	10.03	10.40	10.78	11.10	11.33	0.54	10.75
g 0.3083	0.0209	0.0241	0.0263	0.0283	0.0302	0.0335	—	—	—	—	—	—
%	6.78	7.32	8.53	9.18	9.80	10.87	—	—	—	—	0.50	10.37
g 0.3081	0.0168	0.0221	0.0237	0.0256	0.0281	0.0306	0.0324	—	—	—	—	—
%	5.45	7.17	7.69	8.31	9.12	9.93	10.52	—	—	—	0.61	9.91
g 0.2500	0.0197	0.0217	0.0235	0.0254	0.0264	0.0279	—	—	—	—	—	—
%	7.88	8.68	9.40	10.16	10.56	11.16	—	—	—	—	0.45	10.71
g 0.2250	0.0177	0.0192	0.0203	0.0221	0.0228	0.0235	—	—	—	—	—	—
%	7.87	8.53	9.02	9.82	10.13	10.45	—	—	—	—	0.51	9.94

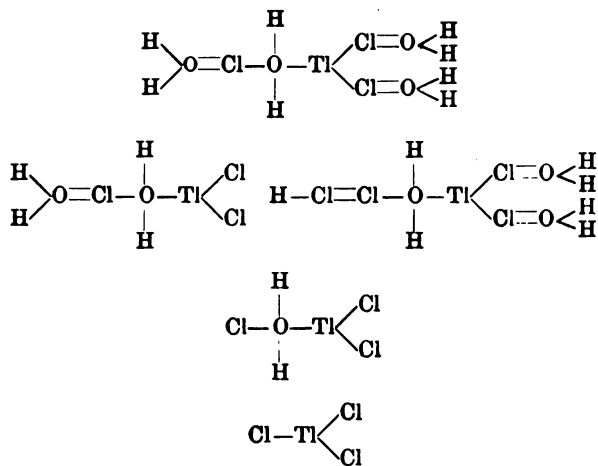
Die nach dem Erhitzen zurückbleibenden Rückstände wurden mit Wasser behandelt, die stets vorhandenen Mengen von Thallothallichlorid, die durch geringe Zersetzung des Thallchlorids sich gebildet hatten, in Salpetersäure gelöst und das gesamte Chlor als Silberchlorid gefällt. Die Differenz zwischen dem so gefundenen Chlor und dem Chlorgehalt des ursprünglichen Salzes ist als Chlorverlust bei der Entwässerung in die Tabelle aufgenommen. Der Wasserverlust wurde als Differenz zwischen dem beobachteten Totalverlust und dem dem Chlorverlust entsprechenden Chlorwasserstoff berechnet. Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß das Salz von der Zusammensetzung $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ das erste Wassermolekül (5.2 %) relativ leicht verliert, während das zweite Molekül nur allmählich beim längeren Erhitzen fortgeht.

Berücksichtigt man alle verschiedenen Beobachtungen die hier beschrieben worden sind, so ergibt sich, daß das Wasser im Thallchloridtetrahydrat in drei verschiedenen Formen enthalten ist, und daß diese Beziehungen des Wassers zum Salzkomplex durch das Symbol $\text{TiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden kann, da das vierte

Wassermolekül weniger leicht in einer Chlorwasserstoffatmosphäre als in Luft abgegeben wird. Wir haben demnach die Reihenfolge der Änderungen während der Entwässerung durch die folgenden Formeln darzustellen:



Diese Symbole und die dadurch ausgedrückten Erscheinungen können mit Hilfe der Hypothese vom vierwertigen Sauerstoff nach CUSHMAN durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden.



Der Autor möchte nicht unterlassen, Herrn Prof. F. A. GOOCH für seine freundliche Unterstützung bei der Ausarbeitung dieser Mitteilung seinen Dank auszusprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1904.

Material und Form der rotierenden Kathode.

Von

H. E. MEDWAY.¹

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium² ist eine Methode beschrieben worden zur schnellen elektrolytischen Ausfällung von Metallen auf einem schnell rotierenden Platintiegel, der als Kathode dient. In der vorliegenden Mitteilung sind die Versuche beschrieben, die mit anderen, billigeren Metallen an Stelle von Platin angestellt wurden, sowie mit Kathoden in Form von Scheiben.

Versuche wurden zunächst ausgeführt mit einem Silbertiegel von 50 ccm Inhalt, der sorgfältig gereinigt, bei 100° getrocknet und gewogen worden war. Er wurde an dem Gummistopfen befestigt und in elektrische Verbindung mit der Stromquelle gebracht durch zwei Platinstreifen, die zwischen Tiegel und Stopfen gelegt waren.

In die elektrolytische Zelle wurde eine angesäuerte Lösung von Kupfersulfat gefüllt, deren Gehalt durch Fällung des Kupfers auf einem rotierenden Platintiegel festgestellt war.

Fällung auf Silber:

Nr.	Angew. Cu in g	Gef. Cu in g	Fehler in g	Strom in Amp.	N. D. 100	Zeitdauer in Min.
1	0.1088	0.1086	-0.0002	2	6.6	15
2	0.1088	0.1090	+0.0002	2	6.6	15
3	0.1088	0.1084	-0.0004	1.5	5	15
4	0.1088	0.1085	-0.0003	2	6.6	15
5	0.1088	0.1080	-0.0008	2	6.6	15
6	0.1041	0.1041	+0.0000	2	6.6	15
7	0.1041	0.1046	+0.0005	2	6.6	15
8	0.1041	0.1039	-0.0002	2	6.6	15

¹ Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² GOOCH und MEDWAY, *Am. Journ. Sc.* 15 (1903), 320.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, daß in bezug auf Genauigkeit bei Anwendung eines Silbertiegels nichts zu wünschen übrig bleibt. Um das Kupfer von dem Tiegel zu entfernen, wurde es nach Möglichkeit abgekratzt und der verbleibende Rest in einer starken, kochenden Lösung von Salzsäure gelöst, wobei nur ein geringer Verlust von Silber stattfand, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	I	II
Gewicht des Tiegels vor der Behandlung . . .	36.0089	36.0062
„ „ „ nach „ „ . . .	36.0062	36.0041
Verlust an Silber	0.0027	0.0021

Da der Tiegel in jedem Falle vor jeder Bestimmung gewogen werden muß, so wird durch diesen geringen Verlust die Verwendbarkeit des Silbertiegels an Stelle des Platinsiegels nicht ernsthaft in Frage gestellt.

Ähnliche Versuche wurden mit einem Nickeltiegel von 50 ccm Inhalt angestellt und zwar in der bereits angegebenen Weise, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden:

Fällung auf Nickel:

Nr.	Angew. Cu in g	Gef. Cu in g	Fehler in g	Strom in Amp.	N. D. 100	Zeitdauer in Min.
1	0.1041	0.1028	-0.0013	1.5	5	15
2	0.1041	0.1054	+0.0013	2	6.6	12
3	0.1041	0.1036	-0.0005	2	6.6	15

Es zeigt sich also, daß Nickel zwar als Kathode verwendet werden kann, daß aber, wenn sehr große Genauigkeit erforderlich ist, den Resultaten nicht allzugroße Zuverlässigkeit zukommt. Es muß dafür Sorge getragen werden, daß der Tiegel gut getrocknet ist, da Nickel sehr leicht oxydiert wird, wobei das Gewicht zunimmt. Der KupfERNIEDERSCHLAG wurde vom Tiegel mit Salpetersäure entfernt, wobei erheblicher Gewichtsverlust stattfindet, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Gewicht des Nickeltiegels vor der Behandlung	17.6478	17.6161	17.6091
Gewicht des Nickeltiegels nach der Behandlung	17.6161	17.6091	17.5932
Verlust an Nickel	0.0317	0.0070	0.0059

Es ergibt sich demnach, daß zwar der Silbertiegel in ökonomischer Weise ohne Aufgabe der Genauigkeit für den Platintiegel als rotierende Kathode bei der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers verwendet werden kann; die Leichtigkeit dagegen, mit der der Nickeltiegel sowohl während des analytischen Verfahrens als auch bei der folgenden Entfernung des Niederschlages angegriffen wird, steht der Einführung dieses Metalles als rotierende Kathode im Wege.

SHEPHERD¹ empfiehlt die Anwendung einer gewöhnlichen Scheibenkathode aus Platin, als rotierende Kathode an Stelle des Platintiegels, während ein steifer Platindraht, der halbkreisförmig um den Rand der Kathode geführt ist, als Anode dient.

Nach meinen Erfahrungen sind die mit diesem Apparate erhaltenen Niederschläge nicht von der wünschenswerten Festigkeit, denn sie zeigen Neigung, von dem Rande der Scheibe abzufallen. Dasselbe gilt für Platten von Kupfer und Silber. Die wahrscheinliche Ursache dafür, daß kein festhaftender Niederschlag erhalten wird, ist, daß der Rand der Scheibe, der der Anode näher ist, mehr Strom und dadurch eine größere Ablagerung von Kupfer erhält, als die zentralen Teile, wodurch dann der Niederschlag auf dem Rande brüchig wird und Neigung zeigt, während der schnellen Rotation der Platte abzublättern. Um diesen Fehler zu beseitigen, habe ich als Anode einen Platinstreifen verwendet, der sich durch das Elektrolysiergefäß unter der rotierenden Scheibe und parallel zu ihr erstreckte, so daß der Strom gleichmäßig über die ganze Platte verteilt wurde. Mit einem derartigen Apparate wurden bei der Fällung von Kupfer die folgenden sehr guten Resultate erhalten:

Fällung auf einer Platinscheibe:

Nr.	Angew. Cu in g	Gef. Cu in g	Fehler in g	Strom in Amp.	N. D. 100	Zeitdauer in Min.
1	0.0670	0.0672	+0.0002	2	12	15
2	0.0670	0.0668	-0.0002	2	12	15
3	0.0670	0.0666	-0.0004	2	12	15
4	0.0670	0.0671	+0.0001	2.5	15	15
5	0.0670	0.0670	±0.0000	2	12	15

Der Versuch, an Stelle von Platin Aluminium zu benutzen, welches bereits von HUGH² empfohlen worden ist, war nicht erfolgreich,

¹ *Journ. phys. Chem.* 7 (1903), 508.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* 20, 302.

wahrscheinlich wegen des stets vorhandenen Überzuges von Aluminiumoxyd. Es wurde in verschiedener Weise versucht, diesen Überzug zu entfernen, z. B. wurde das Aluminium mit Salzsäure behandelt und schnell in die Lösung gebracht, die mit einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure vor dem Schliessen des Stromes versetzt war; trotz alledem fiel das Kupfer ebenso schnell ab, wie es sich niederschlug.

Nach meinen Erfahrungen ist ein Scheibe als rotierende Kathode weniger brauchbar als ein Tiegel. Nicht nur daß die Platte das niedergeschlagene Kupfer schlechter hält als der Tiegel, es entstehen auch Schwierigkeiten bei der Handhabung der Scheibe, welche das Trocknen und Wägen des Niederschlages auf ihr zu einer verhältnismäßig ungenauen Manipulation werden lassen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1904.

Weitere Untersuchung über die rotierende Kathode.

Von

H. E. MEDWAY.¹

In einer früheren Untersuchung² ist gezeigt worden, daß Metalle mit großer Zeitersparnis und erheblicher Genauigkeit durch Anwendung einer sehr schnell rotierenden Kathode elektrolytisch niedergeschlagen werden können. Der benutzte Apparat bestand aus einem, an der vertikalen Welle eines kleinen elektrischen Motors befestigten Platintiegel, der in die zu elektrolysierende Lösung tauchte. Ein Strom aus einer Akkumulatorenbatterie ging zwischen einer Platinanode und dem schnell rotierenden Tiegel, der als Kathode diente, durch die Lösung. Es wurde gefunden, daß unter diesem Verhältnisse eine hohe Stromdichte angewendet werden kann, wobei natürlich sehr viel Zeit erspart wird gegenüber der Anwendung einer feststehenden Kathode.

In der früheren Untersuchung ist die schnelle elektrolytische Bestimmung von Kupfer, Silber und Nickel beschrieben worden. Es ist der Zweck der vorliegenden Mitteilung, die Resultate von Versuchen anzugeben, die mit dem beschriebenen Apparat zum Teil mit Lösungen gewonnen sind, wie sie bei der gewöhnlichen Elektrolyse benutzt werden, zum Teil mit Lösungen, die EXNER³ auf ihre Anwendbarkeit bei der Rühranode und der gewöhnlichen Kathode zu analog schnell verlaufenden Fällungen geprüft hat.

Kadmium.

Ungefähr 0.2 g Kadmiumsulfat wurden in 50 ccm Wasser unter Zusatz von 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure — zur Erhöhung

¹ Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² GOOCH und MEDWAY, *Am. Journ. Sc.* 15 (1903), 320.

³ *Journ. Am. Chem. Soc.* 25, 896.

der Leitfähigkeit — gelöst und die Lösung elektrolysiert, wobei der als Kathode dienende Tiegel 650—700 Umdrehungen in der Minute machte. In der kurzen Zeit, die erforderlich war, den Tiegel aus der Flüssigkeit herauszunehmen, zeigte sich eine bemerkenswerte Lösungswirkung der Säure auf das niedergeschlagene Kadmium. Um das Abhebern der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde nach dem vollständigen Niederschlagen des Sulfats die Lösung tropfenweise mit Ammoniak versetzt, so lange noch der Strom hindurchging, bis die Lösung schwach alkalisch geworden war. Dafs dieses Verfahren gute Resultate gibt, ist aus der folgenden Tabelle zu erkennen.

Nr.	Angew. Cd in g	Gef. Cd in g	Fehler in g	Strom in Amp.	N. D. 100	Zeitdauer d. Fällung in Min.
1	0.1088	0.1083	-0.0005	2	6.6	15
2	0.1088	0.1085	-0.0003	2	6.6	15
3	0.1088	0.1092	+0.0004	1.5	5	15
4	0.1088	0.1090	+0.0002	2	6.6	15
5	0.1088	0.1093	+0.0005	1.5	5	12
6	0.1088	0.1093	+0.0005	2	6.6	10
7	0.1088	0.1087	-0.0001	2	6.6	10

Zinn.

Für die elektrolytische Ausfällung von Zinn wurden etwa 20 ccm einer Lösung von Stannoammoniumchlorid hergestellt. Diese Lösung wurde mit 100 ccm einer kalt gesättigten Ammonoxalatlösung versetzt. Die Elektrolyse ging in der üblichen Weise vor sich.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Nr.	Angew. Sn in g	Gef. Sn in g	Fehler in g	Strom in Amp.	N. D. 100	Zeitdauer d. Fällung in Min.
1	0.0804	0.0802	-0.0002	2.5	8.3	20
2	0.0804	0.0800	-0.0004	2	6.6	20
3	0.1607	0.1610	+0.0003	2.5	8.3	20
4	0.1607	0.1603	-0.0004	2.5	8.3	20
5	0.1607	0.1607	±0.0000	3.5	11.6	15

Zink.

Beim Zink, dem nächsten Metalle, dessen Ausfällung untersucht wurde, sollte gleichfalls ein Alkalioxalat verwendet werden; es erwies

sich jedoch als zweckmäßig, an Stelle des Ammoniums Salzes das Kaliumoxalat zu verwenden, da die Gegenwart von Ammonsalzen die vollständige Ausfällung des Metalles zu verlangsamen schien. Das folgende Verfahren wurde deswegen benutzt. Das Zinksalz, vorzugsweise das Sulfat, wurde in 50 ccm Wasser gelöst, mit 4 g Kaliumoxalat versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Es ergaben sich die folgenden Zahlen:

Nr.	Angew. Zn in g	Gef. Zn in g	Fehler in g	Strom in Amp.	N. D. 100	Zeitdauer d. Fällung in Min.
1	0.0553	0.0556	+0.0003	2.5	8.3	25
2	0.0553	0.0553	±0.0000	2.5	8.3	25
3	0.0553	0.0552	-0.0001	2.5	8.3	25
4	0.0993	0.0995	+0.0002	2.5	8.3	30
5	0.0993	0.0994	+0.0001	2	6.6	25
6	0.0993	0.0991	-0.0002	2	6.6	25

Bei der gewöhnlichen Methode der Elektrolyse mit feststehenden Elektroden hat sich gezeigt, daß bei dem Versuche, das Zink von dem Platin zu entfernen, auf dem es niedergeschlagen ist, stets eine Schicht Platinschwarz zurückbleibt, weil sich wahrscheinlich eine Legierung vom Platin mit dem Zink bildet. Nur durch Auflösen des Zinks, Erhitzen des Tiegels auf Rotglut und nochmalige Behandlung mit Säuren kann der schwarze Überzug entfernt werden, wobei natürlich ein gewisser Platinverlust nicht zu vermeiden ist. Um die Bildung des Überzuges zu verhindern, hat es sich als notwendig erwiesen, das Platin mit Kupfer zu überziehen und auf diesem das Zink niederzuschlagen. Zink und Kupfer können dann leicht zusammen durch Säuren entfernt werden.

Bei der Ausfällung des Zinks auf einer rotierenden Kathode erwies es sich als unnötig, das Platin mit Kupfer zu bedecken, da das Zink ohne Auftreten von Platinschwarz entfernt werden konnte, so daß die zweite Behandlung mit Säuren und der damit verbundene Platinverlust vermieden wurde.

Gold.

Die rotierende Kathode wurde sodann für die Bestimmung von Gold verwendet.

Es wurde eine Lösung von Aurichlorid (25 ccm) mit viel überschüssigem Kaliumcyanid und ungefähr 30 Tropfen starkem Ammoniak versetzt. Die Elektrolyse ging in der üblichen Weise vor sich.

Folgendes sind die Resultate:

Nr.	Angew. Au in g	Gef. Au in g	Fehler in g	Strom in Amp.	N. D. 100	Zeitdauer d. Fällung in Min.
1	0.0695	0.0694	-0.0001	2	6.6	30
2	0.0695	0.0696	+0.0001	2	6.6	30
3	0.0598	0.0598	±0.0000	0.5	1.8	30
4	0.0598	0.0598	±0.0000	0.5	1.8	30
5	0.0598	0.05975	-0.00005	1	3.3	25

Es wurde kein Versuch gemacht, das Minimum der für diese Fällungen erforderlichen Zeit zu bestimmen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1904.

Über das Neodymoxyd.

Von

ANTON WAEGNER.

Mit 1 Figur im Text.

Die Darstellung reiner Neodymverbindungen bereitet auch gegenwärtig noch ziemliche Schwierigkeiten. Dieser Umstand in Verbindung mit der Tatsache, daß schon minimale Quantitäten fremder Beimengungen — insbesondere anderer seltener Erden — manche Eigenschaften der Verbindungen dieses Elements ganz erheblich beeinflussen, macht es erklärlich, daß die Angaben verschiedener Beobachter über die Eigenschaften angeblich identischer Präparate oft auffallend voneinander abweichen. Im besonderen Maße gilt das Gesagte von der Sauerstoffverbindung, dem Neodymoxyd Nd_2O_3 .

Nach C. AUER VON WELSBACH¹ soll das Neodym mit Sauerstoff nur die Verbindung Nd_2O_3 liefern und auch spätere Beobachtungen von H. C. JONES² und R. J. MEYER und M. KOSS³ scheinen für die Unveränderlichkeit des Oxyds Nd_2O_3 bei Reduktions- und Oxydationsversuchen zu sprechen. Über zwei höhere Oxyde des Neodyms Nd_3O_4 und Nd_2O_5 liegen mehrere kurze Mitteilungen von B. BRAUNER⁴ vor. Auch R. MARC⁵ erwähnt, daß Neodymoxyd durch Cer — aber nur in Gegenwart von Praseodym — höher oxydiert werden kann.

Ungemein widerspruchsvolle Mitteilungen finden wir in der Literatur über die Farbe des Neodymoxyds. Von verschiedenen Autoren wird die Farbe dieses Oxyds (Nd_2O_3) wie folgt angegeben:

¹ *Monatsh. f. Chem.* 6 (1885), 477.

² *Am. Chem. Journ.* 20 (1898), 345; *Chem. News* 77 (1898), 293.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3740.

⁴ *Proc. Chem. Soc.* 14 (1898), 70; *Chem. News* 77 (1898), 161; *Proc. Chem. Soc.* 17 (1901), 67; *Chem. News* 83 (1901), 197; *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 12.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 2370.

Blau, aber nicht lebhaft gefärbt, beim Glühen unverändert, im weniger reinen Zustand matter, zuletzt aschgrau (C. AUER VON WELSBACH⁶), grünlich (O. BOUDOUARD⁷), schön hellrot, nelkenrot (B. BRAUNER⁸), in der Hitze ausgesprochen blau (H. C. JONES⁹), fast weiß mit einem Stich ins schiefergraue (W. MUTHMANN und H. RÖLIG¹⁰), rein blau mit violettem Schimmer (E. DEMARÇAY¹¹), grau (Di_2O_3) (R. MARC¹²), rein graublau ohne einen Stich ins Gelbe oder Braune (W. MUTHMANN und L. WEISS¹³), blaufviolett, lavendelfarbig, hellblau (CHAS. BASKERVILLE und R. STEVENSON¹⁴), himmelblau (M. H. LACOMBE¹⁵).

Das Oxyd Nd_2O_3 soll nach B. BRAUNER¹⁶ braune Farbe besitzen.

Unterliegt es nun auch keinem Zweifel, daß der größte Teil dieser Widersprüche lediglich Verunreinigungen der untersuchten Oxyde durch fremde seltene Erden, speziell durch Praseodym, von dem ja auch die reinsten Präparate, wie sie H. C. JONES und B. BRAUNER zu Atomgewichtsbestimmungen dienten, noch ganz merkliche Mengen — 1.6% bzw. 2.9% — enthielten, sein Entstehen verdankt, so bleiben doch noch einige Angaben unaufgeklärt. Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche scheinen mir nun die Ansicht zu unterstützen, daß, abgesehen von der Beeinflussung durch fremde Beimengungen, auch ein gewisser Zusammenhang zwischen der Farbe der Neodymoxyde und ihrem Sauerstoffgehalte existiert.

Das zur Anwendung gelangte Neodymmaterial war von ziemlich hohem Reinheitsgrade. Die 10%ige Lösung des Chlorids zeigte in 10 mm dicker Schicht kaum Andeutungen der Absorptionsbanden des Praseodyms. Von anderen seltenen Erden war nur Lanthan in geringer Menge vorhanden.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Neodymoxyds diente Neodymoxyalat, welches Salz durch Fällung der stark verdünnten, schwach sauren Lösung des Chlorids mit reiner Oxalsäure erhalten

⁶ l. c.

⁷ *Compt. rend.* 126 (1898), 900; vergl. dazu: G. URBAIN, *Bull. Soc. Chim.* [3] 19 (1898), 381.

⁸ *Chem. News* 77 (1898), 161.

⁹ *Chem. News* 77 (1898), 293.

¹⁰ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31 (1898), 1731.

¹¹ *Compt. rend.* 126 (1898), 1039; *Chem. News* 77 (1898), 219.

¹² l. c.

¹³ *Lieb. Ann. d. Chem.* 331 (1904), 12.

¹⁴ *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 54; *Chem. News* 89 (1904), 158.

¹⁵ *Bull. Soc. Chim.* [3] 31 (1904), 570; *Chem. News* 89 (1904), 277.

¹⁶ *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 12.

wurde. Das zarte Kristallpulver wurde nach dem Absaugen 24 Stunden an der Luft auf Filtrierpapier getrocknet.

Die Analyse des Oxalats lieferte folgende Ergebnisse:

0.5357 g des Oxalats gaben am Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht:
 0.2405 g (= 44.90 %) Nd_2O_3 ; ebenso 0.6005 g des Salzes: 0.2695 g
 (= 40.88 %) Nd_2O_3 .
 0.3097 g des Oxalats in verdünnter Schwefelsäure suspendiert, verbrauchten
 zur Oxydation: 36.40 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 ccm =
 0.002166 g $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$).

Berechnet für $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
Nd_2	39.27 %	38.47 38.45 %
$(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	36.10	35.42
$\text{Nd}_2/(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1.088	1.088

Die Zusammensetzung des Oxalats entspricht diesen Resultaten zufolge beiläufig der Formel: $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10.8\text{H}_2\text{O}$.

Wird das Oxalat im reinen Sauerstoffstrome in einem Platinschiffchen mälsig erhitzt, so tritt zunächst Zersetzung desselben unter Kohlenstoffabscheidung ein; steigert man dann die Temperatur vorsichtig bis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs, so verbleibt ein blafsrosa gefärbter, kohlen säurehaltiger Rückstand, dessen Menge in mehreren Versuchen, bei welchen allerdings für die Einhaltung gleicher Temperaturen gesorgt worden war, ziemlich übereinstimmend 50.5 % des angewandten Oxalats betrug.

Nimmt man hingegen die Veraschung des Oxalats bei höherer Temperatur — bei heller Rotglut — vor, so resultiert ein kohlen säurefreier Rückstand von bräunlichrosa Farbe, der auch bei längerem Erhitzen im Sauerstoffstrome sein Gewicht nicht mehr ändert.

So gaben: 0.5357 g des Oxalats: 0.2448 g Rückstand = 45.69 % u.
 0.6005 „ „ „ : 0.2743 „ „ = 45.68 %.

Wird dieses Produkt, unzweifelhaft ein Oxyd des Neodyms — ich bezeichne es fernerhin der Einfachheit halber mit A — sehr stark (am Gebläse) an der Luft oder im Wasserstoffstrome zur hellen Rotglut bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz erhitzt, so hinterbleibt unter Gewichtsabnahme Neodymsesquioxid als zartes Pulver von schiefergrauer Farbe.

Auf die geschilderte Weise lieferten:

0.1938 g des Oxyds A:	0.1869 g Nd_2O_3	. .	0.964 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_4$
0.2448 g " " "	0.2405 g " "	. .	0.983 "
0.2743 g " " "	0.2695 g " "	. .	0.983 "
0.3532 g " " "	0.3498 g " "	. .	0.990 "
0.1916 g " " "	0.1873 g " "	. .	0.978 "
0.5576 g " " "	0.5438 g " "	. .	0.975 "

Im ganzen: 1.8153 g des Oxyds A: 1.7778 g Nd_2O_3 . . 0.979 (Mittelwert)

Für das Verhältnis $2\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_4$ berechnet sich der Wert: 0.977.

Den quantitativen Ergebnissen zufolge würde dem Oxyde *A* annähernd die Zusammensetzung Nd_4O_7 zukommen. Das Oxyd *A* zeigt keine besonderen oxydierenden Wirkungen und würde hierin dem von B. BRAUNER¹⁷ erwähnten braunen Oxyde Nd_2O_4 gleichen, mit dem es auch die Eigenschaft, durch Glühhitze dauernd zu Nd_2O_3 reduziert zu werden, teilt. Es ist mir auf keine Weise gelungen, beim Erhitzen von Nd_2O_3 im Sauerstoffstrome bei wechselnden Temperaturen eine Gewichtszunahme und demzufolge Sauerstoffaufnahme zu konstatieren.

Es hat sich bald gezeigt, daß das Oxyd *A* seine bräunliche Farbe lediglich der Anwesenheit einer geringen Menge Praseodymoxyd verdankt. Erhitzt man es kurze Zeit mäßig im Wasserstoffstrome, so werden, ohne daß eine Gewichtsänderung nachweisbar ist, die geringen Beimengungen von Praseodymsuperoxyd zum Sesquioxyde reduziert und die eigentliche Farbe des Oxyds *A*, ein schönes violettstichiges Himmelblau, tritt in voller Reinheit hervor. Läßt man die blaue Masse nicht vollständig im Wasserstoffstrome erkalten, so tritt an der Luft lebhaftere Oxydation des Praseodymoxyds — mitunter sogar unter Feuererscheinung — bei gleichzeitiger Braunfärbung der Substanz ein.

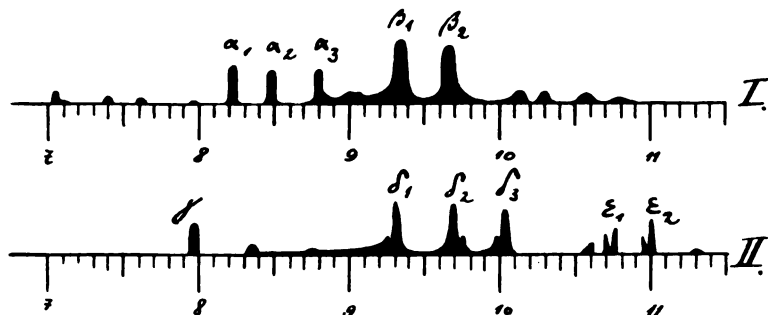
Ungeachtet der oben angeführten quantitativen Versuche und der beobachteten Farbenänderungen würde ich Bedenken getragen haben, auf die Existenz eines höheren Neodymoxyds zu schließen, wenn nicht auch andererseits das spektrale Verhalten der beschriebenen Produkte eine derartige Schlußweise zu rechtfertigen schiene.

Es war schon R. BUNSEN¹⁸ bekannt, daß geglühte Erbin- und Didymerde, im reflektierten Sonnen- oder künstlichen Lichte beobachtet,

¹⁷ l. c.

¹⁸ J. F. BAHR und R. BUNSEN, *Lieb. Ann. d. Chem.* 135 (1866), 1; *Ann. chim. phys.* [4] 9 (1866), 484.

ein aus dunklen Streifen auf hellem, kontinuierlichem Grunde bestehendes Absorptionsspektrum liefern. W. CROOKES¹⁹ hat später diese merkwürdige Beobachtung neuerlich in Erinnerung gebracht, die dann auch von F. S. HUMPIDGE²⁰ und W. N. HARTLEY²¹ bestätigt wurde. C. AUER VON WELSBACH²² verdanken wir eine Zeichnung des Reflexionsspektrums des Neodymoxyds, jedoch ohne Angabe von Wellenlängen. Messungen über die Reflexionsspektren von Didymoxyden verschiedener Herkunft (erhalten aus den Hydroxyden, bas. Nitraten u. s. w.) verdanken wir H. BECQUEREL²³. Einige Jahre



darauf hat dann H. HARTINGER²⁴ auf die Fähigkeit fester Lösungen von Neodymoxyd in Aluminium- und Magnesiumoxyd, derartige Spektren zu erzeugen, aufmerksam gemacht.

Zur Beobachtung dieser Spektren bediente ich mich der bereits an anderer Stelle²⁵ beschriebenen, einfachen Versuchsanordnung.

Die Beobachtung zeigt nun, daß dem stark geglühten Neodymoxyd Nd_2O_3 ein von dem Spektrum des Oxyds *A* auffallend abweichendes Reflexionsspektrum zukommt. Da nun den Reflexionsspektren zweifellos der Charakter von Verbindungsspektren eignet, so darf es wohl auch zulässig erscheinen, das Oxyd *A* als eine bestimmte chemische Verbindung zu betrachten.

Die Unterschiede der beiden erwähnten Spektren treten besonders augenfällig in der den *D*-Linien des Sonnenspektrums benachbarten

¹⁹ *Proc. Roy. Soc.* 40 (1886), 77; *Chem. News* 53 (1886), 75; *Compt. rend.* 102 (1886), 506.

²⁰ *Chem. News* 53 (1886), 154.

²¹ *Chem. News* 53 (1886), 179.

²² l. c.

²³ *Compt. rend.* 104 (1887), 777 u. 1691; *Ann. chim. phys.* [6] 14 (1888), 257.

²⁴ *Monatsh. f. Chem.* 12 (1891), 362.

²⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 3055.

Liniengruppe hervor. In der vorstehenden Figur sind diese charakteristischen Teile der beiden Spektren und zwar I. des Oxyds Nd_2O_3 , und II. des Oxyds A (Nd_4O_7 ?), mit möglichster Genauigkeit graphisch dargestellt.

Die Wellenlängen der Hauptlinien sind aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung zu entnehmen.

I [Nd_2O_3]	II [A]
$\lambda = \mu\mu$	$\lambda = \mu\mu$
639.1	γ . . 623.0
632.6	616.5
629.1	(609.4)
(623.0)	δ_1 . . 601.8
α_1 . . 618.7	δ_2 . . 596.3
α_2 . . 614.4	δ_3 . . 591.6
α_3 . . 609.4	583.8
ca. 606.7 bis 605.8	{ 582.2
β_1 . . 601.0 601.6 bis 600.2	{ 581.3
β_2 . . 596.4 597.1 bis 595.8	{ 578.9
590.3	{ 578.5
587.7	(574.9)
584.1	
(581.3)	

Die Wellenlängen wurden aus den Mikrometerablesungen mit Hilfe der an die drei Sonnenlinien C , D_3 und b_1 angeschlossenen HARTMANN'schen Interpolationsformel²⁶ berechnet.

Die Fehler der obenstehenden Werte dürften eine Einheit der letzten Stelle kaum übersteigen.

Das Spektrum des Neodymoxyds Nd_2O_3 ist also durch die drei starken Linien α_1 , α_2 und α_3 (siehe Fig.) von annähernd gleicher Intensität, sowie durch die beiden ungemein intensiven, weniger scharf begrenzten Streifen β_1 und β_2 ausgezeichnet. Zwischen α_3 und β_1 sind im beschatteten Zwischenraume noch ein oder zwei undeutliche Absorptionsmaxima erkennbar.

Das Oxyd A liefert ein sehr schönes Reflexionsspektrum von außerordentlicher Schärfe. Abgesehen von der starken, unscharf begrenzten Linie γ ist es durch drei äußerst scharfe Linien δ_1 , δ_2 und δ_3 charakterisiert, die bei größerer Dispersion (Compoundprisma) von je einer feinen, nahegelegenen Linie — siehe Fig. — begleitet

²⁶ Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam Nr. 42 (1898), 12. Bd., Anhang.

erscheinen. Auch die wohldefinierten Streifen ϵ_1 und ϵ_2 lösen sich bei größerer Dispersion in Gruppen von je zwei scharfen Linien auf.

Die Unterschiede der beiden Spektren sind überdies nicht auf den gelben Teil des Spektrums beschränkt, nur treten sie im brechbareren Teile weniger deutlich hervor. Die Zeichnung C. AUER VON WELSBACHS²⁷ gibt im grünen Teile nur zwei verwaschene Banden wieder. Bei größerer Dispersion habe ich jedoch beim scharf geglühten Nd_2O_3 nicht weniger als 13 deutliche, zum Teile allerdings recht schwache Streifen im grünen Teile des Reflexionsspektrums feststellen können. Im blauen und violetten Teile versagt allerdings der Lichtschwäche der Spektren wegen die visuelle Beobachtung; photographische Aufnahmen bei längerer Expositionszeit lassen aber auch hier deutliche Absorptionsstreifen erkennen. Von diesen bilden besonders drei Streifen im Indigoblau mit den angenäherten Positionen $\lambda = 447.1, 442.4$ und 438.1 eine charakteristische Gruppe.

Durch die Feststellung der den Oxyden Nd_2O_3 und A eigentümlichen Spektren (I und II) konnten nun auch die Spektralerscheinungen richtig erklärt werden, welche Produkte lieferten, die durch Verglühen des Oxalats an der Luft erhalten wurden. Ohne Zweifel entstehen in diesem Falle Gemenge der beiden Oxyde. In den Spektren derselben sind immer Elemente der beiden Spektren I und II nachzuweisen. Derartige Gemenge scheinen H. BEQUEREL²⁸ zu seinen Messungen vorgelegen zu haben. Die von diesem Forscher untersuchten, durch Kalzination der basischen Nitrats gewonnenen Substanzen X_1 und X_2 zeigen, wie dies aus der seiner Abhandlung beigegebenen Zeichnung zu entnehmen ist, Gemenge beider Spektren, und zwar X_1 vorwiegend das Spektrum II, X_2 zum großen Teile dasjenige des Neodymoxyds Nd_2O_3 . In keinem Falle habe ich jedoch eine Unabhängigkeit in den Intensitätsänderungen einzelner Banden, die im Sinne der elementaren Nichteinheitlichkeit des Neodyms gedeutet werden könnte, mit Sicherheit feststellen können.

Das Oxyd A läßt sich auch im Zustande ziemlicher Reinheit durch schwaches Glühen des mit Ammoniumnitrats vermischten Oxalats erhalten. Ich bemerke nebenbei, daß ich auch feststellen konnte, daß eine minimale Beimengung von Oxychloriden, wie sie bei der Anwendung eines aus salzsauer Lösung gefällten Oxalats

²⁷ l. c.

²⁸ l. c.

nach den Angaben von A. JOB²⁹ zu erwarten ist, das Spektrum von Nd_2O_3 nicht nennenswert verändert.

Es schien nun von Interesse Neodymoxyde anderer Herkunft spektralanalytisch zu untersuchen. Zunächst wurden die durch Glühen des Nitrats und der Luft erhaltenen Oxyde geprüft. Erhitzt man die prachtvoll blaurot gefärbte Schmelze des wasserfreien Nitrats nur solange zum schwachen Glühen als braune Dämpfe entweichen, so erhält man einen bräunlichen Rückstand, der ein aus mehreren undeutlichen Streifen bestehendes unansehnliches Spektrum liefert. Der Streifen γ des Spektrums II fehlte. Ob vielleicht hier das von BRAUNER³⁰ gefundene Oxyd Nd_2O_5 vorlag, konnte auf diesem Wege nicht entschieden werden.

Nach kurzem Glühen (5 Minuten lang) in der Flamme eines mittleren Teclubrenners lieferte der obige bräunliche Rückstand unter Gewichtsverlust (0.5700 g gaben 0.5582 g) eine hellbräunlichviolett gefärbte Masse, welche sehr schön das Spektrum II, mit Spuren des Nd_2O_3 -Spektrums vermischt, zeigte. Die erhaltene Masse bestand also im wesentlichen aus dem Oxyde A. Selbst nach $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen desselben am Gebläse bestand das Reflexionsspektrum noch aus einem Gemenge der Spektren I und II und erst nach weiterem $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen wurde Gewichtskonstanz (0.5576 g lieferten dabei 0.5438 g Nd_2O_3) erreicht, womit dann auch jede Spur des Spektrums II verschwunden war.

Ähnliche Versuche wurden auch mit den aus Neodymkarbonat und Neodymhydroxyd dargestellten Oxyden unternommen. Immer — auch wenn oxydierende Einflüsse durch Vornahme des Erhitzens in einer Wasserstoffatmosphäre ferne gehalten wurden — zeigten die erhaltenen Produkte zunächst ein Gemenge der Spektren I und II. Das Erhitzen der Oxyde am Gebläse bis zur Gewichtskonstanz führte ohne Ausnahme zum Oxyde Nd_2O_3 .

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die aus dem Nitrate, Karbonate und Hydroxyde dargestellten Oxyde, welche das Spektrum II zeigen, in der Hitze viel beständiger sind als die gleichen aus dem Oxalat gewonnenen Produkte. Es hängt dies offenbar mit der physikalischen Beschaffenheit des Oxyds zusammen.

²⁹ *Compt. rend.* 126 (1898), 246.

³⁰ l. c.

Die durch Glühen des Oxalats hergestellten Oxyde stellen ungemein zarte Pulver dar, während die aus anderen Verbindungen erhaltenen, transparente, hornartige und harte, gröbere Stückchen bilden. In Verbindung damit steht wohl auch die Farbe der betreffenden Oxyde. Wird das aus dem Hydroxyd erhaltene Oxyd A schwach im Wasserstoffstrome erhitzt, so nimmt es eine sattblaue Farbe an. Das durch Glühen am Gebläse erhaltene Oxyd Nd_2O_3 war jedoch in allen Fällen von grauer Farbe.

Laboratorium für chem. Technologie anorganischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule, Wien, im Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1904.

Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege.

Von

B. SJOLLEMA.

Als ich mich vor einigen Jahren mit der Bestimmung von Perchlorat in Chilesalpeter beschäftigte und eine Methode zur quantitativen Bestimmung wie auch zum qualitativen Nachweis ausarbeitete,¹ suchte ich in der Fachliteratur umsonst nach einer Methode zur Reduktion des Perchlorats auf nassem Wege.

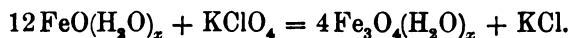
Ich habe damals die Reduktion des Kaliumperchlorats auf nassem Wege mit einigen der kräftigsten Reduktionsmitteln versucht und gefunden, daß es quantitativ zu Chlorid reduziert wird durch Kochen mit Ferrohydroxyd, welches erhalten wird durch Zusammenfügen von einer Ferrosulfatlösung mit Natronlauge.

Es zeigte sich dabei, daß das Verhältnis von Sulfat zu Natriumhydroxyd so gewählt werden muß, daß das Natriumhydroxyd nicht vollständig genügt, um alles Eisensulfat zu zersetzen; freies Alkali darf sich in der Flüssigkeit nicht befinden.

Die besten Zahlen erhielt ich durch Zusatz von soviel Natronlauge, daß von 40 g Eisensulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$) ungefähr 35 g sich umsetzte, und also das Verhältnis von Eisensulfat zu Natriumhydroxyd zu ungefähr 4:1 genommen wurde.

Die Oxydation des Ferrohydroxyds schreitet nicht bis zur Bildung von Ferrihydroxyd fort.

Der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Bei meinen ersten Versuchen wurde nach dem Kochen zur Entfernung des Eisens mit Natronlauge alkalisch gemacht, bis

¹ *Chem. Zeity.* 20 (1896), 1002 und 21 (1897), 44.

auf ein bestimmtes Volum verdünnt und nach Filtration das Chlor in einem Teil der Flüssigkeit durch Titration nach VOLHARD bestimmt. Ich fand dabei nicht die theoretische, sondern nur 90 bis 94% der berechneten Chlormenge.

Es mußte also entweder die Reduktion nicht quantitativ verlaufen sein oder ein Teil des gebildeten Chlorids als unlösliches basisches Chlorid auf dem Filter zurückgeblieben sein, oder beides.

Zur Lösung dieser Frage wurden einige weitere Untersuchungen gemacht, wobei nach der Reduktion die Eisenverbindungen ohne vorhergehende Filtration durch Kochen mit Salpetersäure in Lösung gebracht wurden.

Es wurde in folgender Weise verfahren: 0.400 g reines Kaliumperchlorat wurde in einem Glaskolben während 3 Stunden im Paraffinbade gekocht mit einer Lösung von 40 g Eisensulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$) in ungefähr 100 ccm Wasser und 25 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1.33. Alsdann wurde mit 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.32—1.33) erhitzt und nach einiger Zeit nochmals 25 ccm derselben Säure zugesetzt und während ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. (Beim Kochen mit Salpetersäure wird der Kolben mit einem Waschaufsatz versehen, damit die Dämpfe durch Wasser gewaschen werden. Das Waschwasser wird im Kolben zurückgespült.) Es wurde auf 500 ccm gebracht und 250 ccm des Filtrates nach VOLHARD titriert.

Die Analysen ergaben folgende Werte: 0.890, 0.392, 0.399, 0.404, 0.410, 0.398, 0.405 g KClO_4 .

Wenn in Betracht gezogen wird, daß bei diesen Analysen 0.1 ccm $n/5$ AgNO_3 -Lösung 5.54 mg KClO_4 entsprach, so können die erhaltenen Zahlen als befriedigend bezeichnet werden.

(Die Korrektion für den Chlorgehalt der Reagentien betrug nur 0.2 ccm $n/5$ AgNO_3 -Lösung.) Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, daß Kaliumperchlorat sich durch Kochen mit $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_2$, bei Abwesenheit von freiem Alkali, quantitativ zu Chlorid reduzieren läßt.

Ein Teil der Analysen wurde von Fräulein A. HUIZINGA, Assistentin dieser Versuchstation, ausgeführt, wofür ich an dieser Stelle gerne Dank sage.

Groningen, Reichslandw. Versuchstation.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1904.

Die Zinnamalgame.

Von

W. J. VAN HETEREN.

Mit 10 Figuren im Text.

I. Einleitung.

Da die Zahl der gut untersuchten Amalgame noch immer gering ist, habe ich¹, veranlaßt von Herrn Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, die Untersuchung der Zinnamalgame unternommen. Von den vielen älteren Angaben über diese Sache erinnere ich hier nur an einige. JOULE² erhielt durch Pressen unter starkem Druck aus Lösungen von Zinn in Quecksilber ein Amalgam HgSn_7 .

HORSFORD³ beobachtete, daß Quecksilber mit einem heberförmig gebogenen Zinnstabe abgelassen werden kann; die Erscheinung dauert jedoch nicht lange, weil das Zinn bald kristallinisch und sehr zerbrechlich wird. Analysen dieser Stäbe, welche dann ganz mit Quecksilber gesättigt sind, geben die Zusammensetzung HgSn_2 .

TAMMANN⁴ konstatiert, daß bereits geringe Quantitäten Zinn den Gefrierpunkt des Quecksilbers erhöhen.

HEYCOCK und NEVILLE⁵ haben eine Reihe Erstarrungspunkte bestimmt von Lösungen von Quecksilber in Zinn. Später komme ich hierauf zurück.

PUSCHIN⁶ behauptet, daß die Schmelzkurven mehrere Amalgame, darunter diejenige des Zinns, ganz regelmässige, ununterbrochene

¹ Diese Arbeit wurde als Dissertation bereits im Jahre 1902 zu Amsterdam vorgelegt.

² *Chem. Gaz.* 1850, 399.

³ *Journ. of Science and Arts* [2] 13 (1852), 305; HENRY, *Pogg. Ann.* 52 (1841), 187, hatte dasselbe an Bleistäben gefunden.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1889), 441.

⁵ *Journ. Chem. Soc.* 57 (1890), 376.

⁶ *Russ. phys. chem. Soc.* 32, 635; *Chem. Z.* 24 (1900), 950.

Linien sind. Er schließt daraus, daß diese Legierungen keine bestimmte chemische Verbindungen, sondern isomorphe Gemische (feste Lösungen) sind, deren wechselnde Zusammensetzungen von der Temperatur der Ausscheidung der festen Phase abhängen. Die experimentellen Daten waren zur Zeit des Abschlusses meiner eigenen Experimente (im August 1902) nicht publiziert. Jetzt ist eine ausführliche Publikation erschienen,¹ woraus hervorgeht, daß PUSCHIN die Schmelzkurven der Amalgame bestimmt, ihre elektromotorischen Kräfte gemessen und die Mikrostruktur untersucht hat. Später werde ich noch hierauf zurückkommen.

MAZZOTTO² findet eine kontinuierliche Schmelzkurve und schließt aus der Wärmeentwicklung beim Auskristallisieren, daß sich reines Zinn absetzt. Weitere Untersuchungen über spezielle Eigenschaften sind folgende:

MATTHIESSEN³ bestimmt einige spezifische Gewichte. Elektrische Leitfähigkeiten sind untersucht von MATTHIESSEN⁴, WEBER⁵ und später von WILLOWS⁶. Für die Natur der Amalgame haben diese Untersuchungen nur geringe Bedeutung.

II. Bestimmung der Schmelzkurve.

1. **Abkühlungsversuche.** Das Quecksilber, welches ich für meine Versuche benutzte, war zweimal in Vacuo destilliert worden, nach der Methode von HULETT⁷. Das Zinn hatte ich von einem Block Bankazinn genommen, das nach mikrochemischer Analyse nur sehr geringe Spuren Blei enthielt. Unter Kaliumcyanid im hessischen Tiegel in einem PERBOTSCHEN Ofen geschmolzen, wurde es in Stäbchen gegossen, welche mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Die Amalgame wurden durch Zusammenschmelzen beider Metalle in abgewogene Quantitäten gefertigt und zwar zur Beseitigung der

¹ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **34** (1903), 856; vergl. auch *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 201.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 57. Referat nach: *Atti d'Istituto Veneto* **4** (1892—93), Serie 7.

³ *Pogg. Ann.* **110** (1860), 21.

⁴ *Pogg. Ann.* **110** (1860), 190 und **116** (1862), 369.

⁵ *Wied. Ann.* **23** (1884), 447 auch **31** (1887), 243.

⁶ *Phil. Mag.* November 1899, 433.

⁷ *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 614.

Oxydation in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Hatte sich dennoch ein wenig Oxyd gebildet, so wurde das flüssige Amalgam in ein zweites Reagenzröhrchen gegossen durch ein Filtrierrohr, bestehend aus einem Glasrohr mit unten angeschmolzenem Kapillare. Bei Amalgamen mit mehr Zinn war einfaches Übergießen meistens ausreichend, um das Oxyd zu beseitigen. Die benutzten Reagenzrohre hatten oben ein seitlich angeschmolzenes Röhrchen, wodurch die Kohlensäure eingeleitet wurde. So war auch die obere Öffnung frei für das kontrollierte Anschützthermometer. Die Röhrchen kühlten sich langsam ab in einem Bad von Paraffinöl, wovon die Temperatur einige Grade niedriger gehalten wurde, als der Erstarrungspunkt des Amalgams, welcher zuvor annähernd bestimmt worden war. Weil das Paraffinöl bei höheren Temperaturen bald dunkel und weniger durchsichtig wurde, habe ich später Rizinusöl benutzt, das sich gut bewährte. Der Gang der Temperatur wurde nach jeden 15 Sekunden notiert. Durch das Auftreten einer Unterkühlung und nachheriger Steigung der Temperatur war der Anfang des Erstarrens scharf zu bestimmen. Auch in den Kurven, welche man sich von den Temperaturen als Funktion der Zeit konstruieren kann, tritt diese Verzögerung beim Erstarren deutlich hervor.

Bei den konzentrierteren Amalgamen habe ich bisweilen eine ansehnliche Unterkühlung konstatieren können. Das Zinn selbst und verschiedene seiner Legierungen zeigen dies auch stark. ROBERTS-AUSTEN¹ hat von einer Zinn-Blei-Legierung mit 64% Zinn eine Unterkühlung beobachtet von 10°. Wenn die Unterkühlung aber groß ist, so genügt die freiwerdende Schmelzwärme nicht, um die ganze Menge bis auf die richtige Anfangserstarrungstemperatur zu erwärmen. So habe ich beim 82.84 atomprozentigen Amalgam den Erstarrungspunkt auf 198.1° bestimmt, als die Unterkühlung 2.5° betrug. Ein folgendes Mal, als die Masse einen halben Grad unterkühlt war, stieg die Temperatur bis auf 198.55°. Letzterer Wert wurde als der richtigere betrachtet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt worden.

HEYCOCK und NEVILLE² haben die von ihnen erhaltenen Erstarrungspunkte nur bis zu einem Amalgam von 90.71 Atomprozent Zinn³ mitgeteilt, obwohl sie auch niedere Konzentrationen untersucht haben.

¹ *Proc. Roy. Soc.* 63 (1898), 447.

² l. c.

³ Ihre Angaben habe ich zu Atomprozenten reduziert.

Tabelle I.

Gehalt an Sn in Atom- prozenten ✓	Anfang des Erstarrens in ° ✓
5.17	65.2
10.79	79.7
18.11	88.4
20.37	90.0
24.53	94.0
25.23	95.4
28.45	98.75
28.96	99.0
31.87	102.4
32.46	103.4
35.33	107.4
40.27	115.2
49.99	133.4
61.44	155.2
70.31	173.0
76.62	183.7
82.84	198.55
89.95	211.6
100 (Smp. Sn)	231.6

Wir lesen doch: „The addition of mercury was continued, and the fall in freezing point noted until 183 atoms of mercury were present per 100 atoms of tin (= 35.34 Atomprozent Zinn); after this the surfusion ceased to be perceptible and the experiment, therefore, was discontinued“. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, habe ich niedere Konzentrationen bestimmen können, ohne diesen Schwierigkeiten zu begegnen. Beim 5.17%igen Amalgam habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen mit einer Unterkühlung von 0.2° noch den Erstarrungspunkt auf 65.2° festlegen können. Es gelang nicht, noch zinnärmere Amalgame auf diese Weise zu untersuchen. Der Endpunkt der Erstarrung konnte bei Abkühlung bis 0° bei keinem einzigen Amalgam beobachtet werden. Ebenso wenig traten diese Punkte bei langsamer Erwärmung hervor. Auch dilatometrisch konnte kein einziger Punkt oberhalb 0° beobachtet werden, sogar nicht diejenigen Anfangspunkte der Kristallisation, welche mit einer genügenden Wärmetönung verknüpft waren.

2. Löslichkeitsversuche. Weil es thermisch nicht möglich war, den Erstarrungspunkt von Amalgamen zu bestimmen mit weniger als 5 Atomprozent Zinn, welche unterhalb 65° liegen, so habe ich

für niedrigere Temperaturen die Konzentration des flüssigen Teiles des teilweise erstarrten Amalgams bestimmt. Die Bestimmungen wurden folgendermaßen angestellt.

Ein ungefähr 5prozentiges Amalgam, durch Zusammenschmelzen beider Metalle erhalten, blieb unter stetigem Überleiten von Kohlensäure eine Stunde lang in einem Thermostat bei konstanter Temperatur. Nebestehender Apparat (Fig. 1) wurde gleich in das Amalgam gesteckt, damit er auch die Temperatur annehmen sollte. Dieser Apparat war unten geschlossen mit einem Stückchen gut entfetteten und getrockneten Sämschleders, das mit einem glatt abgeriebenen Eisendraht befestigt war. Mit der Wasserstrahlpumpe wurde etwas Flüssigkeit aufgesogen und durch Schräghalten des Rohres in die Kugel gebracht, wonach das Rohr bei der zuvor mit einem Rifs versehenen Stelle *c* geöffnet und das flüssige Amalgam in einem Wägeröhrchen abgewogen und analysiert wurde.

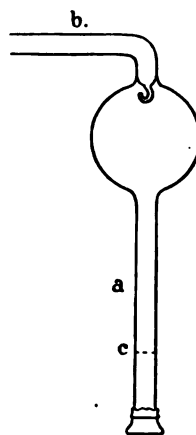


Fig. 1.

Also wurde gefunden:

Tabelle II.

Temperatur in °	Zusammensetzung der Flüssigkeit in Atomprozent Zinn
25	1.21
15	0.97
0	0.59
-18.8	0.36

Vereinigt man diese Werte mit den vorigen, so ist eine Übersicht gewonnen über die Schmelzkurve von sehr geringen Konzentrationen ab bis zu reinem Zinn. Die Fig. 2 gibt die graphische Darstellung. Vom Zinn ab läuft die Kurve anfangs gerade bis ungefähr 40 Atomprozent, um von 15 Atomprozent ab schnell herunter zu fallen. Ähnliche Linien hat PUSCHIN auch für Amalgame von Pb und Bi gefunden. Die von ihm beobachteten Erstarrungspunkte stimmen mit den meinigen sehr gut überein, ebenso die Werte von HEYCOCK und NEVILLE. Ich gehe später in § V auf die Gestalt der Kurve näher ein.

III. Bestimmung der Konzentration der festen Amalgame.

Für die Bestimmung von der Zusammensetzung der festen Phase bedarf es einer scharfen Trennung des festen Amalgams von der Flüssigkeit. Ich habe versucht, inwiefern dies durch Zentrifugieren möglich wäre. Zwei Amalgame wurden in Röhrchen wie

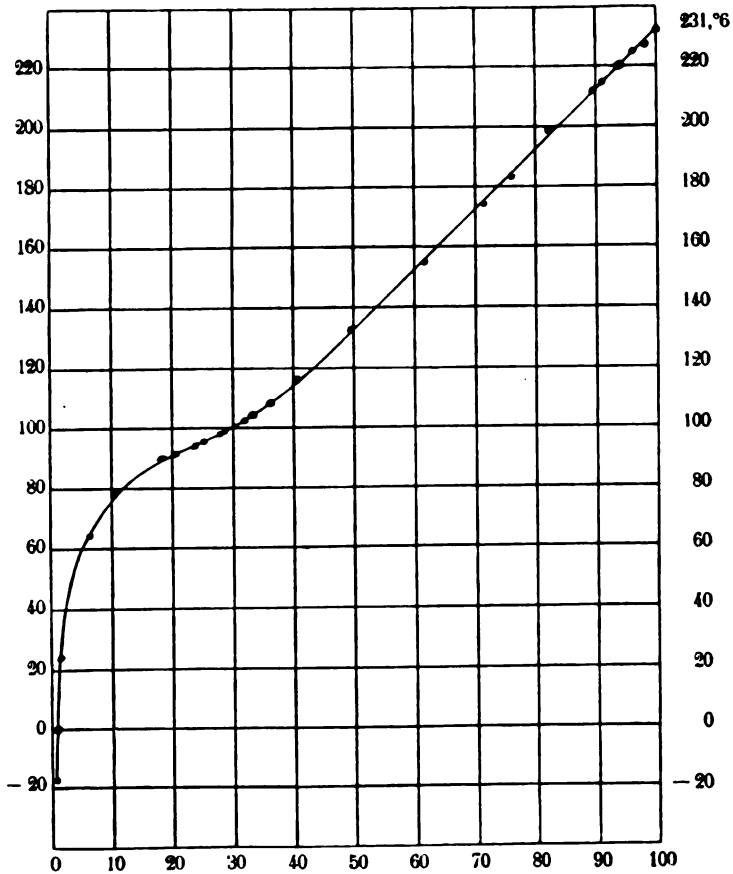


Fig. 2.

Konzentration in Atomproz. Zinn. ○ Punkte von HEYCOCK und NEVILLE.

Fig. 3 angibt, gebracht und das offene Ende *B* zugeschmolzen. Der kapillar ausgezogene Teil war starkwändig. Diese Röhrchen wurden, nachdem sie längere Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hatten, zentrifugiert mit einer Geschwindigkeit von 2400 Umdrehungen pro Minute, während 2 bis 3 Minuten. Die Temperatur im Arbeits-

raum war ziemlich konstant 16°. Beide Amalgame hatten eine beträchtliche Quantität Mutterlauge abgegeben und die resultierenden Kristalle bestanden aus dünnen Blättchen, welche unter dem Mikroskop eine dendritische Struktur erkennen ließen.

Die Analysenresultate sind folgende:

Tabelle III.

Zusammensetzung des Amalgams	5.22 %	11.54 %
Angewandte Kristallmenge	0.6770	0.9105
Gefunden: SnO ₂	0.4523	0.6580
Sn	0.3561	0.5141
Zusammensetzung der Kristalle	65.22 %	68.68 %

Ein anderes Amalgam von 5 Atomprozent Sn wurde im Zentrifugierrohr ganz geschmolzen und, damit es allmählig erkältete, in einer Kiste mit zuvor auf 90° erwärmter Infusorienerde über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Arbeitstag zentriert, erwiesen die Kristalle sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Blättchen von zwei Millimeter Diameter. Wiewohl die Kristalle schöner entwickelt waren und damit eine geringere Quantität Mutterlauge zu erwarten war, ergab die Analyse nur 62.8% Sn. Es muß daraus wohl geschlossen werden, daß es auch auf diese Weise nicht möglich ist, die Mutterlauge ganz zu beseitigen. Daher wurde versucht, die an den Kristallen anhaftende Quantität zu bestimmen durch Zufügung einer dritten Komponente, für welche das Metall Kadmium gewählt wurde.



Fig. 3.

Den Untersuchungen BYLS¹ ist zu entnehmen, daß bei $\pm 15^\circ$ ein Amalgam von 8 Atomprozent Cd Mischkristalle mit Hg absetzt; Amalgame mit weniger als 8 Atomprozent aber ganz homogen flüssig bleiben. Wenn wir somit dem Zinnamalgam höchstens 8 Atomprozent Cd hinzufügen, so werden wir wohl voraussetzen können, daß dies ganz im Quecksilber gelöst bleibt.

Zur Analyse wurde Mutterlauge und Kristalle mit Salpetersäure gelöst, das SnO₂ abgeschieden, aus dem Filtrat auf elektrolytischem Wege das Quecksilber abgeschieden und nachher das Cd als CdO bestimmt.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 41 (1902), 641.

Tabelle IV.

A. Amalgam mit ± 5 Atomprozenten Zinn.

	Flüssigkeit	Kristalle	Flüssigkeit	Kristalle
Analysiert	2.4255	2.2427	1.8257	1.6483
Gefunden:				
SnO ₂	0.0250	1.4678	0.0201	1.2000
Hg	2.3250	1.0534	1.7524	—
CdO	0.0917	0.0864	0.0669	0.0236
Also:				
Sn	0.0196	1.1557	0.0158	0.9448
Hg	2.3250	1.0534	1.7524	0.6828 ¹
Cd	0.0803	0.0819	0.0586	0.0207

B. Amalgam mit 10 Atomprozenten Zinn.

Analysiert	2.4032	2.2252	1.8448	2.1548
Gefunden:				
SnO ₂	0.0270	1.5926	0.0201	1.5671
Hg	—	0.9411	1.7566	0.8936
CdO	0.0970	0.0338	0.0805	0.0350
Also:				
Sn	0.0213	1.2534	0.0158	1.2339
Hg	2.2970 ¹	0.9411	1.7566	0.8936
Cd	0.0849	0.0298	0.0705	0.0305

Vorausgesetzt, daß die Quantität des Kadmiums, welche in den Kristallen enthalten ist, gänzlich aus der Mutterlauge stammt, berechnet sich die Zusammensetzung der Kristalle:

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
Quecksilber	0.1316	0.0638	0.1403	0.1337
Zinn	1.1479	0.9392	1.2460	1.2271
oder in Atomproz. Zinn	93.65	96.14	93.75	93.95

Mit Ausnahme von A₂ (96.14%) stimmen die erhaltenen Zahlen gut miteinander überein, um so mehr da ein Fehler in der gefundenen Quantität Kadmium sehr vergrößert in das Endresultat übergeht. Wir können also den Schluß ziehen, daß ein flüssiges Amalgam von 5 bis 10 Atomprozent Zinn beim Abkühlen bis 15° eine feste Phase absetzt mit ± 94 Atomprozent Zinn. Dergleichen Analysen könnten mit zinnreicheren Amalgamen nicht angestellt werden,

¹ Aus der Differenz bestimmt.

da dieselben bei größeren Konzentrationen schon bald zusammenhängende, feste Massen werden. Ich habe jedoch noch konstatieren können, daß ein Amalgam mit 83 Atomprozent Sn beim starken Zentrifugieren noch etwas Mutterlauge abgab; auch dies beweist, daß die festen Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur gebildet werden, jedenfalls mehr als 83 Atomprozent Zinn enthalten.

In Übereinstimmung mit PUSCHIN (l. c. S. 245 und 246) fand ich auch auf mikrographischem Wege, daß die Kristalle eine hexagonale Struktur zeigten.

IV. Elektromotorisches Verhalten der Zinnamalgame.

1. **Methode.** Weil die oben genannten Methoden gelehrt hatten, daß die bei 15° abgeschiedenen Kristalle fast reines Zinn sind, war es wünschenswert, womöglich noch schärfer zu bestimmen, ob reines Zinn oder Mischkristalle mit sehr wenig Quecksilber vorlägen, und wurde dies auf elektrischem Wege versucht, worauf es dann vielleicht auch gelingen könnte, die Zusammensetzung eventueller Mischkristalle genauer zu ermitteln. Bekanntlich müssen die elektromotorischen Kräfte von Gemengen variierender Konzentrationen gegen das unedlere Metall in einer Salzlösung dieses Metalles gemessen werden. Die Messungen wurden nach der Kompensationsmethode POGGENDORFFS ausgeführt, wobei als Null-Instrument ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer THOMSONS benutzt wurde. Das Arbeitselement war ein kleiner Akkumulator, der jedesmal vor und nach einer Serie Beobachtungen kontrolliert wurde gegen ein Normal-Weston-Element, das wiederum vor dem Beginn und nach dem Ende der Versuche mit einem CLARK-Element verglichen wurde. Die Aufstellung der Apparate ist aus Fig. 4 ersichtlich.

Hier ist: *T* der Thermostat mit den verschiedenen Elementen und dem WESTON-Element *W*, welcher mittels eines Toluolthermoregulators und Rührers auf 25° gehalten wurde. Die positiven Pole dieser Elemente kommen in einem Näpfchen mit Quecksilber *P* zusammen; die negativen Pole sind mit den einzelnen Punkten von *N* verbunden, bestehend aus einer Kristallisierschale mit Paraffin gefüllt, worin am Rande Löcher mit Quecksilber. In der Mitte kommt ein Leitungsdraht zum Vorschein. Durch einen gebogenen Kupferdraht können nach Belieben die einzelnen Randlöcher mit der Mitte verbunden und so die Elemente im Stromkreis aufgenommen werden. *A* ist der Akkumulator, *R*₁ und *R*₂ sind Stöpselrheostate. Ein

Stück Paraffin *B* ermöglicht entweder eins der Elemente oder das WESTON-Element mit dem Galvanometer in Verbindung zu setzen.

Die Elemente, in denen die Amalgame untersucht wurden, hatten die Form eines H mit unten angeschmolzenem Kapillare für die Platinadrähte. Die Füllung geschah folgendermaßen: Das eine Rohr wurde oben mit einem durchbohrten Stöpsel geschlossen, in

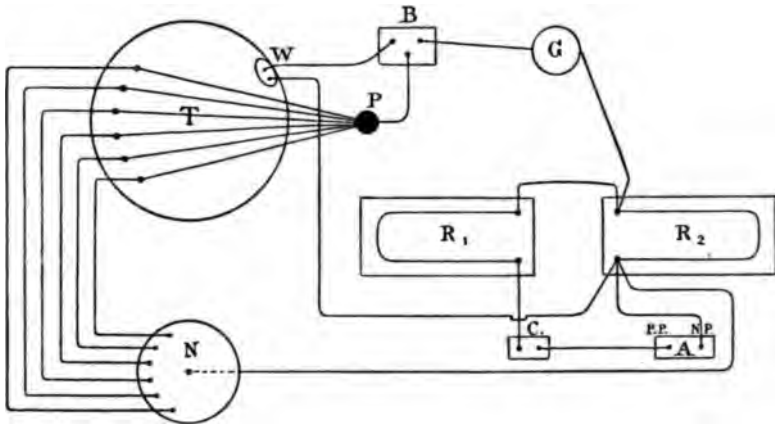


Fig. 4.

welchem ein Rohr, um Kohlensäure einströmen zu lassen. Das Element wurde in einem Ölbad erwärmt bis einige Grade über dem Gefrierpunkt des betreffenden Amalgams, welches auf ähnliche Weise, wie früher beschrieben, unter Kohlensäure durch Zusammenschmelzen angefertigt und durch ein Filtrierröhrchen ins Element übergossen wurde. Die Wahl des zu benutzenden Elektrolyts hat viele Schwierigkeiten geboten. Dieses muß ein Salz von dem negativeren Metall sein, in casu vom Zinn.

Die Herren COHEN und VAN EYK¹ haben bei ihrer Messung der Übergangstemperatur von dem grauen Zinn in die weiße Modifikation ein Element konstruiert nach dem Schema:

graues Zinn — 10% ige Pinksalzlösung — weißes Zinn.

Obwohl hier das Zinn als Bodenkörper anwesend ist und reduzierend auf das Pinksalz hat wirken können, haben sie keine Polarisation bemerkt.²

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 601.

² Aus einer Privatmitteilung des Herrn Prof. COHEN zeigte sich, daß die Messungen nicht lange fortgesetzt worden waren.

Bei einem Versuche mit diesem Elektrolyt traten solche Unregelmäßigkeiten auf, daß die Messungen unmöglich waren.

CADY¹ hat eine Messung ausgeführt an einer Konzentrationskette von Zinnamalgamen mit einer Lösung von zinnsaurem Kalium als Elektrolyt. Ich habe jedoch dieses Salz nicht gebraucht, weil mir die Wahl sonderbar vorkam.

MEYER² benutzte das Stannochlorid; eine Aufgabe über die Stärke der Lösung gibt er aber nicht.

Einige Versuche mit reinem Zinnchlorür von MERCK ergaben, daß auch Lösungen in ausgekochtem Wasser sich sehr bald durch Hydrolyse trübten. Doppelsalze des Zinnchlorürs, dem Pinksalz ähnlich, sind von POGGIALE³ zum ersten Male gefertigt. RAMMELSBERG⁴ gibt an, daß das Stannoammoniumchlorid $2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sich in Wasser klar löst, beim Kochen aber sich trübt. Das Kaliumdoppelsalz $2\text{KCl}\cdot\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ löst sich nicht klar auf.

Einige Versuche mit diesem Ammoniumsalz als Elektrolyt angestellt, hatten kein Resultat durch eine baldige Trübung. Auch Zufügung von etwas freier Salzsäure verhinderte die Trübung nicht bleibend. Daher wurde eine Auflösung von Stannochlorid gemacht durch eine abgewogene Quantität granuliertes Bankzinn in dem berechneten Volum konzentrierter Salzsäure in einer ERLENMEYERSCHEN Kolbe auf dem Wasserbad so lange stehen zu lassen, bis keine Einwirkung mehr zu konstatieren war. Das unaufgelöst gebliebene Zinn wurde abfiltriert und zurückgewogen und jetzt so viel ausgekochtes Wasser hinzugefügt, daß die Lösung 30% wasserfreies Zinnchlorür enthielt. Sodann wurde während zwei Stunden durch Baumwolle filtriertes Leuchtgas hindurchgeleitet und die Lösung in einer Flasche mit Hebereinrichtung bewahrt, so daß der Raum über der Flüssigkeit mit der Gasleitung verbunden war.

Einige Elemente wurden mit einem Amalgam einerseits und mit Zinnfeile andererseits gefüllt. Nachdem die Röhrchen mit der Zinnchlorürlösung gefüllt worden waren, wurde, bevor sie mit Kautschukstöpfe zu schließen, die über der Flüssigkeit anwesende Luft durch Leuchtgas verdrängt. Doch trübte die Lösung sich schon nach zwei Tagen an der Zinnelektrode. Die Ursache hiervon mag wohl sein, daß die Luft durch das Kapillare noch hat können

¹ *Journ. phys. Chem.* 2 (1898), 551.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 7 (1891), 477.

³ *Journ. prakt. Chem.* 35 (1845), 329.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* 65 (1855), 181 und *Pogg. Ann.* 94 (1855), 511.

zutreten. Um dies zu beseitigen, habe ich als zweite Elektrode ein beinahe 16%iges Amalgam gebraucht, das in allen Elementen ähnlich war; allein mußte auch dieses gegen reines Zinn gemessen werden, wofür ich zwei Elemente aufgebaut habe, das eine mit geschmolzenem und im Element erstarrtem Zinn, das zweite mit elektrolytisch abgeschiedenem Zinn. Aus den Untersuchungen RICHARDS und LEWIS¹ hatte sich für die Metalle Kadmium und Zinn gezeigt, daß eine Elektrode aus fein zerteiltem Metall konstantere Zahlen gibt als eine solche aus geschmolzenem und nachher erstarrtem Metall, weil im letzten Fall die kristallisierte Oberfläche nicht immer dieselbe Beschaffenheit hat, wodurch Differenzen zwischen den einzelnen Potentialen auftreten können.² Doch finden sie bei einem Element $\text{Cd}-\text{CdSO}_4-\text{Cd}$, mit an beiden Seiten elektrolytisch gefällttem Kadmium, noch Potentialunterschiede bis zu 0.4 Millivolt.

2. **Resultate der Messungen an teilweise festen Amalgamen.** Die erhaltenen Resultate sind in Tab. V niedergelegt. Das Zeichen + gibt an, daß das konzentriertere Amalgam der positive Pol war; im entgegengesetzten Fall wurde das Zeichen — gebraucht. Die Amalgame von den Konzentrationen 0.001—0.01 und 0.096% wurden erhalten durch Verdünnung von Amalgamen von resp. 0.01—0.096 und 0.50% mit einer berechneten Quantität Quecksilber. Wenn die Potentialdifferenz geringer als 0.01 Millivolt war, wurde dafür 0 gesetzt. Eine aufmerksame Betrachtung der Tabelle lehrt uns folgendes:

(S. Tabelle V, S. 13.)

1. Die E.M.K. der verdünnten Amalgame bis 0.96 Atomprozent Sn nimmt zu und zwar mit desto größerer Geschwindigkeit, je geringer die Konzentration ist.

2. Die E.M.K. der Amalgame von 4.95—9.96—15.95—48.98—79.29 und 98.97% Zinn dürfen praktisch gleich Null gestellt werden.

3. Die Konzentrationen von 89.59—94.72—94.95% Zinn ergeben elektromotorische Kräfte, abwechselnd zwischen 0 und höchstens 0.75 Millivolt, wobei die erstgenannte positiv ist, die zwei andern dagegen negativ sind. Nach meiner Ansicht dürfte wohl auch dieser gleich Null gestellt werden können. Die drei genannten Amalgame

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 1.

² Deswegen habe ich kein geschmolzenes Zinn in den übrigen Elementen gebraucht, was doch auch die Luft abgeschlossen gehalten hätte.

Tabelle V.

Elektromotorische Kraft der Amalgame gemessen gegen einen 15.95 %igen in Millivolt.
 Elektrolyt: wässrige Zinnchloridlösung.
 Temperatur 25°.

Datum	Zusammensetzung der Amalgame in Atomprozenten Zinn.															
	0.001	0.01	0.096	0.55	0.96	4.95	9.56	15.95	48.98	79.29	89.59	94.72	94.95	98.97	100 ¹	100 ²
26. März	—	—	—	—	—	—	0	—	-0.05	0	—	-0.13	—	—	—	—
27. "	—	—	—	—	—	—	0	—	0.03	-0.03	—	0.50	—	—	—	—
2. April	—	—	—	-8.18	-1.67	-0.33	+0.21	—	0	0.07	+0.39	0.72	0	-0.03	+1.14	—
3. "	—	—	—	7.84	1.63	0.07	0.12	—	0	0.07	0.48	0.72	-0.26	+0.03	1.09	—
4. "	—	—	—	7.94	1.43	0.08	0.08	—	0	0.08	0.63	0.72	0.45	0.08	0.78	—
5. "	—	—	—	7.96	1.59	0.08	0.07	—	0	0.08	0.56	0.75	0.54	0.12	0.91	—
8. "	—	—	—	8.12	1.62	0	0	—	0	0.05	0.57	0.75	0.59	0.08	0.90	-0.10
9. "	—	—	—	8.17	1.62	0	0	—	0	0.05	0.57	0.75	0.66	0.11	1.15	+0.45
10. "	—	—	—	8.20	1.62	0	0.03	—	0.01	0.05	0.57	0.73	0.61	0.07	0.81	0.54
11. "	—	-63.57	-29.64	8.29	1.69	-0.05	—	—	0	0	0.50	0.54	0.59	0	0.61	0.59
12. "	-104.52	74.02	30.18	8.59	1.71	0	0.03	0	0.01	0.03	0.59	0.64	0.64	0	0.81	0.94
14. "	245.0	233.62	31.81	8.38	1.71	0	0.03	0.02	0	0.06	0.61	0.68	0.68	0.12	0.75	1.24
15. "	—	—	—	8.41	1.71	0	0.03	0.03	0.01	0.03	0.54	0.68	0.70	0.07	0.54	1.24
16. "	—	—	—	8.47	1.71	0.02	0.05	0.05	0	0.05	0.56	0.68	0.71	0.14	0.85	1.08
19. "	—	—	—	8.61	1.76	0	0.05	0.01	0	0.05	0.52	0.70	0.75	0.07	0.65	0.89
5. Mai	—	—	—	9.39	1.96	—	0.02	0.02	—	0.02	0.19	—	—	0.08	0.61	1.55
15. "	—	—	—	9.54	2.11	+0.01	0	0.01	—	0.01	0	—	—	0	1.23	1.42

¹ Enthält geschmolzenes Zinn.

² Enthält elektrolytisches Zinn.

sind nämlich bei 25° ganz fest und wahrscheinlich werden die Potentialdifferenzen nur verursacht durch unkontrollierbare Einflüsse der Elektrode-Oberfläche und verschiedene Kristallgröße. Dieser letzte Faktor hat bekanntlich einen sehr merkbaren Einfluss auf den Potentialwert bei festen Körpern. Der Streit zwischen COHEN und OSTWALD über die Identität von rotem und gelbem Quecksilberoxyd gibt ein gutes Beispiel. COHEN¹ nämlich hat eine E.M.K. von 0.685 Millivolt konstatiert zwischen beiden Modifikationen und danach hat OSTWALD gezeigt, daß der Unterschied aus der verschiedenen Größe der Teilchen hervorgeht und durch Feinreiben aufgehoben werden kann. Wie man bemerkt, sind die in Betracht kommenden Zahlen (0,685 und 0.75 Millivolt, von gleicher Größenordnung. Auch aus folgendem Versuch geht hervor, wie sehr die Potentialdifferenz durch die Beschaffenheit der Oberfläche beeinflusst wird. Es wurde ein Element gemacht mit 95.05 Atomprozent Zinn. Die E.M.K. war in Millivolt:

Datum	E.M.K.
19. April, 02	—0.03
21. „ (11 Uhr)	—0.07

Während das Element grofsenteils in dem Wasser des Thermostats blieb, wurden mit einem scharfkantigen Glasstab einige Risse auf die Elektrode gemacht und nach einigen Stunden wieder die E.M.K. gemessen. Alsdann wurde gefunden:

21. April 3 Uhr	—1.01 Millivolt und
23. April	—0.95 „

also eine Differenz zwischen beiden Mittelwerten (—0.05 und —0.98) von 0.93 Millivolt, welche Zahl noch gröfser ist als die obengenannte 0.75 Millivolt. Auch sieht man noch, daß jetzt ein 95%iges Amalgam eine Potentialdifferenz von nur 0.05 Millivolt aufwies, also praktisch wieder Null. Ein zweiter Beweis also, daß für die erhaltenen Zahlen Null geschrieben werden darf, m. a. W., daß Amalgame von 4.95% bis 98.97% identische Phasen enthalten. Es sind dies Amalgame, die alle teilweise fest sind, sie müssen deshalb dieselbe flüssige und dieselbe feste Phase enthalten, und letztere hält dann jedenfalls 98.97% Sn.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 69.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 495.

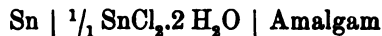
4. Bei den Elementen mit reinem Zinn weichen die gemessenen E.M.K. mehr als 1.6 Millivolt voneinander ab. Das ist an und für sich nur ein geringer Wert. Auch ist es sehr wohl möglich, daß eine bestimmte Potentialdifferenz existiert. Die beiden letzten Reihenfolgen in der Tabelle V geben weder ein Streben an nach dem Erreichen eines Endzustandes, noch, durch eine Konstanz während einiger Tage, einen Wert, welcher über die anderen mit einiger Sicherheit gewählt werden kann. Am geschmolzenen Zinn haftet wieder der Einfluß der Oberfläche, und bei dem elektrolytisch gefällten Zinn ist Oxydation wieder möglich gewesen. Da schon aus 3. hervorgeht, daß alle Amalgame zwischen ungefähr 5 bis 99 Atomprozent einen ähnlichen Potentialwert dem Zinn gegenüber haben müssen, so können wir auch die zuerst untersuchten Elemente herbeiziehen, um die Frage zu lösen, wie groß die Potentialdifferenz ist zwischen reinem Zinn und einem Amalgam niederen Gehalts. In Tabelle VI sind alle die Messungen zusammengestellt worden, welche nicht durch sofortige starke Polarisation von vornherein ausgeschlossen sind.

Tabelle VI.

Zusammenstellung beider Elektroden	Gebrauchter Elektrolyt	E.M.K. Mittelwert	Größte Differenz des Mittelwertes	Bemerkungen
3.94 % gegenüber Zinnfeile	SnCl ₂ -Lösung	+0.9	0.2	3 Messungen während 4 Tage
9.29 % gegenüber Zinnfeile	„	+1.05	1.75	3 Messungen während 4 Tage
19.27 % gegenüber Zinnfeile	„	+0.99	0.08	3 Messungen während 4 Tage
28.50 % gegenüber Zinnfeile	„	-0.94	0.19	5 Messungen
15.95 % gegenüber elektrol. Zinn	„	+0.87	0.36	Siehe Tabelle V
15.95 % gegenüber geschmolzenem Zinn	„	+0.89	0.99	„

Hieraus einen Schluss zu ziehen, darf ich nicht wagen und muß also die Frage offen bleiben lassen. Vielleicht daß + 0.9 Millivolt der richtige Wert ist.

Wie schon oben gesagt, hat auch PUSCHIN E.M.K. gemessen. Er benutzte Elemente nach dem Schema:



aufgebaut und führt die Messungen bei 20° aus. Wie er die Lösung gemacht hat und wie lange die Messungen verfolgt wurden, wird nicht erwähnt. Er findet bei 8 Amalgamen zwischen 93.9 und 1.32 Atomprozenten E.M.K. von 0—15 Tausendstel Millivolt, also meiner Ansicht nach wieder Null.

3. Resultate bei ganz flüssigen Amalgamen. Die Potentialdifferenzen der verdünnten Amalgame bedürfen noch einer weiteren Betrachtung. Wie schon unter 1. bemerkt ist, nimmt die Potentialdifferenz mit der Zeit rasch zu. Diese fortwährende Zunahme kann nach meiner Ansicht nur erklärt werden durch die Annahme, daß die betreffenden Amalgame immer ärmer an Zinn werden m. a. W., daß sich Zinn aus dem Amalgam löst durch die freie Salzsäure aus dem Elektrolyt. Die Zunahme geht immer weiter, aber der Betrag wird allmählich unmeßbar durch starke Polarisation. Wir können somit den richtigen Wert der E.M.K. finden, wenn, sobald das Element fertig ist, eine Messung getan wird. Folgende Versuche sind darüber angestellt worden. Zwei Elemente mit Amalgamen von 0.1 und 0.01 Atomprozent Zinn wurden aufgebaut, mit Flüssigkeit gefüllt und um 9.30 Uhr in den Thermostat eingesenkt. Die erste Messung geschah um 10.20, damit erst das Element die konstante Temperatur hatte annehmen können. Tabelle VII gibt die Resultate.

·Tabelle VII.

Elektrolyt : SnCl ₂ -Lösung					
0.1 % Sn contra 15.95 %			0.01 % Sn contra 15.95 %		
Zeit	E.M.K.	Abnahme pro Minute	Zeit	E.M.K.	Abnahme pro Minute
10.20	-28.35	0.00057	10.15	-60.04	0.0098
11.12	-28.38	0.00045	11.10	-60.58	0.0093
12.40	-28.42	0.00043	12.38	-61.40	0.0103
2.35	-28.49		2.29	-62.54	0.0088
			3.47	-63.19	

Wenn wir als Abnahme pro Minute 0.0005 resp. 0.009 wählen, berechnet sich durch Extrapolation, die anfängliche elektromotorische Kraft auf -28.325 und -59.635 Millivolt.

An diesem Wert haftet noch eine Ungenauigkeit. Hatten die Elemente um 10.20 schon die konstante Temperatur angenommen? So nicht, dann wird auch die Temperaturänderung einen Einfluss

auf die Änderung der E.M.K. ausüben können. Darum wurde noch nach einem anderen Elektrolyt gesucht, wo wir keine Auflösung des Zinns aus dem Amalgam zu fürchten haben, und dieser wurde gefunden in einer Lösung von Stannochlorid in Pyridin. Bekanntlich übt doch die Natur des Lösungsmittels keinen Einfluss auf die E.M.K. aus, vorausgesetzt, daß die Lösung genügend leitungsfähig ist, weil sonst die Messungsmethode weniger empfindlich ist. Eine vorläufige Bestimmung gab eine genügende Leitungsfähigkeit. Das Kristallwasser enthaltende Zinnchlorür löst sich aber in Pyridin nicht klar, weshalb erst wasserfreies Stannochlorid bereitet wurde. Dazu wurde trockenes Salzsäuregas über geschmolzenes Zinn geleitet, das in einem Verbrennungsrohr erwärmt wurde. Die erhaltenen Kristalle lösten sich klar in, über metallischem Natrium destilliertem, Pyridin. Die nahezu gesättigte Lösung enthielt in 100 ccm 16 Gramm SnCl_2 .

Ein Probeelement mit einem 0.001 Atomprozentigen Amalgam zeigte während drei Tage nur eine Zunahme in der E.M.K. von 0.33 Millivolt, also ein sehr befriedigendes Resultat. Infolgedessen habe ich auch diese Messungen nutzbar machen wollen, um die E.M.K. bei 50° zu bestimmen. Die Elemente wurden dazu geschlossen mit durchbohrten Kautschukstopfen, in welchen Bohrungen Glasröhre steckten, oben zu einem Kapillare ausgezogen und dort zugeschmolzen. Wenn zwei Messungen, eine halbe Stunde nacheinander bei 25° ausgeführt, übereinstimmten, wurden die kapilläre Spitzen geöffnet, das Element in einen zweiten Thermostat von 50° gebracht und wenn die Luft sich ausgedehnt hatte, die Röhrcchen wieder zugeschmolzen. Nach Verlauf einer Stunde wurde dann wieder gemessen und eine halbe Stunde später noch einmal. Als dann wurden wiederum auf ähnliche Weise die Elemente auf 25° gebracht und gemessen, um schließlicb nochmals bei 50° beobachtet zu werden. Die Resultate befinden sich in Tabelle VIII.

Wie ersichtlich ist auch noch ein Element mit 99% Sn und mit reinem Zinn gemessen worden. Der negative Wert für die E.M.K. des ersteren stimmt nicht überein mit den früheren Messungen und das letztere polarisierte stark. Ich habe darum nachgelassen, die Messungen der konzentrierteren Amalgame mit diesem Elektrolyt zu wiederholen.

Die verdünnteren dagegen haben sehr befriedigende Resultate ergeben. Im allgemeinen ist die zweite Bestimmung bei 25° etwas höher als die erste, gleichwie die zwei Bestimmungen bei

Tabelle
 Elektromotorische Kraft der Amalgame gegenüber einem
 Zusammensetzung

Tempe- ratur.	Nr. 1, 0.001 %		No. 2, 0.0104 %		No. 3, 0.0156 %		No. 4, 0.090 %		
	Zeit	M.V.	Zeit	M.V.	Zeit	M.V.	Zeit	M.V.	
25°	16. Mai	1.15	-92.48	11.55	-57.64	11.30	-51.71	11.30	-28.23
	17. „	11.25	-92.57	12.15	57.63	—	—	12.15	28.24
	21. „	11.—	-92.76	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50°	—	—	1.20	-67.85	12.30	-62.15	1.15	-36.48	
	—	—	2.—	67.90	12.45	-61.99	2.—	36.50	
25°	—	—	3.15	-58.09	1.35	-51.53	3.10	-28.40	
	—	—	3.30	58.11	1.55	51.51	3.30	-28.41	
	—	—	—	—	2.15	51.39	—	—	
50°	—	—	4.35	-69.29	—	—	4.30	-36.95	
	—	—	4.50	69.32	—	—	4.55	36.95	

¹ Enthält elektrolytisch gefälltes Zinn.

50°, und diese Differenzen sind um so größer, je weniger Zinn das Amalgam enthält.

Die Übereinstimmung mit dem E.M.K. aus Tabelle VII ist ganz gut zu nennen, was aufs neue beweist, daß die Natur der Flüssigkeit im Element keinen Einfluss ausübt auf die Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden. Die Potentialdifferenz der verdünnten Amalgame lassen sich noch berechnen aus der Formel

$$\Pi = 0.0002 \frac{T}{V} \log_{10} \frac{C_1}{C_2},$$

welche von TÜRIN¹ und MEYER² beinahe zu gleicher Zeit aufgestellt haben. Darin ist Π die E.M.K., T die absolute Temperatur, V die Wertigkeit der Metallionen der Salzlösung und C_1 und C_2 die Konzentrationen beider Amalgame. In Tabelle IX sind die auf diese Weise berechneten Werte nebst den experimentell erhaltenen zusammengestellt worden, wobei als eine Elektrode das Amalgam von 0.0104 gewählt wurde.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 5 (1896), 340.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 7 (1891), 477.

VIII.

15.95 % igem. Elektrolyt: Lösung von SnCl₂ in Pyridin.

der Amalgame:

No. 5, 0.099 %		No. 6, 0.50 %		No. 7, 0.528 %		No. 8, 1.00 %		No. 9, 99.08 %		No. 10 100 % ¹	
Zeit	M.V.	Zeit	M.V.	Zeit	M.V.	Zeit	M.V.	Zeit	M.V.	Zeit	M.V.
11.15	-27.54	10.15	-8.75	2.25	-8.18	10.10	-2.31	10.10	-0.54	12.20	+0.78
—	—	11.—	8.80	—	—	11.—	2.29	11.—	0.54	1.05	0.24
—	—	11.20	8.89	—	—	11.20	2.30	11.25	0.59	1.25	0.17
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.55	0.10
12.20	-35.65	12.35	-15.45	3.30	-14.28	12.35	-8.73	12.30	-0.57	3.55	Durch starke Polarisation nicht zu messen.
12.35	35.76	1.—	15.46	—	—	1.—	8.73	1.—	0.59	—	
1.40	-27.73	2.55	-8.98	—	—	2.50	-2.54	2.50	-0.57	—	
1.55	27.77	3.05	8.94	—	—	3.—	2.52	3.05	0.57	—	
2.15	27.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	4.05	-15.66	—	—	4.05	-8.66	4.—	-0.41	—	
—	—	4.30	-15.71	—	—	4.25	8.65	4.35	0.29	—	

Tabelle IX.

Zusammensetzung der 2. Elektrode	Temperatur 25° C.			Temperatur 50° C.		
	π berech.	π gef.	Diff.	π berech.	π gef.	Diff.
0.0156	5.24	5.93	0.69	5.69	5.70	0.01
0.090	27.93	29.41	1.48	30.27	31.42	1.15
0.099	29.16	30.10	0.94	31.61	32.20	0.59
0.50	50.12	48.89	-1.23	54.33	52.40	-1.93
0.528	50.82	49.46	-1.36	55.09	53.57	-1.52
1	59.09	55.83	-3.76	64.05	59.12	-4.93

Mit Ausnahme des letzten Amalgams (1 %) ist die Übereinstimmung sehr gut.

4. Totalübersicht. Eine graphische Darstellung der elektromotorischen Kräfte bei 25° für das ganze Gebiet der Konzentrationen von 0—100 Prozent Zinn gibt die Fig. 5a. Für die verdünnteren Amalgame sind die Werte aus Tabelle VIII benutzt; für reines Zinn ist 0.9 Millivolt genommen worden. Die Kurve gibt also ein Beispiel

von Typus 2 von HERSCHKOWITZ.¹ Der erste Teil ist in Fig. 5b nach vergrößertem Maßstabe abgebildet für 25° und 50°.

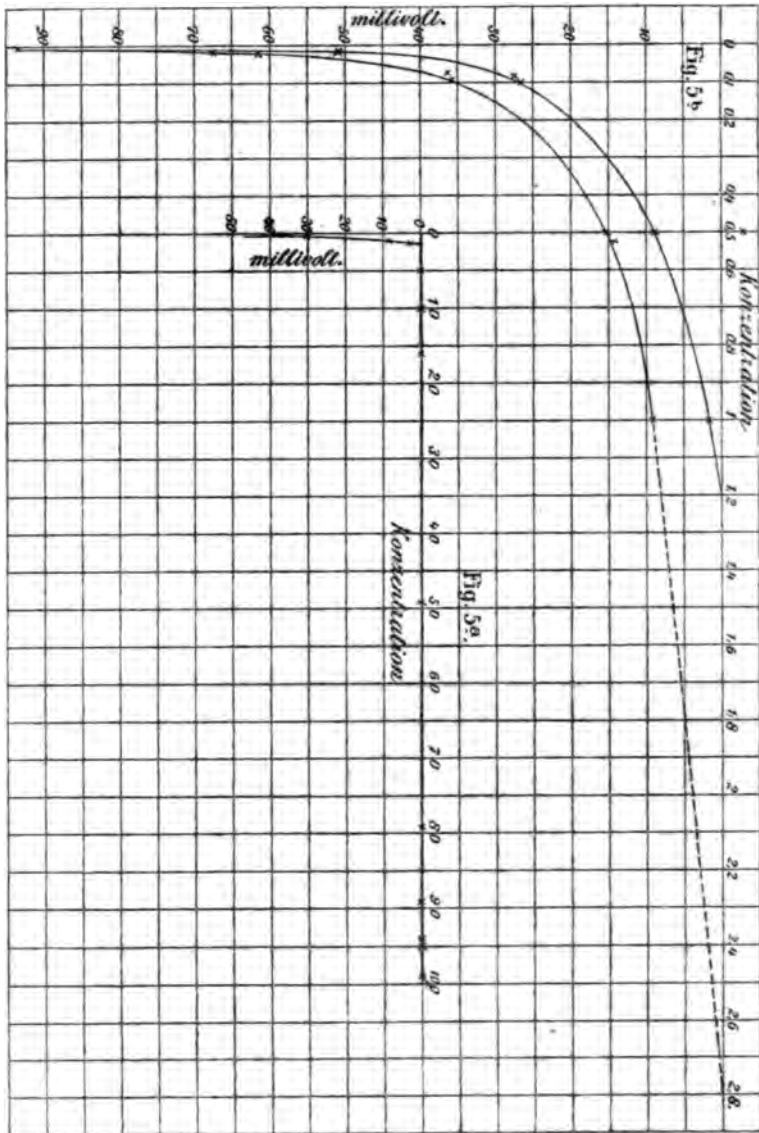


Fig. 5.

Die Kurve von 25° kommt genau bei 1.2 Atomprozent Zinn auf die Nulllinie, das heißt, daß die Flüssigkeit, welche bei dieser

¹ Zeitschr. phys. Chem. 27 (1898), 123.

Temperatur im Gleichgewicht ist, mit der festen Phase 1.2 Atomprozent Zinn enthält; also eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Analysenresultat der gesättigten Lösung (S. 133). Das Ende der horizontalen Linie liegt ungefähr bei 99%. Bei der Abkühlung von Amalgamen bis 25° zwischen 1.2 und 99% bildet sich daher eine und dieselbe feste Phase mit 99 Atomprozent Sn, während die übrigbleibende Flüssigkeit 1.2% Zinn enthält. Dieser Gehalt an Zinn in den Kristallen stimmt nicht ganz mit der früher aus der Analyse der zentrifugierten Kristalle abgeleiteten Zahl (94%) überein. Die Unsicherheit dieser Methode ist aber viel größer als diejenige der elektrischen. Daher können wir wohl schließen, daß reines oder nahezu reines Zinn sich bei 25° aus dem flüssigen Amalgam ausscheidet.

Bei 50° ist dieselbe Schlussfolgerung gestattet, weil auch da das Amalgam von 99% Sn elektrisch-neutral ist, gegenüber einem solchen mit 15%. Die Grenze der Sättigung ist hier nur durch Verlängerung der Kurve für die verdünnten Amalgame auf etwa 2% fest zu legen.

Schließlich bleibt für die Kenntnis der Potentialunterschiede noch nötig, zu wissen, wie hoch die Nulllinie sich befindet, d. h. welches Potential die teilweise festen Amalgame gegenüber reinem Quecksilber (Lösung mit 0% Sn) haben. Weil ein solches Element nicht umkehrbar ist, hat man einen Depolarisator nötig. Kalomel ist aber unbrauchbar, weil das Stannochlorid stark reduzierend auf die Merkursalze wirkt. ROTHMUND¹ hat ein Element aufgebaut nach dem Schema:

Hg. Kalomel n. HCl | SnCl₂ in n. HCl | Zinnamalg. 0.15 Atomprozent

und bestimmt die Potentialdifferenz auf 0.534 Volt. Die einzelnen Potentialdifferenzen: Hg-normale Salzsäure und Amalgam — normale Salzsäure (welche mit Bezug auf SnCl₂ 0.01 normal war) berechnet er zu 0.560—0.080 = 0.480 Volt. Diese Bestimmung wird gewiß durch die freie Salzsäure nicht ganz genau sein, doch können wir sie hier gebrauchen, um eine annähernde Berechnung über die Potentialdifferenz: Hg-gesättigtes Amalgam zu machen. Der graphischen Darstellung können wir entnehmen, daß die Potentialdifferenz: gesättigtes Amalgam — 0.15 Atomprozent bei 25° 22.5 Milli-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 15 (1894), 1.

volt¹ beträgt. Dazu kommt 534 Millivolt, so daß die Potentialdifferenz zwischen Hg und gesättigtem Amalgam bei 25° 556.5 Millivolt beträgt.²

V. Betrachtungen über die Gestalt der Erstarrungskurve der Amalgame von 0.04—100 Atomprozent Zinn.

Fangen wir diese Betrachtung an für die Zinngehalte zwischen 90 und 100%. Die Erstarrungspunkte dieser Amalgame sind nicht von mir, wohl aber von HEYCOCK und NEVILLE und von PUSCHIN bestimmt worden, wiewohl ihre Punkte ganz gut in der von mir bestimmten Kurve passen. Ihre Werte sind nebst den daraus berechneten Erniedrigungen pro Atom Hg in der Tabelle X vereinigt.

Tabelle X.

Atomprozent Zinn	Erstarrungspunkt		Atomerniedrigung
	H u. N	P	
100	231.63	231.5	—
99.90	231.40	—	2.30
99.82	231.20	—	2.39
99.69	230.89	—	2.39
99.41	230.22	—	2.39
99.3	—	229.4	— 3.0
98.93	229.05	—	2.41
98.30	227.53	227.0	2.41 2.65
97.30	225.05	—	2.44 —
97.00	—	224.0	— 2.50
96.25	223.07	—	2.28 —
95.20	—	221.0	— 2.19
94.21	219.40	—	1.95 —
93.7	—	218.25	— 2.10
92.2	—	215.5	— 2.05
91.57	214.62	—	2.02 —
90.71	213.06	—	2.00 —
90.0	—	211.75	— 1.98

¹ Die Messungen ROTHMUNDS sind wahrscheinlich bei Zimmertemperatur genommen, denn eine Temperaturangabe fehlt. Dieser Unterschied in Temperatur wird wohl keinen großen Einfluß auf die Berechnung ausüben.

² Auch hat PUSCHIN die E.M.K. von $\text{Sn} | \frac{1}{2} \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} | \text{Hg}$ bei 20° gemessen und zu ca. 5 Millivolt bestimmt; er sagt aber, daß die E.M.K. mit dem Stehen der Elektroden im Elektrolyten (bei offenem Element) anwächst; was wohl durch die Reduktion des bei der Herstellung der Lösung etwas oxydierten Zinnchlorür zu erklären ist, weshalb er den höchsten erhaltenen Wert angegeben hat. Ob dieser aber der richtige sei?

Nach PERSON¹ wäre die Schmelzwärme des Zinns 14.252 Cal., nach MAZZOTTO 12.393; dies würde für 1 Atom Zinn resp. 1690 und 1470 Cal. sein. Berechnet man damit die Erniedrigung für 1 Atomprozent Hg nach der Formel von VAN 'T HOFF, so bekommt man

$$3.0^{\circ} \text{ und } 3.46^{\circ}.$$

Die gefundene Erniedrigung ist also im Anfang der Kurve 1.25 resp. 1.44 mal kleiner. Wenn die Schmelzwärmen richtig wären, würde dies nur durch die Annahme erklärt werden können, daß das Quecksilber nicht einatomig im Zinn gelöst ist, sondern zu dem Betrage von 1.25 oder 1.44 assoziiert. Denn die andere Möglichkeit, welche die geringere Erniedrigung erklären könnte, nämlich die Bildung von Mischkristallen, haben wir oben (S. 149) ausgeschlossen.

Beim Fortschreiten auf der Kurve nach niedrigeren Temperaturen wird die atomare Erniedrigung kleiner, wie aus der Tabelle hervorgeht, und ebenso aus dem weiteren Verlauf der Kurve Fig. 2. Dieselbe ist nämlich vom Anfang an schwach konvex nach unten und wird es nachher noch mehr. Zuletzt wird sie jedoch konkav und asymptotisch an der Achse für 0^o/_o Zinn.

Es läßt sich jedoch aus diesem Verlauf nicht sofort Schluß ziehen auf den Zustand des Quecksilbers im flüssigen Amalgam. Dazu ist zuerst nötig die Lage der ganzen Kurve zu übersehen. Dasselbe ist nun in der letzten Zeit möglich geworden, nachdem DAHMS und VAN LAAR eine allgemeine thermodynamische Ableitung gefunden haben für eine bereits von LE CHATELIER stammende Formel, welche die Erstarrungskurve in ihrer größtmöglichen Ausdehnung darstellen kann. Es ist die Gleichung:

$$-lx = \frac{Q}{2T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)$$

worin x die Molekular- (oder Atom-) konzentration des auskristallisierenden Bestandteils in einem Gemisch, das bei T anfängt zu erstarran, Q und T_0 Schmelzwärme und Schmelzpunkt dieses Bestandteils.

Diese Gleichung hat Geltung für die ganze Kurve unter der Voraussetzung, daß der auskristallisierende Bestandteil keine Mischkristalle mit dem zweiten bildet, die Lösungswärme bei allen Konzentrationen gleich der Schmelzwärme ist, und die Molekulargrößen der

¹ Pogg. Ann. 76 (1899), 426.

beiden Bestandteile, die zur Berechnung von x benutzt werden, mit den wirklich in den Lösungen anwesenden übereinstimmen, demnach für alle Punkte der Erstarrungskurve dieselben bleiben. Die Gestalt jeder Kurve wird dann nur bedingt durch die Werte von Q und T_0 für die erstarrende Substanz. VAN LAAER hat vor kurzem mehrere Konsequenzen aus dieser Formel gezogen. BAKHUIS ROOZEBOOM hat neulich¹ die bekannten Erstarrungskurven vieler binärer Systeme in diesem Lichte betrachtet und die Änderungen diskutiert, welche die ideale Schmelzkurve erfährt, wenn eine oder mehrere der gemachten Voraussetzungen ihre Gültigkeit verlieren.

Es erhellt daraus zuerst, daß auch eine ideale Schmelzkurve wenn sie sich nur weit genug fortsetzen läßt, eine der Zinnkurven ähnliche Gestalt haben kann. Damit die Kurve zuerst konvex, später konkav wird, soll $Q < 4T$. Da $4T = 4(231.5 + 273) = 2018$, so ist diese Bedingung erfüllt, welche der beiden oben gegebenen Werten man für die Schmelzwärme annimmt. Die Gestalt der Kurve stimmt qualitativ mit der idealen überein.

Quantitativ ist dies jedoch nicht der Fall. VAN LAAER hat versucht eine bessere Übereinstimmung zu bekommen durch Annahme einer Änderung in der Lösungswärme des Zinns und es ist ihm gelungen eine sehr gute Übereinstimmung zu bekommen, wenn er die Änderung der Lösungswärme mit der Konzentration nach einer von VAN DER WAALS angegebenen Methode ableitete. Jedoch mußte er dann für die Schmelzwärme den Wert $Q = 2550$ annehmen, also viel größer als die obigen, und weiter wuchs dann die Lösungswärme sehr bedeutend mit Zunahme des Quecksilbergehaltes der Lösung. Qualitativ steht dieser Befund in Übereinstimmung mit Messungen von MAZZOTTO,² der bei höheren Temperaturen die Mischungswärme von Sn und Hg in flüssigem Zustande negativ fand.

Für Temperaturen zwischen 25° und 50° läßt sich die Lösungswärme von festem Zinn aus meinen Potentialmessungen bei diesen beiden Temperaturen bestimmen, mittels der Formel von HELMHOLTZ:

$$E = \frac{E_c}{ne} + T \frac{dE}{dT}.$$

Hierin ist E die elektrische und E_c die chemische Energie beim Überführen von so vielem Zinn aus einem teilweise festen

¹ Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, 2. Heft, Braunschweig 1904, S. 273—314. Die Besprechung der Erstarrungskurve der Zinnamalgame findet man S. 300—303.

² Rendic. Ist. Lombard. [2] 18 (1885), 165.

Amalgam am einen Pol in das ganz flüssige Amalgam am anderen, daß dabei die Elektrizitätsmenge e das Element passiert.

Wenn $e = 96540$ Coulombs, ist ein Gramm-Atom Zinn aus dem konzentrierteren in das verdünntere Amalgam übergeführt worden und haben E und E_c Beziehung auf diese Menge. Weil jetzt alle Faktoren mit Ausnahme von E_c bekannt sind, so können wir die chemische Energie berechnen. Um dieselbe in Kalorien auszudrücken, hat man $1 \text{ Volt} \times \text{Coulomb} = 0.2362 \text{ Cal.}^1$ Bei der Berechnung habe ich für die E.M.K. die ersten Werte bei 25° und 50° der Tabelle VIII entnommen. Nehmen wir als Beispiel das erste Element (Nr. 2) mit den Amalgamen 0.0104 und 15.95% , so ist die E.M.K. bei $25^\circ = -0.05764$ Volt, bei $50^\circ = -0.06785$ Volt.

Der Temperaturkoeffizient $\frac{dE}{dT}$ wird in Volts also $\frac{0.01021}{25} = 0.000408$. Substituiert man die erhaltenen Werte in der Formel:

$E_c = \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) n \times e \times 0.2362 \text{ Cal.}$, so bekommt man:

$$E_c = (0.05764 - 0.121584) 2 \times 96540 \times 0.2362 = -2916 \text{ Cal.}$$

Tabelle XI enthält die Resultate für die verschiedenen Elemente.

Tabelle XI.

Zusammenstellung der Elektrode	0.0104	0.0156	0.090	0.099	0.50	0.528	1.00
Amalgamations- wärme in Cal.	-2916	-3317	-3070	-3153	-3248	-2943	-3385

Diese Zahlen geben die Wärme an, welche absorbiert wird, wenn ein Gramm Atom Sn aus dem 15.95% igen Amalgam in die verdünnteren Lösungen übergeführt wird. Dieses Amalgam von 15.95% ist bei 25° teils Flüssigkeit mit 1.2 Atomprozent Sn, teils reines Zinn oder Mischkristalle mit etwa 99% Sn. Die Zusammensetzung beider Phasen bleibt konstant, solange noch etwas Festes übrig ist, trotz des Verlustes an Zinn. Der gefundene Wert von rund -3000 Cal. stellt demnach die Lösungswärme von 1 Atom festen Zinn bei 25° dar, in nahezu reinem Quecksilber oder in einem flüssigen Amalgam mit dem geringen Zinngehalt, bei dem er bereits gesättigt ist. Der Unterschied, der hierzwischen noch bestehen könnte, fällt innerhalb der Versuchsfehler.

Der gefundene Betrag beweist, daß die Lösungswärme des Zinns bei niedriger Temperatur viel größer ist als seine Schmelz-

¹ JAHN, *Wied. Ann.* 25 (1885), 49; *Zeitschr. phys. Chem.* 26 (1898), 386.

wärme. Die Zahl stimmt jedoch nicht mit der Berechnung von VAN LAAR, denn er fand bei 25°: 4110 Cal.

Es muß daraus geschlossen werden, daß eine Änderung der Lösungswärme allein, die gefundene Richtung der ganzen Kurve nicht erklären kann.

Daneben muß also wohl eine Änderung des Molekularzustandes des Quecksilbers (oder vielleicht auch des Zinns) in den gesättigten Amalgamen bei Änderung der Temperatur angenommen werden, wie oben bereits aus dem Anfangsteil der Kurve abgeleitet wurde.

Nähere Einsicht darin wäre jedoch nur zu bekommen, wenn es gelang, für eine genügend große Zahl Temperaturen die Lösungswärme zu bestimmen, damit dieser Einfluß auf die Gestalt der Kurve eliminiert werden konnte.

VI. Erstarrung und Umwandlungen bei niedriger Temperatur. Rolle der grauen Modifikation des Zinns in den Amalgamen.

1. Thermische Bestimmungen beim Abkühlen bis -40° .

Bis hierher haben wir die Erstarrungserscheinungen besprochen, vom Schmelzpunkte des Zinns bis einige Grade unter Null. Bleibt noch übrig diese bis zum Erstarrungspunkt des Quecksilbers zu verfolgen.

Schon oben sind die Untersuchungen TAMMANN'S über die Erstarrungspunkte von sehr verdünnten Amalgamen erwähnt, woraus zu entnehmen ist, daß auch sehr geringe Mengen Zinn den Erstarrungspunkt des Quecksilbers erhöhen. Der geringste von ihm untersuchte Gehalt war ein Amalgam mit 0.11 Atomprozent Zinn, das eine Erhöhung von 0.60° mit sich bringt. Es scheint also möglich bei diesen kleinen Konzentrationen wieder einen Erstarrungspunkt zu konstatieren, während diese Bestimmung bei größeren Konzentrationen sehr schwer, wenn nicht unmöglich war. Daß die thermische Methode zwischen 5 und 0.5% erfolglos war, hat seinen Grund darin, daß die Erstarrungskurve da fast der Temperaturachse parallel läuft. Infolgedessen ist die Quantität der sich pro Grad Abkühlung bildenden Kristalle sehr minimal und die freikommende Wärme nicht genügend, eine Abnahme in der Abkühlungsgeschwindigkeit anzuzeigen. Wenn die Kurve auf dieselbe Weise weiter liefe, so wäre es somit auch unmöglich, bei noch geringeren Konzentrationen thermisch einen Erstarrungspunkt aufzufinden. Daß dieses TAMMANN gelang, deutet demnach auf eine Umwandlung in

der Natur der sich abscheidenden Kristalle. Daher entschloß ich mich, die Bestimmungen TAMMANN'S zu wiederholen. Die Arbeitsweise war folgende: Ein Glasrohr, etwa 15 cm lang und 20 mm weit, welches das Amalgam enthielt, wurde in ein zweites Rohr von 4.3 cm Weite gesteckt, das in einem Kühlbad mit fester Kohlensäure und Alkohol abgekühlt wurde. Die Temperatur dieses Bades wurde leicht zwischen -70° und -75° gehalten, als das Kühlbad bis zum Rande mit Stückchen fester Kohlensäure gefüllt worden war. In dem Amalgam stecke ein Toluolthermometer von BAUDIN in Paris in 0.2 Graden eingeteilt, welches es ermöglichte, die Temperatur mit einer Genauigkeit bis zu 0.05 Grad abzulesen; als Rührer wurde ein Glasstab benutzt. Das Amalgam wurde in das fertige Kühlbad gesetzt und jede 15 Sekunden die Temperatur notiert. Auf diese Weise wurde zuerst der Gefrierpunkt des Quecksilbers in drei Bestimmungen auf -38.65° gefunden. Wenn ein Amalgam untersucht wurde, strömte wieder, während der ganzen Dauer des Versuches, Kohlensäure durch das Rohr. Immer wurde dasselbe Amalgam zweimal beobachtet. Es zeigt sich wirklich, daß der Anfangspunkt der Erstarrung bei Amalgamen mit 0.05 bis 0.3 % Zinn sehr gut zur Beobachtung kam. Bei etwas höheren Konzentrationen trat ebenfalls bei niedriger Temperatur (-34.5°) ein deutlicher Temperaturstillstand ein. Da die Anfangserstarrungspunkte nach den früheren Bestimmungen viel höher liegen, konnte diese Temperatur nur auf eine stattfindende Umwandlung in der festen Phase hinweisen. Als sich das gezeigt hatte, wurden auch eine größere Zahl Amalgame mit hohen Zinngehalten auf eine mögliche Umwandlung bei -34.5° untersucht. Tabelle XII gibt die Resultate.

Einige Abkühlungskurven sind in Fig. 6 wiedergegeben, wo die Zeit als Abszisse und die Temperaturen als Ordinaten ausgesetzt sind. Nr. 1 kann dienen als Norm für diejenige Amalgame, wo sowohl die Umwandlungstemperatur wie die Enderstarrung deutlich hervortreten. In beiden Punkten bleibt die Temperatur während einiger Minuten konstant. Die zweite Linie ist bei steigender Temperatur erhalten. Das Rohr mit dem Amalgam wurde dazu aus dem Kühlbad genommen und in der Luft wurde auch jetzt jede 15 Sekunden die Temperatur beobachtet. Man sieht auch hier zwei Richtungsänderungen auftreten; nur ist die Temperatur nicht scharf zu bestimmen.

Nr. II gibt an, daß ein 25%iges Amalgam während längerer

Zeit bei der Umwandlungstemperatur stehen bleibt. Durch einen Zufall ist die Kurve nicht weiter fortgesetzt. Steigend konnte die Anfangsschmelzung auf -38.8° bestimmt werden. Bei dem Amal-

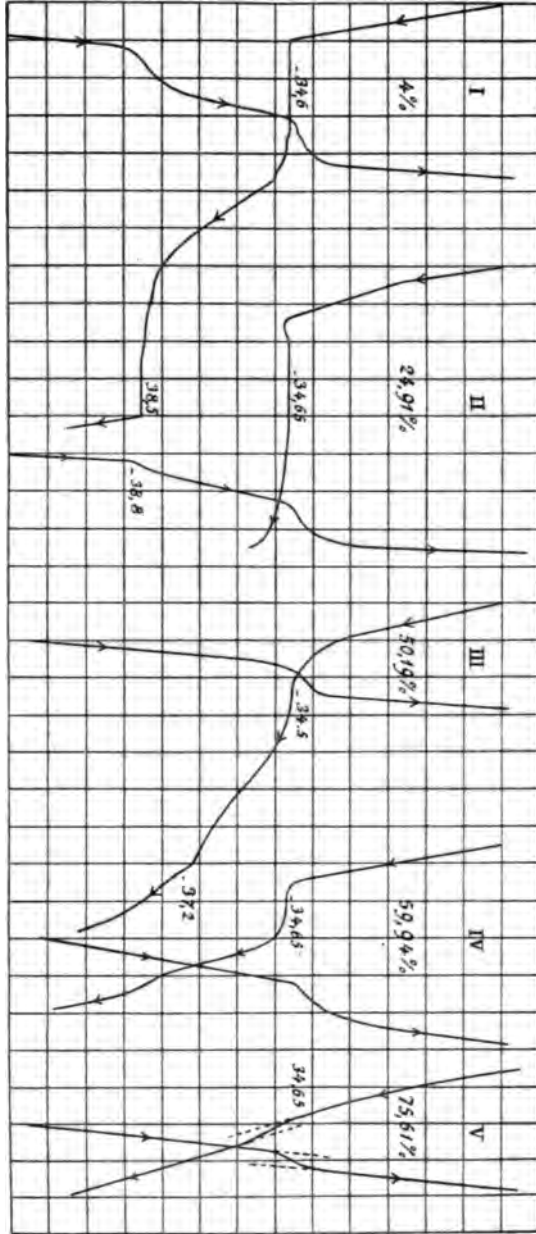


Fig. 6.

Tabelle XII.

Prozentgehalt an Zinn	Anfang des Erstarrens resp. Umwandlungstemp.	Ende des Erstarrens
0.05	—37.7	—38.6
0.1	—36.80	—38.5
0.2	—35.6	—38.6
0.3	—34.35	—38.6
0.4	—34.4	—38.7
0.5	—34.55	—38.5
0.9	—34.6	—38.6
4.0	—34.6	—38.5
9.96	—34.6	—38.7 (undeutlich)
24.91	—34.65	—38.8 (nur steigend bestimmt)
50.19	—34.5	—37.2 (undeutlich)
59.94	—34.65	nicht mehr zu bestimmen
75.61	—34.65	nicht mehr zu bestimmen

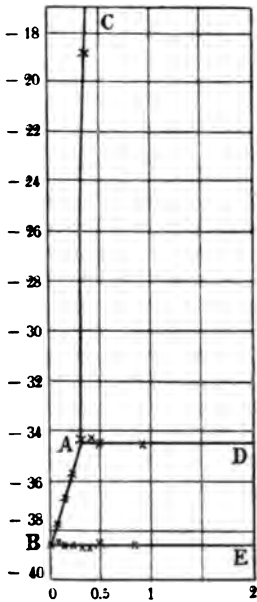
gam III von 50% Sn ist die Umwandlung viel weniger prononziert, sowie auch die Enderstarrung undeutlich hervortritt. Der Gehalt von $\pm 60\%$ hat viele Schwierigkeiten geboten. Schon bei Zimmer-temperatur ist das Amalgam fest, so daſs das Thermometer nicht hinein zu setzen ist. Daher lieſs ich das geschmolzene Amalgam erstarren um ein Glasrohr, welches herausgezogen eine Öffnung gab für das Thermometerreservoir, aber die Abkühlung gab eine regelmäſsig verlaufende Linie. Um den Kontakt zwischen Thermometer und Amalgam zu bessern, wurde Alkohol in die Öffnung gegossen, aber auch dieses war ohne Erfolg. Endlich wurden die Linien IV erhalten, wenn das Amalgam zerkleinert und fein gerieben, mit Alkohol befeuchtet, zur Untersuchung gelangte. Wo die Erstarrung geendet ist, war nicht mehr zu bestimmen. Die zuletzt untersuchte Konzentration (75.61%) gibt noch eine kleine Richtungsänderung bei -34.65° .

2. Diskussion der Resultate.

a) Die Linie BA.

Wenn die Konzentrationen und Temperaturen in einem *T C*-Diagramm gezeichnet werden, bekommt man die Figur 7. Die Linie BA der Anfangserstarrungspunkte von Amalgamen mit sehr wenig Zinn begegnet in A die Verlängerung der früher durch Lösungsbestimmungen gefundene Linie CA. Der Punkt A liegt bei 0.3 Atom-

Proz. Zinn und -34.5° .¹ Beide Kurven kommen hier mit einem Knick zusammen, infolgedessen ist es nötig, daß in *A* eine Umwandlung in die feste Phase stattfindet, welche Umwandlung bei den Amalgamen von 0.3—75 % Sn konstatiert worden ist, indem sie mit beträchtlicher Wärmeentwicklung verknüpft ist. Also ist *AB* die Kurve der Anfangserstarrungen unter Abscheidung der neuen festen Phase. Die Wärme, welche sich bei dieser Abscheidung entwickelt, ist natürlich vergrößert im Vergleich mit der Wärmeentwicklung bei der Abscheidung der Kristalle auf der Kurve *CA*. Dies ist eine Ursache dafür, daß Punkte auf *AB* wieder auf thermischen Wege bestimmt werden könnten. Eine zweite ist, daß *AB* viel weniger vertikal läuft als *CA*.



Konzentration in Atom
% Sn.
Fig. 7.

b) Die Linie *AD*.
Den thermischen Bestimmungen zufolge wächst die Wärmeentwicklung von der Umwandlung bei -34.5° mit zunehmendem Gehalt an Zinn in den Amalgamen; ist beim 25 % igen Amalgam sehr groß; wird bei höher konzentrierten Amalgamen wieder kleiner und hat schließlich bei 75 % noch eben konstatiert werden können.

SCHÜZ² hatte früher bereits die Umwandlung von Zinnamalgamen mit 50 u. 83.3 Atomprozent beobachtet bei der Bestimmung von

Abkühlungskurven mit einem Thermoelement. Genaue Temperaturangaben sind von ihm nicht gegeben und auch den beigelegten Kurven nicht zu entnehmen. Wohl kann man sehen, daß die Unregelmäßigkeiten in der Abkühlung (resp. Erwärmung) ungefähr zwischen -30° und -40° liegen, so daß daraus geschlossen werden kann, daß auch ein 83.3 Atomprozentiges Amalgam die Umwandlung noch eben zeigt.

c) Die Linie *BE*.

Diese Linie gibt die Enderstarrungspunkte an. Schon ein

¹ Die Werte TAMMANNs stimmen nicht ganz mit den von mir beobachteten; TAMMANN sagt aber selbst, daß seine Messungen nur einen orientierenden Charakter tragen.

² *Wied. Ann.* 46 (1892), 177.

0.05 Atomprozentiges Amalgam zeigt genau denselben Punkt wie reines Quecksilber, und viele Amalgame bis zum 25 Atomprozentigen geben immer wieder diesen Punkt. Die absolut horizontale Lage einer solchen Linie ist bis jetzt nur beobachtet, wenn ein eutektischer Punkt auftrat. Dann mußte von *B* aus erst eine Linie, wie gering auch, nach unten gehen, bis diese *AB* begegnete und dann sollte *BE* durch diesen Schnittpunkt gehen. Die Interpretation wäre alsdann, daß entweder Hg und Sn oder auf beiden Seiten Mischkristalle sich absetzen.¹ Der Endpunkt der Linie *BE* mußte dann an der Seite von *E* bei der Konzentration der Mischkristalle liegen, die bei der Erstarrung auftreten.

Die Linie *BE* mußte dann etwas niedriger liegen, als der Schmelzpunkt des reinen Quecksilbers. Die kleine Erstarrungskurve des Quecksilbers fehlt in der Figur, da *AB* und *EB* genau in *B* scheinen anzufangen. Man kann sich natürlich denken, daß diese zweite Linie so klein ist, daß sie nicht beobachtet werden kann. Die scharfe Übereinstimmung der Enderstarrungspunkte der verdünnten Amalgame stützen diese Auffassung, sowie der Umstand, daß die Zeit, während welcher die Temperatur auf -38.6° konstant bleibt, abnimmt, je höher die Konzentration der Amalgame wird. Weil beim Amalgam mit 59.94 % Zinn das stationär bleiben der Temperatur verschwunden ist, wird in der Nähe dieses Gehaltes die Zusammensetzung der sich abscheidenden Kristalle sich befinden müssen. Nimmt man aber an, daß *BA* und *BE* wirklich in *B* anfangen und also die kleine Quecksilberkurve fehlt, so kann das nur so erklärt werden, daß *BE* die Kurve der Erstarrungspunkte einer Reihe Mischkristalle ist, wofür die Linie *BA* die Anfangserstarrungspunkte gibt. Dann sollte *BE* sich schließlich nach oben wenden, bis sie *AD* begegnet. Bei den bereits bekannten Beispielen biegt sich dann *BE* gleich vom Anfang an nach oben. Es wäre jedoch denkbar, daß der erste Teil von *BE* beinahe horizontal läuft; doch sollte aber später jedenfalls eine Biegung nach oben auftreten.

Bei den thermischen Bestimmungen ist nur das 50 % ige Amalgam mit dieser Auffassung in Übereinstimmung, denn hier wurde als Enderstarrungspunkt -37.2° gefunden, aber nicht mit genügender Schärfe, um hierüber zu entscheiden. Um also die Lage von *BE* bei größerem Zinngehalt womöglich genauer zu bestimmen und

¹ Die Mischkristalle an der Hg-Seite sollten dann unendlich wenig Zinn enthalten.

die Umwandlung auf AD auch einigermaßen quantitativ verfolgen zu können, wurden noch dilatometrische Versuche angestellt, welche gleichfalls nutzbar gemacht wurden für die Untersuchungen der grauen Zinnmodifikation bei den Amalgamen. Ich werde somit erst das Auftreten des grauen Zinns besprechen.

3. Die graue Zinnmodifikation.

Den Untersuchungen COHENS und VAN EYKS zufolge ist das gewöhnliche, weiße Zinn nur bei Temperaturen über 20° stabil, während unterhalb dieser Temperatur nur graues Zinn stabil ist.¹

Die Umwandlungen in einander sind in beiden Richtungen an sehr starken Verzögerungen unterworfen, insbesondere diejenige von weißem in graues Zinn. Sie wird beschleunigt durch Einsäen von grauem Zinn, um so mehr bei Anwesenheit einer Lösung mit Zinnionen, für welche Lösung COHEN das Pinksalz gewählt hat. Die optimum Temperatur der Umwandlung wird durch das Pinksalz sehr beeinflusst und ist auch abhängig von der „Vorgeschichte“. Wenn reines Zinn in diesen beiden Modifikationen besteht, müssen auch die Zinnamalgame eine Änderung zeigen, gleichwohl ob dieselbe nur Konglomerate von Sn und Hg oder Mischkristalle darstellen. Die Umwandlungstemperatur kann durch das Quecksilber sowohl erniedrigt als erhöht werden; weil aber die Mischkristalle jedenfalls sehr zinnreich sind, wird wahrscheinlich die Umwandlungstemperatur nicht stark variieren.

In den vorangehenden Untersuchungen ist eine solche Änderung noch nicht hervorgetreten. Die Schmelzkurve läuft vom Schmelzpunkt des weißen Zinns bis -34.5° ohne jede Richtungsänderung. Vielleicht erklärt sich dies durch Verzögerungen, welche dann wohl am leichtesten zu entgehen wären, wenn wir schon von grauem Zinn ausgehen, und also Löslichkeitsbestimmungen anstellen mit weißem und grauem Zinn. Dafür wurde die Temperatur von 0° gewählt. Die Löslichkeit bei dieser Temperatur fürs weiße Zinn ist schon bekannt; die früher beschriebene Methode aber ist hier nicht auszuführen. Um doch vergleichbare Resultate zu bekommen, sind von beiden Modifikationen die Löslichkeiten untersucht auf folgende Weise. In zwei Röhren wurde je 2 g elektrolytisch gefälltes, gewaschenes und gut getrocknetes Zinn eingefüllt und etwa 25 g Hg

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 601; **33** (1900), 57; **35** (1900), 588; **36** (1901), 513.

hinzugefügt; nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, wurden die Röhrcchen mit Kautschukstöpsel geschlossen. Ebenso wurden zwei Röhrcchen mit grauem Zinn und Quecksilber gefüllt, nachdem alles zuvor auf 0° abgekühlt war. Diese Röhrcchen wurden in eine Flasche mit zerstoßenem Eis gebracht, welche sodann mit einem wollenen Tuch umwickelt und mittels einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt wurden. Nach 2 und nach 5½ Stunden wurden aus beiden Proben mit dem oben beschriebenen Apparat etwas Flüssigkeit abgesogen, gewogen und analysiert. Die Analyse ergab folgendes:

Tabelle XIII.

	Dauer des Schüttelns: 2 Stdn.		5½ Stunde	
	Weißes Zinn	Graues Zinn	Weißs	Grau
Flüssigkeitsmenge	4.5792	5.8015	6.1930	4.9983
Gefunden: SnO ₂	0.0202	0.0269	0.0288	0.0286
Also: Sn	0.0159	0.0212	0.0227	0.0186
Hg	4.5693	5.7803	6.1603	4.9747
Gehalt in Atomproz. Zinn	0.58	0.61	0.62	0.60

Die Löslichkeiten beider Modifikationen sind somit ähnlich, oder die Differenz ist zu klein, um auf diese Weise gemessen zu werden. Thermisch war es nicht möglich eine Umwandlung zu konstatieren, wenn man folgenden Versuch anstellte: 21 g Hg und 3.8 g graues Zinn (= ±75 Atomproz.) wurden bei 0° zusammengefügt und durch fortwährendes Durcheinanderrühren allmählich gemischt. Als diese Mischung augenscheinlich vollkommen war, wurde die Masse, welche mehr und mehr seine Farbe von Grau in Weiß geändert hatte, auf -10° abgekühlt und danach in ein Wasserbad von 30° gebracht. Der Gang des Thermometers war aber sehr regelmäfsig und zeigte nirgendwo eine Änderung in Geschwindigkeit beim Aufsteigen.

Weiter habe ich einige Amalgame von gewöhnlichem Zinn gefertigt, mit grauem Zinn geimpft und bei einer Temperatur zwischen -3° und -7° C. aufbewahrt. Durch einen Unfall sind aber Amalgame, welche schon sechs Monate bei dieser niederen Temperatur aufbewahrt waren, verunglückt. Nach dieser Zeit war noch keine Umwandlung zu sehen.

Volumetrisch ist die Umwandlung beider Zinnmodifikationen in reinem Zustande am besten zu konstatieren. Daher wurden auch für die Amalgame die betreffenden Versuche angestellt.

4. Dilatometrische Beobachtungen.

Die Dilatometer wurden abgekühlt in einem Gemisch von Alkohol mit fester Kohlensäure, das sich in einem doppelwändigen Kühlbad befand. Dieses Kühlbad wurde mit einem Wirttschen Rührer kräftig gerührt und durch Einwerfen kleiner Stückchen fester Kohlensäure auf einem Grad konstant gehalten. Als Index-Flüssigkeit wurde Alkohol benutzt. Wenn der Stand der Flüssigkeitssäule sich nicht mehr änderte, wurde dieser notiert; das Bad erwärmte sich um

Tabelle XIV.

Temperatur	Gehalt vom Amalgam			
	75.61		49.76	
	Stand Dil. in cm	Steigung pro Grad	Stand Dil. in cm	Steigung pro Grad
-47.0	21.4	0.5	55.78	0.12
-46.0	21.9	0.55	55.90	0.10
-44.0	23	0.58	56.1	0.12
-42.8	23.7	0.75	56.24	0.15
-41.9	24.38	0.67	56.38	0.11
-39.9	25.73	0.50	56.60	0.33
-38.5	26.44	0.62	57.06	0.35
-37.6	27.00	0.59	60.28	1.04
-36.05	27.92	0.54	61.90	-0.54
-34.9	28.55	1.65	61.22	3.95
-34.0	30.94	0.55	64.78	0.11
-32.1	32.10	0.56	65.0	0.08
-29.0	33.85	0.57	65.27	0.11
-24.8	36.28	0.57	65.75	0.11
-19.9	39.07	0.58	66.30	0.10
-13.2	43.00	0.59	67.00	0.10
-7.0	46.68	}	67.63	0.10
-0.6	—		0.58	68.30
0	50.80	0.57	68.38	0.10
+5.2	53.81	0.59	68.90	0.10
14	59.00	0.66	69.81	0.09
17.1	61.05	0.54	70.10	0.11
19.0	62.08	0.50	70.30	0.09
20.5	62.84	}	70.44	0.09
21.65	—		0.60	70.55
23.6	64.72	0.68	70.80	0.11
26	66.35	0.52	71.08	0.11
27.85	67.30	—	71.30	0.11
30.5	—		71.60	

einige Grade und wurde jetzt wieder konstant gehalten. Wenn die Temperatur bis auf einige Grade unter Null gestiegen war, wurden die Dilatometer in ein Wasserbad von 0° übergebracht und dieses Bad weiter benutzt für höhere Temperaturen. Sämtliche untersuchte Amalgame waren von weißem Zinn gefertigt, ausgenommen eins von 25 Atomproz., welches durch Schütteln während 7 Stunden von Quecksilber mit grauem Zinn bei 0° gemacht war. Die Resultate sind in den Tabellen XIV, XV und XVI zusammengestellt worden.

Tabelle XV.

Temperatur	Gehalt vom Amalgam									
	9.84		81.88		89.95		95		Zinnfeile	
	Stand Dil. in cm	Steig. pro Grad	Stand Dil. in cm	Steig. pro Grad	Stand Dil. in cm	Steig. pro Grad	Stand Dil. in cm	Steig. pro Grad	Stand Dil. in cm	Steig. pro Grad
-46	—	—	5.50	0.63	15.90	0.46	35.00	0.09	5.80	0.53
44.7	21.93	—	6.38	0.81	16.50	0.55	35.12	0.12	6.50	0.71
41.6	22.23	0.09	8.90	0.77	18.21	0.55	35.5	0.10	8.70	0.63
39.9	22.40	0.21	10.21	0.81	19.15	0.52	35.67	0.10	9.88	0.68
38.8	22.63	0.22	11.11	0.80	19.72	0.53	35.79	0.11	10.63	0.69
37.8	28.85	1.7	11.91	0.78	20.25	0.50	35.90	0.10	11.32	0.66
36.4	31.30	—	13.00	0.78	20.96	0.55	36.04	0.06	12.25	0.68
35.6	28.52 ¹	3.47	13.62	1.85	21.40	0.52	36.09	0.12	12.80	0.76
34.8	28.94	0.52	15.10	1.33	21.82	0.55	36.19	0.10	13.41	0.65
33.6	35.05	0.58	16.70	0.80	22.48	0.47	36.31	0.11	14.19	0.66
31.8	36.10	0.08	18.12	0.76	23.33	0.48	36.52	0.11	15.38	0.65
29.4	36.28	0.08	19.95	0.80	24.50	0.53	36.80	0.11	16.95	0.69
26.7	36.50	0.08	22.10	0.81	25.94	0.55	37.11	0.13	18.83	0.71
23.9	36.77	0.09	24.38	0.81	27.50	0.54	37.49	0.11	20.84	0.71
20.2	37.10	0.08	27.39	0.82	29.52	0.54	37.92	0.13	23.48	0.71
16	37.44	0.10	30.86	0.80	31.80	0.53	38.48	0.12	26.50	0.70
11.2	37.94	0.08	34.62	0.81	34.38	0.50	39.09	0.12	29.78	0.70
8.8	38.14	0.08	36.57	0.85	35.60	0.58	39.38	0.12	31.38	0.78
6.0	38.36	0.09	38.97	0.90	37.23	0.58	39.73	0.13	33.44	0.71
4.2	38.53	0.08	40.60	0.80	38.29	0.53	39.98	0.12	34.74	0.70
-1.7	38.72	0.09	42.62	0.82	39.61	0.58	40.29	0.11	36.50	0.72
+0.2	38.90	0.09	44.31	0.88	40.71	0.56	40.50	0.11	37.88	0.72
2.25	—	0.09	46.12	0.84	41.86	0.55	40.74	0.13	39.37	0.73
6.3	39.40	0.08	49.56	0.84	44.11	0.55	41.27	0.12	42.35	0.72
11.2	39.78	0.08	53.70	0.86	46.82	0.57	41.88	0.12	45.90	0.78
16.2	40.18	0.08	58.00	0.86	49.67	0.57	42.51	0.12	49.59	0.73
20.15	40.50	0.08	61.40	0.88	51.92	0.58	43.01	0.13	52.49	0.73
25.0	40.88	0.08	65.67	—	54.75	0.59	43.65	0.13	56.10	0.74
29.80	41.28	0.07	—	—	57.60	0.58	44.27	0.13	59.67	0.75
35.5	41.70	—	—	—	60.94	—	45.02	—	63.96	—

¹ Das Fallen der Flüssigkeit im Dilatometer geht sehr langsam; erst nach Verlauf von mehr als einer Stunde änderte sich die Höhe der Flüssigkeit nicht mehr.

Tabelle XVI.

Temperatur	Gehalt vom Amalgam							
	25.09 ¹		24.91		40.27		60.41	
	Stand Dil. in cm	Steigung pro Grad	Stand Dil. in cm	Steigung pro Grad	Stand Dil. in cm	Steigung pro Grad	Stand Dil. in cm	Steigung pro Grad
-46.5	—	—	—	—	9.66	0.27	8.22	0.32
45.0	—	—	7.6	0.12	10.07	0.19	8.7	0.40
44.0	—	—	7.72	1.05?	10.26	0.45	9.1	0.05?
43.8	8.30	0.30	7.93	0.22	10.35	0.14	9.2	0.52
43.0	—		8.11	0.38	10.46	0.27	9.44	0.41
42.0	8.85	0.30	8.50	0.21	10.73	0.17	9.85	0.08?
40.9	—		8.72	0.47	10.92	0.08?	10.2	0.57
40.0	9.45	0.1	9.15	0.06	11.18	0.16	10.54	0.03?
39.4	—		9.19	16.79	11.28	1.39	10.73	0.29
38.4	12.81	3.36	25.98	7.52	12.67	1.3	11.02	0.73
37.0	15.13	-0.37	36.50	-5.20	14.50	-1.52	12.05	-0.19
36.0	14.76	-1.07	31.30	-0.65	12.98	-0.81	11.86	-0.31
34.8	13.47	+8.8	30.52	17.05	12.0	8.5	11.48	5.32
33.2	27.52	0.28	57.80	0.26	25.71	0.25	20.00	0.33
32.0	27.85	0.30	58.11	0.35	26.01	0.25	20.39	0.34
30.1	28.43	0.28	58.79	0.31	26.49	0.22	21.04	0.31
25.9	29.64	0.30	60.13	0.35	27.42	0.24	22.47	0.33
22.0	30.82	0.28	61.48	—	28.38	—	23.79	—
17.8	32.00	0.28	—	—	—	—	—	—
12.5	33.51	0.31	—	—	—	—	—	—
-7.0	35.23	0.29	—	—	—	—	—	—
0	37.25	0.28	—	—	—	—	—	—
+5.1	38.70	0.30	—	—	—	—	—	—
10.0	40.20	0.29	—	—	—	—	—	—
13.8	41.32	0.28	—	—	—	—	—	—
16.9	42.20	0.30	—	—	—	—	—	—
20.3	43.24	0.30	—	—	—	—	—	—
22.8	44.00	0.31	—	—	—	—	—	—
24.15	44.43	0.30	—	—	—	—	—	—
27.0	45.29	0.30	—	—	—	—	—	—
28.95	45.89	0.30	—	—	—	—	—	—
30.7	46.42	—	—	—	—	—	—	—

¹ Mit grauem Zinn gefüllt.

In der Figur 8 sind die Ausdehnungen in cmm pro ein Gramm Amalgam wiedergegeben, berechnet durch Auswägen der Kapillare mit Quecksilber. Diese Kurven sind also unabhängig von der Menge der Amalgame und dem Durchschnitt der Kapillare. Für die Amalgame mit 90 und 95 Atomprozent Zinn, sowie für die Zinnfeile sind diese Linien nicht konstruiert worden. Aus den

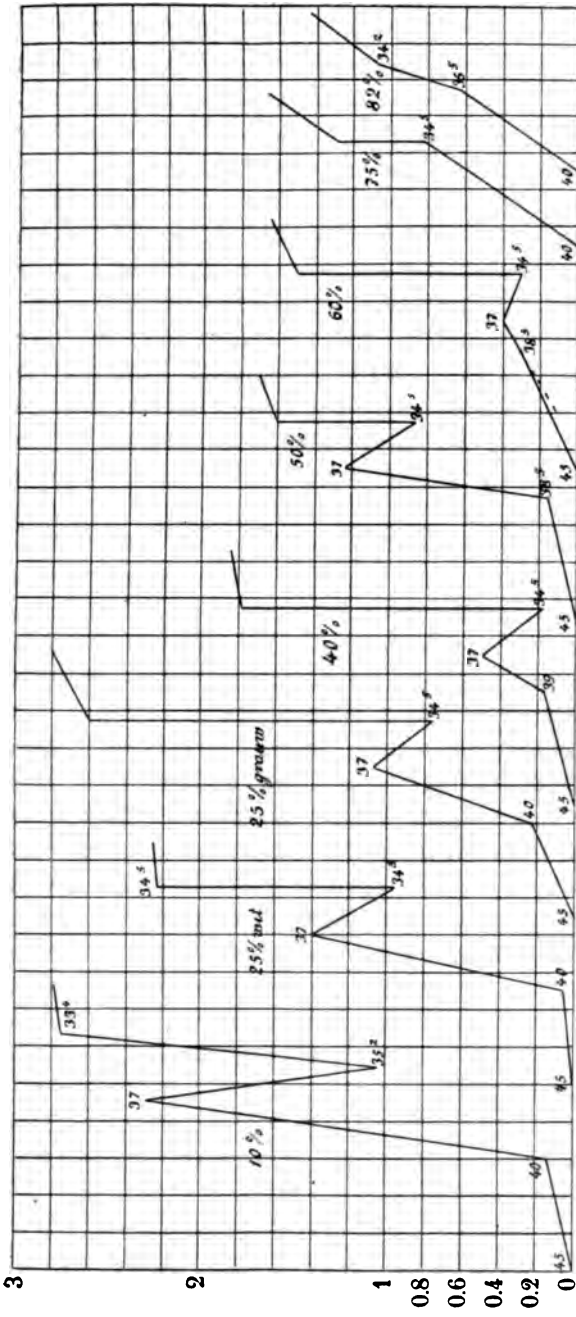


Fig. 8.

Tabellen sieht man deutlich, daß ihre Ausdehnung eine ganz regelmäßige ist.

Erstens tritt die eigentümliche Zickzackgestalt auf den Vordergrund für die Amalgame bis 60 Atomproz. Sn. So z. B. das Amalgam mit 25 % weißem Zinn. Von -45° bis -40° ist die Ausdehnung gering, wird zwischen -40° und -37° sehr stark und hat sich zwischen -37° und -34.5° in eine Volumabnahme geändert. Hierauf tritt bei -34.5° eine sehr starke Volumzunahme auf, welche alsdann beim Höherwerden der Temperatur von einer regelmäßigen Ausdehnung gefolgt wird, welche bis -22° beobachtet wurde. Es ist offenbar, daß unter -40° alles fest ist und dann die Schmelzung anfängt, welche von starker Ausdehnung begleitet wird. Die zweite starke Ausdehnung bei -34.5° ist in scharfer Übereinstimmung mit den thermischen Bestimmungen;¹ es ist also die Umwandlung in diesem Punkt sowohl thermisch als volumetrisch stark ausgesprochen.

Die erste starke Ausdehnung zwischen -40° und -37° ist am stärksten beim 10 % igen Amalgam und nimmt fortwährend ab, je größer die Konzentration wird (nur das 50 % ige Amalgam macht eine Ausnahme); auch die Anfangstemperatur wird etwas höher bis -38.5° . Beim Amalgam mit 60 % Sn ist diese erste Ausdehnung verschwunden.

Die Volumverkleinerung, welche darauf folgt, ist auch beim 10 % igen Amalgam am meisten prononziert, nimmt allmählich ab, ist beim 60 % igen schon schwach und beim 75 % igen verschwunden. Die Abnahme des Volums beträgt pro ein Gramm Amalgam 1.26 — 0.44 — 0.32 — 0.32 — 0.35 und 0.10 cmm. Die Ausdehnung bei -34.5° verläuft unregelmäßig, dann größer, dann wieder kleiner bei Zunahme der Konzentration, so daß nicht geschlossen werden kann, bei welchem Zinngehalt diese Umwandlung am stärksten auftritt. Vielleicht ist das Maximum zwischen 25 und 40 % zu suchen, obwohl die Volumvergrößerung bei 50 % wieder kleiner ist als diejenige bei 60 %.²

¹ Die Abweichung beim 10 % igen Amalgam, wo die Ausdehnung nicht genau bei -34.5° stattfindet, läßt sich wahrscheinlich durch fehlerhafte Beobachtung erklären. Die vorangehende Volumabnahme geht ganz langsam; vielleicht hatte die Flüssigkeit in der Kapillare noch nicht den niedrigsten Stand angenommen, als die Temperatur bereits erhöht wurde.

² Die Unregelmäßigkeiten lassen sich zum Teil erklären aus dem verschiedenen Volum des Alkohols in den Dilatometern.

Thermisch wurde das Maximum unter 50 % gefunden. Die Umwandlung, welche bei 82 % noch konstatiert ist, obwohl alsdann über einem Temperaturintervall von 1.3 Grad, ist beim 90 %igen Amalgam nicht mehr gefunden worden. Als Grenze ist wohl $\pm 85\%$ anzunehmen.

Die zwei Kurven für die beiden 25 Atomproz. Amalgame sind nicht genau identisch. Doch ist keine Umwandlung in der Nähe von 20° aufgefunden; wären somit die Modifikationen in beiden gleich, so hätten auch die Kurven gleich sein sollen.

Beim Fertigmachen des Dilatometers mit 25 % grauem Zinn hat sich der Inhalt des Dilatometersgefäßes auf Zimmertemperatur erwärmt, als die Kapillare angeschmolzen wurde und war somit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich das graue Zinn während dieser Zeit schon umgewandelt hat.

VI. Deutung der gesamten Erscheinungen beim Abkühlen der Zinnamalgame.

Versuchen wir jetzt aus den erhaltenen Daten ein vollständiges *TC*-Diagramm zusammenzustellen, so müssen wir folgendes in Betracht ziehen.

1. Im flüssigen Zustande mischen sich Zinn und Quecksilber vollkommen.

2. Die Anfangserstarrungspunkte dieser flüssigen Gemische sind für das ganze Konzentrationsgebiet bekannt.

3. Bei 25° hat die feste Phase ungefähr 94 Atomprozent Zinn (analytisch) oder ungefähr 99 Atomprozent (elektrisch bestimmt).

4. Reines Zinn zeigt bei 20° eine Umwandlung von weißem in graues. Über diese Umwandlung ist bei den Amalgamen nichts sicheres bekannt.

5. Amalgame von 0.3 bis ungefähr 85 Atomprozent Sn zeigen bei -34.5° eine Umwandlung, welche bei Wärmezufuhr mit Ausdehnung verknüpft ist. Sie nimmt mit Zunahme der Konzentration erst zu, später ab. Das Maximum ist nicht sicher bekannt, obwohl die meisten Versuche andeuten, daß dieses Maximum bei einem Gehalt liegt mit weniger als 50 Atomprozent Zinn.

6. Der Enderstarrungspunkt der Amalgame bis 60 % ist bei -38.6° gefunden. Sowohl der thermische als der dilatometrische Effekt nehmen fortwährend ab mit Zunahme der Konzentration. Bei Wärmezufuhr findet Ausdehnung statt.

7. Zwischen -37° und -34.5° zeigt sich eine Transformation unter Volumverkleinerung, welche beim Größerwerden des Zinngehaltes abnimmt und zwischen 60 und 75% verschwindet.

Wenn wir an diesen Daten festhalten, können mehrere Voraussetzungen gemacht werden.

I. Vorausgesetzt, daß die Umwandlung der beiden Zinnmodifikationen in einander durch das Quecksilber stark erniedrigt wird von $+20^{\circ}$ bis -34.5° ; daß somit bei dieser Temperatur die Umwandlung stattfindet von weißem in graue Amalgame (m. a. W. von Amalgamen mit weißem in diejenige mit grauem Zinn), habe ich versucht, ein Schema der gesamten Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen zu entwerfen. Die beobachteten Volumänderungen und andere Faktoren sind aber hiermit nicht in Übereinstimmung zu bringen.

II. Zweitens wurde angenommen, daß durch starke Verzögerungen die graue Modifikation gar nicht auftritt und daß bei -34° das Zinn als Mischkristalle mit etwa 81% sich in eine noch ganz unbekannt neue Art Mischkristalle umwandelt, worin es nur mit 60% auftritt. Auch dann stimmten die Beobachtungen nicht mit den Erscheinungen überein, welche sich aus der Figur ableiten ließen.

III. Eine dritte Möglichkeit wäre, daß sich bei -34° eine Umwandlung abspielt zwischen Amalgamen mit grauem Zinn und solchen mit der neuen Form, X-Zinn; dafür konnte die Figur 9 gelten.¹

Die Interpretation derselben ist folgende. Aus den flüssigen Mischungen des Zinns und des Quecksilbers zwischen den Konzentrationen von *B* (reinem Zinn) und *C* (0.3 Atomprozenten Sn) setzen sich beim Abkühlen Mischkristalle ab mit weißem Zinn, variierend zwischen den Zusammensetzungen von *B* und *D*. Bei weiterer Abkühlung wandeln sich dieselben in graue Mischkristalle um, so daß auf der horizontalen Linie *CDE* folgende Umwandlung stattfindet:

weiße Mischkristalle *D* \rightarrow graue *E* + Flüssigkeit *C*.

Bei -36.5° bilden sich X-Mischkristalle nach der Gleichung:

graue *G* + Lösung *H* \rightarrow X-Kristalle *F*,

während endlich bei -39° die letzte Lösung *L* zu einem Konglomerat von X-Kristallen *K* und festem Quecksilber erstarrt. Über

¹ Der größeren Deutlichkeit halber sind die Konzentrationen von *C*, *H* und *L* weiter von der Achse gezeichnet, als mit der Wirklichkeit übereinstimmt.

die Lage der Punkte ist folgendes zu sagen. *F* ist bei 60 Atomprozent gewählt, weil ein 60%iges Amalgam die Umwandlung bei -34.5° dann am stärksten zeigen muß. Dies stimmt mit den dilatometrischen Versuchen ziemlich wohl überein; die thermischen Bestimmungen würden aber angeben, daß *F* bei kleinerer Konzentration liegt. Auch habe ich einen eutektischen Punkt *L* angenommen, was die horizontale Linie *L K* mit sich bringt. Weder

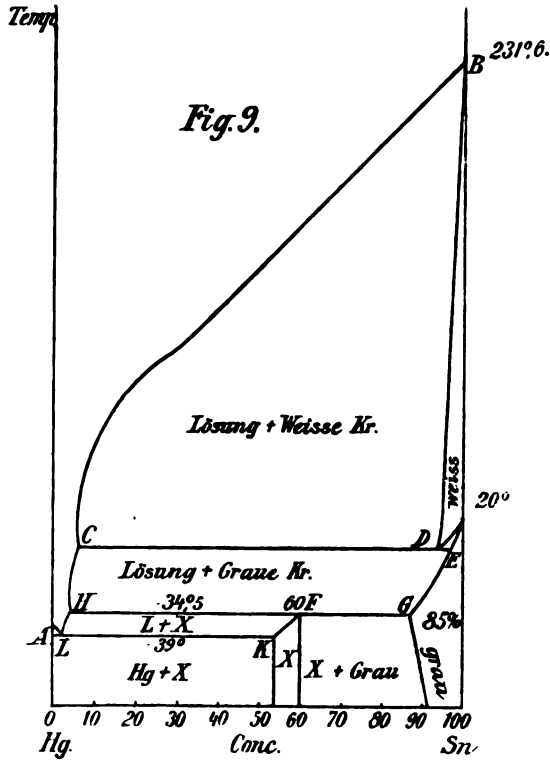


Fig. 9.

die dilatometrischen noch die thermischen Bestimmungen geben hierüber Auskunft. Sollte der eutektische Punkt nicht existieren, so wäre *A L K F* nur eine Linie, die im Anfang fast horizontal liefe und wäre somit unter dieser Linie das Gebiet der *X*-Mischkristalle. Der Punkt *G* ist bei ca. 85% gezeichnet, weil auch ein Dilatometer von 82% (siehe die Fig. 8) die Umwandlung bei -34.5° noch gezeigt hat.

Wir wollen jetzt sehen lassen, daß die beobachteten Volumänderungen mit denjenigen übereinstimmen, welche sich aus den

spezifischen Volumina ableiten lassen, wenn wir für das X-Zinn ein Volum annehmen, zwischen demjenigen des grauen und des flüssigen, und für das Quecksilber darin dasselbe Volum wie der gewöhnlichen festen Form. Konstruieren wir eine graphische Darstellung der spez. Vol. als Funktion der Gewichtsprozente Zinn. Die spezifischen Gewichte sind für Hg im flüssigen und festen Zustande 13.6

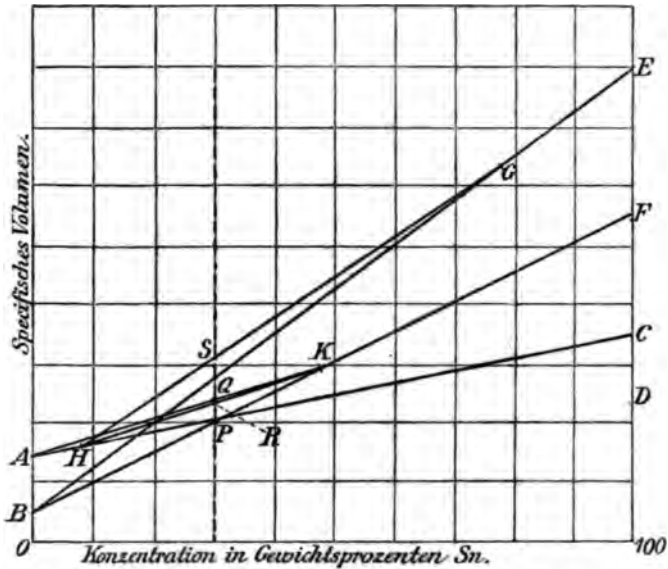


Fig. 10.

und 14.2; die spez. Vol. danach 0.0735 und 0.0704. Fürs Zinn haben wir: weiß 0.137, grau 0.175, geschmolzen 0.143; denn die spez. Gewichte sind resp. 7.3—5.7 und 7.0. Fig. 10 gibt die Zeichnung. A und B sind die spez. Vol. fürs flüssige und feste Quecksilber und E, C und D für graues, geschmolzenes und weißes Zinn. Das spez. Vol. der X-Modifikation nehmen wir zwischen E und C, z. B. in F.¹ Sehen wir wie ein Dilatometer mit z. B. 30 Gewichtsprozent Sn (= ±42 Atomprozent) sich verhalten würde.

Unter -39° existieren X-Mischkristalle (mit ±60 Atomprozent = 47 Gewichtsprozent Sn und festes Quecksilber. Vorausgesetzt, daß das

¹ Die anderen Möglichkeiten über die Annahme des spezifischen Gewichtes des X-Zinns führen zu Widersprüchen. Die Figur 10 ist nur schematisch, weil sonst viele Linien zu nahe aneinander liegen.

spez. Vol. dieser Mischkristalle in K auf der Linie $B F$ liegt; m.a.W., dafs das spez. Vol. der Mischkristalle eine lineare Funktion der Konzentration ist, so würde das spez. Volumen eines Konglomerats von festem Hg und Mischkristallen K mit einer totalen Konzentration von 30 Gewichtsprozent in P liegen.

Bei -39° schmilzt das Hg total und entsteht also ein Gemenge dieser Mischkristalle und flüssigen Quecksilbers, (in Wirklichkeit eine sehr verdünnte Lösung in Hg). Das spezifische Volumen ist dann zu suchen in Q auf $A K$, höher gelegen als P . Dieser Übergang wird deswegen mit Volumvergrößerung verknüpft sein.

Zwischen -39° und -34.5° lösen sich die Mischkristalle allmählich in eine Flüssigkeit mit sehr wenig Zinn, welche wir durch den Punkt H andeuten wollen. Es wird wieder vorausgesetzt, dafs das spez. Vol. des flüssigen Quecksilbers sich linear ändert mit der Konzentration des in dem Hg gelösten Zinns, so dafs H auf der Linie $A C$ liegt. Aus Q kommen wir somit in R : eine Volumabnahme.

Bei -34.5° findet die Umwandlung statt: X -Mischkristalle \rightarrow graue + Lösung H . Nehmen wir das spez. Vol. der grauen Mischkristalle mit 85 Atomprozent = ± 77 Gewichtsprozent in G auf $B E$, so mufs hier das Volum eine starke Ausdehnung aufweisen, wenn wir aus R in S übergehen. Die drei Änderungen des Volums, welche in den Amalgamen bis zu etwa 60 Atomprozent Sn zwischen -40 und -34.5° beobachtet wurden, und die eine Änderung des Volums, welche nur bei letzterer Temperatur in den Amalgamen von 60—85% Sn auftrat, lassen sich demnach mit der gemachten Voraussetzung, wenigstens qualitativ erklären. Auch die thermischen Beobachtungen stehen damit in Einklang.

Wäre die gemachte Voraussetzung richtig, so sollte man demnach schliessen müssen, dafs in allen diesen Amalgamen bei starker Abkühlung, die zur völligen Erstarrung führt, die neuen X -Kristalle immer auftreten und dafs daraus bei -34.5° immer die grauen Kristalle auftreten, welche durch weniger weitgehende Abkühlung äufserst schwierig sich zu bilden scheinen.

Es besteht dann aber ein großes Bedenken gegen die gemachte Voraussetzung hierin, dafs nun alle grauen Mischkristalle bei weiterer Temperaturerhöhung bis auf die Linie $C D E$ (Fig. 9) sich in weifse Kristalle umsetzen sollten, was sich dilatometrisch durch eine neue Volumverkleinerung hätte anzeigen müssen. Mehrere Dilato-

meter sind jedoch bis 30° und 35° erwärmt worden, ohne daß sich diese Erscheinung gezeigt hat.¹

Auch die Möglichkeit der Bildung einer chemischen Verbindung unterhalb -34.5° ließe sich noch betrachten, doch habe ich vergeblich versucht, derselben solche Eigenschaften zuzuerkennen, die alle Erscheinungen einfach erklären konnten.

Es bleibt demnach ein endgültiger Schluß über die Natur der Umwandlungen bei niedrigen Temperaturen vorläufig noch unmöglich.

Erst wenn es gelingt graue Amalgame zu erlangen, wird es auch hoffentlich möglich sein, die Umwandlung grau \rightarrow weiß dilatometrisch zu verfolgen. Vielleicht ist dann auch die Lage des Punktes *D* (Fig. 9) mit Sicherheit fest zu stellen und zu schließen wie die Linie *BD* läuft.

Resultate.

1. Im flüssigen Zustande mischen sich Zinn und Quecksilber in jedem Verhältnis.

2. Die Anfangserstarrungspunkte dieser Gemenge steigen von Sn bis Hg herab und bilden zwei Linien: die erste läuft von 231.6° bis -34.5° für Konzentrationen von 100—0.3 Atomprozent Sn; die zweite von -34.5° bis -38.6° von 0.3—0% Sn.

3. Die erste Linie verläuft bis 120° fast gerade, biegt sich dann bis 40° und fällt weiter schräg nach unten. Infolgedessen ist bei niederen Temperaturen der Gehalt an Zinn in den gesättigten flüssigen Amalgamen sehr minimal.

4. Aus den flüssigen Amalgamen, welche zur ersten Linie gehören, setzt sich entweder reines Zinn ab, oder Zinn mit sehr wenig Hg. Bei 25° ist für die feste Phase auf analytischem Wege 94, auf elektrischem Wege 99 Atomprozent Sn gefunden.

5. Die Potentialdifferenzen der Amalgame von 0.001—100 Atomprozent Sn sind bei 25° gemessen worden gegenüber einem Amalgam mit 15.95 Atomprozent. Hieraus ist ersichtlich, daß bei den flüssigen Amalgamen die Potentialdifferenz stark zunimmt, je größer der Zinngehalt wird, bis der Sättigungspunkt bei 1.2 Atomprozent erreicht worden ist. Gegenüber reinem Zinn beträgt die Differenz

¹ Daß sich dieselbe bei den Amalgamen mit 90 und 95% Sn nicht gezeigt hatte, ist weniger befremdend, weil sich darin bei weitgehender Abkühlung keine X-Kristalle bilden können, woraus bei -34.5° die grauen entstehen sollten.

etwa 0.5 Millivolt mehr. Beim Vergleichen der Potentialdifferenzen bei 25° und 50° ist abgeleitet worden, daß bei 25° die Überführung eines Grammatoms Zinn in ein flüssiges Amalgam mit 0.01—1.00 Atomprozent Zinn, also in fast reines Quecksilber, ein Wärmequantum absorbiert von ungefähr 3000 Kalorien.

6. Amalgame von 0.3 bis \pm 85 Atomprozent Sn, zeigen bei -34.5° , eine Umwandlung, welche bei Wärmezufuhr mit Kontraktion verknüpft ist. Diese Umwandlung nimmt mit höheren Konzentrationen an Intensität erst zu, danach wieder ab. Das Maximum findet sich ungefähr bei 50 Prozent. Es entsteht bei dieser Umwandlung eine neue feste Phase, wahrscheinlich Mischkristalle, worin das Zinn in einer, im freien Zustande unbekanntem X-Modifikation vorliegt.

7. Zwischen -34.5° und -38.6° kristallisieren diese Mischkristalle aus unter Ausdehnung, welche bei größerem Zinngehalt abnimmt und zwischen 60 und 70 Atomprozent verschwindet.

8. Bei -38.6° wurden alle Amalgame bis 60% Sn ganz und gar fest und kontrahieren sich dabei. Weil diese Temperatur genau zusammenfällt mit dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers, tritt offenbar ein eutektisches Gemenge auf, welches aber fast reines Quecksilber ist, weil die Löslichkeit des Zinns bis ungefähr Null abgenommen hat.

9. Über die Natur der X-Modifikation des Zinns und den Zinngehalt der Mischkristalle, welche sich bei -34.5° und dann weiter bis -38.6° absetzen, ist nichts sicheres bekannt, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, die Stelle aufzuweisen, welche das graue Zinn in den Umwandlungen einnimmt.

Beim Abschluß dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Professor BAKHUIS ROOZEBOOM auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank zu sagen für seine wertvolle Unterstützung.

Utrecht, Juli 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1904.

Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Tellur.

Von

A. GUTBLIEB und F. RESENSCHECK.

In Gemeinschaft mit Herrn W. WAGENKNECHT hat der eine von uns in dieser Zeitschrift¹ über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd berichtet und zeigen können, daß man mittels dieser, in einem stark alkalischen Medium ausgeführten Reaktion relativ leicht zu der Tellursäure gelangen kann.

Es erschien uns nun interessant, nachzuforschen, ob man unter Umständen auch metallisches Tellur durch Hydroperoxyd bei Gegenwart starker Alkalien zur Tellursäure oxydieren könne; wir haben deshalb einige Versuche angestellt, welche ein günstiges Resultat ergeben haben und im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Schon THENARD² hat nachgewiesen, daß eine reine und neutrale Lösung von Hydroperoxyd auf metallisches Tellur direkt ohne Einwirkung ist; unsere Versuche dieser Art bestätigen diese Tatsache von neuem.

Wir verfahren deshalb ein wenig anders und lösten reines, durch Reduktion von Tellursäure gewonnenes Tellur in einer 30%igen reinen Kalilauge, welche aus reinstem käuflichen Ätzkali frisch vor dem Gebrauche bereitet worden war, unter Erwärmen auf. Nachdem das gesamte angewendete Tellur in Lösung gegangen war, zeigte die Flüssigkeit die schöne rote Farbe des Kaliumtellurids. Als dann fügten wir nach und nach das dreifache Quantum der theoretisch berechneten Menge einer reinen 10%igen Lösung von Hydroperoxyd hinzu, die wir uns aus dem 30%igen Hydroperoxyd von E. MERCK dargestellt hatten.

¹ Vergl. A. GUTBLIEB und W. WAGENKNECHT, *Z. anorg. Chem.* **40**, 260.

² Vergl. GMELIN-KRAUT, I, 1, S. 59.

Unter heftiger Reaktion und starker Temperaturerhöhung fand der Oxydationsprozess statt, zu dessen Vollendung die farblose Lösung, aus der sich ein geringer schwarzer Niederschlag abgeschieden hatte, noch zirka $\frac{1}{3}$ Stunde in lebhaftem Sieden erhalten wurde.

Hierauf liess man das Reaktionsgemisch erkalten, verdünnte mit wenig Wasser und filtrierte durch gehärtete Filter von dem dunkel gefärbten Niederschlage ab. Dieser wurde mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Kaliumreaktion ausgewaschen und qualitativ untersucht. Es löste sich leicht in verdünnter Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit auf, während er konzentrierte Schwefelsäure bei dem Erwärmen rot färbte. Es war also kein Zweifel mehr vorhanden, dass infolge der Zwitternatur des Hydroperoxyds ein, wenn auch geringer Teil des intermediär gebildeten tellurigen sauren Kaliums wieder zu Tellur reduziert worden war.

Das Filtrat wurde stark eingeeengt und nach dem Erkalten mit einem grossen Überschusse reiner konzentrierter Salpetersäure nach und nach versetzt; kurz vor dem Neutralisationspunkte schied sich das Kaliumtellurat in Gestalt der bekannten Schlieren aus, die durch weitere Zugabe von Salpetersäure wieder zur Lösung gebracht wurden.

Aus der so erhaltenen klaren Flüssigkeit schied sich während des Erkaltes die Tellursäure allmählich als weisses Kristallmehl aus. Nachdem nun der bekannte Lösungs- und Fällungsprozess noch dreimal wiederholt und nachdem das hierbei zuletzt erhaltene Produkt noch auf einem lebhaft siedenden Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure erhitzt worden war, wurde sie noch mehrmals aus heissem Wasser umkristallisiert.

Eine so gewonnene Tellursäure erwies sich genau, wie die, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn W. WAGENKNECHT aus Tellurdioxyd und Hydroperoxyd bei Gegenwart von Kalilauge erhalten hatte, als vollkommen frei von Kaliumnitrat; selbst bei der spektralanalytischen Untersuchung konnte keine Spur von Kalium in dem reinen Produkte nachgewiesen werden!

Die Ausbeute an Tellursäure ist zwar infolge der oben bereits erwähnten reduzierenden Eigenschaften des Hydroperoxyds nicht so gut, wie diejenige, welche man nach dem früher beschriebenen Verfahren¹ erzielen kann, doch erscheint es interessant, dass es wirklich gelingt, durch Oxydation von Tellur mittels Hydroperoxyd in

¹ Vergl. A. GUTBIER und W. WAGENKNECHT, l. c.

alkalischem Medium direkt Tellursäure darstellen und dieselbe auch in reinem Zustande gewinnen zu können.

Die auf diese Art und Weise erhaltenen Präparate erwiesen sich in allen Reaktionen als identisch mit Tellursäure, und auch die mit Hilfe von Hydrazinhydrat ausgeführten quantitativen Bestimmungen der exsikkatortrockenen Substanz ergaben befriedigende Resultate:

1. 1.4736 g Substanz enthielten: 0.8211 g Tellur.
2. 1.2330 g „ „ 0.6857 g „

Berechnet:

55.56% Te.

Gefunden:

1. 55.72% Te.

2. 55.61% Te.

Versuche, Tellur bei Gegenwart von Ammoniak zu oxydieren, ergaben wiederum¹ nur negative Resultate, während die mit Natronlauge ausgeführten Oxydationen von dem gleichem Erfolge waren wie diejenigen, die oben beschrieben worden sind.

¹ Vergl. A. GUTBIER und W. WAGENNECHT, l. c.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Februar 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1904.

Über kolloidales Tellur.

IV. Mitteilung.

Von

A. GUTBIER.

In dieser Zeitschrift habe ich früher schon¹ über das flüssige Hydrosol des Tellurs berichtet, welches ich erhielt, als ich eine stark verdünnte wässerige Lösung von Tellursäure — ca. 2 g auf 1 Liter Wasser — mit einer ebenfalls stark verdünnten Hydrazinhydratlösung — 1:2000 — in der Wärme reduzierte. In einer zweiten Mitteilung² habe ich dann noch kurz angegeben, daß es mir auch unter Anwendung anderer Reduktionsmittel — nämlich unterphosphoriger Säure, Hydroxylaminchlorhydrat, schwefeliger Säure und sogar Natriumbisulfat — gelungen sei, das kolloidale Tellur — wenn auch nur in stark verdünnten Lösungen — zu gewinnen. Schliesslich habe ich auch noch vor kurzem in Gemeinschaft mit Herrn F. RESENSCHECK über die braunviolette Modifikation des kolloidalen Tellurs berichtet, welche wir bei der Elektrolyse von Tellursäurelösungen und zwar bei Gegenwart von Cyankalium erhalten haben.

Im folgenden mögen nun diese Versuche, sowie einige neue Beobachtungen etwas ausführlicher mitgeteilt werden.

Die Untersuchung wurde auf meine Veranlassung hin zum größten Teile von Herrn F. RESENSCHECK ausgeführt, dem ich für seine sachgemäße Unterstützung auch an dieser Stelle noch meinen Dank ausspreche.

¹ *Z. anorg. Chem.* **32**, 51.

² *Z. anorg. Chem.* **32**, 91.

Zu den Versuchen wurde einerseits reinste Tellursäure verwendet, welche noch nach dem Verfahren von L. STAUDENMAIER¹ dargestellt war, andererseits benutzten wir Tellurdioxyd, welches wir durch Erhitzen der reinen Tellursäure gewonnen hatten.

Zur Reduktion wurden die reinsten, mir zur Verfügung stehenden Reagentien benützt, und auch das Wasser und die Salzsäure entsprachen den höchsten, bei derartigen Versuchen notwendigen Ansprüchen an Reinheit!

1. 2 g Tellurdioxyd wurde in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 500 ccm so verdünnt, daß die Flüssigkeit klar blieb; dann wurde die Lösung auf 50—60° — auf dem Wasserbade — erwärmt und mit einigen Tropfen einer frischbereiteten wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd versetzt. Schon nach kurzer Zeit trat eine Färbung der Flüssigkeit ein und bald veränderte sich die Farbe des Reaktionsgemenges auch nicht mehr, als noch neue Mengen des Reduktionsmittels hinzugefügt wurden. Das so gebildete Hydrosol entsprach der braunen Modifikation des kolloidalen Tellurs und wurde nun sofort in einen bereit stehenden Dialysator gegossen, in welchem es mehrere Tage lang gegen reines Wasser dialysiert wurde.

Hierbei zeigte es sich nun allerdings, daß ein Teil des Hydrosols bereits zersetzt worden war, denn die Flüssigkeit, welche man vorher bequem durch jedes Papierfilter hatte filtrieren können, ohne daß ein Rückstand zurückgeblieben wäre, hatte während der Dialyse einen Niederschlag abgeschieden, welcher in Wasser nicht mehr auflösbar war. Der nicht zersetzte Teil des Hydrosols war infolgedessen auch nicht mehr so dunkelbraun gefärbt, als vor der Dialyse, liefs sich aber wiederum ohne Zersetzung filtrieren und zeigte alle die typischen bekannten Reaktionen der Kolloide. Ein festes Hydrosol liefs sich indessen nicht gewinnen, denn der bei dem Verdunsten erhaltene schwarze Rückstand liefs sich mit Wasser nicht mehr aufnehmen: er bestand also aus elementarem Tellur.

2. Wenn sich die störende Wirkung der Elektrolyte schon in diesem Falle so deutlich erkennen liefs, so trat diese unangenehme Erscheinung — wie vorausszusehen war — im verstärktem Mafse auf, als ich versuchte, eine gleiche salzsaure Lösung von Tellurdioxyd — also 2 : 500 — mit einer 1%igen wässrigen Auflösung von Natriumbisulfit zu reduzieren. In diesem Falle trat natürlich die

¹ *Z. anorg. Chem.* 10, 189.

Reduktion des Tellurdioxyds und somit die Hydrosolbildung viel rascher und leichter auf, aber nur in einem einzigen Falle gelang es mir, ein haltbares Tellursol auf solche Weise gewinnen zu können.

In den meisten Fällen trat schon während der Reduktion eine geringe Abscheidung von elementarem Tellur aus den braun gefärbten Hydrosolen ein, die dann, wie gesagt, trotz aller angewandten Vorsichtsmaßregeln bis auf einen Fall während der Dialyse regelrecht zugrunde gingen.

3. Auch die Verwendung von unterphosphoriger Säure, welche in einer Verdünnung von 1 : 100 benutzt wurde, führte zu wenig befriedigenden Resultaten. Wenn es auch gelang, mehrmals beständige braun gefärbte Tellursole zu erhalten, so scheint es doch, daß bei dieser Art der Reduktion das längere Verweilen des ungerinigten Hydrosols bei einer Temperatur von 60—70° schon zersetzend auf die kolloidalen Lösungen einwirkt; außerdem habe ich noch die Beobachtung gemacht, daß sich die unterphosphorige Säure unter den genannten Versuchsbedingungen nur ziemlich schwer durch die Dialyse entfernen läßt; ich werde später ein Verfahren beschreiben, mittels dessen man bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure äußerst beständige, stahlblau gefärbte Hydrosole des Tellurs erhält.

4. Im Anschlusse hieran möchte ich auch noch kurz über diejenigen Tellursole berichten, welche wir unter Anwendung des Hydroxylaminchlorhydrats erhielten, zumal sich diese kolloidalen Lösungen durch eine andere Färbung auszeichnen.

Auch in diesem Falle wurde eine Menge von 2 g Tellurdioxyd in wenig Salzsäure gelöst und auf 500 ccm verdünnt; die Flüssigkeit wurde darauf mit einigen Tropfen einer 10%igen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser versetzt und jetzt auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 40° erwärmt, worauf unter Umrühren mit einem Glasstabe noch einige Tropfen einer 1%igen Ammoniaklösung hinzugegeben wurden, so daß die Flüssigkeit eben schwach nach Ammoniak roch. Nach kurzer Zeit, während die Temperatur nach und nach auf 60—80° gesteigert wurde, begann die Reduktion und die Bildung des Hydrosols vollzog sich unter Dunkel-färbung der Flüssigkeit; zur vollständigen Reduktion wurden nun abermals einige wenige Tropfen der 1%igen Ammoniaklösung hinzugegeben. Dann wurde das Hydrosol sofort der Dialyse unterworfen und zwar so lange, bis in dem Außenwasser Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Die so gewonnenen kolloidalen Tellurlösungen haben sich auch nicht durch große Beständigkeit ausgezeichnet, und das schlossen wir schon aus der Farbe der Hydrosole, welche der stabilen blaugrauen Modifikation entsprachen.

5. Nach den merkwürdigen Resultaten, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn F. RESENSCHNECK bei der Reduktion von Goldchloridlösungen mittels Phenylhydrazinchlorhydrat erhalten hatte,¹ erschien es uns interessant, auch dieses substituierte Hydrazin in seinem Verhalten gegenüber Tellurdioxydlösungen zu studieren.

Nach verschiedenen Vorversuchen wählten wir folgende Anordnungen:

Eine Lösung von 2 g Tellurdioxyd in 500 ccm stark verdünnter Salzsäure wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 70° gebracht und dann in eine genau geaichete Bürette eingefüllt, während in eine zweite ebensolche Bürette eine frischbereitete Lösung von 1 g reinstem Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 ccm Wasser gegeben wurde. Die Büretten waren so eingerichtet, daß ein Tropfen genau 0.1 ccm entsprach.

Nun wurden genau 10 ccm Tellurlösung in einen Erlenmeyerkolben abgelassen und tropfenweise mit der Lösung des Reduktionsmittels versetzt.

Übereinstimmende Versuche ergaben das in der folgenden Tabelle verzeichnete Resultat, aus welchem sich ableiten läßt, daß bei der von uns gewählten Versuchsanordnung der Übergang der Färbungen vorzüglich wahrgenommen werden kann.

Phenylhydrazinchlorhydrat	Beobachtung
0.1 ccm	keine Färbung
0.2 „	„
0.3 „	„
0.5 „	Grau mit rötlichem Schimmer
1.0 „	Hellgrau
2.0 „	Graublau
3.0—5.0 ccm	„

Auf diese Weise wurde also das graublau gefärbte Hydrosol des Tellurs erhalten!

Wir dialysierten nun ein Hydrosol, das aus 10 ccm der Tellurtetrachloridlösung und 5 ccm der Phenylhydrazinchlorhydratlösung

¹ Z. anorg. Chem. 39, 112.

erhalten worden war, und fanden dabei zu unserem Erstaunen, daß dieses Hydrosol merkwürdigerweise längere Zeit beständig war! Zusätze von Elektrolyten bewirkten naturgemäß rasch Gelbildung und die kolloidale Lösung wurde durch Schütteln mit Tierkohle oder mit Baryumsulfat glatt entfärbt.

War die Tellurlösung kalt, so zeigte sich bei allmählicher Zugabe von 5 ccm des Reduktionsmittels noch keine von kolloidalem Tellur herrührende Färbung; erst bei dem Erwärmen der Lösung trat das graue Tellurhydrosol auf.

Aus der angeführten Tabelle geht hervor, wie groß der Einfluß der Menge des Reduktionsmittels auf die Farbe des Hydrosols ist, und andererseits läßt ein Vergleich dieser Tabelle mit dem Verhalten der kalten Lösungen gegeneinander den großen Einfluß erkennen, den die Temperatur auf die Bildung derartiger kolloidaler Lösungen ausübt!

Als auffallend ist auch noch die Tatsache zu erwähnen, daß wir die blaugraue Modifikation des kolloidalen Tellurs mittels Phenylhydrazinchlorhydrat aus den Lösungen des Tellurdioxyds erhielten, während ich früher unter Anwendung von Hydrazinhydrat gerade diese Modifikation meist nur aus den wässerigen Lösungen der Tellursäure darstellen konnte!

Andererseits konnte unter den genannten Versuchsbedingungen nur in vereinzelt Fällen das Auftreten des braun gefärbten Tellursols konstatiert werden, und ein Farbenumschlag von Braun in Grau oder umgekehrt, je nach der Menge des Reduktionsmittels, konnte zahlenmäßig nicht festgestellt werden. Dieser absolute Unterschied in der Färbung der einzelnen Hydrosole scheint vielmehr von Zufälligkeiten abzuhängen, deren Wirken nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse von der Natur kolloidaler Metalllösungen noch nicht mit Sicherheit erkannt werden kann!

6. Sehr schöne und außerordentlich beständige Tellursole erhielten wir nun schließlic noch mit den oben genannten Reduktionsmitteln dann, wenn wir eine Lösung von Gummi arabicum in Wasser gleichzeitig mit zugaben.

Die ersten in dieser Richtung unternommenen Versuche stellten wir mit wässerigen Lösungen der Tellursäure an. Zu diesem Zwecke wurden zunächst 2 g der reinsten Tellursäure in 200 ccm kalten destillierten Wassers gelöst; diese Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 50—60° gebracht und dann mit 50 ccm einer Lösung von Gummi arabicum — 1 g in 100 ccm Wasser

gelöst und drei Stunden auf 95° erhitzt — versetzt. Jetzt wurde tropfenweise eine 1 : 1000 verdünnte wässrige Lösung von Hydrazinhydrat zugegeben und folgendes beobachtet: Schon nach Zugabe einiger weniger Tropfen des Reduktionsmittels färbte sich der Kolbeninhalt lichtbraun, und es waren ungefähr 10 ccm der Hydrazinhydratlösung zu verwenden, bis das Hydrosol keine Farbenveränderung mehr zeigte.

Die Lösung zeigte nunmehr eine tiefdunkel braune Farbe und war, wie es ja vorauszusehen war, selbst im undialysierten Zustande von einer außerordentlich großen Beständigkeit und zeigte weder bei dem Filtrieren noch auch bei lange andauerndem Erhitzen die geringste Spur einer Abscheidung von elementarem Tellur. Nach dem Dialysieren konnte nur durch starke Elektrolyte eine Zerstörung des Hydrosols bewirkt werden, während derartig gewonnene Tellursole sehr schön die typischen Reaktionen der Kolloide zeigten: z. B. sowohl bei dem Schütteln mit Tierkohle, als auch mit Baryumsulfat schied sich die gesamte Menge des in Pseudolösung vorhandenen Tellurs als Gel ab, während die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wasserhell wurde.

Durch Eindunsten kann unter Umständen — wenn man nämlich die Lösungen sehr langsam über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum verdunsten läßt — aus den flüssigen das feste Hydrosol des Tellurs gewonnen werden, welches infolge der schützenden Gummischicht auch beständig ist und nach dem Befeuchten mit Wasser das flüssige Tellursol zurückgibt, allerdings nie ohne einen geringen unlöslichen Rückstand zu hinterlassen!

Dafs derartig dargestellte Kolloide von einer unbegrenzten Haltbarkeit sind, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.

Eine ganz merkwürdige Erscheinung trat nun noch auf, als wir eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd — 2 : 500 — nach Hinzufügen von 50 ccm der Gummilösung und nach der Neutralisation mit Ammoniak bei einer Temperatur von 70° mit einer verdünnten Lösung von unterphosphoriger Säure reduzierten. In diesem Falle nämlich konnten wir beobachten, dafs nach Zugabe weniger Tropfen der Säure eine leichte Braunfärbung der Lösung auftrat, die durch erneutes Hinzufügen des Reduktionsmittels über Dunkelbraun in ein schönes Violett und schliesslich in ein prachtvolles, tiefes Stahlblau übergang.

Auch dieses zuletztgenannte stahlblaue Tellursol, das ohne Anwesenheit eines schützenden Kolloids noch nicht in haltbarer Form

hat isoliert werden können, zeichnete sich unter den angeführten Versuchsbedingungen sowohl im dialysierten, wie im undialysierten Zustande durch eine außerordentlich große Beständigkeit aus.

Wie soeben erwähnt wurde, konnten wir bei der Verwendung von unterphosphoriger Säure auch noch das Auftreten eines violett gefärbten Hydrosols konstatieren. Bei den Versuchen, auch diese Modifikation zu isolieren, zeigte es sich jedoch auffälligerweise, daß ein derart gefärbtes Tellursol höchst unbeständig ist und schon nach wenigen Minuten nach Stahlblau nachdunkelt; das Endprodukt in allen diesen Fällen war das stahlblau gefärbte Hydrosol des Tellurs, welches demnach bei der Verwendung von unterphosphoriger Säure die einzig beständige Form zu sein scheint.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, März 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1904.

Eine neue Form des Registrierpyrometers.¹

Von

N. S. KURNAKOW.

Mit 5 Figuren im Text.

Die Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden zur Untersuchung von Legierungen, Silikaten u. s. w. ruft das Bedürfnis nach einer genaueren Messung hoher Temperaturen hervor. Die Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete ist eng verknüpft mit dem Studium verschiedener thermischer, dem flüssigen und festen (kristallisierten) Aggregatzustand eigener Umwandlungen. Gegenwärtig besitzen wir schon dank den Arbeiten von SIEMENS,² CALLENDAR,³ HEYCOCK und NEVILLE,⁴ BARUS,⁵ LE CHATELIER,⁶ HOLBORN⁷ und anderen gut ausgearbeitete Methoden zur Messung hoher Temperaturen. Das thermoelektrische und das sogenannte Platin-Pyrometer können selbst den weitgehendsten Anforderungen genügen, und demgemäß nimmt ihre Anwendung mehr und mehr zu. Aber man muß doch bemerken, daß man bei pyrometrischen Beobachtungen mit Umständen zu rechnen hat, die zuweilen die Genauigkeit des Arbeitens stark beeinträchtigen. Ganz abgesehen von

¹ Übersetzt von W. LORWENSTAMM.

² W. SIEMENS, *Proc. Roy. Soc. London* 19 (1871), 445; *Dinglers polyt. Journ.* 198, 394.

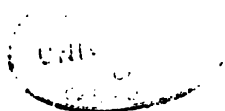
³ CALLENDAR, *Transactions R. Soc. London* 178 (A), 161; 182 (A), 119; *Philos. Magazine* 32, 104; 33, 220; 47, 191.

⁴ HEYCOCK u. NEVILLE, *Chem. Soc. Journ.* 60 (1895), 180; *Transactions R. Soc. London* 189 (1897), 30.

⁵ BARUS, *Die physikalische Behandlung und Messung hoher Temperaturen.* Leipzig 1892.

⁶ LE CHATELIER et BOUDOUARD, *Mesure des températures élevées.* Paris 1900.

⁷ HOLBORN u. WIEN, *Wiedemanns Annalen* 47, 107; 56, 360. — HOLBORN und DAY, *Wiedemanns Annalen* 68, 819; *Ann. Phys.* 2, 505.



der Schwierigkeit, hohe Temperaturen überhaupt zu erzielen und innezuhalten, sind die thermischen Umwandlungen des zu untersuchenden Stoffes durchaus nicht immer mit genügender Schärfe ausgedrückt.

So lassen sich z. B. oft bei der Untersuchung binärer und ternärer Legierungen im Laufe der Abkühlung des Systems keine deutlichen Perioden konstanter Temperatur beobachten, die der Abscheidung neuer fester Phasen entsprechen müssen. An Stelle dessen werden kaum entsprechende Verzögerungen in der Abkühlungsgeschwindigkeit wahrgenommen, die sich auf ein mehr oder minder bemerkbares Temperaturintervall erstrecken. Zweifellos wird unter solchen Bedingungen die Bestimmung der wahren Umwandlungstemperatur rein subjektiv. Bei Erscheinungen, die nur mit geringem thermischen Effekt verbunden sind, kann man sogar leicht den Moment der Umwandlung selbst versäumen.

Zur Erlangung genauere Daten ist es notwendig, die von den Meßinstrumenten (Thermometer, Galvanometer) angezeigten Werte in bestimmten Zwischenräumen, z. B. alle 10—15 Sekunden abzu-lesen oder umgekehrt die Zeiten zu beobachten, die zwischen bestimmten Erniedrigungen der Temperatur verstreichen. Die Ablesung, bei welcher die größte Verlangsamung in der Abkühlungsgeschwindigkeit eintrat, wird dann der gesuchten Umwandlungstemperatur entsprechen.

Das beschriebene Verfahren erfordert gewöhnlich zwei Beobachter und erscheint überhaupt ziemlich ermüdend, besonders bei langsam verlaufenden Prozessen; zum Studium sehr schneller Umwandlungen ist es überhaupt nicht anwendbar.

Offenbar entfallen die dargelegten Mängel von selbst, wenn man die Instrumente mit automatischer Aufzeichnung (Registrierung) der Beobachtungen konstruiert. Eine solche Registrierung kann mit der größten Leichtigkeit an dem thermoelektrischen Pyrometer mit Hilfe der Photographie verwirklicht werden. Ein derartiger Apparat ersetzt vollkommen die sorgfältigsten Beobachter und erlaubt, Erscheinungen zu fixieren, die vermöge ihrer kurzen Dauer der unmittelbaren Untersuchung entgehen.

Wie bekannt, wird bei der Anwendung des thermoelektrischen Pyrometers in den Raum mit der zu untersuchenden Temperatur eine von den Lötstellen der LE CHATELIERSchen Thermosäule gebracht, die aus einer Kombination zweier Drähte besteht: Der eine aus reinem Platin, der andere aus einer Legierung des Platins mit

10 % Rhodium. Die hierbei auftretende elektromotorische Kraft ist eine Funktion der Temperaturdifferenz zwischen der „erhitzten“ und der „kalten“ Lötstelle des Thermoelements. Die Größe der elektromotorischen Kraft kann gefunden werden entweder mit Hilfe der Nullmethode oder durch Messung des durch den geschlossenen Stromkreis fließenden Stromes — mit Hilfe des Spiegelgalvanometers von DEPRES-D'ARSONVAL. Obwohl das erste Verfahren genauer erscheint, bedient man sich doch gewöhnlich der zweiten Methode, welche weit einfacher und bequemer in der Ausführung ist und außerdem auch für die photographische Aufzeichnung angewandt werden kann. Zu diesem Zweck werden die von einer nahen Lichtquelle ausgesandten Strahlen von dem Spiegel des Galvanometers reflektiert und dann in einen Punkt auf einer lichtempfindlichen Bromsilberfläche konzentriert. Letztere hat durch einen besonderen Mechanismus eine fortschreitende Bewegung in der Richtung senkrecht zu der horizontalen Fortbewegung des Lichtstreifens, die unter dem Einfluß der elektromotorischen Kraft der Thermosäule zustande kommt. Das Zusammenwirken dieser beiden Bewegungen ergibt eine kontinuierliche Kurve auf der Bromgelatineschicht, nach deren Behandlung mit einem geeigneten Entwickler eine dichte schwarze Linie erhalten wird. Ihre Ordinaten entsprechen den Temperaturänderungen der erhitzten Lötstelle, die Abszissen der Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung der lichtempfindlichen Oberfläche.

Alle Schwankungen im Gange der Abkühlung, beruhend auf thermischen Umwandlungen in dem untersuchten System, z. B. auf Wärmeentwicklung bei der Bildung neuer fester Phasen, werden automatisch auf der erhaltenen Kurve durch sprunghaften Verlauf oder durch Knicke an den entsprechenden Stellen aufgezeichnet.

Bemerkenswert ist, daß die Aufzeichnung durch das Licht die Empfindlichkeit des Galvanometers durchaus nicht verändert, was man von den Apparaten mit zeichnenden Federn, bei denen die schädlichen Reibungswiderstände die Genauigkeit der Messung merklich verringern, nicht sagen kann.¹

Das Prinzip der photographischen Registrierung wurde zuerst für das thermoelektrische Pyrometer von Prof. ROBERTS-AUSTEN im

¹ Thermoelektrische Pyrometer, die automatisch mit Hilfe von Federn und Zeigern aufzeichnen, werden angefertigt von CARPENTIER in Paris und auch von den Firmen SIEMENS & HALSKE und HARTMANN & BRAUN.

Jahre 1891¹ angewandt und in seinen bekannten Untersuchungen über die Legierungen des Goldes, Kupfers, Eisens und anderer Metalle² ausgearbeitet.

Weiter unten werde ich in Kürze die Konstruktion des selbstzeichnenden Pyrometers ROBERTS-AUSTENS in der Form beschreiben, in welcher es von dem Mechaniker J. PITKIN in London gefertigt wird. Ein solches Instrument findet sich auch in dem chemischen Laboratorium des Berg-Institutes zu St. Petersburg.

In diesem Apparat wird der photographische Streifen oder das Papier von 20 cm Breite und 25 cm Länge in einer flachen Kassette an einer beweglichen Platte befestigt, die sich zwischen zwei vertikalen Führungsstützen bewegt. Zum Emporwinden dient ein Uhrmechanismus, auf deren Trommel eine metallische Kette aufgewunden ist, die mit ihrem unteren Ende mit der erwähnten Platte verbunden ist. Da das Gewicht der letzteren inklusive der Glasplatte (20 × 25 cm) ziemlich beträchtlich ist (ungefähr 0.75 kg) und die Reibungswiderstände an den Führungen gleichfalls einen erheblichen Betrag ausmachen, so besitzt der Uhrmechanismus gehörige Zugkraft und wird durch bis zu 30 und mehr Kilogramm gehende Gewichte in Bewegung gesetzt.

Bei der Bewegung nach oben passiert die Bromsilberschicht einen horizontalen Spalt, der die ganze Breite der Kassette einnimmt (20 cm). Zur Vermeidung falschen Lichtes werden die Kassette und das Galvanometer in einen langen hölzernen Kasten mit Türchen gelegt, außerhalb dessen die Lichtquelle aufgestellt ist, die ihre Strahlen in ein prismatisches, unter der Spalte der Kassette befestigtes Futteral sendet. Hier mittels eines ebenen Spiegels um 90° abgelenkt, treten die Strahlen durch einen vertikalen Spalt in der Seite des Futterals, werden durch eine bikonvexe Linse gesammelt und fallen dann auf den Spiegel des Galvanometers. Nach der Reflexion am Spiegel wird auf der empfindlichen Schicht ein beweglicher heller Fleck in Gestalt eines Quadrates erhalten, dessen Dimensionen zwischen den Rändern des horizontalen und des vertikalen Spaltes durch Änderung des Abstandes vergrößert oder verkleinert werden können.

¹ ROBERTS-AUSTEN, *Proc. Roy. Soc.* 49 (1891), 347.

² Siehe die Berichte des Komitees für Untersuchung von Legierungen (Alloys Researches Committee); Institution of Mechanical Engineers, Proceedings: 20 October 1891; 20—21 April 1893; 26 April 1895; 4 February 1897.

Die im chemischen Laboratorium des Berg-Instituts ausgeführten Beobachtungen zeigten, daß, um vollkommene Linien zu erhalten, besonders bei Anwendung von Bromsilberpapier (von der Fabrik von LIFORD in London), es notwendig ist, möglichst kräftige Lichtquellen anzuwenden, z. B. eine elektrische Lampe von 100 Kerzen Lichtstärke und für schnellere Aufzeichnung Kalklicht oder den VOLTASCHEN Bogen.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Uhrmechanismus kann mit Hilfe eines Regulators mit sich drehenden Aluminiumflügeln verändert werden, aber in sehr engen Grenzen. Das langsamste Emporwinden der Platte (auf eine Höhe von 25 cm) geschah im Verlauf von 8—10 Minuten; gewöhnlich jedoch betrug die Dauer des Aufwindens und gleichzeitig damit die Dauer des Versuchs 5—7 Minuten und weniger. Auf diese Weise erwies sich die Erhaltung von Diagrammen für Prozesse, die länger als 8—10 Minuten dauern, als unmöglich.¹ Indessen kann man bei genaueren Arbeiten eine große Substanzmenge nehmen und die Abkühlung im Verlaufe eines beträchtlichen Zeitraumes beobachten.²

In der Absicht, diese Unbequemlichkeit zu vermeiden, und in dem Wunsche, den oben beschriebenen ziemlich unhandlichen Aufzugsmechanismus überhaupt durch eine leichtere und kompaktere Vorrichtung zu ersetzen, wandte ich mich den sogenannten Trommel-Registrierapparaten zu. Bei diesen wird das Bromsilberpapier auf die Oberfläche eines Zylinders (der Trommel) gelegt, der mittels eines Uhrmechanismus um eine horizontale Achse rotiert. Derartige Instrumente haben eine große Verbreitung, besonders bei meteorologischen und magnetischen Beobachtungen.

Als dem bezeichneten Zweck entsprechende erwiesen sich die registrierenden Apparate zur Messung des Erdmagnetismus, die

¹ Der Apparat ROBERTS-AUSTENS, der sich im Laboratorium der Londoner Münze befindet, hat an Stelle des Uhrmechanismus eine Anordnung, bei der der photographische Streifen an einem Schwimmbölzchen befestigt ist, das auf einer Wasseroberfläche in einem zylindrischen Gefäße liegt. Indem man durch einen Hahn den Einfluß des Wassers in das Gefäß reguliert, zwingt man die Platte, sich mit der gewünschten Geschwindigkeit nach oben zu heben. Siehe STANSFIELD, *Philos. Magazine* 46 (1898), 68.

² Der letztere Umstand ist besonders wichtig bei der Untersuchung von Systemen, die aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen zusammengesetzt sind. Infolge ihrer geringen Wärmeleitung verzögert sich der Prozeß der Abkühlung beträchtlich und erfordert eine langsame Aufzeichnung.

von WILD, ESCHENHAGEN konstruiert sind und sich übrigens in dem Konstantin-Observatorium in Pawlowsk in Betrieb befinden.

Das photographische Magnetometer von WILD,¹ das von EDELMANN in München konstruiert ist, erlaubt gleichzeitig, während des Verlaufs der Arbeit, auch unmittelbare Ablesungen auszuführen. Zu diesem Zweck ist über der Trommel, die eine Umdrehung in 24 Stunden macht, ein Fernrohr mit Skala angebracht.

Der Apparat von Professor ESCHENHAGEN wird von O. TOEPFER in Potsdam² hergestellt. Er ist ausschliesslich für photographische Aufzeichnung bei magnetischen Beobachtungen in Observatorien bestimmt, und besonders auf Expeditionen. Der sehr kompakte Uhrmechanismus mit Federwerk kann je nach Wunsch der Trommel mit dem Bromsilberpapier (200 × 250 mm) zwei Geschwindigkeiten mitteilen, so dass eine Umdrehung in 2 oder 24 Stunden vollendet wird.

Vermittels eines besonderen Hebelwerks wird alle 5 Minuten oder Stunde das Lichtbild durch einen beweglichen Schirm verdeckt, wodurch auf der Kurve Abschnitte entstehen, die als Zeitmarkierungen dienen, entsprechend dem 24. Teil einer Trommelumdrehung.

Ich verwendete zu den pyrometrischen Beobachtungen die Konstruktion ESCHENHAGEN-TOEPFER. Zu diesem Zweck wurden entsprechend meinen Angaben von der Firma „OTTO TOEPFER und SOHN“ in Potsdam vollkommen selbständig und mit größter Sorgfalt folgende zweckentsprechende Änderungen angebracht:

1. Der Uhrmechanismus war auf mehrere Geschwindigkeiten der lichtempfindlichen Fläche berechnet. Auf seiner Hauptwelle befinden sich vier einzelne Zahnräder, bei deren Eingreifen in die Zahnräder der Trommel die letztere eine Umdrehung in $\frac{1}{2}$, 1, 2 und 24 Stunden vollenden kann. Die erste Geschwindigkeit wandte ich am häufigsten an. Für die Mehrzahl der Fälle sind drei oder sogar zwei Umdrehungsgeschwindigkeiten ausreichend.

2. Unter der Trommel ist am Boden des Kastens mit der Aufzeichnevorrichtung eine Skala aus Milchglas befestigt, die von hinten durch rote elektrische Lämpchen beleuchtet wird.

¹ H. WILD: Neue Form magnetischer Variationsinstrumente und zugehöriger photographischer Registrierapparate. Mémoires de l'Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg [7] 37 (1899), 4.

Exposition universelle de 1900 à Paris. Pavillon météorologique et magnétique de l'observatoire physique Central Nicolas à St. Pétersbourg, p. 22.

² OTTO TOEPFER und SOHN: Neue transportable Feinregistriereinrichtung für Erdmagnetismus (nach Prof. Dr. ESCHENHAGEN). Potsdam 1902.

Die Länge der Skala ist gleich der Länge der Trommel (200 mm); ihre Teilungen werden von dem beweglichen Galvanometerspiegel reflektiert und mittels eines Fernrohres abgelesen, das an der Seite des Apparates so befestigt ist, daß sein Okular in die Wandöffnung hineinragt, die das pyrochemische Laboratorium von dem Dunkelraum trennt, wo sich der Registrierapparat befindet.

3. Das Ende einer vollen Trommelumdrehung wird durch das Signal einer elektrischen Klingel angezeigt. Zu diesem Zweck ist

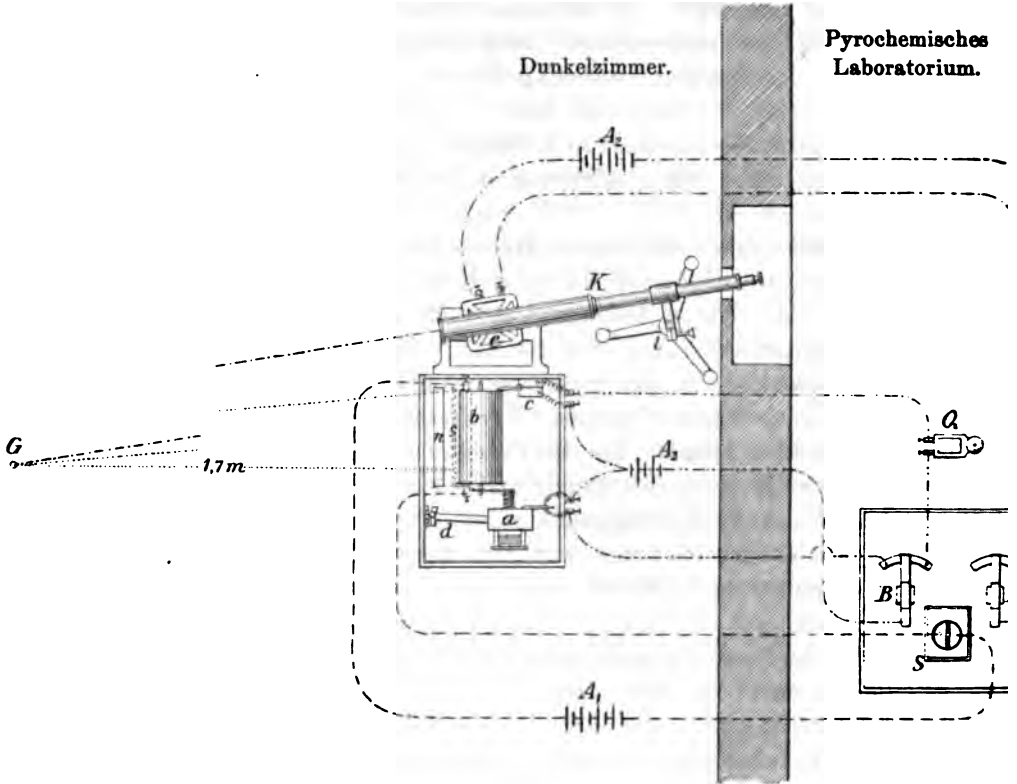


Fig. 1.

an einem der Ränder der Trommel, senkrecht zu der Oberfläche des Zylinders, ein metallischer Stift befestigt; wenn die Trommel wieder in ihre Anfangslage kommt, so kommt der Stift auf einige Sekunden mit zwei Messingfedern in Kontakt, die mit den Polen einer Batterie von 2 Leclanché-Elementen verbunden sind. Hierbei findet dann Schließung des Stromkreises mit der in denselben eingeschalteten elektrischen Klingel statt.

In einer Abzweigung desselben Stromkreises befindet sich ein besonderer elektromagnetischer Schlüssel, der erlaubt, den Uhrmechanismus in Gang zu setzen oder abzustellen.

Das allgemeine Schema und das Äußere des Registrierpyrometers sind in Figur 1 und 2 dargestellt.

Das Galvanometer *G* und der Schreibapparat (Fig. 1) befinden sich in einem Zimmer, das während des Auflegens des Papiers und während des Verlaufs der Arbeit von rotem Licht beleuchtet ist. Der registrierende Teil der Vorrichtung besteht aus einem Kasten, der auf einer starken metallischen Grundplatte mit befestigenden Schrauben ruht. Hier sind angeordnet: Der Uhrmechanismus *a*, die horizontale Trommel *b* mit den Lagerhülsen und die oben beschriebene Signalvorrichtung *c*. In Rücksicht auf die Möglichkeit verschiedenartiger Verwendungen ist an dem dem allgemeinen chemischen Laboratorium des polytechnischen Instituts zu St. Petersburg gehörigen Apparate auch eine Vorrichtung zur Anbringung von Zeitmarkierungen vorgesehen, doch erweist sie sich speziell für pyrometrische Zwecke als nicht notwendig.¹ Die Seiten des Kastens sind mit abnehmbaren, mit Schrauben befestigten Wänden bedeckt; um ein bequemes Arbeiten zu ermöglichen, sind der obere Deckel und der rechte Teil der Vorderwand leicht durch Scharniere zurückzuklappen. In Figur 2 ist der Apparat mit abgenommenen Seitenwänden abgebildet.

Der Uhrmechanismus *a* stellt ein Futteral dar, das sich in einer horizontalen Ebene mit Hilfe des Hebels *d* in zwei Richtungen herumbewegt. Eine von diesen Bewegungen, welche sich hin und her gehend in einer zur Umdrehungsachse der Trommel senkrechten Linie vollzieht, dient zur Trennung und Verbindung des Uhrmechanismus mit dem Zahnrad der Trommel; durch die zweite Verschiebung, parallel der Umdrehungsachse, wird der Mechanismus des Eingreifens und gleichzeitig damit die Dauer einer Trommelumdrehung geändert. Die Stellung des Uhrmechanismus für die verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten ist mit Zahlen ($\frac{1}{2}$, 1, 2, 24) auf einem vor der Drehungsachse des Hebels *d* befindlichen Plättchen eingraviert. Das Federwerk des Mechanismus ist auf eine 50-stündige Wirkungsdauer berechnet.

¹ Die Markierung bestimmter Zeitintervalle auf den Photogrammen kann für kalorimetrische Untersuchungen nach der Abkühlungsmethode sehr nützlich sein, z. B. zur Messung der Wärmekapazität und der Wärmeeffekte bei thermischen Umwandlungen.

Der Durchmesser der Trommel ist gleich 100 mm bei einer Länge von 200 mm, was den Dimensionen des Bromsilberpapiers 20×32 cm entspricht. Die Operation des Auflegens des letzteren vollzieht sich am allerbequemsten auf folgende Weise. Zuerst wird durch Umlegen des Hebels d nach hinten (an die hintere Wand des Kastens) die Trommel von dem Uhrmechanismus getrennt. Die längs der Achse des Zylinders gelagerte messingene Druckfeder wird von dem ihr Ende einklemmenden Häkchen losgelassen und in dem Scharnier nach rechts zurückgeschlagen. Mit der rechten Hand die Feder festhaltend legt man mit der linken das Blatt Papier hinein, drückt mit der Feder seine kurze Seite (die vom Experimentator entfernte) an und legt, indem man die Trommel von sich wegdreht, das andere Ende des Blattes darunter. Darauf lockert man die Feder ein wenig, spannt das Papier gleichmäßig über die Oberfläche des Zylinders und drückt endlich beide Enden des Blattes unter die Feder. Darnach wird die Achse des Hebels d auf die Ziffer eingestellt, die die gewünschte Umdrehungsgeschwindigkeit bestimmt, worauf durch eine Bewegung des Hebels nach vorn der Uhrmechanismus mit der Trommel verbunden wird.

An der Seite des Kastens mit der Aufzeichnavorrichtung, an dem gemeinsamen Grundrahmen ist eine Laterne e angebracht, die in vertikaler und horizontaler Richtung drehbar ist; an ihrer Vorderwand ist ein verschiebbarer Spalt angebracht, dessen Breite durch eine Mikrometerschraube reguliert wird. Die hintere Wand hat ein Türchen mit einem Reflektor. Zur Beleuchtung des Spaltes wird in die Hülse im Innern der Laterne eine kleine Lampe von 8 Volt mit geradem Kohlefaden eingeschraubt, der von dem Strom einer Batterie von 4 Akkumulatoren zum Glühen gebracht wird. Eventuell kann die elektrische Lampe auch durch eine Ceresin- oder Bogenlampe ersetzt werden.

Das vertikale, von dem Spalt ausgesandte Lichtbündel wird von dem Spiegel des DEPRÉZ-D'ARSONVALSchen Galvanometers, der sich in einer Entfernung von 1.7 m von der Oberfläche der Trommel befindet, reflektiert. Die für die photographische Aufzeichnung sehr wichtige Konzentrierung der Lichtstrahlen geschieht mittels zweier Linsen. Die eine von diesen befindet sich vor dem Spiegel in dem Fenster des Galvanometers an Stelle der gewöhnlichen planparallelen Glasscheibe; die zweite Linse hat die Gestalt eines Zylinderabschnittes von 200 mm Länge und ist in einiger Entfernung von der Trommel, parallel ihrer Achse, angebracht.

Dank der beschriebenen Einrichtung des optischen Teiles kann man feine, durchaus vollkommene Linien auf dem Bromsilberpapier (Marke M aus der Fabrik von STOLZE in Berlin) erhalten, sogar

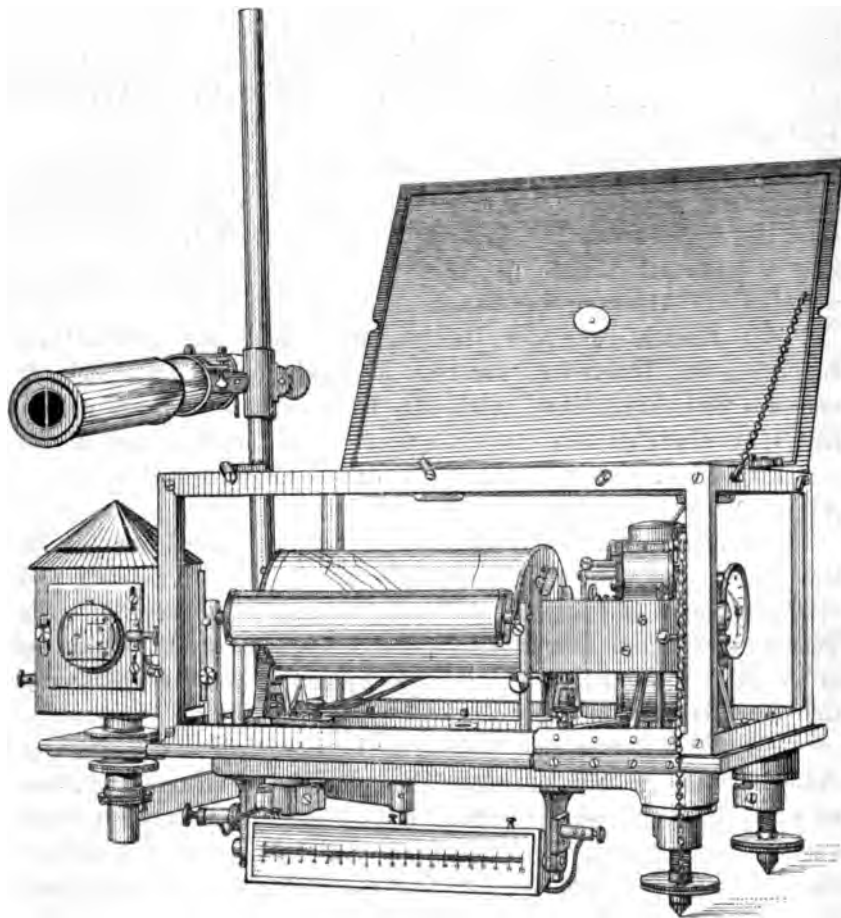


Fig. 2.

bei Benutzung einer so schwachen Lichtquelle wie einer elektrischen 8 Volt-Lampe von der ungefähren Stärke einer HEFNER-ALTENECK-Kerze. Der Versuch zeigte, daß unter diesen Bedingungen der Apparat Temperaturschwankungen angibt, bei denen die Verschiebungen des Lichtpunktes auf dem Papier bis zu 1—2 mm in der Sekunde gingen.

Die oben erwähnte Linse vor dem Spiegel im Galvanometer ersetzt bis zu einem gewissen Grade das Objektiv des Fernrohrs *k*, das demgemäß nur mit einem Okularglas versehen ist. Nach passender

Anordnung des Rohres über der Laterne und nach Erlangung eines deutlichen Bildes der Skalenteilung s werden das Stativ l und das Rohr k mit Schrauben unbeweglich festgeklemmt; über das in das pyrochemische Laboratorium hineinragende Ende des Rohres wird ein kegelförmiger Sack aus dichtem, schwarzen Stoff gezogen, dessen Ränder an die mit Holz ausgeschlagene Öffnung in der Wand geheftet werden, zum Zwecke der Herstellung einer lichtdichten Verbindung.

Neben der Skala ist ein kleiner Kohlewiderstand angebracht zur Regulierung der Stromstärke einer Batterie von 3 Akkumulatoren, die rote, zur Beleuchtung der Teilung dienende 6 Volt-Lampen speist. Zum Zwecke der Strom- und Lampenersparnis wird die Kette nur während der Ablesung der Skalenteilung geschlossen.

Zur Erleichterung der Manipulationen sind die elektrischen Leitungen der Laterne e , der Skalenbeleuchtung s , der Glocke Q und des elektromagnetischen Schlüssels in dem pyrochemischen Laboratorium zu den entsprechenden Schaltern E , S und B zusammengeführt, die auf ein und demselben Schaltbrett D (Figur 1) angebracht sind.

Der hier befindliche Beobachter ist imstande, gleichzeitig alle Operationen des untersuchten thermischen Prozesses zu leiten und die Aufzeichnvorrichtung zu dirigieren; indem er auf der Skala die Temperaturänderungen verfolgt, kann er bequem die Registrierung in Tätigkeit setzen oder die Arbeit des Apparates unterbrechen, wenn sich dies als notwendig erweist.

Bei der Messung der elektromotorischen Kräfte der Thermo- säule benutzte ich ein DEPPEZ-D'ARSONVALSches Galvanometer, das zum Zweck der photographischen Aufzeichnung von TOEPFER in Potsdam konstruiert war. Aufser dem beweglichen, sich zugleich mit der Umwicklung drehenden Spiegel hat dieses Instrument noch einen zweiten, unbeweglichen, welcher etwas über dem ersten angebracht und zur Hervorbringung der Grundlinie auf dem Diagramm (der Abszissenachse) bestimmt ist.

Die von beiden Spiegeln reflektierten Lichtstrahlen müssen auf der Oberfläche der Trommel zwei auf einer horizontalen Geraden liegende Punkte geben. Um dies zu erreichen, ist der unbewegliche Spiegel auf ein viereckiges Prisma aufgesetzt, das in der Horizontal- und Vertikal-Ebene etwas verstellbar ist. Die letztere Bewegung wird mittels zweier Mikrometerschrauben bewirkt, kraft deren es möglich ist, dem unbeweglichen Spiegel eine kleine Neigung zu

geben und den entsprechenden Lichtpunkt in vertikaler Richtung zu verschieben. Es ist hier übrigens zu bemerken, daß die Gegenwart des unbeweglichen Spiegels zwar gewisse Vorteile bei der Arbeit bietet, aber doch nicht unbedingt notwendig erscheint. Die Grundlinie kann auch mittels des beweglichen Spiegels eingetragen werden; dazu ist es nur notwendig, eine überflüssige Aufzeichnung bei geöffneter Thermosäule zu machen.

Bei einem Widerstand der Galvanometerwicklung = 100 Ohm und bei einem Abstand derselben von der lichtempfindlichen Oberfläche = 1.7 m entspricht 1 mm Pyrometerskala $1.45-1.30^{\circ}$ ($1^{\circ} = 0.7-0.8$ mm) bei Temperaturänderungen von $15-630^{\circ}$.

Kompensation der elektromotorischen Kraft des Thermo- elementes.

Bei der oben gezeigten Empfindlichkeit des Galvanometers erlaubt die 200 mm-Skala des Instrumentes, bequem Temperaturdifferenzen zwischen der erhitzten und der kalten Lötstelle von nicht mehr als $240-270^{\circ}$ aufzuzeichnen.

Freilich kann diese Differenz willkürlich durch Regulierung des Galvanometerwiderstandes oder durch Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes in den Kreis des Thermoelementes vergrößert werden. Aber bei genaueren Messungen muß man die Beobachtungen bei beliebigen Temperaturen der erhitzten Lötstelle ausführen, ohne die Empfindlichkeit des Galvanometers herabzusetzen. Als eines der bequemsten Mittel zu diesem Zweck erscheint die von STANSFIELD¹ vorgeschlagene Einschaltung einer entgegengesetzten elektromotorischen Kraft in den thermoelektrischen Stromkreis. Hat man für letztere die entsprechende Größe getroffen, so kann man die Ablenkung des Galvanometers kompensieren und es bei gegebener Temperatur der Thermosäule auf Null oder auf irgend einen anderen Skalenteil einstellen. Die entgegengesetzte elektromotorische Kraft wird während des ganzen Versuches konstant gehalten. Bei einer solchen Konstruktion ergibt sich die Möglichkeit, Beobachtungen innerhalb der Grenzen der sichtbaren Skala des Apparates auszuführen, auch bei Benutzung eines Galvanometers normaler Empfindlichkeit.

Das Schema der von mir angewandten Konstruktion ist in Figur 3 dargestellt.

¹ STANSFIELD, *Philos. Magazine* [5] 46 (1898), 66.

Als konstante Quelle einer entgegengesetzten elektromotorischen Kraft dient ein Akkumulator A von ausreichender Kapazität (oder mehrere parallel geschaltete). Durch Regulierung an dem Hebelrheostaten R kann man die Potentialdifferenz an den Enden der Abzweigung r ändern und die von dem Thermoelement e entwickelte

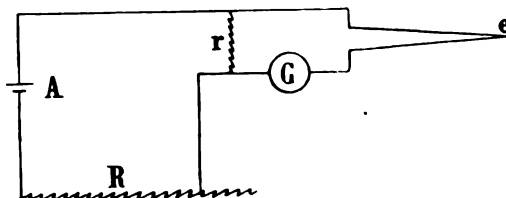


Fig. 3.

elektromotorische Kraft kompensieren; in den Stromkreis des letzteren ist das Spiegelgalvanometer G des Registrierapparates eingeschlossen.

Bezeichnen wir mit:

E, e — die elektromotorischen Kräfte des Akkumulators und der Thermo säule,

R, r, G — die Widerstände des Hebelrheostaten, der Abzweigung und des Spiegelgalvanometers DEPRez-D'ARSONVAL,

J_1, J_2 — die Stromstärke in dem Hauptkreis und dem abgezweigten Stromkreis des Akkumulators. Dann haben wir:

$$J_1 = \frac{E}{R + r}$$

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{G + r}{r},$$

also

$$J_2 = J_1 \cdot \frac{r}{G + r} = \frac{Er}{(R + r)(G + r)}.$$

Bei der Kompensation müssen die Stromstärken des abgezweigten und des von dem Thermoelement gelieferten Stromes einander gleich sein, folglich

$$J_2 = \frac{Er}{(R + r)(G + r)} = \frac{e}{G + r}$$

oder

$$e = \frac{Er}{R + r}. \quad (1)$$

Aus Gleichung (1) finden wir

$$R = \frac{Er}{e} - r. \quad (2)$$

Im Vergleich zu R stellt der Widerstand der Abzweigung r gewöhnlich eine unbedeutende Gröfse dar;¹ vernachlässigen wir letztere im Nenner der Gleichung (1), so erhalten wir den für die meisten Berechnungen ausreichenden Ausdruck:

$$R = \frac{Er}{e}. \quad (3)$$

Kennen wir r , E (ungefähr 2 Volt) und die elektromotorische Kraft e der Thermosäule bei der Temperatur, bei der man die Ablenkung des Galvanometers zu kompensieren wünscht, so können wir aus den Ausdrücken (2) oder (3) im voraus die entsprechende Gröfse des Widerstandes in dem Hebelrheostat R berechnen.

Nach Daten von HOLBORN und WIEN² sind die Änderungen der elektromotorischen Kraft e für die Thermosäule LE CHATELIER (Platin + Platin mit 10 % Rhodium) in folgender Tabelle dargestellt.

t°	e in Mikrovolt	t°	e in Mikrovolt
100	565	1000	9080
200	1260	1200	11460
400	3030	1400	13860
600	4920	1600	16220
800	6970		

In gegenwärtiger Zeit werden die Drähte der Thermolemente ziemlich gleichförmig in der Zusammensetzung hergestellt; demgemäfs erscheinen die angeführten Zahlen für e vollständig ausreichend für die vergleichsweise Kompensation der Galvanometerablenkungen. Gewöhnlich braucht man zum bequemen Auftragen der Grundlinien

¹ Bei Temperaturen der erhitzten Lötstelle von 100–1600° ändert sich das Verhältnis $\frac{R}{r}$ von 4000 bis 125.

² Siehe LE CHATELIER et BOUDOUARD: Mesure des températures élevés, p. 138.

des Diagramms keine vollständige, der angegebenen Temperatur entsprechende Kompensation. Genug, daß die Abkühlungskurve der am leichtesten schmelzbaren von den zur Bestimmung der Grundpunkte ausgewählten Substanzen in den Grenzen der sichtbaren Pyrometerskala erscheint, z. B. in einem Abstand von 5—15 mm vom Nullpunkt. Durch Regulierung des Widerstandes des Hebelrheostaten *R* und durch Beobachtung der Skala durch das Fernrohr kann man die gegebene Grundlinie auf den gewünschten Teilstrich einstellen.

Es muß noch bemerkt werden, daß die vorläufige Kompensation der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes mit einem Galvanometer ausgeführt werden muß, dessen Empfindlichkeit durch die Einschaltung des Vorschaltwiderstandes erniedrigt wird. Im entgegengesetzten Fall kann der Faden, an welchen die bewegliche Galvanometerumwicklung aufgehängt ist, heftigen Seitenstößen und einer übermäßig großen Drehung ausgesetzt werden, was sich für die Konstanz des Nullpunktes des Apparates als sehr schädlich erweist. Erst nachdem angenähert der passende Widerstand des Hebelrheostaten gefunden ist, zieht man den Stöpsel und beendet die Kompensation bei voller Empfindlichkeit des Galvanometers. Der auf diesem Wege bestimmte Widerstand wird weiterhin während der ganzen Periode der Registrierung unverändert beibehalten.

Auf jedem Diagramm erscheinen zusammen mit den Abkühlungskurven der untersuchten Systeme auch die beiden Linien der Grundsubstanzen, die zur empirischen Graduierung der Angaben des Pyrometers innerhalb gewisser Temperaturgrenzen bestimmt sind.

Bei genauen Aufzeichnungen, die einen großen Zeitraum erfordern, z. B. wenn auf ein und demselben Diagramm sukzessive mehrere Kurven aufgetragen werden, muß die elektromotorische Kraft des Akkumulators bei Beginn und am Ende des Versuches gemessen — durch Vergleichung mit einem Normalelement nach WESTON oder CLARK — und eine entsprechende Korrektur angebracht werden.

Die Rechnung zeigt, daß bei einer Temperatur der erhitzten Lötstelle = 1000° ein Sinken der elektromotorischen Kraft des Akkumulators um 1 Millivolt eine positive Verschiebung der Skalenteilung entsprechend ungefähr 0.5° hervorbringt. Unterhalb 1000° hat der Einfluß einer Änderung der Spannung in der Akkumulatorkette geringere Bedeutung, aber bei höheren Temperaturen zeigt er sich

in um so höherem Grade (z. B. beträgt bei 100° die Änderung für 1 Millivolt = 0.025° , bei 1600° ungefähr 1°).

Bei der Untersuchung metallischer Legierungen werden die Drähte der erhitzten Lötstelle des Thermoelementes, voneinander durch eine Asbestumwicklung getrennt, in eigens zu diesem Zweck hergestellte dünnwandige Porzellanröhren mit einer lichten Weite von 1.5—2 mm gesteckt. Noch geeigneter erwiesen sich dünne

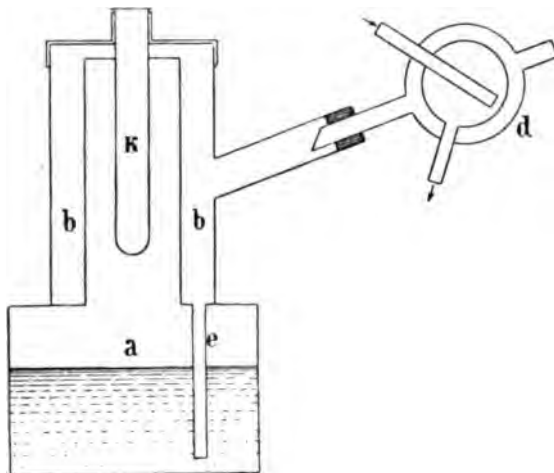


Fig. 4.

Röhrchen aus geschmolzenem Quarz; sie leiten die Wärme sehr gut und halten heftige Temperaturschwankungen aus.

Sehr wesentlichen Einfluß hat die Konstanthaltung der Temperatur der „kalten“ Lötstelle. Wollte man letztere auf 0° halten, so wäre für eine Reihe von Aufzeichnungen, die zuweilen einige Stunden dauern, eine ziemlich beträchtliche Menge Eis erforderlich. Weit einfacher und bequemer ist es, die „kalte“ Lötstelle bei der Temperatur des siedenden Wassers zu halten. Nach einigen Abänderungen blieb ich bei der Form des in Fig. 4 dargestellten Kochapparates. Das Reagenzrohr *k* dient zur Einsetzung der voneinander durch Glasröhren getrennten Drähte des Thermoelementes mit den angelöteten kupfernen Zuleitungen.

Die aus dem Raum *b* austretenden Dämpfe werden in dem metallischen Soxhletkühler *d* verdichtet, das hierbei kondensierte Wasser fließt von neuem durch Rohr *e* in den Apparat und sichert ein ununterbrochenes Funktionieren desselben für einige Tage.

Außer der Intensität des Laternenlichtes und der Geschwindigkeit der Bewegung des Lichtscheines hat auf die Richtigkeit der Aufzeichnung in erheblichem Maße auch die Lichtempfindlichkeit des Bromsilberpapiers Einfluß. Das von mir angewandte Papier aus der Fabrik STOLZE in Berlin (Marke M) hat einen Empfindlichkeitsgrad = 11—12 Sensitometergraden nach SCHEINER und übertrifft in dieser Beziehung um viele Male die gewöhnlichen Handelssorten der zur Erhaltung von Positiven gebrauchten Bromsilberpapiere.¹

Seiner Empfindlichkeit nach steht das genannte Papier den sogenannten Negativpapieren näher (z. B. von der Neuen Photographischen Gesellschaft in Berlin, von SCHEUFELN u. a.), welche bis zu 15° SCHEINER kommen und wegen ihrer Empfindlichkeit schon mit den schnell arbeitenden Bromsilberplatten zu konkurrieren anfangen.

Ein auf dem beschriebenen Wege aufgenommenes Diagramm ist in Fig. 5 wiedergegeben. Auf ihm sind nacheinander die Erstarrungskurven des Antimons, Zinks, Kadmiums, Wismuts und Zinns aufgetragen, die in Mengen von 200—300 g und in möglichst reinem Zustand angewendet wurden. Die Registrierung wurde ausgeführt bei normaler Empfindlichkeit des Galvanometers und unter Benutzung einer halbstündigen Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel. Obgleich die Schmelztemperaturen der angewandten Metalle in ziemlich weiten Grenzen liegen, nämlich zwischen 231.5° (Sn) und 632° (Sb), sind doch alle fünf Linien auf ein und demselben Blatt Papier aufgezeichnet. Dazu war es notwendig, jedesmal den Widerstand des Hebelrheostaten soweit zu regulieren, daß die Einstellung beim Erstarren des gegebenen Metalls an der gewünschten Stelle der Skala erfolgte; dann wurden die Trommel, die Laterne in Betrieb gesetzt und die Registrierung bei dem gefundenen Rheostatenwiderstand ausgeführt.

Fig. 5 stellt die genaue Wiedergabe des Diagramms dar, das bei der photomechanischen Reproduktion beiläufig um das $1\frac{1}{3}$ -fache

¹ Die Entwicklung der Photogramme geschieht mittels Amidol (Diamidophenolchlorhydrat). In 100 ccm Wasser löse man nacheinander:

5 g gepulvertes kristallisiertes Natriumsulfid,
0.5 g Amidol.

Zu der Flüssigkeit füge man 10—20 Tropfen einer Bromkaliumlösung (1:10) und verdünne sie dann mit 300—400 ccm Wasser. *Die Lösung des Natriumsulfids muß jedesmal frisch bereitet werden*, da sie beim Stehen leicht oxydiert und zum Gebrauch untauglich wird.

verkleinert wurde. Die Abstände zwischen den einzelnen Kurven erscheinen hier willkürlich, da sie verschiedenen Rheostatenwiderständen entsprechen, aber die Empfindlichkeit des Galvanometers ist für alle Kurven ein und dieselbe.

Zur Unterscheidung der einzelnen Linien voneinander ist auf den letzten eine gewisse Anzahl Unterbrechungsstellen hervorge-

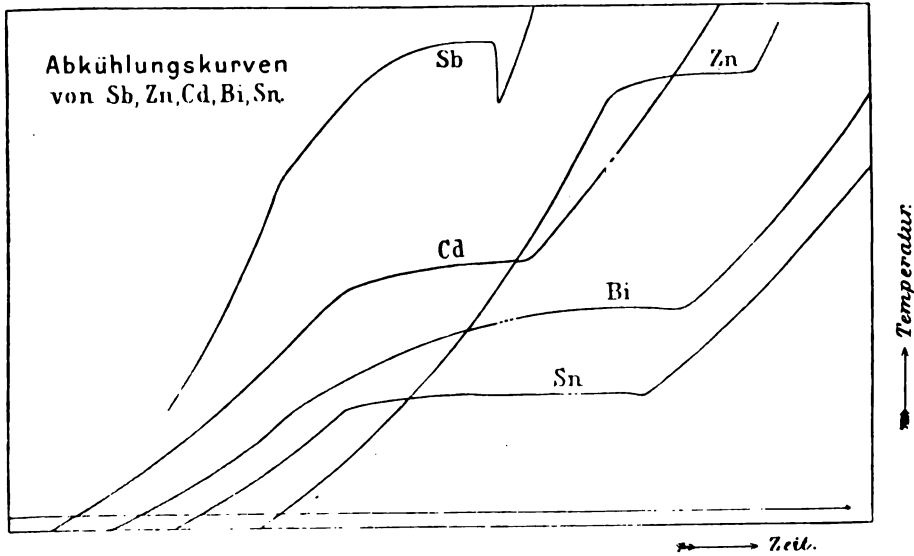


Fig. 5.

rufen durch Ausschaltung der Laterne in bestimmten Zwischenräumen (mittels Metronom).

Wie aus dem Photogramm ersichtlich ist, erweist sich schon die Form der Kurven selbst als außerordentlich charakteristisch für die einzelnen Metalle. Beim Zinn und Antimon bemerken wir eine stark entwickelte Fähigkeit zur Überkaltung. Die Erscheinungen, die den Prozess des Überganges aus dem flüssigen Zustand in den festen begleiten, treten hier mit besonderer Anschaulichkeit hervor. Dank der verhältnismäßigen Empfindlichkeit des Galvanometers sind auf allen Kurven deutliche Knicke bemerkbar, die den Temperaturen entsprechen, bei denen die letzten Flüssigkeitsteilchen fest wurden.

Für Antimon (von KAHLBAUM) konnte dieser Knick nur durch Verwendung der dünnwandigen Quarzhüllung des Thermoelements erhalten werden.

Je reiner das gewonnene Metall, desto geringer der Unterschied zwischen den Temperaturen des Beginns und des Endes der Erstarrung. Für Zink und Zinn, die leicht in reinem Zustande erhältlich sind, sind diese Unterschiede nicht groß, aber für Wismut und besonders für Antimon erreichen sie erhebliche Beträge. Wie bekannt, ist die vollständige Entfernung von Verunreinigungen aus den beiden letzten Metallen nur mit großer Mühe zu erreichen.

Auf diese Weise haben wir in den dargestellten Aufzeichnungen ein einfaches und anschauliches Mittel zur Bestimmung des Reinheitsgrades verschiedener Substanzen.

Andererseits gibt die bemerkenswerte Regelmäßigkeit der Formen der Abkühlungskurven in den letzten Stadien des Überganges der flüssigen Substanz in feste zu dem Gedanken Anlaß, daß ein näheres Studium der Diagramme des Registrierapparates wertvolles Material nicht nur für die Zwecke der Pyrometrie, sondern auch für kalorimetrische Bestimmungen über Schmelzwärmen bei hohen Temperaturen liefern kann.

Ich halte es für meine angenehme Pflicht, Herrn S. F. ŽEMČUŽNY für seine eifrige Hilfe bei gegenwärtiger Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszudrücken.

St. Petersburg, Polytechnisches Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1904.

Beiträge zur Kenntnis des Ozons.

Von

STEPHAN JAHN.

I. Gleichgewicht zwischen Ozon und Salzsäure.

§ 1. Bekanntlich vermag Ozon aus wässrigen Salzsäurelösungen Chlor in Freiheit zu setzen. Da nun im Falle des Gleichgewichtes zwischen Ozon, Chlor und Salzsäure das Potential der Ozonelektrode dem Potential der Chlorelektrode, beide gegen dieselbe Lösung gemessen, gleich geworden ist, letzteres aber sich mit hinreichender Genauigkeit berechnen läßt, bietet sich die Möglichkeit, das Ozonpotential auf chemischem Wege zu bestimmen, worauf mich Herr Prof. NERNST nach mehreren von ihm selbst vorgenommenen qualitativen Versuchen aufmerksam gemacht hat. Es ist nämlich die elektromotorische Kraft E einer Ozon-Wasserstoffkette: $O_3, O_2 | HCl | H_2$ von gegebenem Ozon-, Wasserstoff- und Sauerstoffgasdruck unabhängig vom $[H^+]$ -Titer der Lösung, wie die Theorie fordert und von GRÄFENBERG,¹ LUTHER und INGLIS² bestätigt wurde. Andererseits ist die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette $Cl_2 | HCl | H_2$ bei konstantem Wasserstoffgasdruck in ihrer Abhängigkeit von der $[Cl^-].[H^+]$ -Konzentration und dem Chlorpartialdruck p gegeben durch die Formel:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{[Cl^-]^2[H^+]^2}$$

wo ε_0 die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette bezogen auf $[Cl_2]$ und $[H_2]$ vom Gasdruck: 1 Atmosphäre und normale $[H^+]$ und $[Cl^-]$ -Konzentration bedeutet. Bei gegebenem Ozondruck ist dann

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 297.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 203.

unabhängig von jeder Vorstellung über den Reaktionsmechanismus $E = \varepsilon$.

Wird also ein Gasstrom von konstantem Ozongehalt durch verdünnte Salzsäure geleitet, so wird er, wenn sich das Gleichgewicht in der flüssigen Phase mit genügend großer Geschwindigkeit einstellt, bei seinem Eintritt aus der Lösung Chlor unter einem den jeweiligen $[H^+]$ und $[Cl^-]$ -Konzentrationen der Lösung entsprechenden Partialdruck mit sich führen.¹ Es gelingt nun, die notwendige Voraussetzung durch Anwendung eines Katalysators — auch in diesem Falle erwies sich kolloidales Platin als geeignet — zu realisieren. Dann aber sind mit Ermittlung des Chlorpartialdruckes und der Ionenkonzentrationen der Lösung die Daten zur Berechnung des Ozonpotentials gegeben. Man hat hier demnach ein Beispiel eines „quasi stationären“ Zustandes: Ozon und Chlorgasdruck sind bei kontinuierlicher Änderung der Ionenkonzentrationen in jedem Zeitintervall ebenso mit einander im Gleichgewicht, wie etwa die hydrostatischen Drucke einer aus kommunizierenden Röhren ausströmenden Flüssigkeit in deren Schenkeln.

§ 2. Die für die Versuche erforderliche Ozonisierung wurde aus elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff² mit Hilfe einer Siemensröhre gewonnen, deren Belegungen — eisgekühltes Brunnenwasser — mit den Polen eines großen Induktoriums in Verbindung standen, das mit 70 Volt Spannung und einem Simonunterbrecher betrieben wurde.³ Die Geschwindigkeit des ozonisierten Gasstromes läßt sich durch Regulierwiderstände bequem fixieren und an einem Ampere-meter ablesen. Beträgt nun α die Ozonisierung, das Verhältnis der titrimetrisch nach LADENBURG⁴ bestimmten Gewichtsmenge Ozon zum Gesamtgewichte des gleichzeitig entwickelten Sauerstoffs, so ist der Partialdruck des Ozon $\pi = \frac{2\alpha}{3-\alpha}$; α schwankte in zahlreichen Analysen zwischen 8.5 und 11%, so lange die Temperatur der Be-

¹ Der Ozonpartialdruck wird unter den Versuchsbedingungen durch die Einstellung des Gleichgewichtes nicht merklich geändert.

² Eine Beschreibung des Apparates findet sich bei J. K. CLEMENT, *Ann. d. Phys.* 14 (1904), 336.

³ Ein Simonunterbrecher, *Wied. Ann. d. Phys.* 68 (1899), 860, empfiehlt sich sehr für Dauerbetrieb im Laboratorium. Bei einer angelegten Spannung von 70 Volt bleibt er stundenlang gleichmäßig im Gang und wird auch nach monatelangem Gebrauche nicht merklich abgenützt. Die Diaphragmen sind zum Preise von 5 Mark von Siemens & Halske zu beziehen.

⁴ LADENBURG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 1184.

legflüssigkeit nicht über 5° stieg; mit einer für die Potentialmessung hinreichenden Genauigkeit kann daher π als konstant zu 7% angesehen werden. Nach dem Austritt aus dem Ozonisor passiert der Gasstrom ein Leitfähigkeitsgefäß geeigneter Form, das bei den ersten Versuchen in einem großen mit Wasser gefüllten Glase, später in einem Thermostaten befestigt war. Eine nähere Beschreibung des Gefäßes findet sich in der Arbeit von GAHL,¹ in der hier verwandten Versuchsanordnung waren die Elektroden platinirt. Die Temperatur blieb annähernd konstant 18° . Die Rohrenden miteinander zu verschleifen, scheint unnötig, als Dichtungsmittel bewährte sich vollkommen reines, festes Paraffin, das in der Kälte von Ozon nicht merklich angegriffen wird. Aus dem Gefäße tritt das Gas durch ein Natronkalkrohr, in dem das überschüssige Ozon zerstört wird, ins freie.

Als Elektrolyt diente reine verdünnte Salzsäure, die aus $\frac{1}{10}$ -n. HCl (МЕРСК) durch Vermischen mit 1 ccm einer nach der BREDIG'schen Vorschrift hergestellten kolloidalen Platinlösung² und destilliertem Wasser in der gewünschten Konzentration erhalten wurde. Ein weiterer Zusatz von Platinsol ist ohne Effekt, da stets Ausflockung eintritt und die anscheinend konstante wirksame Platinmenge kleiner ist als die zugegebene.³

§ 3. Ozon reagiert für sich allein noch mit Salzsäure von der Konzentration 0.05-n. äußerst träge; während aber geringe Mengen von NaNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, As_2O_3 katalytisch fast wirkungslos sind, nimmt auf Zugabe von kolloidalem Platin die Leitfähigkeit rasch ab und eine vorgelegte Silbernitratlösung wird getrübt.

Aus der zeitlichen Abnahme der Leitfähigkeit läßt sich nun der Partialdruck des Chlors berechnen, während die jeweilige Leitfähigkeitsbestimmung die momentane Konzentration der Lösung direkt ergibt:

Ist nämlich α ein Zeitintervall, in welchem der Chlorpartialdruck konstant angenommen werden darf, c_1 und c_2 die Ionenkonzentrationen in Millimolen im Liter zu Beginn und Ende desselben, so ist der Chlorpartialdruck p im Meßgefäße, in welchem sich 5 ccm Flüssigkeit befindet, bei 18° :

¹ GAHL, *Zeitschr. phys. Chem.* 33 (1900), 178.

² BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* 31 (1899), 271.

³ Als gelegentlich das Gefäß Spuren Alkohol Äther enthielt, blieb die katalytische Wirkung des Platins aus.

$$p = \frac{c_1 - c_2}{2} \cdot 0.005 \cdot 0.0000821 \cdot 291 \cdot \frac{1}{v \cdot z},$$

v ist das in der Zeiteinheit — eine Minute — die Lösung passierende Gasvolumen in Litern, das sich aus der am Amperemeter des Sauerstoffentwicklungsapparates abgelesenen Stromstärke bestimmt: dieselbe betrug bei den Versuchen 0.84 A., der Zeitraum zwischen 2 Messungen 15 Minuten, woraus sich der Wert für das Produkt vz bei 18° mit Berücksichtigung der Ozonisation zu 0.046 l ergibt bei einem mittleren Barometerstand von 750 mm. Demnach

$$p = (c_1 - c_2) \cdot 0.00130. \quad (1)$$

Indes erhält man nach Formel (1) blofs einen angenäherten Wert von p , denn das aus der Lösung entwickelte Chlor reagiert gleichzeitig mit grofser Geschwindigkeit mit Wasser im Sinne der JAKOWKINSCHEN Gleichung:



Der Partialdruck des Chlors ist also kleiner, als er nach (1) gefunden wird. Dieser Fehler läfst sich aber rechnerisch eliminieren.

Nach JAKOWKIN besteht folgendes Gleichgewicht:

$$[\text{Cl}_2] \cdot k = [\text{Cl}][\text{H}][\text{ClOH}], \quad (2a)$$

wobei die Klammerausdrücke Konzentrationen in Millimolen bedeuten. Es ist die JAKOWKINSCHEN Konstante k für 18° 356, die Löslichkeit des unhydrolysierten Chlors bei derselben Temperatur 77 Millimole, wenn die Lösung mit Chlor vom Drucke einer Atmosphäre gesättigt ist; also wird $k = 27400$ und (2a) geht über in

$$p \cdot 27400 = [\text{Cl}][\text{H}][\text{ClOH}]$$

$$p \cdot 27400 = [\text{Cl}]^2[\text{ClOH}]. \quad (2b)$$

Bezeichnet wieder c die Literionenkonzentration in Millimolen, a_{Cl} und b_{ClOH} die Zahl gebildeter Millimole Chlor und unterchlorige Säure, so ist

$$-dc \cdot 0.005 = 2da_{\text{Cl}} + db_{\text{ClOH}}. \quad (3)$$

Es ist ferner $da_{Cl} = 1000 \frac{p \cdot v \cdot dz}{RT} = \frac{p \cdot v \cdot dz}{0.0239}$ und

$$[ClOH] = \frac{b}{5} \cdot 1000$$

$$\text{und mit (3) und (2b) } -dc \cdot 0.005 - 137 p d \frac{1}{c^2} = \frac{2pv}{0.0239} dz \quad (4)$$

oder zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2 integriert:

$$p = \frac{0.005 \cdot 0.0239}{137 \cdot 0.0239 \cdot (c_2 + c_1) + \frac{2vz(c_1 c_2)^2}{c_1 - c_2}}$$

und zusammengezogen, und wie oben für $vz = 0.046$ eingesetzt

$$p = \frac{1}{27200 \frac{c_1 + c_2}{(c_1 c_2)^2} + \frac{766}{c_1 - c_2}} \quad (5)$$

§ 4. In den folgenden Tabellen gibt die erste Vertikalspalte die Ionenkonzentrationen in Millimolen, entsprechend den alle 15' gemessenen Leitfähigkeiten, die zweite und dritte Kolumne unter p_i und p_r die nach Gleichung (1) und (5) berechneten Chlorpartialdrucke in Atmosphären. In der vierten und fünften Reihe befinden sich die mit den Werten p_i und p_r nach der anfangs besprochenen Formel

$$\begin{aligned} \epsilon = -\epsilon_0 - \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{[H^+][Cl]^{1/2}} &= -1.353 - 0.029 \log p \\ &+ 0.115 \log \frac{c_1 + c_2}{2 \cdot 1000} \end{aligned}$$

bestimmten Ozonpotentiale ϵ_i und ϵ_r .

ϵ_i und ϵ_r unterscheiden sich ihrem Zahlwerte nach nicht erheblich, da das Potential von Änderungen des Chlอร์ดruckes ersichtlich weniger beeinflusst wird, als von Änderungen der Ionenkonzentrationen; demnach wird auch eine Verzögerung der Chlorhydrolyse, oder ein katalytischer Zerfall der gebildeten unterchlorigen Säure während des Meßintervalles das Potential ϵ_i nur unwesentlich gegen ϵ_r verschieben.¹

¹ Bei einem Versuche nahm die Leitfähigkeit einer 0.014 norm. HOCl-Lösungen platinieren Elektroden in einer Stunde von 251 auf 381 Einheiten zu. Daher kommt der katalytische Zerfall in den ca. 0.0005 norm. HOCl enthaltenden Lösungen obiger Versuche wohl nicht in Betracht.

Die Versuche I—IV sind mit einer am 12. Februar hergestellten Platinlösung ausgeführt.

Tabelle I. 15. Februar.

c	$p_i \cdot 10^4$	$p_r \cdot 10^4$	ε_i	ε_r
9.1				
8.15	12.3	11.2	1.506	1.505
6.95	15.6	13.0	1.517	1.514
6.03	12.0	9.67	1.517	1.515
4.98	10.6	9.43	1.528	1.526
4.17	10.5	6.52	1.537	1.531
3.42	9.61	4.38	1.545	1.536
3.00	6.25	4.03	1.548	1.542
2.75	3.25	1.86	1.545	1.538
2.48	3.50	1.58	1.551	1.541
2.28	2.60	1.27	1.552	1.543
2.14	1.80	0.95	1.550	1.542
1.96	2.34	0.94	1.554	1.542
1.87	1.17	0.54	1.553	1.543

Tabelle II. 17. Februar.

c	$p_i \cdot 10^4$	$p_r \cdot 10^4$	ε_i	ε_r
8.7				
7.95	9.76	9.2	1.507	1.506
7.16	10.3	9.10	1.512	1.510
6.37	10.3	8.73	1.517	1.514
5.75	8.06	6.78	1.515	1.517
5.10	8.45	6.56	1.525	1.524
4.46	8.33	5.87	1.531	1.526
3.93	6.90	4.56	1.535	1.530
3.56	4.8	3.12	1.536	1.531
3.32	3.1	2.2	1.535	1.530
3.01	4.03	2.42	1.543	1.537
2.70	4.03	2.03	1.548	1.540
2.54	2.08	1.28	1.544	1.538
2.31	3.03	1.39	1.554	1.544
2.12	2.5	1.12	1.555	1.544

Tabelle III. 18. Februar.

c	$p_i \cdot 10^4$	$p_r \cdot 10^4$	ε_i	ε_r
4.82				
4.66				
4.30	4.68	3.65	1.527	1.524
4.17	1.69	1.51	1.518	1.516
3.84	4.30	3.15	1.532	1.528
3.67	2.21	1.81	1.527	1.524
3.52	1.95	1.60	1.527	1.525
3.35	2.2	1.71	1.531	1.528
3.20	1.95	1.50	1.532	1.529

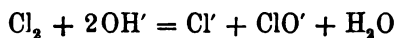
Tabelle IV. 24. Februar.

In der hier wiedergegebenen Versuchsreihe betrug die Stromstärke am Sauerstoffentwicklungsapparat 0.42 A., die Ablesezeit bei angenähert gleicher Ozonisierung 30 Minuten. Formeln (1) und (5) behalten zur Berechnung der Zahlen wegen des konstant bleibenden Produktes αv ihre Gültigkeit.

c	$p_i \cdot 10^4$	$p_r \cdot 10^4$	ε_i	ε_r	α
4.75					
4.58					
4.23	4.55	3.55	1.528	1.525	100
3.77	6.00	3.95	1.536	1.531	150
3.51	3.38	2.48	1.534	1.530	93
3.26	3.25	2.23	1.537	1.532	97
3.05	2.73	1.83	1.538	1.533	87
2.86	2.47	1.62	1.540	1.535	83

Tabelle V.

§ 5. Die Angaben dieser Tabelle beziehen sich auf eine geänderte Versuchsanordnung; es war bezweckt, den direkten Nachweis zu erbringen, daß die Leitfähigkeitsabnahme im Mefsgefäße einem tatsächlichen Chlorverluste entspricht und so wurde hinter dasselbe ein zweites 5 ccm ca. 0.01 n. Kalilauge enthaltendes Mefsgefäß gleicher Form geschaltet, so daß der Gasstrom beide Lösungen, deren Leitfähigkeit alle 15 Minuten möglichst rasch bestimmt wurde, passieren mußte. Nach der Gleichung



verursacht das in das Kontrollgefäß übergetriebene Chlor eine Leitfähigkeitsabnahme Δk , deren Größe mit Berücksichtigung der Gasgeschwindigkeit durch die Konzentrationsverringerung der Salzsäure im ersten Gefäße gegeben ist.

Sind nämlich k_1 und k_2 die mit den Konzentrationen der Salzsäure c_1 und c_2 korrespondierenden, also wegen des toten Raumes zwischen beiden Gefäßen je 15 Minuten später abgelesenen Leitfähigkeitswerte, so ist

$$\begin{aligned} \Delta k &= \frac{c_1 - c_2}{2.5} \cdot 0.005 \cdot 10^{-3} [2 l_{\text{OH}'} - (l_{\text{OCl}'} + l_{\text{Cl}'})] \\ &= \frac{c_1 - c_2}{2.5} \cdot 0.005 \cdot 10^{-3} [2 \cdot 174 - (47 + 66)] \\ &= 1.18 \cdot 10^{-4} (c_1 - c_2). \end{aligned}$$

Das molekulare Leitvermögen des ClO'-Ion beträgt nach einer mündlichen Mitteilung des Herrn J. SAND 47. — Die Bildung undissoziierter unterchloriger Säure in beiden Gefäßen, ferner die unbedeutende, durch Vorversuche festgestellte Leitfähigkeitsabnahme der alkalischen Lösung bei Durchleiten von Ozon an sich darf neben den Beobachtungsfehlern vernachlässigt werden.

c	$k \cdot 10^5$	$\Delta k \cdot 10^5$ gefunden	$\Delta k \cdot 10^5$ berechnet
6.02	209		
5.77	204	5	3
5.54	200	4	3
5.34	196	4	2
5.17	193	3	2
5.01	191	2	2
4.86	188	3	1.5
4.74	186	2	1.5

Die Übereinstimmung ist, da es sich um Messungen kleiner Differenzen handelt, befriedigend, jedenfalls aber für die Berechnung des Chlorpartialdruckes aus der Abnahme der c -Werte hinreichend. Jedoch läßt sich auf diesem Wege nicht die Frage beantworten, ob nicht im Gasstrom an Stelle von Chlor zum Teil auch Chlordioxyd, ein Körper von zweifellos höherem Oxydationspotentiale mitgeführt wird.

Andererseits ist es in Anbetracht der starken Beeinflussung des Potentials durch Verschiebung der Chlorionenkonzentration erforderlich, das Auftreten von Chlorsäure in der Lösung — ein energetisch jedenfalls möglicher Vorgang, der sich indes der Beobachtung nach der Leitfähigkeitsmethode entziehen würde — messend zu verfolgen. Es wurde deshalb das aus dem Arbeitsgefäße A entweichende Chlor in zwei miteinander verbundenen, mit N/100 chlorfreier Natronlauge beschickten Waschflaschen B und C aufgefangen und nach VOLHARD in üblicher Weise unter Zusatz von schwefliger Säure zur Reduktion der Chlorsäure titriert, ebenso jedoch ohne Reduktionsmittel mit der im Leitfähigkeitsgefäße befindlichen Lösung verfahren, deren Chlorionengehalt allein auf diese Weise bestimmt wird.

Versuch 1. Im Leitfähigkeitsgefäße A ursprünglich vorhanden 4.8 ccm N/100 HCl; nach 9-stündigem Durchleiten von Ozon gefunden in A 1.7 ccm, in den beiden Waschflaschen B und C 2.5 und 0.4 ccm. Summe 4.6 ccm.

Versuch 2. In *A* ursprünglich 4.8 ccm N/100 HCl; nach 4-stündigem Durchleiten von Ozon in *A* 1.7 ccm, in *B* 2.3 und in *C* 0.2 ccm. Summe 4.2 ccm.

Versuch 3. In *A* ursprünglich 2.5 ccm N/100 HCl; nach 3-stündigem Durchleiten in *A* 1.9 ccm, in *B* 0.7 ccm, in *C* 0.1 ccm. Summe 2.7 ccm.

Versuch 4. In *A* ursprünglich 2.5 ccm N/100 HCl; nach 2-stündigem Durchleiten von Ozon gefunden in *A* 1.8 ccm, in *B* 0.7 ccm, in *C* 0.3 ccm. Summe 2.8 ccm.

Die Versuche ergaben, daß unter den obwaltenden Verhältnissen Chlorsäure nicht in einer für die Potentialmessung in Betracht kommenden Größenordnung — offenbar wegen mangelnder Reaktionsgeschwindigkeit — gebildet wird, wenngleich wegen der Schwierigkeit der Titration in den sehr verdünnten Lösungen das Entstehen kleiner Mengen nicht exakt verneint werden kann.

§ 6. Nach den Tabellen des § 4 liegt der auch bei mehrstündiger Versuchsdauer erreichte Maximalwert des Ozonpotentials bei nur 1.544 Volt gegen die Wasserstoffelektrode in derselben Lösung. Diese zunächst überraschende Tatsache findet eine vollständige Aufklärung, wenn man zum Vergleiche die von Herrn GRÄFENBERG¹ auf rein elektrischem Wege am platinieren Platin gemessenen Potentialwerte heranzieht. Herr GRÄFENBERG fand z. B. in normaler Schwefelsäure:

Minuten	Volt
5	1.41
40	1.52
80	1.53
100	1.54
126	1.54
165	1.54
205	1.54.

In acht von GRÄFENBERG insgesamt publizierten Messungsreihen steigen die Potentiale in ähnlicher Weise bis zu einem Grenzwert von 1.54, der aber nirgends überschritten ist, mehrfach nur bis 1.53, entsprechend Tabelle III und IV des § 4.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 299. (Tabelle 6.)

Es ergibt sich demnach eine vollständige Kongruenz des chemisch und physikalisch bestimmten Potentials am platinieren Platin bei Berücksichtigung der Bildung von unterchloriger Säure. Auch der zeitliche Verlauf der Einstellung ist nach beiden Methoden analog; diese Übereinstimmung kann allerdings nur in einem gewissen Konzentrationsgebiet der Salzsäure — nach den Ergebnissen der Untersuchung von 0.005 n. abwärts — erwartet werden; denn bei höheren Konzentrationen würde bei konstantem Potential der Chlordruck quadratisch mit der Salzsäurekonzentration wachsen; während nach den Diffusionsgesetzen die Menge der an den Katalysator hindiffundierenden Salzsäure mit der Konzentration linear ansteigt; bei höheren Konzentrationen wird also nicht hinreichend Salzsäure zum Katalysator diffundieren können. Dies ist wohl der Grund, warum man in Tabelle I und II anfänglich zu niedrige Werte findet.

In der Tatsache, daß Chlor dem Potential entsprechend herauskocht, kann man die Bestätigung der bekannten Erscheinung finden, daß: Chlor am Platin keine merkliche Überspannung hat.

Endlich spricht die Übereinstimmung der Potentiale gegen die überwiegende Bildung von ClO_2 statt Cl_2 unter den Versuchsbedingungen; sonst hätte sich das Potential nach der chemischen Methode jedenfalls tiefer ergeben müssen.

Zusammenfassung: Es wurde gefunden, daß chemische und elektrische Potentialbestimmung am platinieren Platin, resp. kolloidalen Platin zu genau identischen Werten führt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. NERNST für Anregung und Förderung dieser Arbeit bestens zu danken.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1904.

Über Iridiums Sesquisulfat und seine Alaune.

Von

L. MARINO.¹

Die Verbindungen des Iridiums mit Schwefelsäure sind bisher nur sehr wenig studiert worden; infolge ihrer nicht leichten Darstellbarkeit und der ausgesprochenen Neigung des Iridiums zur Komplexbildung kennt man bis jetzt nur ein Doppelsulfat, welches man durch Zusammenschmelzen von Iridiumchlorid und Kaliumchlorid mit Kaliumbisulfat und Erhitzen bis zur Entbindung weißer Dämpfe erhält. Diesem schreibt LECOQ DE BOISBAUDRAN² die Zusammensetzung $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ zu. BERZELIUS gewann durch Oxydation des Sesquisulfids mit Salpetersäure eine braune Flüssigkeit aus der jedoch das Sulfat in reinem Zustande nicht isoliert werden konnte. Es schien mir deshalb nicht uninteressant, die Aufmerksamkeit auf diese Verbindungen zu lenken, weniger, um überhaupt deren Existenzfähigkeit zu erweisen, als vielmehr in der Absicht, einen Beitrag zur Aufklärung der beim Iridium noch ungenügend erforschten Verbindungstypen IrX_3 und IrX_6 zu liefern.

In Anbetracht der Schwierigkeiten aber, die der Darstellung dieser Salzreihe entgegenstehen, wurde zunächst mit dem Studium des Sesquisulfats begonnen, in der Erwartung, daß vielleicht dessen Darstellung Beziehungen zu den anderen beiden Verbindungsformen aufdecken könnte oder daß es doch als intermediäres Produkt sich durch Oxydation resp. Reduktion leicht in dieselben überführen lassen müßte.

In dieser Richtung angestellte Vorversuche haben mich davon überzeugt, daß ein Iridosulfat tatsächlich existiert, worüber in einer demnächst erscheinenden Mitteilung berichtet werden soll.

¹ Nach dem italienischen Manuskript ins Deutsche übertragen von R. J. MEYER.

² *Compt. rend.* 96, 1336. 1406. 1556.

Darstellung von Iridiumsесquisulfat, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Zur Gewinnung des Iridiumsесquisulfats löst man das Sesquioxhydrat in verdünnter Schwefelsäure und läßt dann unter Luftabschluß kristallisieren. Wenn man das nach dem üblichen Verfahren gewonnene Sesquioxhydrat hierzu benutzt, so erhält man stets eine mehr oder weniger violett gefärbte Flüssigkeit, in der das Iridium zum Teil höher oxydiert ist, und wenn man dann unter diesen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren versucht, so enthält die Lösung einen solchen Überschufs von Schwefelsäure, daß beim Eindampfen ein dicker Sirup hinterbleibt, der auch bei möglichst starker Abkühlung nicht kristallisiert.

Um diesen Übelstand zu vermeiden wurden alle Operationen im Vakuum mit folgender Versuchsanordnung ausgeführt:

Ein gewöhnliches Vakuumgefäß *A* von ungefähr 130—140 ccm Inhalt wurde mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Eine der Öffnungen passierte ein Glasrohr von sehr geringer lichter Weite, das unten zu einer Spitze ausgezogen war und oben mittels eines mit Quetschhahn versehenen Schlauches mit einem Trichter in Verbindung stand, der zur Einführung der Lösungen diente. Durch die zweite Öffnung führte ein, ein wenig gebogenes Glasrohr, welches durch einen gut geschlossenen Hahn mit einem Heber eines großen Kolbens *B* verbunden war, in dem das Waschwasser zum Sieden gebracht wurde. Die dritte Öffnung passierte ein im rechten Winkel gekrümmtes Rohr, welches als Heber und gleichzeitig als Filter diente. Zu diesem Zwecke wurde dessen unterer Teil, der in den Kolben *A* hineinreichte, in zwei oder drei Kugeln ausgeblasen, die mit Glaswolle gefüllt wurden, worauf die untere Endigung in eine kurze, annähernd kapillare Spitze ausgezogen und diese nach oben umgebogen wurde. Das obere Ende dieses Filterrohres konnte mittels eines Dreiweghahnes entweder mit einem kleinen Kolben *C*, in dem man das erste Filtrat sammelte, oder mit einem großen Kolben *D* in Verbindung gesetzt werden, in dem das Waschwasser gesammelt wurde. *C* und *D* konnten so gleichzeitig unabhängig voneinander mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden werden; auf diese Weise konnte man jeden Kolben entfernen, ohne in *A* das von Anfang an hergestellte Vakuum aufzuheben.

Die Operation vollzog sich nun folgendermaßen: Man füllte den Ballon *B* mit gut ausgekochtem Wasser, schloß den Hahn und liefs

erkalten; hierauf stellte man mittels eines Schlauches die Verbindung mit dem Kolben *A* her, der seinerseits mit den anderen Kolben in der angeführten Weise in Verbindung stand. Dann schloß man den Quetschhahn zum Trichter und begann nach Verbindung des dritten Kolbens mit der Pumpe den ganzen Apparat zu evakuieren. Durch geeignete Drehung des Dreiweghahnes wurde schliesslich die Verbindung zwischen *A* und *C, D* aufgehoben. Hierauf öffnete man vorsichtig den Trichterquetschhahn und führte in den Kolben *A* eine konzentrierte Lösung von Iridiums Sesquichlorid ein, spülte etwas mit ausgekochtem kaltem Wasser nach und liess soviel einer 10% völlig tonerdefreien Kalilauge eintropfen, bis man an der Einfallstelle des Alkalis nur noch eine leichte Trübung gewahrte. Beobachtet man diese Vorsichtsmaßregel nicht und läßt man die Flüssigkeit alkalisch werden, so ist die in Lösung bleibende Menge des Sesquioxids ziemlich bedeutend, da letzteres viel löslicher in Alkalien als in Säuren ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist, falls der Zutritt von Luft absolut vermieden wurde, gelb gefärbt und zeigt dann um so intensiveren grünen Ton, je unvollkommener dies der Fall war. Zur Darstellung des Iridiums Sesquichlorids wurde eine mäßig konzentrierte Lösung des Tetrachlorids — gewöhnlich 20 g in 100 g Wasser — mit Schwefelwasserstoff reduziert.¹ Der Gasstrom muß die Lösung sehr langsam passieren, weil sonst etwas Schwefel zusammen mit dem der Reduktion entstammenden Schwefel ausfällt. Wenn die Flüssigkeit eine rotgelbe Färbung mit grünlichem Reflex angenommen hat, vertreibt man den Schwefelwasserstoff durch Ein-

¹ In meiner vorläufigen Mitteilung (*Gazz. chim. ital.* 32, II. 511) empfahl ich die elektrolytische Reduktion. Dieselbe bietet tatsächlich mancherlei Vorteile; vor allen Dingen können alle Operationen bei Luftzutritt oder besser noch in Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden; ferner läßt sich auf diese Weise die Reduktion bewerkstelligen, ohne daß dabei in der schwefelsauren Lösung des Sesquioxids der Betrag an freier Schwefelsäure wächst, die, wie erwähnt, der Bildung der Doppelsulfate, besonders hinderlich ist. Nachträgliche Versuche haben mir jedoch gezeigt, daß bei dieser Arbeitsweise die Ausbeute an Sesquisulfat sehr gering ist, wahrscheinlich infolge der Bildung einer komplexen Säure, mit deren Identifizierung ich noch beschäftigt bin, wodurch sich dann auch die besten Bedingungen zu ihrer Darstellung ergeben werden. Daß es sich nicht um das einfache Sesquisulfat handelt, geht schon daraus hervor, daß die rotgelbe Lösung nach dem Eindunsten einen dicken luftbeständigen Sirup hinterläßt, der unter diesen Bedingungen auch bei tiefer Temperatur nicht kristallisiert und keine Alaune liefert. Dieses Verhalten unterscheidet sich durchaus von dem des durch Schwefelwasserstoffreduktion erhaltenen Produktes.

leiten von Kohlensäure und läßt schließlich im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens eindunsten.

Hierauf filtriert man und bringt die Lösung in den Kolben *A* des oben beschriebenen Apparates. Sowie sich der durch Fällung mit Kalilauge erhaltene Niederschlag abgesetzt hat, stellt man die Verbindung von *A* nach *C* her, so zwar, daß die Flüssigkeit äußerst langsam durch die Glaswolle hindurchfiltriert. Hat man die Vorsicht gebraucht, einer Verstopfung der kapillaren Spitze dadurch vorzubeugen, daß dieselbe einige Millimeter über dem Niederschlage bleibt, so läuft die Flüssigkeit von Anfang an klar durch. Ist dieselbe vollständig filtriert, so verbindet man *A* zuerst mit *B*, dann mit *D*, worauf man den Niederschlag nochmals auswäscht, um alles Chlor zu entfernen. Gegen Ende dieser Operation wird das Sesquioxid ein wenig kolloidal, wodurch sich das Auswaschen sehr verlangsamt; kleine Verluste sind hierbei kaum zu vermeiden, doch genügen nach Eintreten des kolloidalen Zustandes drei bis vier Waschungen, um ein Sesquioxid zu erhalten, das nur noch Spuren von Chlor enthält. Zu dem so ausgewaschenen Niederschlage läßt man nun soviel ausgekochte, kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 vol.) aus dem Trichter zutropfen, wie zur Lösung gerade erforderlich ist. Man gießt dieselbe dann in eine Schale und läßt im luftfreien Raume in einer verdünnten Schwefelwasserstoffatmosphäre kristallisieren. Die so erhaltene Lösung hat eine gelbrote Färbung mit olivgrünem Reflex; jedoch zeigt sie auch manchmal infolge einer ganz geringen Oxydation einen rotvioletten Ton. In solchem Falle leitet man vor dem Evakuieren des Exsikkators einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung, bis jede Spur der violetten Färbung verschwunden ist.

Man läßt den Schwefel im nicht evakuierten Exsikkator in Schwefelwasserstoffatmosphäre sich absetzen, filtriert dann möglichst schnell und läßt die klare Flüssigkeit in der beschriebenen Weise über Schwefelsäure in verdünnter Schwefelwasserstoffatmosphäre eindunsten. Man erhält so einen dicken Sirup, aus dem, wenn kein Überschufs von Schwefelsäure zugegen und die Temperatur tief genug ist, eine kristallinische Masse erhalten wird, die aus sehr kleinen, gelben, durchsichtigen Prismen gebildet wird, die sich an der Luft violett färben und in Wasser überaus leicht löslich sind. Sehr verdünnte wässerige, im Vakuum hergestellte Lösungen sind hellgelb gefärbt, dagegen sind konzentriertere Lösungen gelbrot, und in dem

Masse, als die Konzentration zunimmt, zeigen sich immer ausgesprochenere grünliche Reflexe. Die wässerigen verdünnten Lösungen werden an der Luft plötzlich violett, besonders in der Wärme, während die konzentrierten etwas länger unverändert bleiben. Infolge der sirupösen Flüssigkeit, mit der die Kristalle durchtränkt waren und der relativ kleinen Quantität, über die ich verfügte, mußte ich davon absehen, ein von Mutterlauge völlig freies Produkt zu gewinnen, das für die Analyse geeignet gewesen wäre; aber die Existenz von Alaunen, die man durch Kristallisation der sirupösen Lösung mit der berechneten Menge Alkalisulfat gewinnt und deren Beständigkeit, die vollständige Analysen auszuführen gestattet, läßt keinen Zweifel darüber, daß die erwähnte kristallinische Masse aus dem Iridiumsесquisulfat bestehen muß.

Iridium-Cäsium-Alaun, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Dieser Alaun wird erhalten, indem man einige Kubikzentimeter der auf die angegebene Weise gewonnenen Sesquisulfatlösung mit der berechneten Quantität Cäsiumsulfat zusammen kristallisieren läßt. Da ein Überschuß des letzteren Veranlassung zur Bildung anderer Doppelsalze geben kann, so empfiehlt es sich, von vornherein den Betrag des in der Lösung enthaltenen Iridiums zu bestimmen um den Zusatz von Alkalisulfat genau berechnen zu können. Letzteres löst man in wenig Wasser, das einige Tropfen Schwefelsäure (1 : 10 vol.) enthält und gibt die Lösung tropfenweise zu der des Sesquisulfats. Man erhält so den Iridium-Cäsium-Alaun als kristallinisches Pulver; man läßt einige Stunden stehen, filtriert dann und läßt das Filtrat im Vakuum verdunsten. Die so erhaltenen Kristalle werden mit dem ersten Anschuß vereinigt und in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser von 30° gelöst. Die Kristalle, die aus solcher Lösung kristallisieren, sind stets sehr klein und man muß mehrfach umkristallisieren, um Individuen von einiger Größe zu erhalten. Aber auch dann zeigen die anscheinend gut ausgebildeten Kristalle auf allen Flächen Streifungen, weswegen sie für eine vollständige, kristallographische Untersuchung, wie sie bei den Rhodiumalaunen durchgeführt werden konnte, wenig geeignet sind.¹

¹ *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 62.

Herr Dr. VACCA von der Universität Genua, dem ich einige Kristalle der verschiedenen von mir erhaltenen Alaune schickte, hat die Güte gehabt, mir folgendes mitzuteilen:

„Die drei Alaune $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{N}_4\text{N}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ (2); $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ (3) kristallisieren alle in regulären Oktaedern. Bei der Prüfung im Polarisationsmikroskop erwiesen sie sich als einfach brechend. Die Flächen geben im Goniometer nur mäßig gute Reflexe, so daß die Messungen wenig brauchbar sind.

An den Kristallen von Nr. 1 wurde beobachtet:

$$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 70^\circ 44' \text{ (berechnet } 70^\circ 32'),$$

die von Nr. 2 ergaben nur Näherungswerte; dagegen ließen sich an einem Kristall von Nr. 3 folgende Winkel hinlänglich genau messen:

$$111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 109^\circ 10' \text{ (berechnet } 109^\circ 28') \text{ und}$$

$$111 : 1\bar{1}\bar{1} = 70^\circ 50' \text{ (berechnet } 70^\circ 32').$$

Andere Flächen wurden nicht beobachtet, so daß in Ermangelung charakteristischer Formen keine Entscheidung darüber getroffen werden kann, welcher Gruppe sie angehören. Ebenso wenig läßt sich infolge der Kleinheit der Kristalle erkennen, ob sie, wie sonst die Alaune, die charakteristischen Ätzfiguren zeigen, mittels deren man ihre Symmetrie bestimmen kann.

Auch die Brechungsexponenten konnten infolge der Kleinheit der Kristalle nicht ermittelt werden. So läßt sich einzig und allein feststellen, daß die drei Verbindungen im regulären System kristallisieren.“

Die Kristalle des Iridium-Cäsium-Alauns sind glänzend hellgelb gefärbt, sehr wenig löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser. Die Lösungen zeigen eine schöne hellgelbe Färbung und sind beständig an der Luft; erwärmt man sie über 40° , so tritt eine ganz leichte Rosafärbung auf, die von der Bildung des violetten Sulfats herrührt. Die Kristalle sind an der Luft beständig; sie halten sich unter einer Glasglocke mehrere Monate lang unverändert. Der Alaun schmilzt bei $109\text{--}110^\circ$ zu einer gelbroten Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Luftbad verliert er nach und nach alles Wasser. Bei 100° bleibt er hellgelb, bis zu einem Wasserverlust von ungefähr 10% ; darauf beginnt die Farbe grün zu werden; zwischen $250\text{--}280^\circ$ wird die Schmelze völlig grün, zwischen $300\text{--}350^\circ$ blau-

violett und vollständig wasserfrei. Sie löst sich ohne Rückstand in Wasser.

Das Iridium wurde nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome bei Rotglut als Metall bestimmt. Die Masse wurde mit Wasser aufgenommen, die filtrierte Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand geglüht und das Cäsium in der üblichen Weise als Sulfat gewogen. Wie beim Rhodiumalaun, so ist es auch beim Iridiumalaun unmöglich Iridium und Cäsium durch einfaches Erhitzen einer gewogenen Menge zur Rotglut und Ausziehen des Cäsiumsulfats mit Wasser zusammen zu bestimmen, weil Iridiums sesquisulfat sich selbst bei starkem Glühen nicht vollständig zersetzt. — Die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen der Substanz mit völlig trockenem Natriumkarbonat und Auffangen des Wassers in Bimstein-Schwefelsäure-Röhren bestimmt. Die einfache Bestimmung des Gewichtsverlustes läßt sich nicht ausführen, da mit den letzten Anteilen des Wassers auch kleine Mengen Schwefelsäure entweichen.

- I. 1.1235 g Alaun ergaben 0.3339 g Wasser.
- II. 1.0089 g Alaun ergaben 0.2643 g Iridium und
0.2468 g Cäsiumsulfat.
- III. 0.6997 g Alaun ergaben 0.4450 g Baryumsulfat.

Hieraus ergibt sich:

			I	II	III
Ir ₂	386.00	26.28	—	26.19	—
(SO ₄) ₄	384.24	26.16	—	—	26.15
Cs ₂	266.00	18.11	—	17.97	—
24 H ₂ O	432.48	29.45	29.71	—	—
	1468.72	100.00			

Iridium-Rubidium-Alaun, Ir₂(SO₄)₃·Rb₂SO₄ + 24 H₂O.

Man verfährt unter Anwendung derselben Vorsichtsmafsregeln wie bei der Darstellung der Cäsiumverbindung. Die erhaltenen Kristalle sind tiefer gelb gefärbt als die des Cäsiumalauns; sie sind goldgelb, beständig an der Luft und kristallisieren ziemlich gut, obwohl die Flächen der einzelnen Kristalle wie gewellt aussehen, so dafs ihre kristallographische Untersuchung schlecht ausführbar ist. Der Rubidiumalaun ist ein wenig leichter löslich als der Cäsiumalaun; er schmilzt bei 108—109° zu einer gelbroten Flüssigkeit. Beim Erhitzen verliert er allmählich sein Kristallwasser vollständig,

wobei er sich immer mehr grün färbt, bis gegen 360° die blauviolette Färbung eintritt. Die Schmelze löst sich dann in Wasser und die Lösung ergibt schöne blauviolette, fast schwarze Kristalle, die lebhaft an das violette Doppelsalz von LECOQ DE BOISBAUDRAN¹ erinnern. Sie sollen später zusammen mit den durch Oxydation des Sesquisulfats erhaltenen Verbindungen behandelt werden.

Die Analysen, in analoger Weise ausgeführt wie die des Cäsiumalauns, ergaben folgende Resultate:

- I. 0.8342 g Alaun ergaben 0.2608 g Wasser.
- II. 0.6471 g Alaun ergaben 0.2043 g Wasser.
- III. 0.6001 g Alaun ergaben 0.1686 g Iridium und
0.1148 g Rubidiumsulfat.

Hieraus ergibt sich:

			I	II	III
Ir ₃	386.00	28.10	—	—	28.02
(SO ₄) ₄	384.24	27.98	—	—	—
Rb ₃	170.80	12.44	—	—	12.24
24H ₂ O	432.48	31.48	31.26	31.57	—
	1373.52	100.00			

Iridium-Kalium-Alaun, Ir₃(SO₄)₃·K₃SO₄ + 24H₂O.

Zur Darstellung dieses Alauns läßt man die Sesquisulfatlösung mit der berechneten Menge Kaliumsulfat im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eindunsten. Auch hier ist, wie in den anderen Fällen, zu beachten, daß, falls beim Mischen der Lösungen, die Flüssigkeit sich ein wenig violett färbt, man mit Schwefelwasserstoffwasser reduziert und nach dem Eindampfen auf wenigstens ein Drittel des Volumens filtriert. Wenn die Flüssigkeit sirupös geworden ist, läßt man sie im Exsikkator, ohne zu evakuieren, über Schwefelsäure von mittlerer Konzentration, so daß die Verdunstung sich langsam vollzieht. Nach einigen Tagen scheiden sich gelbe Oktaëder aus, die infolge der starken Konzentration der Mutterlauge mechanisch von derselben getrennt werden müssen. Die Kristalle schmelzen bei $102\text{--}103^{\circ}$; bei 96° macht sich aber schon der Beginn der Schmelzung bemerkbar. Beim Erhitzen im Luftbad verlieren sie ihr Kristallwasser vollständig, färben sich zunächst grün und dann blauviolett. Der Rückstand ist in Wasser völlig löslich, wenn die

¹ l. c.

Temperatur beim Trocknen 400° nicht überschritten hat. Beim Erhitzen zur Rotglut bilden sich basische Sulfate neben Iridiummetall.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.5912 g Alaun ergaben 0.2022 g Wasser.
 II. 1.1003 g Alaun ergaben 0.3305 g Iridium und
 0.1469 g Kaliumsulfat.

Hier ergibt sich:

			I	II
Ir ₂	386.00	30.13	—	30.03
(SO ₄) ₄	384.24	29.99	—	—
K ₂	70.30	6.12	—	5.99
24 H ₂ O	432.48	33.79	34.20	—
	<hr/>	<hr/>		
	1281.02	100.00		

Iridium-Ammonium-Alaun, Ir₂(SO₄)₃·(NH₄)₂SO₄ + 24 H₂O.

Läfst man die Lösung des Iridiums sesquisulfats unter den besprochenen Bedingungen mit einer etwas geringeren Menge Ammoniumsulfat, als berechnet, zusammen kristallisieren, so scheiden sich dicke gelbrote Kristalle aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind, doch etwas schwerer löslich als der Kaliumalaun. Die konzentrierte Lösung ist gelbrot, die stark verdünnte hellgelb gefärbt wie die gesättigte Lösung des Cäsium- und Rubidiumalauns. Der Ammoniumalaun des Iridiums zeigt, wie der des Rhodiums eine ausgesprochene Neigung zur Bildung grosser Kristalle; aus einer Lösung, die etwa 4 g des Alauns enthielt, schied sich ein Oktaëder ab, dessen Flächen ungefähr 0.5 qcm massen. Die Kristalle sind an der Luft durchaus beständig; sie schmelzen bei 105—106° zu einer rotvioletten Flüssigkeit.

Beim Erhitzen verliert auch dieser Alaun allmählich sein Kristallwasser, wird zuerst grün und schliesslich blauviolett. Die Schmelze ist dann in Wasser vollkommen löslich. Beim Erhitzen zur Rotglut bleibt metallisches Iridium, das jedoch selbst nach lang anhaltendem Glühen auf dem Gebläse und wiederholter Behandlung mit Ammoniumkarbonat noch Schwefelsäure zurtückhält. In den Kristallen bestimmte man Iridium, Schwefelsäure und Ammoniak. Das Iridium wurde als Metall bestimmt in derselben Weise, wie beim Cäsiumalaun angegeben; die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen; das Ammoniak wurde aus der konzentrierten Alaunlösung mit Kalilauge in der Kälte ausgetrieben und im Vakuum

in Normalschwefelsäure absorbiert, nach dem von SCHLÖSING angegebenen Verfahren.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0.9510 g Alaun ergaben 0.2692 g Baryumsulfat.
- II. 0.6814 g Alaun ergaben 0.1985 g Iridium.
- III. 1.5111 g Alaun ergaben 0.0392 g NH₃.

Hieraus ergibt sich:

			I	II	III
Ir ₂	386.00	31.15	—	31.44	—
(SO ₄) ₄	884.24	31.02	31.54	—	—
(NH ₄) ₂	36.16	2.92	—	—	2.73
24 H ₂ O	432.48	34.91	—	—	—
	1238.88	100.00			

Iridium-Thallium-Alaun, Ir₂(SO₄)₃·Tl₂SO₄ + 24H₂O.

Die Darstellung dieses Alauns bietet noch größere Schwierigkeiten dar, als die des entsprechenden Rhodiumalauns, weil hier außer der geringen Löslichkeit des Thallosulfats in Verbindung mit der Tatsache, daß der Alaun sich nur aus sehr konzentrierter Lösung ausscheidet, auch der Einfluß erhöhter Temperatur auf die Sesquisulfatlösung in Betracht kommt, die sich bei Luftzutritt schon bei schwachem Erwärmen violett zu färben beginnt. Man arbeitet daher folgendermaßen: Der Hahn eines Vakuumexsikkators wird durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen ersetzt; durch dessen Bohrung ein langer Hahntrichter eingeführt ist, während die andere ein Glasrohr passiert, das mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Das Ende des Trichterhalses läßt man in die auf die angegebene Weise dargestellte Sesquisulfatlösung eintauchen, die sich in einer Schale befindet. Man setzt etwas verdünnte Schwefelsäure (1 : 10 vol.) hinzu und läßt im Vakuum auf ein kleines Volumen eindunsten. Inzwischen stellt man eine gesättigte Lösung der berechneten Menge Thallosulfat in kaltem Wasser her und läßt einen kleinen Teil derselben durch den Hahntrichter zerfließen; man konzentriert dann weiter und gibt von neuem Thallosulfat zu, bis nach und nach die ganze Menge eingeführt ist. Hierauf setzt man die Verdunstung fort, bis eine dicke Flüssigkeit erhalten wird; man hebt dann das Vakuum auf, indem man Kohlensäure einleitet und läßt kristallisieren. Nach einigen Tagen beginnen sich kleine gold-

gelbe Oktaëder abzuscheiden, die aus der Mutterlauge herausgenommen, mit Fließpapier abgepresst, gepulvert und in wenig mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst werden. Man läßt dann in der angegebenen Weise im Exsikkator kristallisieren. Die so erhaltenen Kristalle sind beständig an der Luft und scheinbar gut ausgebildet, eignen sich jedoch wenig zu kristallographischer Untersuchung. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und verlieren beim Erhitzen, wie die anderen Alaune ihr Kristallwasser vollständig. Der Rückstand ist nur teilweise in Wasser löslich.

Infolge der geringen Menge der Verbindung die zur Verfügung stand, wurde nur eine Wasserbestimmung in der beim Cäsiumalaun beschriebenen Weise ausgeführt.

0.6097 g Substanz ergaben 0.1673 g Wasser.

Berechnet H_2O :	Gefunden:
26.85	27.43

Zwei Metalle der Platingruppe sind also fähig, Alaune zu bilden; das eine gehört zu den Leichtmetallen der Gruppe (Rhodium), das andere zu den Schwermetallen (Iridium). Die beschriebenen Alaune bilden einen Beitrag zur Kenntnis der Verbindungen des Iridiums und liefern außerdem einen neuen Beweis für die Verwandtschaft dieses Metalls mit seinen niederen Homologen, dem Kobalt und dem Rhodium. Überdies verstärkt sich hierdurch die Auffassung, daß die Fähigkeit, Alaune zu liefern, eine allgemeine Eigenschaft sämtlicher Sesquioxyde ist und daß deren Bildung einzig und allein von den bei der Darstellung waltenden Gleichgewichtsbedingungen abhängt. Sicherlich spielt der mehr oder weniger negative Charakter der Sesquioxyde, von denen bisher Alaune bekannt sind, in dieser Beziehung eine wichtige Rolle; trotzdem ist es nicht unwahrscheinlich, daß sich diese Fähigkeit auch bei ausgesprochenen basischen Oxyden, z. B. bei den seltenen Erden, finden könnte; allerdings müßte zunächst eine systematische Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse der verschiedenen Doppelsalze bei Zufügung von Alkalisulfat zu den fraglichen Sulfaten der Sesquioxyde vorangehen. Zur Lösung dieses Problems kann offenbar die von BRAUNER¹ jüngst angekündigte

¹ BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* 38, 340. 341.

Untersuchung über die komplexe Natur der „Erdschwefelsäuren“, die auch ich unter diesem Gesichtspunkte begonnen hatte, außerordentlich viel beitragen, da es dann vor allen Dingen erforderlich wäre, einen Weg zu finden, um die Bildung dieser Komplexe, die unter den gewöhnlichen Bedingungen entstehen, zu verhindern.

Firenze, Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori, August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1904.

Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen.

II. Mitteilung: Anwendungen.

Von

F. W. KÜSTER, M. GRÜTERS und W. GEIBEL.

Mit 2 Figuren im Text.

Im vorigen Jahre haben wir gezeigt,¹ daß sich der Neutralisationspunkt zwischen starken Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsmessungen exakter festlegen läßt, als durch Indikatoren, daß der wahre Neutralisationspunkt zwischen die Neutralisationspunkte fällt, welche einerseits die Indikatoren für Wasserstoffionen, andererseits die Indikatoren für Hydroxylionen angeben. Das Verfahren stellt weder an die Apparatur noch an den Experimentator besondere Anforderungen, denn auch ohne jede Vortübung kann es jeder Arbeiter ohne weiteres mit dem einfachen Apparat zur Leitfähigkeitsbestimmung ausführen, der heutigen Tages ja selbst in jedem rein organischen Laboratorium zum eisernen Bestande gehören dürfte. Wir wiesen deshalb schon in unserer ersten Mitteilung darauf hin, daß das Verfahren in erster Linie überall da mit Vorteil in der Praxis anwendbar sein dürfte, wo entweder starke Färbungen, Trübungen oder dergleichen in den zu titrierenden Flüssigkeiten die Anwendung von Indikatoren erschwerten oder ganz unmöglich machten. Für solche Fälle schlug schon vor Jahren W. BÖTTGER² die Anwendung des Elektrometers vor, jedoch sind Messungen mit diesem Instrument weit schwieriger und dem Chemiker weniger geläufig, als Leitfähigkeitsmessungen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 35, 454 ff.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 24, 253—301.

Ehe wir zu Anwendungen des von uns benutzten Verfahrens übergehen, wollen wir an einigen typischen Fällen zeigen, wie sich die Leitfähigkeiten gelöster Säuren oder Basen bei fortschreitender Neutralisation ändern. Zunächst wurden 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 verdünnt mit 500 ccm Wasser, mit steigenden Mengen $\frac{1}{10}$ n. NaOH versetzt, wobei nach Zusatz jedes ccm NaOH die Leitfähigkeit gemessen wurde. In der nachstehenden Tabelle sind die zugesetzten ccm NaOH und die dazu gehörenden Einstellungen der Brückenwalze eingetragen.

ccm NaOH	Walze	ccm NaOH	Walze
5.00	8.348	10.00	4.902
6.00	7.751	11.00	5.435
7.00	7.089	12.00	5.982
8.00	6.396	13.00	6.525
9.00	5.692	14.00	7.065
10.00	4.902	15.00	7.607

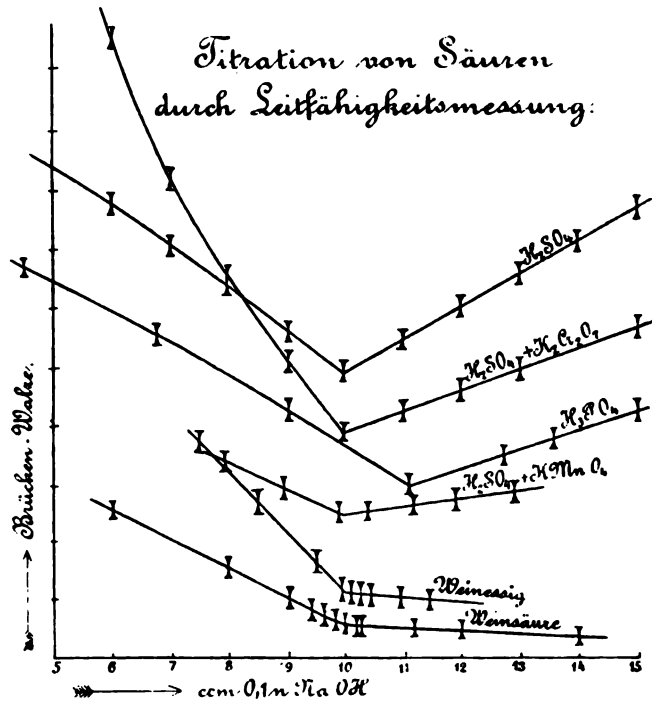


Fig. 1.

Wie man aus der graphischen Darstellung dieser Messungsergebnisse in der Fig. 1 am besten ersieht, fällt die Leitfähigkeit der Schwefelsäure mit zunehmender Neutralisation in ganz regelmäßiger Weise stark ab, erreicht in dem Augenblick, wo die Neutralisation gerade erreicht ist, ein Minimum, und nimmt bei weiterem Zusatz von Natriumhydroxyd ebenso regelmäßig wieder zu. Der Neutralpunkt markiert sich also haarscharf als Durchschnittspunkt des abfallenden und des aufsteigenden Astes der Kurve. 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ normal Natronlauge ändert die Einstellung der Walze beim Neutralpunkte um 79 Teilstriche, so daß, wie schon in unserer ersten Mitteilung betont war, die Ermittlung des Neutralpunktes durch Leitfähigkeitsmessung ungleich schärfer ist, als bei Anwendung auch des empfindlichsten Indikators.

Die Titration der Salzsäure verläuft in ganz analoger Weise, auch hier markiert sich der Neutralisationspunkt haarscharf durch ein Minimum der Leitfähigkeit und als Schnittpunkt zweier fast geradliniger Kurvenäste. Alle starken und deshalb auch durch Indikatoren gut titrierbaren Säuren und Basen verhalten sich analog.

Phosphorsäure titriert sich wie eine einbasische Säure, der Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve fällt ziemlich genau mit dem Farbumschlag zusammen, den man erhält, wenn man Phosphorsäure mit Methylorange als Indikator titriert. Knickpunkt und Farbumschlag verschieben sich etwas mit der Verdünnung. Als 30 ccm $\frac{1}{10}$ n. HO_3PO_4 , versetzt mit 150 ccm Wasser, mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH titriert wurden, ergaben sich folgende Zahlen:

ccm NaOH	Walze	ccm NaOH	Walze
4.50	9.160	11.04	5.480
6.75	8.005	12.69	5.985
9.00	6.710	13.50	6.225
10.44	5.820	15.00	6.700

Die graphische Darstellung in der Figur zeigt, daß das Minimum der Leitfähigkeit, zusammenfallend mit dem Farbumschlag von Methylorange, scharf bei 11.04 ccm liegt, während er hätte genau bei 10.00 ccm liegen müssen, wenn sich die Phosphorsäure scharf als einbasische Säure titrierte, was aber bekanntlich nicht der Fall ist. Arbeitet man in größerer Konzentration, so rückt das Minimum, wie mehrere Versuche zeigten, nach links, bei stärkerer Verdünnung aber rückt es noch mehr nach rechts. Die Kurven wurden auch

noch weiter nach rechts verfolgt, sie zeigen jedoch an den Stellen, wo das zweite und dritte Äquivalent Natriumhydroxyd zugegeben ist, keine Abweichungen, wie das ja in Hinblick auf die bekannten Eigenschaften des tertiären und sekundären Natriumphosphats auch nicht zu erwarten war.

Um nun die praktische Anwendbarkeit unserer Methode für solche Fälle zu zeigen, wo Indikatoren versagen, haben wir folgende Versuche mit stark gefärbten Lösungen ausgeführt.

20 ccm einer $\frac{1}{10}$ n. $K_2Cr_2O_7$ -Lösung wurden mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 Lösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH tritriert. Es wurde gemessen:

ccm NaOH	Walze	ccm NaOH	Walze
5.00	11.119	11.00	10.075
8.00	10.309	12.00	10.110
9.00	10.163	13.00	10.144
10.00	10.041	15.00	10.218

Bei der graphischen Darstellung ist von den Zahlen unter Walze immer 10 subtrahiert, die dann bleibenden Zahlen sind in zehnfachem Maßstabe dargestellt. Wie die Figur zeigt, liegt das Minimum scharf bei 10.00 ccm, d. h., die vorhandene Schwefelsäure läßt sich so scharf titrieren, als ob das Kaliumbichromat gar nicht vorhanden wäre.

Von diesem Verhalten des Bichromats kann man Gebrauch machen, wenn man z. B. in einer Lösung Chromat oder auch Chromat mit Bichromat gemischt hat. Man versetzt mit einer bekannten Menge von $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 , die mehr als ausreicht, um alles Chromat in Bichromat zu verwandeln. Dann titriert man bis zum Leitfähigkeitsminimum zurück und erhält so die Schwefelsäuremenge, welche erforderlich war, alles vorhandene Chromat in Bichromat zu verwandeln.

Versetzt man Bichromatlösung mit steigenden Mengen Natriumhydroxyd, so erhält man eine gleichmäßige ansteigende Leitfähigkeitskurve, die an der Stelle, wo die Lösung den Mengenverhältnissen nach gerade normales Chromat enthalten könnte, ein vorübergehendes Ansteigen aufweist, das aber nicht scharf begrenzt ist — ein Verhalten, das sich in Hinblick auf die Gleichgewichtsverhältnisse der fraglichen Salze erwarten liefs.

10 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 , die mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 und 50 ccm Wasser versetzt worden waren, ergaben bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH genau bei 10.00 ein scharfes Leitfähigkeitsminimum, so daß also auch in Permanganatlösungen freie Säuren azidimetrisch bestimmbar sind.

Daß bei den Titrationen auftretende Niederschläge nicht störend wirken müssen, zeigte sich z. B., als Zitronensäure mit Barytwasser titriert wurde. 20 ccm $\frac{1}{5}$ n. Zitronensäure in 80 ccm Wasser wurden mit $\frac{1}{5}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ titriert, wobei nach Zusatz des 17 ccm ein bleibender Niederschlag auftrat. Nichtsdestoweniger ergab sich bei genau 20.0 ccm ein gutes Leitfähigkeitsminimum und gleichzeitig zeigte Phenolphthalein die Beendigung der Neutralisation an.

Bei schwächeren Säuren schien nun anfangs die Methode versagen zu wollen. Als Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure und Zitronensäure mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH fortschreitend neutralisiert wurden, ergaben sich Kurven, die, ähnlich wie die für Phosphorsäure erhaltenen, ein viel zu frühes Minimum zeigten, das sich zudem noch mit dem Grade der Verdünnung verschob. Es ist dies erklärlich, weil beim Zusatz von Lauge zur Säure weniger die schnellen Wasserstoffionen durch die langsameren Natriumionen ersetzt werden, als vielmehr Ionen der Salze für die ungespaltenen Säuremolekeln auftreten.

Diese Erklärung für das Mißlingen gibt nun aber auch sofort das Mittel an die Hand, die Methode auch für schwache Säuren verwendbar zu machen: Dies Mittel besteht darin, daß man die Natronlauge in das Leitfähigkeitsgefäß gibt und die Säure aus der Bürette eintropfen läßt, also umgekehrt titriert. Dann werden die schnellen Hydroxylionen nach Maßgabe der fortschreitenden Neutralisation durch die langsamen Säureanionen ersetzt. Ist gerade Neutralisation erreicht, so wird ein weiterer Säurezusatz die Leitfähigkeit im allgemeinen nicht wieder vergrößern, weil die schwache Säure zu wenig Wasserstoffionen liefert, noch dazu da ihr Neutralisat zugegen ist, aber die Leitfähigkeitsänderung wird doch im allgemeinen vom Neutralpunkte an eine ganz andere sein, so daß der Neutralpunkt als scharfer Knick in der Kurve erscheint.

Bei den Versuchen mit verschiedenen schwachen Säuren hat sich dieser von der Theorie an die Hand gegebene Kunstgriff durchaus bewährt: Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure und Zitronensäure ergaben vollkommen scharfe und richtigliegende Neutralisationspunkte. Als z. B. 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH mit 100 ccm Wasser versetzt

und dann mit $\frac{1}{10}$ n. Weinsäure titriert wurden, gelangten die folgenden Widerstände zur Messung:

ccm Säure	Walze	ccm Säure	Walze
6.00	8.030	10.00	6.070
8.00	7.000	10.20	6.055
8.40	6.730	10.26	6.052
9.00	6.480	11.20	6.020
9.40	6.270	12.00	5.930
9.60	6.178	14.00	5.820
9.80	6.120		

Wie aus der Figur zu ersehen ist, fällt der Knickpunkt der Kurve sehr genau mit der Abszisse 10 zusammen. Er wird etwa $\frac{1}{10}$ ccm früher erreicht, als die erste Rötung des Phenolphthalein die Überschreitung der Neutralisation anzeigt.

Als vom Kaufmann bezogener, sehr stark gefärbte „Weinessig“ mit n. NaOH titriert wurde, gab direkte Titration von 10 ccm Essig mit Lackmus als Indikator bei einem Verbrauch von rund 13 ccm Lauge eine Unsicherheit von etwa $\frac{1}{2}$ ccm oder etwa 4%. Durch Anwendung der Tüpfelmethode wurden die Resultate zwar etwas besser, aber es blieb immer noch eine Unsicherheit von etwa 0.2 ccm bestehen. Die Leitfähigkeitsmessung ergab die folgenden Widerstände, als zu 10 ccm n. NaOH, versetzt mit 50 ccm Wasser, allmählich der „Weinessig“ aus der Bürette getropft wurde:

ccm Essig	Walze	ccm Essig	Walze
5.00	9.690	7.90	2.068
6.00	8.760	7.90	2.065
7.00	2.710	8.00	2.060
7.50	2.160	8.50	2.030
7.64	2.070	9.00	1.995

Die Figur, bei welcher die Ordinaten um fünf Teilstriche gekürzt wurden, gibt den Knick der Kurve haarscharf bei 7.55 ccm, die Unsicherheit der Einstellung bleibt vollkommen innerhalb der Ablesefehler an der Bürette, die Titration ist dem subjektiven Meinen des Arbeitenden, das bei Tritationen mit unscharfen Farbübergängen eine so große Rolle spielt, vollständig entzogen.

Auch bei der Titration der Gesamtsäure in Rotwein gab die Widerstandsmessung bei weitem die schärfsten Resultate. Bei

der Bestimmung nach MOHR wurde gefunden, daß 10 ccm Wein 7 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl entsprechen, doch war die Unsicherheit 0.3—0.5 ccm. Bei der Bestimmung nach LUNGE'S „Chem.-techn. Untersuchungsmethoden“, III, 477, wurden etwa 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lauge verbraucht, jedoch blieb auch hier eine Unsicherheit von mehreren Zehntel ccm bestehen. Als nun die Methode der Widerstandsmessung angewandt wurde, ergaben sich beim Titrieren von 5 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH und 50 ccm Wasser mit dem Rotwein die folgenden Zahlen:

ccm Wein	Walze	Gegen Lackmus
4.00	7.875	alkalisch
5.00	7.265	„
5.20	7.170	„
5.30	7.140	„
5.40	7.125	„
5.50	7.120	„
5.60	7.112	neutral
5.70	7.105	„
5.80	7.120	„
5.90	7.130	„
6.00	7.140	sauer
6.50	7.235	„

Die Flüssigkeit bleibt also von 5.60—5.90 ccm neutral, was in Hinblick auf die Natur der hier in Betracht kommenden Säuren nicht eben verwunderlich ist; die Leitfähigkeitsmessung ergibt ganz scharf den Neutralpunkt bei 5.70 ccm, er hätte, wie die Zahlen zeigen, noch beträchtlich genauer als auf $\frac{1}{10}$ ccm festgelegt werden können.

Die Überlegenheit der Leitfähigkeitsmessung gegenüber den üblichen Indikationen zeigt sich auch bei der Titration von Magnesia.

0.1009 g frisch ausgeglühten Magnesiumoxyds, entsprechend 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. $Mg(OH)_2$, wurden in 60.00 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 gelöst und mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH zurücktitriert. Er wurde beobachtet:

(S. Tabelle, S. 232.)

Die Leitfähigkeit zeigt die Neutralisation haarscharf bei 10.00 ccm an, während Methylorange und Phenolphthalein zwischen 9.58 und 10.08, also über 0.50 ccm hin neutral reagieren. Auch hier erweist sich Phenolphthalein wieder als der empfindlichere der beiden Indikatoren.

Die Resultate für Magnesia und andere Basen sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

ccm NaOH	Walze	Reaktion
8.00	7.753	Methylorange rot
9.10	7.552	
9.30	7.507	
9.45	7.480	
9.58	7.446	Methylorange gelb
9.63	7.424	gegen
9.71	7.412	Methylorange
9.80	7.400	und
9.88	7.385	Phenolphthal.
10.00	7.870	neutral
10.08	7.380	Phenolphth. Stich in Rosa
10.13	7.386	Phenolphth. rosa
10.50	7.402	Phenolphth. rot
14.00	7.467	Niederschlag

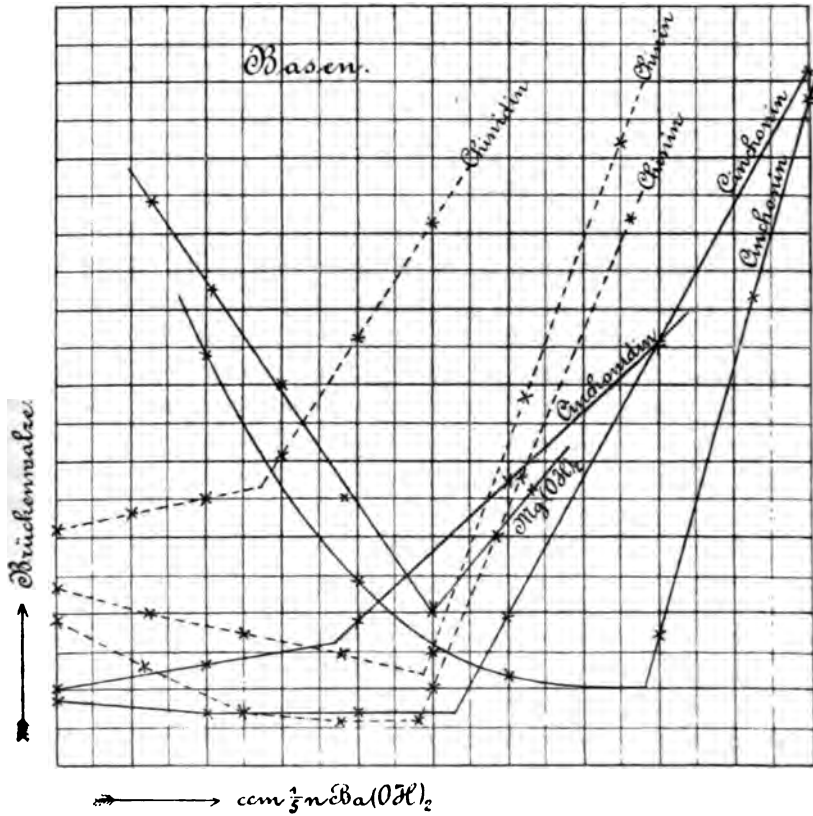


Fig. 2.

Versuche, Chinaalkaloide alkalimetrisch zu bestimmen, sind schon in grosser Zahl ausgeführt worden, jedoch ohne befriedigenden Erfolg. J. MESSNER¹ ist zu dem Schlusse gekommen, dafs Lackmoid der einzig brauchbare Indikator für die Titration der Alkaloide sei, und zwar auch nur in alkoholischer Lösung. Nach unseren Versuchen lassen sich nun aber diese Alkaloide auch in wässriger Lösung mit äusserster Schärfe bestimmen, wenn man den Neutralpunkt durch Leitfähigkeitsmessung aufsucht.

Für die Titration von Chinin wurden 1.6400 g, entsprechend 50.57 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung, in 20.00 ccm n. HCl gelöst und zu 200 ccm mit Wasser aufgefüllt. Es waren demnach $200.00 - 50.57 = 149.43$ ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl überschüssig. Zum Zurücktitrieren wurden je 20 ccm der Lösung verwendet, die zur Neutralisation 14.94 ccm $\frac{1}{10}$ resp. 7.47 ccm $\frac{1}{5}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verbrauchen mussten. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei der ersten wurden die 20 ccm Lösung vor der Titration mit 80, bei der zweiten mit 100 ccm Wasser versetzt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Walze I	Walze II	ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$	Walze I	Walze II
5.50	10.456	11.060	7.25	10.316	10.895
6.00	360	10.945	7.50	320	896
6.50	329	903	7.75	349	928
6.75	323	900	8.00	379	962
7.00	317	897			

Stellt man diese Zahlen graphisch dar, so erhält man das Minimum der Leitfähigkeit als Schnittpunkt der beiden Kurvenäste so scharf markiert, dafs man um keinen hundertstel ccm der $\frac{1}{5}$ n. Lösung im Zweifel sein kann: es sind zum Zurücktitrieren ganz genau die zu erwartenden 7.47 ccm $\frac{1}{5}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verbraucht worden, d. h., das Chinin ist bis auf Zehntelmilligramme genau titrierbar. Die Titration ist übrigens um so genauer, je verdünnter man titriert, wie der Vergleich der beiden Kurven erkennen lässt. Es wurden im ganzen 13 Bestimmungen von Chinin in wechselnder Konzentration ausgeführt.

Zur Titration von Cinchonin wurden 2.9890 g entsprechend 101.6 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung, in 20 ccm n. HCl gelöst und mit Wasser aufgefüllt. Zur Titration wurden je 10 ccm mit 90 ccm Wasser

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 16.

verdünnt und mit 0.2 n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zurücktitriert. Es hätten hierzu 2.46 ccm Barytwasser verbraucht werden müssen, tatsächlich verbraucht wurden bei vier Versuchen 2.45, 2.47, 2.43 und 2.48 ccm, die Fehler waren also -0.01 , $+0.01$, -0.03 und $+0.02$ ccm, im Mittel 0.00 ccm. In der Figur sind die Zahlen des ersten Versuches graphisch dargestellt. Bei Versuchen mit 30 und 50 ccm der Cinchoninlösung sollten 7.38 und 12.30 der Barytlösung verbraucht werden; wirklich verbraucht wurden 7.37 und 12.30 ccm.

Um Chinidin zu titrieren, wurden 1.5017 g (getrocknet bei 130° zur Konstanz) in 10 ccm n. HCl gelöst, auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt und je 10 ccm, verdünnt mit 90 ccm Wasser, zum Zurücktitrieren gekommen. Es hätten verbraucht werden müssen je 2.68 ccm $\frac{1}{5}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, gebraucht wurden tatsächlich bei zwei Versuchen 2.68 und 2.68 ccm, also eine absolute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuchen.

Von Cinchodin in wurden 1.4715 g, entsprechend 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. Lösung, in 10 ccm n. HCl gelöst, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und einmal 10 ccm davon verdünnt mit 90 Wasser, das zweite mal 20 ccm verdünnt mit 130 Wasser titriert. Es hätten 2.50 resp. 5.00 $\frac{1}{5}$ n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verbraucht werden müssen, es wurden tatsächlich verbraucht 2.46 resp. 4.96 ccm, also eine recht gute Übereinstimmung.

Es hat sich demnach ergeben, daß die untersuchten Chinaalkaloide sämtlich durch Leitfähigkeitsmessung vollkommen scharf titrierbar sind.

Clausthal, Chem. Institut der Bergakademie, September 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1904.

Zur Kenntnis der freien Bildungsenergien.

Von

H. v. JÜPTNER.

Mit 1 Figur im Text.

Schon früher¹ wurde versucht die freie Bildungsenergie einiger Reaktionen als Temperaturfunktion zu entwickeln. Hieran anknüpfend wollen wir zunächst die Ergebnisse dieser Berechnungen² nochmals anführen und die Gleichungen für die betreffenden Wärmetönungen beifügen. Es sind folgende:

a) Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff ($H_2 + O = H_2O$):

$$\begin{aligned}q_T &= 58294.6 + 2.25 T - 0.002 T^2 \\A_T &= 58294.6 - 13.27 T - 5.18 T \cdot \log T + 0.002 T^2 \\&\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{H_2})(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})} \\&= 58294.6 - 5.18 T (\log T + 2.56) + 0.002 T^2 \\&\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{H_2})(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{H_2O})}.\end{aligned}$$

b) Bildung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff ($CO + O = CO_2$):

$$\begin{aligned}q_T &= 68182.4 + 2.25 T - 0.0028 T^2 \\A_T &= 68182.4 - 22.13 T - 5.18 T \cdot \log T + 0.0028 T^2 \\&\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO})(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})} \\&= 68182.4 - 5.18 T (\log T + 4.272) + 0.0028 T^2 \\&\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO})(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})}.\end{aligned}$$

¹ Z. anorg. Chem. 39, 49; 40, 61. 65.

² In den früheren Berechnungen hat sich bei den Wärmekapazitäten ein Zeichenfehler eingeschlichen, den wir gleichzeitig berichtigen.

c) Bildungsenergie des Kohlenoxyds ($C + O = CO$):

$$\begin{aligned}
 q_T &= 28674.5 + 0.49 T + 0.00216 T^2 \\
 A_T &= 28674.5 + 10.33 T - 1.128 T \cdot \log T - 0.00216 T^2 \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})} \\
 &= 28674.5 - 1.128 T (\log T - 9.158) - 0.00216 T^2 \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO_2})}.
 \end{aligned}$$

d) Bildung von Kohlensäure aus amorpher Kohle und Sauerstoff ($C + O_2 = CO_2$):

$$\begin{aligned}
 q_T &= 96856.9 + 2.74 T - 0.00064 T^2 \\
 A_T &= 96856.9 - 11.80 T - 6.308 T \log T + 0.00064 T^2 \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(C_{O_2})}{(C_{CO_2})} \\
 &= 96856.9 - 6.31 T (\log T + 1.87) + 0.00064 T^2 \\
 &\quad + 4.56 T \log \frac{(C_{O_2})}{(C_{CO_2})}.
 \end{aligned}$$

In ganz ähnlicher Weise berechnen sich auch die folgenden Reaktionen:

e) Reaktion: $N_2 + O_2 = 2NO$:

Die Bildungswärme wurde (bei $18^\circ C$) zu -43000 cal. gefunden. Nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz ist:

$$\begin{aligned}
 q_T &= q_0 + (c_1 - c_{II}) T \\
 &= q_0 + 2(4.5 + 0.0006 T) T - 2(4.5 + 0.0006 T) T \\
 &= q_0.
 \end{aligned}$$

(Hierbei wurde die Molarwärme der NO als eines zweiatomigen Gases $= 6.5 + 0.0006 T$ angenommen). Die Wärmetönung ist somit von der Temperatur unabhängig.

Nun ist:

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

also

$$A = Q \cdot l T + \text{Konst.},$$

oder, weil die Integrationskonstante offenbar gleich q_0 sein muß:

$$\begin{aligned}
 A &= q_0 (1 + l \cdot T) \\
 &= q_0 (1 + 2.30259 \log \cdot T).
 \end{aligned}$$

Nach Einsetzen der betreffenden Werte erhält man schliesslich:

$$A_{(N_2+O_2)} = -43000(1 + 2.30259 \log T) + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2})(p_{O_2})}{(p_{NO})^2}$$

$$= -43000 - 99011.37 \log T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2})(p_{O_2})}{(p_{NO})^2}$$

oder für die Bildung von 1 Mole NO:

$$A_{(N+O)} = -21500(1 + 2.30259 \log T) + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{NO})}$$

$$= -21500 - 49505.69 \log T + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{NO})}$$

f) Reaktion: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$:

Die Bildungswärme des NH_3 beträgt bei $18^\circ C.$ (291° abs.) + 12000 cal. Wir haben somit:

$$q_T = q_0 + (c_1 - c_{11}) T$$

$$= q_0 + 4(4.5 + 0.0006 T) T - 2(4.5 + 0.0036 T) T$$

$$= q_0 + 9.0 T - 0.0048 T^2.$$

Hieraus ergibt sich:

$$q_0 = 21787.5$$

und

$$q_t = 21787.5 + 9.0 T - 0.0048 T^2.^1$$

Die allgemeine Gleichung für die freie Bildungsenergie einer Verbindung lautet:

$$A_T = q_0 + BT - (\alpha_1 - \alpha_2) T \cdot \log T - (\beta_1 - \beta_2) T^2.$$

Setzen wir in derselben:

$$q_0 = 21787.5$$

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = 9.0$$

$$(\beta_1 - \beta_2) = 0.0048,$$

so erhalten wir:

$$A_T = 21787.5 + B \cdot T - 9.0 T \cdot \log T + 0.0048 T^2$$

$$= 21787.5 + B \cdot T - 20.72 T \cdot \log T + 0.0048 T^2$$

Nun ist² das Ammoniak bei $1300^\circ C.$ (1573° abs.) vollständig dissoziiert, seine freie Bildungsenergie bei dieser Temperatur also gleich Null. Man hat somit für $T = 1573^\circ$

¹ Diese Gleichung bezieht sich auf die Bildung von 2 Molen NH_3 .

² Chemiker-Kalender.

c) Bildungsenergie des Kohlenoxyds ($C + O = CO$):

$$\begin{aligned} q_T &= 28674.5 + 0.49 T + 0.00216 T^2 \\ A_T &= 28674.5 + 10.33 T - 1.128 T \cdot \log T - 0.00216 T^2 \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})} \\ &= 28674.5 - 1.128 T (\log T - 9.158) - 0.00216 T^2 \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(p_{O_2})^{1/2}}{(p_{CO})}. \end{aligned}$$

d) Bildung von Kohlensäure aus amorpher Kohle und Sauerstoff ($C + O_2 = CO_2$):

$$\begin{aligned} q_T &= 96856.9 + 2.74 T - 0.00064 T^2 \\ A_T &= 96856.9 - 11.80 T - 6.308 T \log T + 0.00064 T^2 \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(C_{O_2})}{(C_{CO_2})} \\ &= 96856.9 - 6.31 T (\log T + 1.87) + 0.00064 T^2 \\ &\quad + 4.56 T \log \frac{(C_{O_2})}{(C_{CO_2})}. \end{aligned}$$

In ganz ähnlicher Weise berechnen sich auch die folgenden Reaktionen:

e) Reaktion: $N_2 + O_2 = 2NO$:

Die Bildungswärme wurde (bei $18^\circ C$) zu -43000 cal. gefunden. Nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz ist:

$$\begin{aligned} q_T &= q_0 + (c_t - c_n) T \\ &= q_0 + 2(4.5 + 0.0006 T) T - 2(4.5 + 0.0006 T) T \\ &= q_0. \end{aligned}$$

(Hierbei wurde die Molarwärme der NO als eines zweiatomigen Gases $= 6.5 + 0.0006 T$ angenommen). Die Wärmetönung ist somit von der Temperatur unabhängig.

Nun ist:

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

also

$$A = Q \cdot l T + \text{Konst.},$$

oder, weil die Integrationskonstante offenbar gleich q_0 sein muß:

$$\begin{aligned} A &= q_0 (1 + l \cdot T) \\ &= q_0 (1 + 2.30259 \log \cdot T). \end{aligned}$$

Nach Einsetzen der betreffenden Werte erhält man schliesslich:

$$A_{(N_2+O_2)} = -43000(1 + 2.30259 \log \cdot T) + 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{N_2})(p_{O_2})}{(p_{NO})^2}$$

$$= -43000 - 99011.37 \log \cdot T + 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{N_2})(p_{O_2})}{(p_{NO})^2}$$

oder für die Bildung von 1 Mole NO:

$$A_{(N+O)} = -21500(1 + 2.30259 \log T) + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{NO})}$$

$$= -21500 - 49505.69 \log T) + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{O_2})^{1/2}}{(p_{NO})}$$

f) Reaktion: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$:

Die Bildungswärme des NH_3 beträgt bei 18° C. (291° abs.) + 12000 cal. Wir haben somit:

$$q_T = q_0 + (c_1 - c_2) T$$

$$= q_0 + 4(4.5 + 0.0006 T) T - 2(4.5 + 0.0036 T) T$$

$$= q_0 + 9.0 T - 0.0048 T^2.$$

Hieraus ergibt sich:

$$q_0 = 21787.5$$

und

$$q_t = 21787.5 + 9.0 T - 0.0048 T^2.^1$$

Die allgemeine Gleichung für die freie Bildungsenergie einer Verbindung lautet:

$$A_T = q_0 + B T - (\alpha_1 - \alpha_2) T \cdot \log T - (\beta_1 - \beta_2) T^2.$$

Setzen wir in derselben:

$$q_0 = 21787.5$$

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = 9.0$$

$$(\beta_1 - \beta_2) = 0.0048,$$

so erhalten wir:

$$A_T = 21787.5 + B \cdot T - 9.0 T \cdot \log T + 0.0048 T^2$$

$$= 21787.5 + B \cdot T - 20.72 T \cdot \log T + 0.0048 T^2$$

Nun ist² das Ammoniak bei 1300° C. (1573° abs.) vollständig dissoziiert, seine freie Bildungsenergie bei dieser Temperatur also gleich Null. Man hat somit für $T = 1573^0$

¹ Diese Gleichung bezieht sich auf die Bildung von 2 Molen NH_3 .

² *Chemiker-Kalender*.

$$0 = 21787.5 + 1573 B - 104188.6366 + 11876.7792$$

und

$$B = 44.83.$$

Somit:

$$\begin{aligned} A_{(N_2+3H_2)} &= 21787.5 + 44.83 T - 20.72 T \cdot \log \cdot T + 0.0048 T^2 \\ &\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2}) \cdot (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2} \\ &= 21787.5 - 20.72 T (\log T - 2.163) + 0.0048 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2}) (p_{H_2})^3}{(p_{NH_3})^2} \end{aligned}$$

oder für 1 Mol NH_3 :

$$\begin{aligned} A_{(N+1\frac{1}{2}O_2)} &= 10893.8 - 10.36 T (\log T - 2.49) + 0.0024 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{N_2})^{1/2} \cdot (p_{H_2})^{3/2}}{(p_{NH_3})} \end{aligned}$$

Aus diesen Daten lassen sich nun die freien Energien für eine Reihe anderer Reaktionen ableiten, z. B.

g) Reaktion: $2CO = CO_2 + C$:

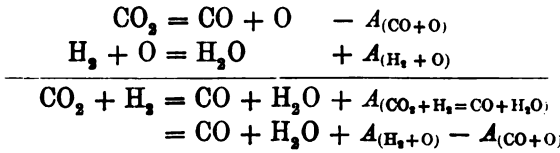
Es ist:

$$\begin{array}{r} 2CO = 2C + O_2 - 2A_{(C+O)} \\ C + O_2 = CO_2 \quad + A_{(C+O_2)} \\ \hline 2CO = CO_2 + C + A_{(C+O_2)} - 2A_{(C+O)} \\ = CO_2 + C + A_{(2CO=CO_2+C)} \end{array}$$

$$\begin{aligned} A_{(2CO=CO_2+C)} &= A_{(C+O_2)} - 2A_{(C+O)} \\ &= 96856.9 - 6.31 T \log T - 11.80 T + 0.00064 T^2 + \\ &\quad 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{O_2})}{(p_{CO_2})} - 57349.0 + 2.256 T \log T - \\ &\quad 20.66 T + 0.00432 T^2 - 4.56 T \log \cdot \frac{(p_{O_2})}{(p_{CO})^2} \\ &= 39507.9 - 4.054 T \cdot \log T - 32.46 T + 0.00496 T^2 + \\ &\quad 4.56 T \cdot \log \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} \\ &= 39507.9 - 4.054 T (\log T + 8.006) + 0.00496 T^2 + \\ &\quad 4.56 T \log \cdot \frac{(p_{CO})^2}{(p_{CO_2})} \end{aligned}$$

h) Reaktion: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$:

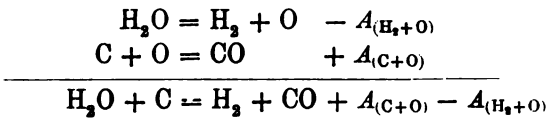
Es ist:



$$\begin{aligned} A_{(\text{CO}_2+\text{H}_2=\text{CO}+\text{H}_2\text{O})} &= A_{(\text{H}_2+\text{O})} - A_{(\text{CO}+\text{O})} \\ &= 58294.6 - 13.27 T - 5.18 T \cdot \log \cdot T + 0.0020 T^2 + \\ &+ 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}})} - 68182.4 + 22.13 T + 5.18 T \log T \\ &\quad - 0.0028 T^2 - 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{\text{CO}})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}_2})} \\ &= -9887.8 + 8.86 T - 0.0008 T^2 + 4.56 \cdot T \cdot \log \cdot \frac{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{CO}_2})^1}{(p_{\text{H}_2\text{O}})(p_{\text{CO}})} \end{aligned}$$

i) Reaktion: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$:

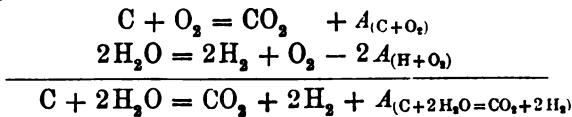
Es ist:



$$\begin{aligned} A_{(\text{H}_2\text{O}+\text{C}=\text{CO}+\text{H}_2)} &= A_{(\text{C}+\text{O})} - A_{(\text{H}_2+\text{O})} \\ &= 28620.1 + 10.33 T - 1.128 T \cdot \log \cdot T - 0.00216 T^2 + \\ &+ 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{CO}_2})} - 58294.6 + 13.27 T + 5.18 T \log T - \\ &\quad - 0.0020 T^2 - 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p_{\text{H}_2\text{O}})} \\ &= -29620.1 + 23.60 T + 4.052 T \cdot \log \cdot T - 0.00416 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})}{(p_{\text{H}_2}) \cdot (p_{\text{CO}})} \\ &= -29620.1 + 4.052 T (\log T + 5.824) - 0.00416 T^2 + \\ &\quad + 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})}{(p_{\text{H}_2}) \cdot (p_{\text{CO}})} \end{aligned}$$

k) Reaktion: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$:

Es ist:



¹ Hier fällt das Glied mit $\log T$ weg.

$$\begin{aligned}
 A_{(C+H_2O=CO_2+2H_2)} &= A_{(C+O_2)} - 2A_{(H_2+O)} \\
 &= 96856.9 - 11.80 T - 6.31 T \cdot \log \cdot T + 0.00064 T^2 + \\
 &+ 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{O_2})}{(p_{CO_2})} - 116589.2 + 26.54 T + 10.36 T \cdot \log T - \\
 &\quad - 0.004 T^2 - 4.56 T \log \cdot \frac{(p_{H_2})^2 \cdot (p_{O_2})}{(p_{H_2O})^2} \\
 &= - 19732.3 + 14.74 T + 4.05 T \cdot \log T - 0.00336 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{CO_2}) (p_{H_2})^2} \\
 &= - 19732.3 + 4.05 (\log T + 3.64) T - 0.00336 T^2 + \\
 &\quad + 4.56 T \cdot \log \cdot \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{CO_2}) (p_{H_2})^2}.
 \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise berechnen sich die Wärmetönungen dieser Reaktionen wie folgt:

g') Reaktion: $2CO = CO_2 + C$:

$$\begin{aligned}
 q_T &= 96856.9 + 2.74 T - 0.00064 T^2 - \\
 &\quad - 57349.0 + 0.98 T - 0.00492 T^2 \\
 &= 39507.9 + 1.76 T - 0.00496 T^2.
 \end{aligned}$$

h') Reaktion: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$:

$$\begin{aligned}
 q_T &= 58294.6 + 2.25 T - 0.0020 T^2 - \\
 &\quad - 68182.4 - 2.25 T + 0.0028 T^2 \\
 &= - 9887.8 \quad + 0.0008 T^2
 \end{aligned}$$

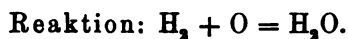
i') Reaktion: $H_2O + C = CO + H_2$:

$$\begin{aligned}
 q_T &= 28674.5 + 0.49 T + 0.00216 T^2 \\
 &\quad - 58294.6 - 2.25 T + 0.002 T^2 \\
 &= - 29620.1 - 1.76 T + 0.00416 T^2
 \end{aligned}$$

k') Reaktion: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$:

$$\begin{aligned}
 q_T &= 96856.9 + 2.74 T - 0.00064 T^2 \\
 &\quad - 116589.2 - 4.50 T + 0.004 T^2 \\
 &= - 19732.3 - 1.76 T + 0.00336 T^2.
 \end{aligned}$$

Mittels der vorstehenden Gleichungen sind die folgenden Tabellen berechnet, wobei die Partialdrucke sämtlicher beteiligter Stoffe = 1 gesetzt wurden:



$t^\circ C.$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	58294.6	58294.6	1	0
+227	500	58919.6	45173.8	0.767	0.233
+289	562	58927.4	48498.0	0.738	0.262
727	1000	58544.6	32293.8	0.552	0.448
852	1125	58294.6	28126.6	0.482	0.518
1227	1500	57169.6	17100.1	0.299	0.701
1727	2000	54794.6	2074.6	0.038	0.962
2727	3000	47044.6	-28771.9	-0.612	1.612
3727	4000	35294.6	-60882.1	-1.711	2.711
4727	5000	19544.6	-92563.5	-4.736	5.736

Die Wärmetönung erreicht bei $289^\circ C.$ (562° abs.) ein Maximum und wird bei $852^\circ C.$ (1125° abs.) ebenso groß, wie beim absoluten Nullpunkte, während die freie Bildungsenergie mit wachsender Temperatur immer kleiner wird, bei etwas über 2000° abs. den Nullwert erreicht und dann negative Werte annimmt.



$t^\circ C.$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	68182.4	68182.4	1	0
+129	402	68634.4	54316.2	0.791	0.209
227	500	68607.4	50827.5	0.741	0.259
531	804	68181.4	40101.0	0.584	0.416
727	1000	67632.4	33313.4	0.493	0.507
1227	1500	65257.4	16610.7	0.254	0.746
1727	2000	61482.4	926.1	0.015	0.985
2727	3000	49732.4	-27038.6	-0.544	1.544
3727	4000	32382.4	-50169.0	-1.549	2.549
4727	5000	9432.4	-68266.5	-7.237	8.237

Die Wärmetönung erreicht bei 402° abs. ein Maximum, wird bei 804° abs. ebenso groß, wie beim absoluten Nullpunkt, bei etwas über 5000° abs. Null und bei noch höherer Temperatur negativ. A_T nimmt beständig ab, wird bei etwas über 2000° abs. Null und dann negativ.

Reaktion: $C + O = CO$.

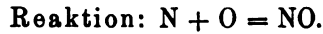
$t^{\circ} C.$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	28674.5	28674.5	1	0
-159	114	28758.5	29559.4	0.973	0.027
-46	227	28897.0	30304.9	0.953	0.047
+227	500	29459.5	31794.3	0.926	0.074
727	1000	31824.5	33460.7	0.936	0.064
1227	1500	34269.5	33935.9	1.009	-0.009
1727	2000	38294.5	33247.9	1.151	-0.151
2727	3000	49584.5	28498.7	1.739	-0.739
3727	4000	65194.5	19182.7	3.398	-2.398
4727	5000	85124.5	5463.3	15.581	-14.581

Diese Reaktion zeigt verschiedene Eigentümlichkeiten: Die Wärmetönung verhält sich ähnlich, wie in den früheren Fällen. Sie wächst mit der Temperatur. Die freie Bildungsenergie hingegen wächst anfangs mit der Temperatur, erreicht bei etwa $1230^{\circ} C.$ ihr Maximum, um schliesslich bei weiter steigender Temperatur zu sinken. Eine weitere Eigentümlichkeit dieser Reaktion ist — wie schon BODLÄNDER bemerkt hat — der Umstand, dass zwischen 0° und etwa 1200° abs. die freie Bildungsenergie im Kohlenoxyd gröfser ist, als die Wärmetönung. Wir werden hierauf später zurückkommen.

Reaktion: $C + O_2 = CO_2$.

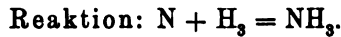
$t^{\circ} C.$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	96856.9	96856.9	1	0
+227	500	98066.9	82601.7	0.842	0.158
727	1000	98956.9	66767.2	0.675	0.325
1227	1500	99526.9	50535.6	0.508	0.492
1727	2000	99776.9	34158.9	0.342	0.658
1867	2140	99746.8	29564.6	0.296	0.704
2727	3000	99816.9	1396.3	0.014	0.986
3727	4000	97576.9	-31018.9	-0.318	1.318
3907	4280	96765.7	-39994.5	-0.413	1.413
4727	5000	94556.9	-62845.1	-0.664	1.664

Das Maximum der Wärmetönung liegt bei etwa 2727° C., die freie Bildungsenergie sinkt mit steigender Temperatur und wird bei etwa 3000° C. Null.



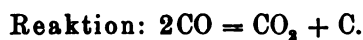
t ° C.	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	-21500.0	-21500.0	1	0
+227	500	-21500.0	-155115.9	+7.214	-6.214
727	1000	-21500.0	-170017.1	+7.907	-6.907
1227	1500	-21500.0	-178735.0	+8.313	-7.313
1727	2000	-21500.0	-184918.3	+8.601	-7.601

Die Wärmetönung ist hier von der Temperatur unabhängig; die freie Bildungsenergie nimmt mit steigender Temperatur rasch ab.



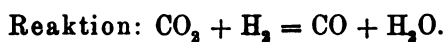
t ° C.	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	10893.8	10893.8	1	0
+227	500	12543.8	10411.2	0.830	0.170
665	938	13003.2	8297.2	0.638	0.362
727	1000	12993.8	8010.2	0.616	0.384
1227	1500	12243.8	5631.8	0.459	0.541
1605	1875	10893.8	4121.5	0.379	0.621
1727	2000	10293.8	3628.9	0.358	0.642
2727	3000	2793.8	1814.7	0.649	0.351
3727	4000	-9506.2	3208.4	-0.337	1.337
4727	5000	-26606.2	8267.6	-0.331	1.331

Hier treffen wir abermals auf ein besonderes Verhalten. Während q_T wie gewöhnlich ein Maximum besitzt und dann abfällt, fällt A_T anfangs mit der Temperatur bis zu einem Minimum, um dann wieder zu steigen, ja von etwa 3100° abs. angefangen sogar größer zu werden, als q_T .



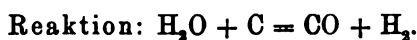
$t^\circ \text{C.}$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	39507.9	39507.9	1	0
-96	177	39664.0	32309.8	0.815	0.185
+82	355	35507.6	24949.8	0.632	0.368
227	500	39147.9	19061.0	0.487	0.513
727	1000	36307.9	-126.1	-0.003	1.003
1227	1500	30987.9	-17294.0	-0.558	1.558
1727	2000	23187.9	-32280.6	-1.392	2.392
2727	3000	147.9	-55436.6	-374.825	375.825
3727	4000	-32812.1	-69271.8	+2.111	-1.111
4725	5000	-75692.1	-73630.8	+0.973	-0.027

q_T hat ein Maximum bei 177° abs.; A_T fällt beständig.



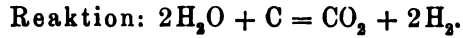
$t^\circ \text{C.}$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-273	0	-9887.8	-9887.8	1	0
+227	500	-9687.8	-5657.8	0.584	0.416
727	1000	-9087.8	-1827.8	0.201	0.799
1227	1500	-8087.8	+1602.2	0.198	0.802
1727	2000	-6687.8	4632.2	-0.693	1.693
2727	3000	-2687.8	9492.2	-3.532	4.532
3727	4000	+2912.2	12752.2	+4.379	-3.379
4727	5000	10112.2	14412.2	1.425	-0.425
5727	6000	18912.2	14472.2	0.765	+0.235

q_T wächst beständig mit der Temperatur; A_T ist (bis über 5000° abs.) größer als q_T .



$t^\circ \text{C.}$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
-237	0	-29620.1	-29620.1	1	0
-65	212	-29306.3	-22805.8	0.765	0.235
+187	424	-29618.4	-15850.1	0.535	0.465
227	500	-29460.1	-13392.5	0.455	0.545
727	1000	-27220.1	+1974.7	-0.072	1.072
1227	1500	-26020.1	18841.9	-0.724	1.724
1727	2000	-24820.1	36008.9	-1.450	2.450
2727	3000	-22420.1	70964.1	-3.165	4.165
3727	4000	-20020.1	106518.1	-5.321	6.321
4727	5000	-17620.1	142515.9	-8.088	9.088

q_T ist negativ; es hat ein Minimum bei 212° abs. und wächst dann beständig; A_T wächst andauernd mit der Temperatur.



$t^\circ \text{C.}$	T	q_T	A_T	$\frac{A}{q}$	$\frac{q-A}{q}$
- 273	0	- 19732.3	- 19732.3	1	0
- 11	262	- 19962.8	- 13534.5	0.678	0.322
+ 227	500	- 19772.3	- 7735.8	0.391	0.609
727	1000	- 18132.3	+ 3799.7	- 0.209	1.209
1227	1500	- 14812.3	14116.1	- 0.958	1.958
1727	2000	- 9812.3	23049.8	- 2.349	3.349
2727	3000	+ 5227.7	36500.5	+ 6.982	- 5.982
3727	4000	+ 26987.7	43829.7	+ 1.624	- 0.624
4727	5000	+ 56187.7	44882.5	+ 0.798	+ 0.202

q_T ist anfangs negativ, besitzt ein Minimum bei 262°C. und wird bei 2670° abs. Null, dann positiv. A_T , gleichfalls anfangs negativ, wird bei etwa 750° abs. Null, dann positiv und erreicht in der Nähe von 5000° abs. ein Maximum. Bei etwa 4600° abs. wird $q_T = A_T$; bis dahin ist A_T größer als q_T , dann tritt das entgegengesetzte Verhältnis ein.

Alle vorstehenden Daten sind in Figur 1 graphisch dargestellt. Hieraus folgt:

1. Die Temperaturen, bei welchen q_T und A_T Null werden, sind verschieden.
2. Nur in einem der angeführten Fälle ist q_T konstant, d. h. von der Temperatur unabhängig ($\text{N} + \text{O} = \text{NO}$) und zwar weil vor und nach der Reaktion gleiche Volumen zweiatomiger Gase vorhanden sind.
3. Die übrigen Bildungswärmekurven zeigen ein Maximum¹ oder ein Minimum.
4. Die freien Bildungsenergien vieler Reaktionen sind innerhalb eines großen Temperaturintervalles fast geradlinig, können also innerhalb desselben als lineare Temperaturfunktion angesehen werden. Die übrigen A_T -Kurven zeigen ein Maximum oder ein Minimum,

¹ Dieses Verhalten ist für die Feuerungstechnik nicht uninteressant, weil es zeigt, daß auch bei der Verbrennung ein Temperaturoptikum vorhanden sein kann.

ja manchmal sogar eine doppelte Krümmung (wie bei der Reaktion $N + H_2 = NH_3$).

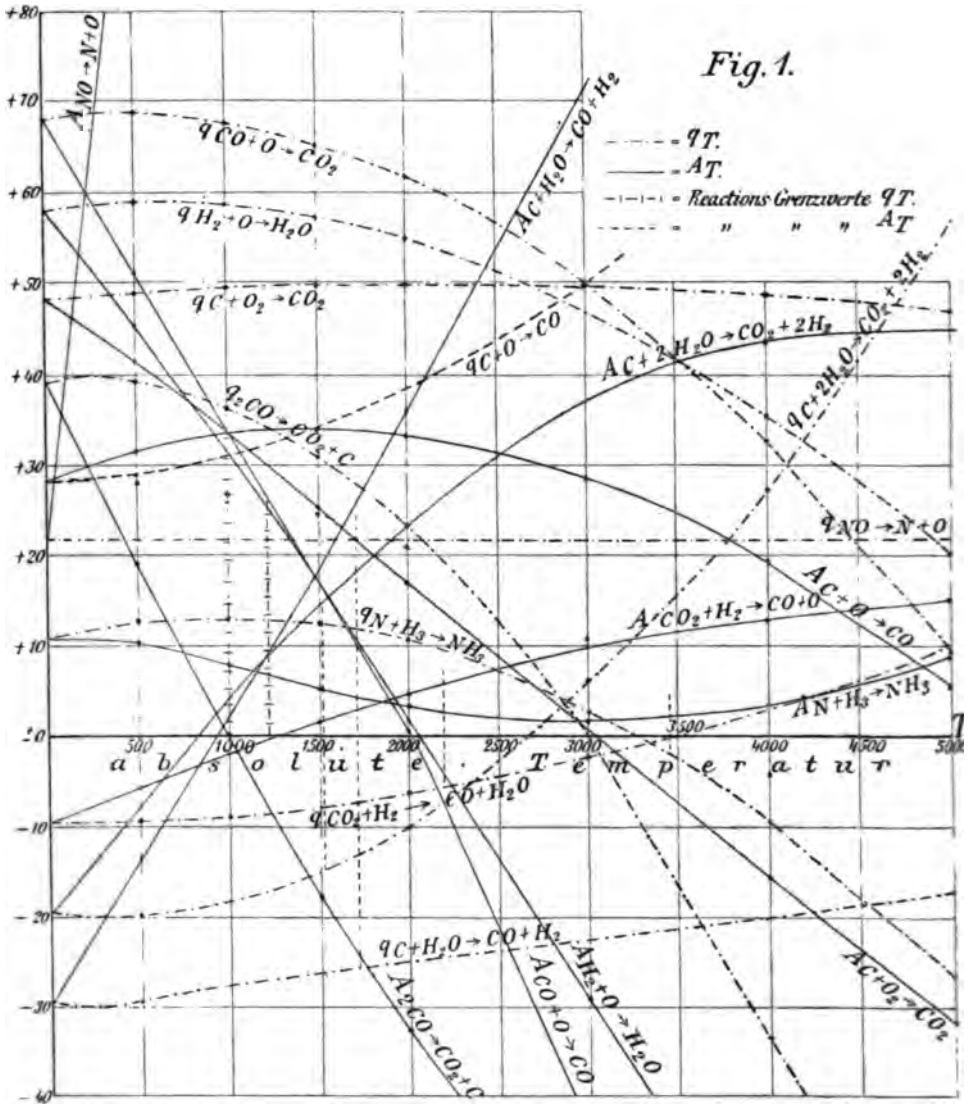


Fig. 1.

----- q_T
————— A_T
- - - - - Reactions Grenzwerte q_T
- - - - - " " " A_T

5. Sehr verschieden ist die relative Lage der A_T und q_T -Kurven gegeneinander. So bemerkt schon BODLÄNDER:¹ „Während die Bil-

¹ Beiträge zur Theorie einiger technischen Reduktions- und Oxydationsprozesse (Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, 833).

dungswärme des Kohlenoxyds 29650 cal. beträgt, ist die freie Bildungsenergie bei 1000° bedeutend höher.“ In den meisten Fällen ist die freie Bildungsenergie kleiner als die Bildungswärme, wenn letztere positive, hingegen gröfser, wenn sie negative Werte besitzt. Andererseits kommen aber auch Fälle vor, wo sich die A_T - und q_T -Kurven schneiden, wo also innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles die eine, innerhalb eines anderen aber die andere Gröfse überwiegt; ja in einzelnen Fällen ist A_T bei allen Temperaturen gröfser als q_T (z. B. bei der Reaktion $\text{NO} = \text{N} + \text{O}$).

Wir wollen diese Erscheinung vom thermodynamischen Standpunkte betrachten. Bezeichnen wir die Abnahme der Gesamtenergie eines Systems mit U , die seiner freien Energie mit A und die Menge der dem System von aufsen zugeführten Wärme mit Q , so ist bekanntlich

$$U = A - Q,$$

d. h. die Abnahme der Gesamtenergie eines Systems (die nach aufsen abgegebene Energie) muß gleich sein der vom System geleisteten Arbeit A vermindert um die aufgenommene Wärme Q . Hieraus folgt weiter:

$$A - U = Q$$

d. h. der Überschufs der Abnahme der freien Bildungsenergie über die Abnahme der Gesamtenergie eines Systems (eine Gröfse, die man auch als latente Wärme des betreffenden Vorganges bezeichnet hat) ist gleich der von aufsen aufgenommenen Wärme.

Wir haben nun folgende Fälle zu unterscheiden.

I. U positiv: Der Gesamtenergieinhalt des Systems verringert sich (exotherme Prozesse):

1. $A < U$ ($A - U$ negativ), wenn Q negativ, d. h. wenn Wärme nach aufsen abgegeben wird.

Beim Grenzfall $A = U$ wird die gesamte, bei dem Vorgange frei werdende Wärme in andere Energieformen umgewandelt.

2. $A > U$ ($A - U$ positiv), wenn Q positiv, d. h. wenn Wärme von aufsen aufgenommen wird. Dieser Fall wäre scheinbar dann möglich, wenn im Systeme neben dem eben betrachteten Vorgange ein zweiter endothermer Vorgang in überwiegender Mafse verlaufen würde, so dafs der Gesamtenergieinhalt des kombinierten Systems abnimmt. Wir haben dann für die beiden Reaktionen:

$$A_1 - U_1 = Q_1$$

und

$$A_2 - U_2 = Q_2$$

und für das ganze System

$$A_1 + A_2 - U_1 - U_2 = Q_1 + Q_2$$

und es muß

$$A_1 + A_2 < U_1 + U_2$$

also $Q_1 + Q_2 < 0$ sein.

Ein hierher gehöriges Beispiel ist die Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd bei Temperaturen unter 1500° abs. Hier ist q_T positiv und $A_T > q_T$ und man könnte nach dem eben Gesagten glauben, daß die Verbrennung unmöglich sei. Die Tatsachen beweisen jedoch das Gegenteil; wir haben es also hier mit einer höchst merkwürdigen Erscheinung zu tun, auf die wir später nochmals zurückkommen werden.

II. U negativ. Der Gesamtenergieinhalt des Systems vergrößert sich (endotherme Prozesse).

1. $A > U$: Die A_T -Kurve liegt über der q_T -Kurve. Hier sind folgende zwei Fälle zu unterscheiden:

a) $U < A < -U$: Hier wird $A - U$, also auch Q negativ, d. h. der Prozeß verläuft unter Wärmeabgabe, und die abgegebene Wärme wird teilweise als freie Energie in andere Energieformen umgewandelt. Beim Grenzfalle $A = -U$ wird die ganze abgegebene Wärmemenge in andere Energieformen umgewandelt.

b) $U < A > -U$. In diesem Falle wurde $A - U$ also auch Q positiv, es läßt sich somit zugeführte Wärme in andere Energieformen umwandeln, ohne daß die Gesamtenergie innerhalb des Systems über ein gewisses Maß hinaus vergrößert werden kann (konstante Temperaturen der Systeme vorausgesetzt).

2. $A < U$. Hier wird $A - U$ und damit auch Q negativ. Es müßte somit von dem System gleichzeitig Wärme aufgenommen und abgegeben werden, was nur bei gleichzeitigem Verlaufe einer Nebenreaktion (ähnlich wie bei I, 2) möglich wäre.

Betrachten wir beispielsweise die Reaktion $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$, so ist dieselbe bis zu 840° abs. (wo $A_T = 0$ wird) nur dann durchführbar, wenn eine zweite, gleichzeitig verlaufende Reaktion, (z. B. $C + O_2 = CO_2$) die erforderliche Menge freie Energie liefert. Zwischen 840 und 1520° abs. (wo $A_T = -q_T$ wird) erfolgt sie durch Wärmezufuhr, indem ein Teil der zugeführten Wärme in freie

Bildungsenergie umgewandelt wird. Bei 1520° abs. verwandelt sich die ganze zugeführte Wärmemenge in freie Energie. Zwischen 1520° und 2670° abs. (wo $q_T = 0$ wird) muß dem Systeme, wenn die Reaktion eintreten soll, eine gewisse Wärmemenge zugeführt werden; ein Überschufs der Wärmezufuhr wird als Wärme auftreten, wenn das System keine äußere Arbeit leistet. Verrichtet das System jedoch äußere Arbeit, so kann diese überschüssige Wärmezufuhr innerhalb der durch die A_T -Kurve festgelegten Grenze vollständig in andere Energieformen umgewandelt werden. Gehen wir noch über 2670° abs. hinaus, so kommen wir auf den schon früher erwähnten Fall $C + O = CO$, den wir später nochmals besprechen wollen. Hier soll nur noch erwähnt werden, daß die Reaktion $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ in Wirklichkeit nicht so verläuft, wie oben angedeutet wurde, indem selbe durch andere Reaktionen ($C + H_2O = CO + H_2$ und $CO_2 + C = 2CO$) beschränkt wird.

Kommen wir nun nochmals auf die Reaktion $C + O = CO$ zurück, so läßt sich dieselbe nach den eben erörterten Gesichtspunkten dahin erklären, daß die Verbrennung des Kohlenstoffs zu CO zwischen 0° und 3760° abs. Wärme entwickelt, daß aber hierbei (wieder innerhalb der durch die A_T -Kurve gezogenen Grenzen) auch noch darüber hinaus eine gewisse von außen zugeführte Wärmemenge vollständig in andere Energieformen umgewandelt werden kann.

Wien, k. k. Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1904.

Gleichgewicht im System $\text{BeO}—\text{SO}_3—\text{H}_2\text{O}$.

Von

CHARLES LATHROP PARSONS.¹

Die Sulfate des Berylliums wurden zuerst genauer untersucht durch BERZELIUS² im Jahre 1815, nachdem bereits 1798 VAUQUELIN³ ein gummiartiges basisches Salz bereitet hatte. BERZELIUS fand zuerst die genauen Versuchsbedingungen zur Herstellung des neutralen Tetrahydrats, welches er allerdings als saures Salz betrachtete. Er stellte auch einige basische Produkte dar, denen er die Formeln $3\text{BeO}.\text{SO}_3$; $2\text{BeO}.\text{SO}_3$ und $6\text{BeO}.\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ beilegte. AWDEJEW⁴ wies 1842 zuerst die Neutralität von $\text{BeSO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ nach und studierte die Eigenschaften des sorgfältig gereinigten Salzes im Zusammenhang mit Atomgewichtsbestimmungen. WEEBEN⁵ verwendete das Salz 1854 für den gleichen Zweck und gab an, daß es ein Drittel seines Wassers bereits bei 35° verlöre. DEBBAY⁶ arbeitete im folgenden Jahre, gestützt auf die Eigenschaften der basischen Sulfate, eine Trennungsmethode des Berylliums vom Aluminium aus, und stellte fest, daß die ausgefällten basischen Sulfate beim fortgesetzten Auswaschen schliesslich nur Hydroxyd zurücklassen.

1869 nahm KLATZO⁷ das Studium der Sulfate wieder auf und gab an, das Salz $\text{BeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ bereitet zu haben. ATTERBERG⁸ erhielt bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über das Beryllium

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys.* 15, 296.

³ *Scheerers Allgem. Journ. d. Chem.* 1, 590.

⁴ *Ann. Phys.* 56, 100.

⁵ *Ann. Phys.* 92, 91.

⁶ *Ann. chim. phys.* [3] 44, 1.

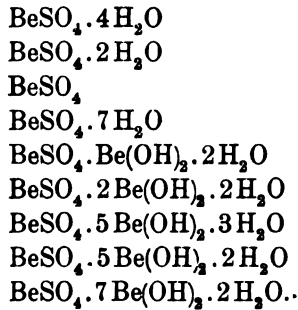
⁷ Inauguraldiss., Dorpat. — *Zeitschr. f. Chem.* 12, 129.

⁸ *Kongl. Svenska Vet. Akad. Hand.* 12, 1. — *Bull. soc. chim.* [2] 19, 497 und [2] 21, 157.

(1873—1874) wieder $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und beschrieb die folgenden basischen Sulfate: $\text{BeSO}_4 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ — $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, — $\text{BeSO}_4 \cdot 5\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeSO}_4 \cdot 7\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

TOPSOË¹ und TOPSOË und CHRISTIANSEN² untersuchten 1873 Kristallform, spez. Gew., Molekularvolumen und optische Eigenschaften von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; THOMSEN³ stellte seine Lösungswärme fest. NILSON und PETERSSON⁴ bestimmten seine Molekularwärme, spez. Gew. und dieselben Größen für das durch Trocknen bei 250° erhaltene Produkt, das sie für wasserfreies Sulfat hielten. — NILSON und PETERSSON,⁵ sowie KRÜSS und MORAHT⁶ stellten nochmals die wasserhaltigen Sulfate dar und verwendeten das Tetrahydrat zu Atomgewichtsbestimmungen. — Der Vf.⁷ konnte mit diesem Salz keine zufriedenstellenden Atomgewichtswerte erhalten, hauptsächlich deswegen, weil über Trockenmitteln ein geringer aber dauernder Wasserverlust stattfand.

Die folgenden Berylliumsulfate haben in der chemische Literatur einen Platz gefunden:



Es sind Versuche gemacht worden, alle diese Stoffe, sowie auch einige andere Verbindungen dieser Komponenten BeO , SO_3 , H_2O , die unter verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen entstehen können, herzustellen und zu untersuchen.

¹ *Chem. Centrbl.* 1873, 76.

² *Ann. chim. phys.* [5] 1, 5.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6, 712.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 1459.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 13, 1451.

⁶ *Ann. Chem.* 262, 38.

⁷ *Journ. Am. Chem. Soc.* 26, 729.

Berylliumsulfattetrahydrat, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Berylliumsulfattetrahydrat wird leicht erhalten, wenn die Komponenten SO_3 und H_2O im Überschufs vorhanden sind; es sollte in Praxis immer so dargestellt werden. Schon wenn ein sehr geringer Überschufs an BeO vorhanden ist, unterbleibt die Bildung dieser Verbindung und es resultiert nur eine nicht kristallisierbare, sirupartige Masse. In Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure oder wenn beide Komponenten in genau äquivalenter Menge vorhanden sind, findet leicht Kristallisation statt. Man stellt das Tetrahydrat am besten in der Weise her, dafs man das Hydroxyd oder Karbonat in verdünnter Schwefelsäure löst und bis zur Kristallisation eindampft. Die erhaltenen Kristalle können gereinigt werden durch Waschen mit Alkohol, Wiederauflösung, Eindampfen der heißen Masse in überschüssigem starken Alkohol. Es entsteht zuerst eine kolloidale Lösung; aber nach einigen Stunden kristallisiert das $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fast vollständig aus. Bei Wiederholung der Operation können die letzten Spuren von Schwefelsäure entfernt werden. — Schneller erhält man das Salz, wenn man Berylliumoxyd in konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale löst, und die überschüssige Säure mit fächelnder Flamme verteibt; es mufs dafür gesorgt werden, dafs nur wenig höher erhitzt wird als notwendig ist, die freie Säure zu entfernen. Das Gemisch von wasserfreiem Sulfat mit wenig Oxyd, das hierbei entsteht, wird sodann mit Wasser behandelt und hingestellt. Das zuerst ganz unlösliche Sulfat geht nach ein oder zwei Tagen in Lösung. Nach dem Abfiltrieren des Ungelösten erhält man beim Kristallisieren ein Produkt von ziemlicher Reinheit.

Berylliumsulfattetrahydrat ist stabil in einer Atmosphäre, deren Wasserdampfspannung gleich oder gröfser ist als die Tension seines eigenen Kristallwassers. Nach Tensimeterversuchen ist diese Tension gegen Phosphorpentoxyd bei 20° gleich 20 mm Olivenöl; sie nimmt mit der Temperatur sehr erheblich zu. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verliert das gepulverte Salz langsam aber stetig Wasser im Exsikkator über Phosphorpentoxyd. Es könnten verschiedene Wägungsreihen angeführt werden, aus denen sich dieser langsame aber dauernde Wasserverlust ergäbe; da sie aber nichts weiteres zeigen, so sind sie kaum der Erwähnung im einzelnen wert. Die anderen Eigenschaften des Tetrahydrats sind bereits von den erwähnten Chemikern genau untersucht worden und brauchen hier nicht nochmals aufgezählt zu werden.

Berylliumsulfatdihydrat, $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Berylliumsulfatdihydrat erhält man leicht durch Erhitzen des Tetrahydrats auf 100° . Bei dieser Temperatur ist es ziemlich stabil; in trockener Luft verliert es jedoch bei 100° — 110° sehr langsam Wasser. Diese Wasserabgabe erfolgt so langsam, daß sie bei gewöhnlichen Arbeiten nicht zu bemerken wäre; bei hinreichend langer Versuchsdauer und sorgfältigem Wägen erkennt man jedoch, daß sie dauernd stattfindet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Salz in trockener Luft ganz stabil. Im allgemeinen hat es dasselbe Aussehen und ähnliche Eigenschaften wie das Tetrahydrat.

Berylliumsulfatanhydrid, BeSO_4 .

Zwei einfache Methoden bieten sich für die Darstellung dieses Stoffes dar. 1. Entfernung des Kristallwassers aus dem Dihydrat und 2. Behandlung von Berylliumoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure. Die erste Methode ist von NILSON und PETERSSON angewendet worden, die angaben, daß das Salz bei 250° wasserfrei wird. Dies ist jedoch durchaus nicht zutreffend, denn noch weit oberhalb dieser Temperatur wird Wasser abgegeben. Wiederholte Versuche haben mir gezeigt, daß keine scharf definierte Grenze existiert zwischen den Punkten, wo alles Wasser abgegeben ist und wo bereits Abgabe von Schwefelsäureanhydrid erfolgt. In der Tat werden beide Bestandteile innerhalb eines großen Temperaturbereiches gleichzeitig abgegeben. Ein fast wasserfreies Produkt, das jedoch noch seine ganze Schwefelsäure enthält, kann ungefähr beim Siedepunkt der Schwefelsäure erhalten werden. Die zweite, von LEBEAU¹ angewandte Methode unterliegt denselben Bedenken, wenn auch im geringeren Grade, sobald eine hinreichend starke Säure benutzt wird. Es ist fast unmöglich, die letzten Spuren der freien Säure und des bei ihrer Zersetzung gebildeten Wassers zu verdampfen, ohne gleichzeitig eine geringe Menge des Sulfats zu zersetzen, und ich konnte nach diesem Verfahren nie ein Sulfat bereiten, das nicht einen kleinen unlöslichen Rückstand beim Lösen zurückließ. — Das wasserfreie Sulfat ist fast unlöslich in Wasser und an trockener Luft beständig. Durch kaltes Wasser wird es langsam, schnell durch heißes Wasser angegriffen, und scheinbar muß es erst in das sehr lösliche Tetrahydrat umgewandelt werden,

¹ *Compt. rend.* 128, 818.

bevor es in Lösung geht. Es verliert bestimmt bereits bei 400° Schwefelsäureanhydrid und wahrscheinlich schon bei viel tieferer Temperatur. Die letzten Spuren können jedoch erst bei Weisglut ausgetrieben werden.

Berylliumsulfatheptahydrat, $\text{BeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

KLATZO gibt an, im Laufe seiner ausgedehnten Untersuchungen über Berylliumverbindungen auch das Heptahydrat dargestellt zu haben und führt Analysen des Produktes an. Aus saurer Lösung erhielt er normales Tetrahydrat, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; aus stärker sauren Lösungen bei langsamer Verdunstung zwischen 18° und 25° über Schwefelsäure erhielt er zuerst monokline Kristalle von basischem Sulfat und dann Kristalle des normalen Sulfats $\text{BeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dies ist eine sehr merkwürdige Reihenfolge, besonders wenn man berücksichtigt, daß durch Verdunstung der Flüssigkeit die Konzentration der Schwefelsäure sich vergrößerte, und daß das höhere Hydrat sich aus der stärker sauren Lösung abgeschieden haben soll. MARIGNAC¹ hat bereits einige Teile der angeführten Untersuchung ungünstig beurteilt, und sicherlich hat bisher kein anderer Chemiker das Heptahydrat dargestellt. — Bei einer Wiederholung von KLATZOS Versuchen, die vielleicht unnötig gewesen wäre, konnte nur Tetrahydrat erhalten werden. Mit Sicherheit kann als festgestellt gelten, daß kein Beweis für die Existenz von $\text{BeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist.

Bei verschieden abgeänderten Versuchsbedingungen wurden keine anderen Berylliumsulfate als die bereits beschriebenen aufgefunden.

Basische Verbindungen.

Die normalen Berylliumsalze sind in Lösung im allgemeinen stark sauer gegen Lakmus und wirken gegen manche Stoffe wie starke Säuren, indem sie z. B. mit Zink und anderen Metallen Wasserstoff entwickeln. Sie lösen allen große Mengen Berylliumhydroxyd und Karbonat auf, in letzterem Falle unter Kohlendioxydentwicklung. Die aufgelösten Mengen des Hydroxyds oder Karbonats sind in sehr starken Lösungen den Konzentrationen proportional, was bei verdünnten Lösungen nicht so deutlich hervortritt.

Der Grad, bis zu dem die Sättigung getrieben werden kann, hängt von der vorhandenen Säure ab, doch kommen im allgemeinen

¹ *Ann. chim. phys.* [4] 30, 45.

drei Äquivalente Beryllium auf ein Säureradikal, nur bei Essigsäure etwa sechs. Bei Zusatz von Wasser zu einigen dieser basischen Lösungen werden sofort höher basische Niederschläge ausgefällt, die gummiartig und nicht kristallisierbar sind. Werden sie bei 100° getrocknet, so nehmen sie glasige Beschaffenheit an und zeigen dann unter dem Mikroskop keinerlei Struktur. Die zurückbleibende Flüssigkeit selbst ist basisch und der Grad der Basizität hängt von der Verdünnung ab, bis ein Punkt erreicht wird, wo bei weiterem Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr ausfällt. Die beim Verdampfen erhaltenen Rückstände sind alle gummiartig und nicht kristallisierbar; physikalisch sind sie von den basischen Niederschlägen nur durch ihre Löslichkeit in Wasser unterschieden. Beim Auswaschen nimmt die Basizität der Niederschläge immer mehr zu und nähert sich der Zusammensetzung des Hydroxyds; doch ist es mir nie gelungen, die Säure ganz auszuwaschen. Den Niederschlägen selbst, sowie den in Lösung verbleibenden Stoffen hat man verschiedene Formeln zuerteilt; da sie aber alle niemals bestimmte Zusammensetzung besitzen, so ist es nicht merkwürdig, daß verschiedene Chemiker nur selten übereinstimmende Formeln angegeben haben.

Die Tatsache, daß man die starke Hydrolyse bei Berylliumverbindungen oft nicht genügend beachtet hat, ist vielen Untersuchungen verhängnisvoll geworden und hat zur Aufnahme mancher Berylliumverbindung in der Literatur geführt, die in der Tat nicht existiert. Die normalen Salze selbst sind nur wenig dissoziiert, wie LEY¹ und BRUNER² gezeigt haben. In der Tat sind sie nicht annähernd so stark dissoziiert wie die entsprechenden Salze des Aluminiums und Eisens, die die Fähigkeit zur Auflösung ihrer Hydroxyde nur in viel geringerem Grade besitzen.

Die erwähnte Eigenschaft des Berylliums hat zu großer Verwirrung in der Literatur geführt, und nach meiner Ansicht, die sich auf die Prüfung einer Reihe sogenannter basischer Berylliumverbindungen sowie die nachfolgenden Resultate stützt, ist es sehr zweifelhaft, ob überhaupt bestimmte basische Berylliumverbindungen, in denen Beryllium das einzige Metall ist, existieren. Ausgenommen sind hiervon das basische Acetat von URBAIN und LACOMBE³ und die anderen Salze derselben Gruppe, die LACOMBE⁴ hergestellt hat.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 218.

² BRUNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 133.

³ *Compt. rend.* 133, 874.

⁴ *Compt. rend.* 134, 772.

Die letztgenannten Salze bilden eine außerordentlich merkwürdige Reihe von Verbindungen, die, trotz ihrer Entstehung in wasserfreier Säure basischen Charakter haben. Auch diese werden durch Wasser hydrolysiert und verlieren dann ihre kristallinische Struktur und ihre bestimmte Zusammensetzung. Die meisten der sogenannten basischen Verbindungen sind wahrscheinlich feste Lösungen von Hydroxyd mit normalen Salzen. Das durch Wasser gefällte Hydroxyd enthält große Quantitäten von normalem Salz, von dem ein Teil wieder durch Waschen entfernt werden kann, der dann aber wiederum etwas Hydroxyd auflöst, welches gleichzeitig dann mit ausgewaschen wird. — Es ist in Aussicht genommen, verschiedene dieser Niederschläge an Hand der Phasenregel zu untersuchen, um dann, gestützt auch auf Untersuchung der Wanderung der Ionen und der Gefrierpunktsdepression zu einigen Schlüssen über die Natur der basischen Lösungen zu kommen.

Basische Berylliumsulfate.

Von den bereits aufgezählten basischen Sulfaten, wie sie **BERZELIUS** und **ATTERBERG** beschrieben haben, werden diejenigen zwei- und dreibasischer Natur als lösliche Salze betrachtet, während sechs- und achtbasische Sulfate aus den Lösungen der löslichen basischen Sulfate durch Verdünnung mit Wasser gefällt werden.

Lösliche basische Sulfate.

Wird neutrales Berylliumsulfat mit basischem Karbonat behandelt, so entwickelt sich Kohlendioxyd und es wird ein Teil der Basis gelöst, dessen Größe von der Konzentration der Lösung abhängt. Ist die Lösung des basischen Sulfats ziemlich konzentriert (ca. 1:3), so ist das Verhältnis zwischen Basis und Säure bei Sättigung etwa 3:1. Ist die Lösung ganz verdünnt (1:1000), so geht das Verhältnis bei der Sättigung meist nicht über 1.5:1 hinaus. Durch Waschen des unlöslichen basischen Sulfats sind aber auch Lösungen erhalten worden, mit dem Verhältnis 2.1:1, die scheinbar durch Verdünnung nicht verändert wurden, während aus anderen geringerer Basizität kleine Mengen unlöslicher Verbindungen gefällt wurden. Welche Umstände derartige Verschiedenheiten bedingen, ist nicht festgetellt worden. — Wird in normalem Sulfat eine sehr geringe Menge Karbonat aufgelöst, so verliert ersteres seine Fähigkeit, beim Verdunsten zu kristallisieren. Dementsprechend kann

eine Substanz von beliebigem Grade der Basizität (bis zum dreibasischen Salz) hergestellt werden durch Verdampfen einer entsprechenden Lösung und Trocknen des Rückstandes. Verschiedene solche Präparate sind hergestellt und analysiert worden. Sie scheiden sich als sirupartige Massen ab, die beim Trocknen bei 100° noch weich bleiben, beim Abkühlen aber glasartig, hart und brüchig werden und dann leicht gepulvert werden können. Beim Erhitzen auf dem Bunsenbrenner schwellen sie zu einem sehr großen Volumen an, verlieren Wasser und liefern eine glänzende, schaumartige Masse, die sich beim Glühen auf dem Gebläse in Oxyd verwandelt.

Das Pulver selbst kann in sehr wenig Wasser gelöst werden, dessen Menge von der Basizität abhängig ist; ist die Lösung durch Wasser fällbar, so kann sie bis zu einem Volumen verdünnt werden, das der Basizität umgekehrt proportional ist, bevor die höher basischen Sulfate ausgefällt werden. Die weniger basischen sind nach Zusammensetzung, physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch mit den Stoffen, die in Lösung bleiben, wenn die basischeren Substanzen durch hydrolytische Wirkung des Wassers in einen löslichen und einen unlöslichen Teil getrennt werden. Das tribasische Sulfat ist einfach die Grenze der Sättigung, das dibasische entspricht der halbgesättigten Lösung bei voller Konzentration. Es existiert bisher kein anderer Grund, sie als bestimmte Verbindungen zu betrachten. Denn das Verhältnis Basis zu Säure in vollständig gefällten Lösungen ist selten — wenn überhaupt je genau — 2:1, wie von BERZELIUS und ÄTTERBERG angenommen wurde. Beim Trocknen bei 100° ist die zurückbleibende Wassermenge im allgemeinen größer, als der für die Bildung des Hydroxyds theoretisch notwendigen Menge entspricht; dies hat aber keine andere Bedeutung, als daß die vollständige Trocknung bei dem gummiartigen Charakter der Substanz unmöglich ist.

Die folgenden Analysen dieser löslichen basischen Produkte dienen als Beispiele; es wurden noch viele andere hergestellt. Nr. 1 und 2 sind an der gesättigten konzentrierten Lösung, Nr. 3 und 4 an den löslichen Rückständen nach scheinbar vollständiger Fällung ausgeführt. Die Differenzen sind wahrscheinlich auf Änderungen der Temperatur zurückzuführen, da bei den vorläufigen Versuchen kein Thermostat benutzt wurde.

Das gesättigte Sulfat ist noch schwach sauer gegen Lakmus und hat einen schwach süßlich-sauren Geschmack. Es zeigt keine hydrolysierende Wirkung auf Zuckerlösung. In der Tat sind die in

Nr.	BeO in %	SO ₃ in %	H ₂ O in %	Annäherndes Verhältnis
1	30.09	32.94	36.97	3 BeO : SO ₃ : 5 H ₂ O
2	29.98	33.26	36.76	3 BeO : SO ₃ : 5 H ₂ O
3	21.00	44.50	34.50	1.5 BeO : SO ₃ : 3.5 H ₂ O
4	24.56	43.26	32.18	1.8 BeO : SO ₃ : 3 H ₂ O

geringer Menge in einer Lösung des normalen Sulfats vorhandenen H-Ionen (0.02 Mol pro Mol BeSO₄ in 2. — molarer Lösung) schon entfernt, lange bevor dibasisches Salz entstanden ist. Die basischen Lösungen werden durch Dialyse nicht beeinflusst.

Unlösliche basische Sulfate.

Wenn eine hinreichend basische Lösung von Berylliumsulfat mit Wasser verdünnt wird, so fallen Niederschläge von größerer Basizität aus, als das gelöste Sulfat besaß. Verwendet man die dreibasische Sulfatlösung, so erhält man drei verschiedene Fällungen, deren Verschiedenheit wahrscheinlich mehr scheinbar als wirklich ist, da die Zusammensetzung der Niederschläge nur wenig variiert. Anfang und Ende jeder Fällung sind nicht scharf, so daß nur sehr rohe Annäherungen für die erforderlichen Verdünnungen angegeben werden können. Doch sind die Perioden zwischen den verschiedenen Fällungen, wo weiterer Wasserzusatz scheinbar keinen Einfluss ausübt, ziemlich lang und nicht zu verkennen. Der Grad, bis zu dem diese hydrolytische Wirkung fortschreitet, ist wirklich bemerkenswert.

Die zwei folgenden Versuche werden ein besseres Verständnis der stattfindenden Vorgänge vermitteln. Die verwendete dreibasische Lösung war hergestellt durch Zusatz von basischem Berylliumkarbonat zu einer zehnpromzentigen Lösung des neutralen Sulfats oder zu einer entsprechenden Schwefelsäuremenge und Eindampfen auf dem Wasserbade. Unter diesen Umständen wird Karbonat gelöst, bis der „dreibasische“ Zustand erreicht ist. Sodann beginnt eine Reaktion zwischen einem Teil des löslichen dreibasischen Sulfats und dem noch vorhandenen Karbonat, wodurch das letztere alle Kohlensäure verliert, und eine gummiähnliche basische unlösliche Substanz bildet, die ähnliche Zusammensetzung hat, wie die durch Wasser gefällte. Die Verdunstung sollte nicht zu weit getrieben werden, denn wenn die Lösung dick und sirupös wird, so kann man sie nur schwer von dem gummiartigem Rückstand trennen und nicht

verdünnen. Wenn man dies beachtet, kann man die Lösung des dreibasischen Sulfats leicht von dem Rückstand abgießen.

1. Drei Kubikzentimeter einer sirupösen Lösung, in der nach Analyse das Verhältnis $3\text{BeO} : 1\text{SO}_3$ war, wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur verdünnt. Dauernde Fällung trat erst ein, als das gleiche Wasservolumen zugesetzt war. Weiterer Wasserzusatz fällt ein voluminöses weißes Präzipitat, das zuerst gelatinös erscheint, bald aber schneeweiß und flockig wird. Die Fällung war vollständig, bevor 50 ccm Wasser zugesetzt waren. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und einmaligen Auswaschen konnte die Lösung bis auf 400 ccm scheinbar ohne Veränderung verdünnt werden; sodann aber wurde sie milchig und bei weiterem Wasserzusatz fiel ein dem ersten ähnlicher Niederschlag aber in viel geringerer Menge aus. Er wurde einmal mit wenigen Kubikzentimetern Wasser gewaschen und das Wasser, wie früher, dem Filtrat hinzugefügt. Als dies dann mit noch mehr Wasser verdünnt wurde, trat bis zu 1200 ccm keine sichtbare Veränderung ein; sodann wurde die Lösung wieder schwach milchig. Dieser dritte Niederschlag ballt sich nicht leicht zusammen und in der Tat zeigte er sich bei Wiederholungen des Versuches erst, als die Lösung einige Stunden gestanden hatte. Beim Einkochen der Lösung verschwand die milchige Trübung und machte allmählich einem feinen, körnigen Niederschlage Platz, der fest am Glase haftete, besonders dort wo es mit dem Glasstabe gerieben war. Dem unbewaffneten Auge erschien der Niederschlag genau wie Ammoniummagnesiumphosphat; unter dem Mikroskop aber zeigte sich das vollständige Fehlen aller Kristallisation, ebenso wie bei den zwei ersten Niederschlägen. Die relativen Mengen von Berylliumoxyd in den Niederschlägen und im Rückstande betragen:

1. Niederschlag	29.37 %
2. Niederschlag	7.63 %
3. Niederschlag	10.78 %
In der Lösung verblieben	52.22 %

2. Ungefähr 2 g eines basischen Sulfats, das nach Analyse ein Verhältnis $2.3\text{BeO} : 1\text{SO}_3$ zeigte, wurden in Wasser gelöst und verdünnt. Bis zum Zusatz von 50 ccm Wasser erfolgte kein Niederschlag, sodann aber folgten die Fällungen aufeinander, wie bereits beschrieben, und nach dem ersten auch bei ungefähr denselben Verdünnungen. Die relativen Mengen von Berylliumoxyd waren in den einzelnen Fraktionen folgende:

Der erste Niederschlag enthielt	10.45 %
„ zweite „ „	5.37 %
„ dritte „ „	10.71 %
In Lösung blieben	73.47 %

Man erkennt sogleich, daß keiner der gelöst verbliebenen Rückstände nach den Fällungen genau das Verhältnis $2\text{BeO} : 1\text{SO}_3$ zeigen konnte.

Der letzte Niederschlag, der aus einem großen Überschuss von Wasser bei Siedetemperatur gesammelt war, war etwas basischer; er unterschied sich von den zwei ersten jedoch nur wenig, wenn sie derselben Behandlung unterworfen wurden. Viele Analysen wurden ausgeführt und die zwei ersten Niederschläge zeigten nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier unter Druck bei der Analyse variable Zusammensetzung. In keinem Falle konnte ein so niedrig basisches Salz erhalten werden, wie **ATTERBERG** mit 8 : 1 beschrieb. Die frisch bereiteten Präparate zeigten die Verhältnisse von 9 : 1 bis 12 : 1 und nur selten waren die Verhältnisse ganzzahlig. Beim Waschen wurden die Präparate basischer und in einem Falle, als der Niederschlag mehrere Wochen dauernd ausgewaschen wurde, fand sich das Verhältnis $35\text{BeO} : 1\text{SO}_3$.

Es schien jedoch nicht möglich zu sein, die letzten Spuren Schwefelsäure durch Waschen zu entfernen.

Es schien zuerst, als ob die Niederschläge nicht zum Zwecke der Analyse von der Mutterlauge getrennt werden könnten, und es keineswegs sicher wäre, daß nicht ein basisches Salz oder zwei verschiedene Salze vorhanden wären, die selbst durch Wasser Zersetzung erlitten. Glücklicherweise kann diese Frage mit Hilfe der Phasenregel von **GIBBS** beantwortet werden, und die Art und Weite ihrer Anwendung zur Identifizierung von Individuen in einem Gemisch basischer Salze mit der Mutterlauge sind sehr klar dargelegt von **MILLER** und **KENDRICK**¹ und angewendet worden von **ALLAN**² und anderen.

Im vorliegenden Falle haben wir ein System von drei Komponenten und wenn diese bei bestimmter Temperatur und bestimmten Druck Gleichgewicht erreicht haben, so sind die Möglichkeiten für das Auftreten von mehr als drei Phasen — wenn man die Gasphase nicht berücksichtigt — zu vernachlässigen. So ist also, wenn bei

¹ *Trans. Roy. Soc. of Canada* 7 III, 35.

² *Am. Chem. Journ.* 25, 308; 27, 284.

einer Reihe von Versuchen die Mutterlauge konstante Konzentration hat, während die Zusammensetzung des Niederschlages nach Erreichung des Gleichgewichtes variiert, der Niederschlag ein Gemisch zweier fester Phasen. Variiert die Zusammensetzung der Lösung, während die Niederschläge die gleiche Zusammensetzung zeigen, dann ist der Bodenkörper eine chemische Verbindung. Wenn sowohl der Niederschlag als auch die Lösung ihre Zusammensetzung ändern, dann ist der Bodenkörper eine feste Lösung, d. h. eine Phase variabler Zusammensetzung.

Um die vorliegende Frage zu beantworten, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen in einem besonders konstruierten Thermostaten die Lösungen bei 25° mehrere Wochen lang mit ihrem Niederschlag geschüttelt werden konnten. Der Versuch begann am 19. November 1903 und die ersten Proben der Mutterlauge wurden zur Analyse am 29. November entnommen. Gleiche Proben wurden am 7. Dezember entnommen und da es sich zeigte, daß Gleichgewicht erreicht war, so wurden aus allen Versuchen am 10. Dezember Proben zur Analyse gezogen. Der Thermostat blieb darauf noch im Gange und am 23. Dezember wurden weitere Bestimmungen ausgeführt, die die früheren Versuche bestätigten. Während der Analysen wurde bemerkt, daß beim Verdünnen der Proben von Gruppe 3 und 4 weitere Fällung stattfand, und ein oder zweimal trat dies auch in anderen Gruppen ein. Dagegen erfolgte keine Fällung in Gruppe 5. Das Verhältnis von $\text{BeO} : \text{SO}_3$ war

in Gruppe 1 und 2 . . .	3	$\text{BeO} : \text{SO}_3$
„ „ 3 „ 4 . . .	2	$\text{BeO} : \text{SO}_3$
„ „ 5	6	$\text{BeO} : \text{SO}_3$
„ „ 6	4	$\text{BeO} : \text{SO}_3$

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

(S. Tabelle, S. 262.)

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, daß die Konzentrationen der Mutterlaugen sich in weiten Grenzen ändern; es kann deswegen der Niederschlag nicht aus einem Gemisch zweier bestimmter basischer Salze bestehen. Weiter kann man schließen, daß bei Zunahme der vorhandenen relativen Menge BeO die zur Herbeiführung der Fällung erforderliche Wassermenge und auch die Basizität der Mutterlauge vermindert wird; ferner daß die Konzentration der Mutterlaugen bei gleicher Verdünnung direkt proportional der anfänglich vorhandenen Menge basischer Substanz ist und daß eine Verdünnung von 50 auf

Gruppe	Nr.	g BeO	g SO ₃	g H ₂ O	g BeO in 10 ccm Lösung	g SO ₃ in 10 ccm Lösung	$\frac{\text{g BeO}}{\text{g SO}_3}$ in Lösung
I	1	0.7560	0.8000	50	0.0802	0.1473	0.54
	2	1.1340	1.2000	50	0.1216	0.2147	0.57
	3	1.5120	1.6000	50	0.1627	0.2844	0.57
	4	1.8900	2.0000	50	0.1995	0.3500	0.57
	5	2.2680	2.4000	50	0.2437	0.4193	0.58
II	6	0.7560	0.8000	100	0.0382	0.0738	0.52
	7	1.1340	1.2000	100	0.0613	0.1142	0.53
	8	1.5120	1.6000	100	0.0813	0.1457	0.56
	9	1.8900	2.0000	100	0.1014	0.1811	0.56
	10	2.2680	2.4000	100	0.1231	0.2132	0.58
III	11	0.5040	0.8000	50	0.0943	0.1536	0.61
	12	0.7560	1.2000	50	0.1400	0.2269	0.61
	13	1.0080	1.6000	50	0.1867	0.3002	0.60
	14	1.2600	2.0000	50	0.2293	0.3731	0.62
	15	1.5120	2.4000	50	0.2785	0.4622	0.60
IV	16	0.5040	0.8000	100	0.0462	0.0776	0.60
	17	0.7560	1.2000	100	0.0703	0.1159	0.61
	18	1.0080	1.6000	100	0.0942	0.1517	0.62
	19	1.2600	2.0000	100	0.1177	0.1925	0.61
	20	1.5120	2.4000	100	0.1394	0.2268	0.61
V	21	5.2920	2.8000	50	0.1710	0.4316	0.40
	22	5.2920	2.8000	100	0.0876	0.2241	0.39
VI	23	3.5280	2.8000	50	0.2360	0.4648	0.51
	24	3.5280	2.8000	100	0.1239	0.2432	0.51

100 ccm bei den vorhandenen Mengen keine weitere Fällung hervorgerufen zu haben scheint, da das Verhältnis von Base zu Säure kaum geändert ist. Dies letztere ist in Übereinstimmung mit den vorläufigen Versuchen; es scheint die erwähnte Fällung in mehreren Stadien zu bestätigen, die allerdings nur schwierig zu verstehen ist. Ein Vergleich von 1 und 11, 6 und 16, 21 und 23 sowie von anderen korrespondierenden Versuchspaaen zeigt, daß eine Zunahme des vorhandenen BeO das Verhältnis BeO : SO₃ in der Lösung vermindert, indem gleichzeitig die absolute SO₃-Menge vermindert wird. Hierdurch würde ähnliche Zusammensetzung der Niederschläge bedingt werden, was durch die folgenden Versuche bestätigt wird.

In den ersten Stadien der Untersuchung stand zu hoffen, daß die Zusammensetzung der Niederschläge bestimmt werden könnte aus den ursprünglich vorhandenen Materialmengen und den in Lösung verbliebenen Stoffen. Dies war aber nicht möglich, weil die Niederschläge nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthielten und bei den Gruppen 3 und 4 überhaupt selbst nur in sehr kleiner Menge vorhanden waren. Infolgedessen wurde jeder Fehler bei der Analyse oder bei der Abmessung des analysierten Teiles mehrfach bei der Berechnung multipliziert und irgendwelche Schlüsse über die Zusammensetzung der Niederschläge konnten nicht gezogen werden. Deswegen wurden die Niederschläge so vollkommen wie möglich von der Mutterlauge befreit, sodann zwischen Filtrierpapier gepreßt, solange sie noch Feuchtigkeit abgaben, und bei 100° in kohlenstoffreier Luft mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysen von 10 Präparaten gaben die folgenden Resultate; die anderen wurden nicht analysiert, z. T. weil sie nur in zu geringer Menge erhalten wurden.

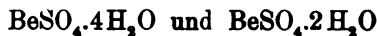
Nr.	% BeO	% SO ₃	% H ₂ O aus der Diff.
1	53.9	6.9	39.2
2	53.8	6.8	39.4
3	52.3	7.2	40.5
6	53.1	7.3	39.6
7	53.2	—	—
9	—	6.1	—
21	53.6	6.5	39.1
22	53.4	5.8	40.8
23	53.5	7.2	39.3
24	53.2	7.5	39.3

Man sieht sogleich, daß all diese Präparate beträchtliche Mengen Schwefelsäure enthielten und zwar viel mehr als durch anhängende Mutterlauge bedingt sein konnte. Gegenwart kleiner Mengen Mutterlauge verursachen einen kleinen unvermeidlichen Fehler, dessen Einfluß so gerichtet ist, daß er das Präparat weniger basisch erscheinen läßt, als es tatsächlich ist. Nimmt man die angegebenen Resultate so, wie sie sind, so erhält man Formeln, die zwischen $22\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeSO}_4$ und $28\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeSO}_4$ — mit einem geringen Wasserüberschuß — liegen. Die Analysen enthalten jedoch natürlich Fehler und ein geringer Fehler hat bereits einen großen Einfluß bei der Berechnung

solcher Formeln. Da es — wegen der Änderungen in der Konzentration der Lösungen — als ausgeschlossen gelten kann, daß zwei bestimmte basische Salze vorhanden sind, so bleiben noch zwei Möglichkeiten. Erstens können die Niederschläge eine feste Phase bestimmter Zusammensetzung darstellen, was die Existenz eines basischen Salzes etwa von der Zusammensetzung $25\text{BeO} : 1\text{SO}_4$ bedeuten würde, oder aber es kann sich um eine feste Phase variabler Zusammensetzung handeln, d. h. um feste Lösungen geringer Sulfatmengen im Hydroxyd. Im Hinblick auf die bekannte Eigenschaft der Hydroxyde, andere Substanzen mit sich nieder zu reißen, wenn sie ausgefällt werden, und wegen der sehr unwahrscheinlichen Formel, die sich bei Annahme einer chemischen Verbindung ergeben würde, erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß es sich hier um eine feste Lösung handelt.

Es ist mir ein Vergnügen, hier die wirksame Unterstützung meines Assistenten Herrn H. B. PULSIFER anerkennen zu können, der einen großen Teil der Analysen ausgeführt hat, und Herrn M. A. STEWART zu danken, der die Hydrolyse der normalen Sulfatlösungen und den Einfluß der Absättigung dieser Lösung mit Karbonat auf die Mengen der H-Ionen bestimmt hat.

Die folgenden Schlüsse können als gesichert gelten:



sind die einzigen bekannten bestimmten Hydrate des Berylliums.

Das wasserfreie Berylliumsulfat ist nur schwierig ganz frei von Wasser oder Oxyd zu erhalten, weil gleichzeitig mit den letzten Spuren Wasser auch immer etwas SO_3 abgegeben wird.

Die sogenannten basischen Berylliumsulfate existieren nicht als besondere chemische Verbindungen, sondern sind in der Tat feste Lösungen des Sulfats in dem Hydroxyd. Sie sind viel basischer, wenn Gleichgewicht mit der Mutterlauge eingetreten ist, als wenn sie frisch ausgefällt werden.

New Hampshire College, Durham, N. H.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1904.

Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, Vulkanischen und Laterit-Böden.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

Inhalt: § I. Einleitung S. 265. § II. Das Verhältnis zwischen Al_2O_3 und SiO_2 S. 268. A. Alluviale plastische Tone S. 268. B. Böden eruptiven Ursprungs S. 270. C. Lateritböden S. 273. § III. Folgerungen aus § II S. 281. § IV. Die alkalischen Basen im Verwitterungssilikat S. 283. § V. Das Wasser im Verwitterungssilikat S. 285. § VI. Der löslichste Teil des Verwitterungssilikats S. 286. § VII. Die Löslichkeit des Verwitterungssilikats in Salzsäure S. 287. § VIII. Das Eisenoxyd im Boden S. 290. § IX. Der Wassergehalt des Eisenoxyds S. 296. § IX. Die Plastizität S. 298. § X. Konstitution des Verwitterungssilikats S. 299. § XI. Der Verwitterungsprozess S. 302. Tabellen der Analysen I—XXV S. 305—314.

§ I. Einleitung.

Von der Zusammensetzung des Verwitterungsproduktes der kristallinen Gesteine, aus welchen die Ackererde besteht, kann man behaupten, daß sie bis jetzt noch so gut wie unbekannt war, trotz zahlloser Bodenanalysen. Eine Hauptursache davon ist ohne Zweifel, daß bei der Behandlung der Erde mit Säuren (Salz- oder Schwefel-) die aus dem Silikat freiwerdende Kieselsäure nicht bestimmt ist.¹ Eine zweite Ursache ist diese, daß nicht nachgespürt ist, was durch Ausziehung mit einem Alkali, und was durch Behandlung mit zunehmend stärkeren Säuren in Lösung kam. So ist erst vor kurzem durch BAUER und nach ihm durch SCHLÖSING bemerkt, daß es Böden gibt, worin die Alaunerde frei vorkommt, oder wo die Kieselsäure im Verwitterungssilikat gegenüber der Alaunerde zurücktritt, wie im Laterit der Fall ist, eine Bodenart, die in den Tropen vielfach beobachtet und auch wohl analysiert ist, ohne

¹ Die Bauschanalysen waren noch viel weniger tauglich, um die Zusammensetzung der Gemengteile kennen zu lernen. Sie hatten dann auch einen anderen Zweck.

dafs man diese Eigentümlichkeit bemerkt hatte.¹ Ohne Zweifel kommen an vielen Orten, auch aufser den Tropen, Bodenarten vor, deren Verwitterungssilikat viel Al_2O_3 -reicher ist als im plastischen Ton, was früher unbekannt geblieben ist, weil man die Bestimmung der zugehörigen SiO_2 nachgelassen hat.²

Diese Bestimmung ist jedoch leicht zu machen. Wird die Erde mit Salzsäure ausgezogen, dann löst sich nur ein Teil der Kieselsäure, welche aus dem Verwitterungssilikat freigeworden ist, und zwar um so weniger, je nachdem die Salzsäure konzentrierter ist. Alle Bestimmungen der Kieselsäure in den Salzsäure-Extrakten, die früher gemacht sind, haben also gar keinen Wert. Wenn man jedoch nach der Behandlung mit Salzsäure, ja selbst nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure die Erde, während einzelner Minuten (3 genügt schon) mit verdünnter Kali- oder Natronlauge schüttelt, unter sanfter Erwärmung ($\pm 50^\circ$), dann löst sich die abgeschiedene und durch die Säure nicht gelöste Kieselsäure. Der Hydrosol von SiO_2 , nämlich löst sich ganz leicht bei dieser Temperatur in verdünnter Lauge (von 1.04 spez. Gew.), auch wenn er ganz trocken geworden, ja selbst gegläht ist. Wird die Erde hintereinander mit Salzsäure von verschiedener Konzentration und schliesslich mit konzentrierter Schwefelsäure ausgezogen, dann kann man die Zusammensetzung des gelösten Teiles des Verwitterungssilikats jedesmal bestimmen, wenn man nur die kurze Behandlung mit verdünnter Lauge nach jeder Ausziehung ausführt.³ Zuletzt müssen dann die ungelösten Teile mikroskopisch

¹ BAUER ist der erste gewesen der im Jahre 1898 im Laterit der Seychellen Inseln die freie Alaunerde aufgefunden hat. Neues Jahrbuch für Mineral. Geol. II, S. 163. SCHLÖSING (1901) hat in Ackererden auf Madagaskar und auch in Französischen Erden durch Ausziehen mit siedender verdünnter Natronlauge viel Alaunerde auf wenig Kieselsäure nachgewiesen. Ich habe seine Zahlen auf Molek. umgerechnet. Er fand in drei Böden:

	7.0 — 4.2 — 2.5 Mol. Al_2O_3 , auf 1 Mol. SiO_2 ,
oder	0.14 — 0.24 — 0.4 Mol. SiO_2 , auf 1 Mol. Al_2O_3 ,

(Compt. rend. 132, 723).

² Das geht so weit, dafs, wie BAUER sagt, die freie Alaunerde in Böden wohl mit Kaolin verwechselt ist. In WOHLTMANN'S Handbuch der tropischen Agrikultur (1892) wird über das Vorkommen von freier oder SiO_2 -armer Alaunerde nichts erwähnt, obgleich viele Analysen von Laterit mitgeteilt werden, die zwar in dieser Hinsicht ganz ungenügend sind.

³ 3—5 g Erde, sehr fein gerieben, wurden mit 50—100 ccm Salzsäure verschiedener Stärke während einer bestimmten Zeit ausgezogen.

Im folgenden bedeuten die Buchstaben a, b u. s. w. den Auszug mit:

untersucht werden.¹ Ist das Verwitterungssilikat sehr basisch, und dadurch schon in verdünnter Lauge löslich, so muß eine Ausziehung damit der Ausziehung mit Säuren vorhergehen. In diesem Fall muß diese Ausziehung eine längere Zeit fortgesetzt werden. Sonst, in den gewöhnlichen plastischen Tonböden, löst die Lauge keine oder nur ganz unbedeutende Mengen des Silikats, wenn sie eine so kurze Zeit mit der Erde in Berührung ist.

Diese Methode habe ich zum ersten mal vor 16 Jahren befolgt, bei der Analyse von Tonböden, in den neuen Alluvien der Niederlande und in vulkanischen Böden in Sumatra und auf Java (Ost Indien). Bei den ersten ergab es sich, daß im Verwitterungssilikat auf 1 Mol. Al_2O_3 drei bis fünf Mol. SiO_2 enthalten waren, aber bei einem vulkanischen Boden von Deli (Sumatra) ergab es sich, daß fast das ganze Verwitterungssilikat leicht löslich in verdünnter Lauge war und sehr basisch, so daß es noch nicht 1 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3 enthielt.

a	Salzsäure von 1.035 spez. Gew. bei 55° während 5' bis $\frac{1}{2}$ Stunde
b_1	„ „ 1.10 „ „ 55° „ 5' „ $\frac{1}{2}$ „
b_2	„ „ 1.10 „ „ 100° „ $\frac{1}{2}$ „ 1 „
c_1	„ „ 1.2 „ „ Siedehitze während 1 „
c_2	Wiederholung von c_1
k_1	Natronlauge (oder Kalilauge) von 1.04 sp. Gew. bei 55° während 5'
k_2	Natronlauge (oder Kalilauge) von 1.04 sp. Gew. bei Siedehitze $\frac{1}{2}$ Stde.

Die Zeiten sind in den Tabellen genauer angegeben:

Schs. Erhitzung mit konzentrierter Schwefelsäure (5—10 ccm) bis die Säure größtenteils eingedampft war.

Nach jedem Auszug mit der Säure, wurde die Flüssigkeit so weit möglich klar abgehoben, und die Erde während 5 Minuten mit der verdünnten Lauge von 1.04 spez. Gew. bei 50° geschüttelt. Die Kieselsäure nebst der sehr geringen Menge Alaunerde, die dadurch in Lösung kam, wurden bestimmt und dem vorhergehenden sauren Auszug zugezählt. Das Volum der kleinen Menge Flüssigkeit, die nach dem Auszug mit verdünnter Lauge noch bei der Erde zurückblieb, wurde annähernd bestimmt.

Die abgehobenen Flüssigkeiten wurden noch zum Überfluß filtriert, und die sehr geringen Mengen Erde, die dabei auf dem Filter zurückblieben, in Rechnung gebracht.

¹ Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK hatte die Güte die mikroskopische Untersuchung des ungelösten Teil der Erden unter seiner Leitung einem seiner Schüler aufzutragen, Herrn J. K. VAN GELDER, Bergbau Kand., nach seiner Methode publiziert in: Kurze Anleitung zur mikroskopischen Kristallbestimmung. Wiesbaden 1898. Diese Methode beruht auf einer vernünftigen und höchst genauen Bestimmung des Brechungsindex. Ich bringe dem Herrn S. v. D. KOLK und besonders dem Herrn VAN GELDER meinen verbindlichsten Dank für ihre wertvolle Hilfe.

Im folgenden wünsche ich einige neuere Untersuchungen und Beobachtungen über die Zusammensetzung und den chemischen Charakter des Verwitterungssilikats mitzuteilen.¹ Da die oben beschriebene Methode noch keine Nachfolge gefunden hat (ausgenommen im letzten Jahre von Dr. SJOLLEMA), so kann ich nur einzelne selbstgemachte Analysen anführen. Es muß also als Material zur Beantwortung der folgenden Fragen betrachtet werden:

Ist ein Verhältnis nach chemischen Äquivalenten in einfachen Zahlen oder ein unbestimmtes Verhältnis im Verwitterungssilikat zwischen SiO_2 und Al_2O_3 anzunehmen? Gibt es also darin verschiedene chemische oder nur unbestimmte Verbindungen von SiO_2 mit Al_2O_3 ?

Besitzen diese eine bestimmte Löslichkeit in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) und Alkalien?

Sind alkalische Basen (CaO , MgO , K_2O , Na_2O) im Verwitterungssilikat enthalten?

Inwiefern ist das Eisenoxyd frei, absorptiv oder chemisch gebunden, im Boden?

§ II. Das Verhältnis zwischen Al_2O_3 und SiO_2 .

A. Alluviale plastische Tone.

Zur Untersuchung dienten tonreichere und tonärmere Böden, an den Flufsmündungen abgesetzt, also gewöhnliche Alluvialböden, aus den Niederlanden, Java, Surinam, und Löss aus Limburg. Die folgende Übersichtstabelle I gibt das Verhältnis (in Molek.) an zwischen SiO_2 und Al_2O_3 , wie es in den verschiedenen Auszügen (*a*, *b*, *c* und Schs.) nach den Tab. I—VII (siehe hinten) gefunden ist. Die prozentische Menge Al_2O_3 , welche gelöst ist und für welche das Verhältnis gilt, ist in der vierten Spalte angegeben.²

(S. Tabelle I, S. 269.)

Es ergibt sich daraus deutlich bei diesen Böden, für das V.W., in Salzsäure löslich und für den kaolinischen in Schwefels. löslichen Teil des V.S.:

¹ Im folgenden benutze ich zur Abkürzung die Buchstaben V.S. für Verwitterungssilikat und U.V.S. für unverwittertes Silikat. Der durch Salzsäure gelöste Teil des Verwitterungssilikats bezeichne ich mit Sa.V.S., den durch Schwefelsäure gelösten Teil mit Sch.V.S.

² Da das Mol.-Gew. der Alaunerde 102 ist, so kommen die angegebenen Prozentzahlen fast überein mit den Molekühlzahlen, wenn man dieselben mit 100 multipliziert.

Übersichtstabelle I.
In Salzsäure löslich.

	Plastische Tone		Auszüge	% Al ₂ O ₃	Verhältnis SiO ₂ : Al ₂ O ₃ Mol. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃
I	Lösa.	Niederl.	<i>a</i> und <i>c</i>	4.1	3.7—3.4
II	Ton Sandig	„	<i>a</i> „ <i>c</i>	2.6	3.0—4.6
III	„	„	<i>a</i> „ <i>c</i>	5.8	? —4.6
IV	„ schwerer	„	<i>a</i> „ <i>c</i>	6.8 ^s	3.1
V	„	Java	<i>c</i>	6.9	3.0
VI	„	Surinam	<i>a</i>	1.4—2.6	1.3—1.8
			<i>b</i> und <i>c</i>	12.2—11.0	2.8
VI	„	„	<i>k</i> ₂	2.1	1.6
VII	„	„	<i>a</i>		1.2
			<i>b</i> und <i>c</i>		3

In Schwefelsäure löslich.

	Plastischer Tone		Auszüge	% Al ₂ O ₃
I	Löss.	Niederl.		1.7
II	Ton Leichtere	„		3.0
III	„	„		5.9
IV	„ Schwerere	„		5.0
V	„	Java		4.2
VI	„	Surinam		8.8
VII	„	„		11.7

1. Dafs bei den Ss.V.S. ein einfaches konstantes Verhältnis in Mol. zwischen SiO₂ und Al₂O₃ nicht vorkommt, sondern von ±5 bis ±1 variiert.

2. Dafs dieses Verhältnis gröfser ist bei sandigen Tonen (4—5) als bei schwereren (±3).

3. Dafs im Surinameton ein kleiner Teil (1—1¹/₂ %) das Verhältnis ±1—1.5 anweist, welches am leichtesten in Salzsäure und in verdünnter Lauge löslich ist (Auszug *a* oder *k*₂).¹

4. Dafs, mit Ausnahme dieses kleineren Teils, das Ss.V.S. in denselben Boden eine gleichmäfsige Zusammensetzung hat, indem *a*, *b*, *a*₁, *c*₂ dasselbe Verhältnis aufweisen.

¹ Wenn bei den Boden (VI und VII) mit verdünnter Salzsäure (*a*) nur noch wenig Al₂O₃ gelöst ist, so ist das Verhältnis ±1 und wächst, je nachdem mehr Al₂O₃ gelöst ist. Wenn ±3 % Al₂O₃ gelöst sind, steigt das Verhältnis auf 2.8—3 und bleibt so bei weiterer Lösung von Al₂O₃.

5. Dafs das Verhältniß im Sch.V.S. sich um 2 bewegt.

6. Die unverwitterten Bestandteile bestanden bei allen aus sehr kleinen Partikelchen Kali- und Natronfeldspat und Quarz. Die letzten waren die größten.

Die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung im größten Teil des Ss.V.S. bei diesen Alluvialböden, sowohl in den Niederlanden wie in den Tropen, kann vielleicht damit zusammenhängen, dafs bei allen die Erdteile von dem ursprünglichen Verwitterungsort weit fortgeführt und nach ihrem spez. Gew. abgesetzt sind. In den Niederlanden bestehen die Alluvialböden aus Schlamm, durch die Flüsse auf weitem Wege angeführt, und das gilt auch wohl für den Alluvialton der Kening (V). Die Tonschicht der Kakaopflanzungen in Surinam ist an den Mündungen der Flüsse unter dem Einfluß des Meeres gesunken, denn Diatomeen und Spongiolithen fehlten darin nicht.

B. Böden vulkanischen Ursprungs.

Padasboden.

Die folgende Bodenart, Padas genannt, welche aus Java stammt und eruptiven Ursprungs ist, bietet ein Beispiel eines Gemisches von Ss.V.S., worin das Verhältniß verschiedene Werte hat.

Der Padas hat denselben Charakter als die sogenannten Eisenockerböden, worin die Bodenteile durch dazwischen abgesetztes Eisenoxyd zementiert sind (Niederländisch: Oerboden).¹ In dem Niederländischen Diluvium kommt diese Formation vor als eine Oerschicht auf einer geringen Tiefe unter der Oberfläche des Sandbodens. Auf Java kommt sie mitunter in den Gegenden vor, wo der Boden aus eruptiven Massen der Vulkane gebildet ist. Der Padas bildet ein feines Konglomerat, oft so hart, dafs er mit dem Spaten gebrochen werden mufs. Das Zement, welches den Zusammenhang und die Härte hervorbringt, besteht aus Eisenoxyd und ein sehr basisches Ss.V.S. Der Padas ist nicht plastisch und enthält nur sehr wenig organische Substanz. Die Analysen kommen vor auf Tab. VIII—X. Aus der Übersichtstabelle II (siehe S. 271) ergibt es sich deutlich, dafs das V.S. ein Gemisch darstellt, worin das Verhältniß $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ variiert zwischen 0.3 und ± 4 .

¹ Siehe meine Abhandlung: Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren. *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 313.

Übersichtstabelle II.

	In Salzsäure gelöst			In Schwefelsäure gel.		% Ungelöst
	Auszug	% Al ₂ O ₃	Verhältnis Mol. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃	Verhältnis Mol. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃	
VIII Braun- farbig	$\left\{ \begin{array}{l} k_1 \text{ u. } k_2 \\ a, b, c \end{array} \right.$	3.3 10.7 14.0 %	1.6? 3.0—3.8	2.0	2.2	41.2
IX Hellgelb	$\left\{ \begin{array}{l} k_1 \text{ u. } k_2 \\ a, b, c \end{array} \right.$	5.9 8.9 14.8 %	0.3—0.9 2.5 ⁷	0.3		88.5
X Rotgelb	$\left\{ \begin{array}{l} k_1 \text{ u. } k_2 \\ a \\ b, c \end{array} \right.$	9.6 7.2 6.5 29.3 %	0.77 1.8 2.3 ⁵	0.9	2.2	20.2

Das SiO₂-ärmere ist löslich in verdünnter Säure und Lauge. Der braunfarbige (VIII) enthält die kleinste, der rotgelbe (X) die größte Menge SiO₂-armes V.S. Die Verwitterung ist am stärksten in IX fortgeschritten.¹ Im U.V.S. finden wir neben Albit und anderen Feldspaten (Quarz fehlt) viel kristallinische, basische Silikate: Augit,

¹ VIII enthält 41 % ungelöstes in Salzsäure und Schwefelsäure, X nur 20 %. In VIII wächst das Verhältnis in den Auszügen *a*—*c* von 3—3.8. In IX wächst es in den Auszügen *k* von 0.3—0.9 und in den Auszügen *a*—*c* ist es ziemlich konstant. In X ist es zuerst in *k* ziemlich konstant 0.77, und wächst dann in *a*—*c* von 1.8—2.3⁵. In VIII ist ganz abweichend im ersten Extrakt *k*₁ (5 Minuten) das Verhältnis 3.0 gefunden, indem jedoch nur 0.5 % Al₂O₃ gelöst war. Eine zweite Bestimmung in 5 g Erde ergab 2.6. Ich habe mich abgefragt, ob hier vielleicht eine Abscheidung vom löslichen SiO₂ im Spiele war. Auf Java wird diese Erscheinung oft auf Sawah-Feldern beobachtet, wie KRAMERS mitgeteilt hat (Mededeelingen van het Proef Station Oost Java, Nr. 49, [1893]). Wenn sie nach der Berieselung wieder in der Trockenzeit Risse bekommen, zeigen sie ein beschimmelter Ansehen; namentlich in den Gossen der Zuckerrohgarten bilden sich sehr dünne Krusten, worin organische Substanz, Gips, und viel freie Kieselsäure erkennbar war. Auch der Boden eines derartigen Gartens gab mit Wasser eine Lösung, die neben organischer Substanz und Alkalisalzen freie SiO₂ enthielt. Bei einer Verwitterung, welche ein so SiO₂-armes Produkt liefert, als im Padas vorkommt (Auszüge *k*), wäre es nicht fremd, daß lösliche Kieselsäure im Boden nachzuweisen ist. Man bedenke doch, daß die Verwitterung in diesen vulkanischen Eruptivmassen viel stärker ist als in den gewöhnlichen Alluvialtonen. Eine nähere Untersuchung wäre sehr wünschenswert.

Hypersten, Andesit, welche zu SiO_2 -armer Alaunerde verwittern können. Der kaolinartige Teil des V.S. ist gering, namentlich im hellgelben Padas.

Vulkanische Böden aus Java und Sumatra.

Sie sind vulkanischen Ursprungs und liegen in der Nähe von noch wirksamen Vulkanen. Das U.V.S. enthält denn auch Bestandteile einer vulkanischen Asche.¹

Übersichtstabelle III.

	Auszug	In Salzsäure gelöst		In Schwefelsäure gel.	
		% Al_2O_3 gelöst	Verhältnis Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3	% Al_2O_3 gelöst	Verhältnis Mol. SiO_2 auf 1 Mol. Al_2O_3
XI A Gondang Legie	c	17.8	2.2	0.2 ^a	3.6
XII Rotbraun-Deli	a, b	12.5	0.9	1.2 ^a	3.2
	c	12.8	2.2		
		25.8			
XIII Grau-Deli	a	2.9	2.1	2.0	4.0
	c	7.9	2.7		
		10.8			

Diese Erden enthalten viel Ss.V.S. Das Verhältnis für die ganze Menge in Salzsäure gelöstes Al_2O_3 ist bei XI und XIII $\pm 2.2-2.7$. Der löslichste Teil des V.S. ist jedoch namentlich für XII noch basischer und löslicher, wo die Hälfte, sowohl in a wie in b, das Verhältnis 0.9 besitzt. Wir müssen hier konstatieren, daß das Verhältnis 0.9 bei XII konstant ist, weil es in a und b dasselbe ist. Die zweite Hälfte des Ss.V.S. in XII hat auch das Verhältnis 2.2. Wir kommen unten darauf zurück (S. 281).

Ein kaolinischer Teil mit dem Verhältnis ± 2 fehlt. Was Schwefelsäure löst, hat das Verhältnis 3—4. Die Erde XII ist gar nicht plastisch, XI nur wenig, XIII merkbar.

Ich mache hier aufmerksam darauf, daß das Verhältnis ± 2 sowohl im Ss.V.S. bei diesen Böden, wie im Sch.V.S. der gewöhnlichen Tonböden vorkommt, ohne daß wir die Differenz in ihren Eigenschaften erklären können.

¹ Sanidinfeldspat (mit Glaseinschlüssen), Augit, jungeruptiv-dichroitische dunkelgrüne Hornblende. Größe der Körner 0.5—3 Mikrons, einzelne 1 bis 2 mm. Viel Magnetit: in XI 8.2 %; in XII 4.3 %; in XIII 0.9 %.

C. Lateritböden.

Diese Bodenart ist immer bezeichnend für die Tropen gehalten. Wie im Anfang mitgeteilt, ist früher wohl bemerkt, daß sie meistens sehr eisenreich war, aber nicht, daß sie ein SiO_2 -armes V.S. enthielt. Nur ihr hoher Eisengehalt ist für den Laterit charakteristisch gehalten. Erst BAUER hat in 1898 gefunden, daß im Laterit der Seychelleninseln, welchen Dr. BAUER dort entdeckt und gesammelt hat, kristallinischer Hydragillit vorkommt, und es beschrieben als ein feinschuppiges Aggregat winziger, ziemlich stark doppeltbrechender Täfelchen und Plättchen. Querdurchschnitte derselben zeigten sich als sehr schmale Leistchen. Aus einer Bauschanalyse leitete er die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Kieselsäure war hauptsächlich Quarz. Mehr oder weniger Eisenoxyd war in den Spalten und Höhlen des Aggregats abgesetzt.¹ Auch G. C. DUBOIS hat in 1903 in primären und sekundären Lateriten neben Eisenoxyd viel Alaunerde gefunden, in dem die Kieselsäure größtenteils als Quarz anwesend war.² Beide nehmen also an, daß der Laterit entstanden ist durch einen Verwitterungsprozess, wobei die Kieselsäure in größerer Menge verschwunden ist als der gewöhnliche Tonbildung entspricht, ja selbst ganz verschwinden kann wie es im Laterit der Seychellen-Inseln der Fall ist. Diese Verwitterung hat also den Charakter einer Tendenz zur Umwandlung der Silikate in reine Alaunerde.

Die Zusammensetzung des V.S. in sieben Lateriten ist in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt. (Siehe die Analysen auf den Tabellen XIV—XX).³

(S. Tabelle IV, S. 274.)

Diese Analysen lehren, daß der weit fortgeschrittene Grad der Verwitterung, also der geringe SiO_2 -gehalt des V.S. in der ersten Stelle den Laterit charakterisiert. Das Eisenoxyd kommt nur in der

¹ M. BAUER, Beiträge zur Geologie der Seychellen-Inseln, und besonders zur Kenntnis der Laterite. Neues Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. (1898), Bd. II, S. 168.

² G. C. DUBOIS, Laterit. TSCHEKMAK'S Mineral. und Petrogr. Mitteilungen 22, 1—161.

³ Den Laterit der S.-Inseln habe ich noch einmal ausführlich analysiert, um die Menge gebundener Kieselsäure genau zu bestimmen, und die Löslichkeit der Alaunerde mit der Löslichkeit des Minerals Hydragillit zu vergleichen. Ich sage Herrn BAUER freundlich Dank für die Proben, die er mir gütigst geschickt hat.

Übersichtstabelle IV.

Nr.	Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis Mol. SiO ₂ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	% Ungelöst nach Salzs. u. Schwefels.
XIV Pla- stisch	<i>k</i> ₂	8.6	0.3	3.8	16.8
	<i>a-c</i>	16.4	1.2—1.6		
	Sch.	10.9 34.9	1.6		
XV	<i>k</i> ₁ , <i>k</i> ₂	1.5 u. 5.1	1.4—2.0	17.8	10.5
	<i>b</i> , <i>c</i> ₁ , <i>c</i> ₂	16.0	1.6—1.4		
	Sch.	5.9	1.7 ^e		
XVI	<i>k</i> ₁ , <i>k</i> ₂	11.0	0.3—0.4	11.6	28.9
	<i>b</i> , <i>c</i>	12.2	1.6		
	Sch.	3.3	1.7 ^f		
XVII	<i>k</i> ₁ , <i>k</i> ₂	1.0 u. 3.2	1.1—1.7	42.9	n. b.
	<i>b</i>	7.8	0.7		
	<i>c</i> , Sch.	n. bestimmt			
XVIII	<i>k</i> ₁ , <i>k</i> ₂	18.3	0.2 ^f	35 ^e	3.1
	<i>a-c</i>	12.1	0.6 -1.1		
	Von den Seychellen Inseln.				
XIX	<i>k</i> ₁ , <i>a-c</i>	42.6	0.03—0.1	27	3.3
XX	<i>a</i> , <i>k</i> ₁	22.6	0.05	3 ^e	53.7
	<i>b</i> , <i>c</i>	3.1	0.8—1		

zweiten Stelle, und ist die Folge davon, daß in den meisten Fällen, das ursprüngliche verwitterte Gestein reich an eisenhaltigen Silikaten gewesen ist.

In allen ist der unverwitterte Teil gering, ausgenommen, wenn viel Quarz anwesend ist (wie in XVI und XX). Die Menge leichtlöslicher V.S. ist groß, und die Verhältniszahlen wechseln darin zwischen 0 und ±1. Im schwerlöslichen und geringeren Teil wechseln sie bis 1.6. Merkwürdig ist es, daß der durch Schwefelsäure zersetzbare (kaolinische) Teil des V.S. fehlt (wie in XVIII bis XX) oder kein höheres Verhältnis zeigt als 1.6, wie in XIV. Das U.V.S. besteht größtenteils aus kristallinen basischen Silikaten, doch fehlen dabei Feldspat und Quarz nicht ganz (Siehe die Angaben auf Tab. XIV—XVIII. Es ist nun die Frage, inwiefern kristallinisches Aluminiumoxydtrihydrat (Al₂O₃·3H₂O) neben amorpher, SiO₂-haltiger Alaunerde oder eine amorphe, wasserhaltige Alaunerde, oder ein Gemisch von beiden, im Laterit vorkommt. Kristallinisches Hydrargillit ist mikroskopisch nur in XVIII, außer in XIX und XX beobachtet.

Um diese Frage zu lösen, müssen die Eigenschaften und der Wassergehalt der Erde mit denen des kristallinen Hydrats und des kolloidalen (amorphen) Hydrogels von Al_2O_3 verglichen werden.

Aus der kalischen Lösung von Al_2O_3 scheidet sich durch Einwirkung von CO_2 ein mikrokristallinisches Hydrat ab, das genau der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht und unabhängig ist von Wasserdampfdruck und Temperatur innerhalb gewissen (weiten) Grenzen. Erst bei 170° fängt es an Wasser zu verlieren und wird dabei amorph.¹

Der amorphe Hydrogel von Al_2O_3 dagegen ist in seinem Wassergehalt kontinuierlich abhängig vom Wasserdampfdruck und der Temperatur,² und von seiner Vergangenheit³. Er ist keine chemische Verbindung von Al_2O_3 mit H_2O , sondern eine Absorptionsverbindung im unbestimmten Verhältnis.

Das kristallinische Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), wie es als Mineral in der Natur vorkommt,⁴ wird beschrieben als schwer löslich in Säuren, selbst bei Erwärmung. Das Wasser beträgt genau 3 Molek.

¹ Den Beweis gab ich schon vor längerer Zeit. *Recueil trav. chim. Pays-Bas* 7 (1888), 76.

Frisch bereitet	Wassergehalt in Molekülen auf 1 Mol. Al_2O_3 :		
	Hydrogel aus einer sehr verdünnt. Lösg. abgeschieden	Hydrogel nach 6 Monaten unter Wasser	Hydrat kristall. aus e. alkal. Lsg. durch CO_2 abgesch.
Luft trocken 15°	6—4.5	4.4	3.0
Schwefels. trock. 15°	2.6	2.9 ⁵	3.0
bei 100°	2.2	2.9	3.0
140°	1.9	2.7	3.0
160°	1.8	2.6	3.0
180°	—	—	2.7
200°	1.6	—	2.2
250°	1:2	0.9 ⁵	—
300°	0:9	—	—

Wenn der Hydrogel 6 Monate unter Wasser gestanden hat, scheint er größtenteils in eine chemische Verbindung übergegangen zu sein.

² d. h. die Art der Bereitung, die Modifikationen, die er durch die Zeit (Alter), Temperaturänderungen, Einfluss von verschiedenen Agentien (z. B. Wasser) in seinem Bau erfahren hat, also seine ganze Geschichte.

³ Wird beschrieben als sehr feinkörnige Aggregate blätteriger Struktur; die einzelnen Blättchen sind von geringer Abmessung, geordnet meistens in Rosettenform oder als Sphärolithen. Die Blättchen sind schwach, doppeltbrechend, wenn der Habitus blätterig, stark, wenn er faserig ist.

Der Diaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist unlöslich in Säuren; wie gewöhnlich ist ein niedrigeres Hydrat eines Oxyds weniger löslich oder viel unlöslicher als ein höheres.

ist chemisch gebunden und wird erst bei höherer Temperatur ausgetrieben. Der Brechungsindex des Minerals ist nach der letzten Bestimmung von SCHROEDER VAN DER KOLK 1.57.¹ Ich habe untersucht 1. Mineral aus Langesund (Norwegen), und 2. von Onro Pieto (Brasil) Minas Geraes. Aus den ersten konnten einzelne Kriställchen, feine Blättchen, losgemacht werden. Diese konnten mit Salzsäure einige Zeit erhitzt werden, ohne daß sie sich merkbar lösten. Das zweite war von massiv-kristallinischer Struktur. Von dem feingeriebenen Pulver wurde gelöst bei Erhitzung während $\frac{1}{4}$ Stunde:

Durch verdünnte und starke Salzsäure.	Durch verdünnte Kalilösung.
I. 40% (keine SiO_2)	10% (Spur SiO_2)
II. 70% („)	24% (3% SiO_2).

Es ist also nicht unlöslich, weder in Salzsäure, noch in verdünntem Kali, doch hängt die Lösungsgeschwindigkeit viel von dem Verteilungsgrad ab.

Von einer amorphen Verbindung (oder Komplex) zwischen SiO_2 und Al_2O_3 in den Böden kann man Eigenschaften erwarten, die mehr oder weniger analog sind denjenigen eines Mischhydrogels, wie solche entstehen, wenn ein Gemisch der Hydrosols von Al_2O_3 und SiO_2 koaguliert,² nämlich 1. daß die Absorptions-Verbindung einen unbestimmten Wassergehalt hat, 2. daß dieser Gehalt kontinuierlich von T und p abhängt, und das Wasser also mit sehr verschiedener Stärke gebunden ist,³ 3. daß es eine Löslichkeit besitzt,

¹ Nach einer schriftlichen Mitteilung von Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK, der auf meine Bitte den Brechungsindex aufs neue bestimmt hat. Die Zahl von ROSENBUSCH, 1.535, ist also zu niedrig.

² Über die Misch-Hydrogels, siehe meine 6. Abhandlung *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 333.

³ Die Wasserbestimmung des schwächer und stärker gebundenen Wassers war also wichtig. Bei den untersuchten Laterit- und Padasarten ist der Gehalt an organischer Substanz nur sehr gering, so daß der Glühverlust ohne großen Fehler auf Rechnung des Wassers gestellt werden kann. Für die übrigen Böden war die Bestimmung des stärker gebundenen Wassers (über eine Temperatur von 100° ausgetrieben) möglich durch die Bestimmung des Humusgehaltes nach der Methode beschrieben in meiner Abhandlung *L. V. St.* 37 (1890), 283. Unter schwächer gebundenes Wasser verstehe ich das Wasser bei 15° über Schwefelsäure abgegeben, und das bei 100° ausgetrieben. Man muß dies natürlich so verstehen, daß allerlei Grade der Stärke vorkommen, daß also das Wasser in kolloidalen Substanzen um so stärker gebunden ist, je nachdem weniger absorbiert ist, und umgekehrt um so schwächer, je nachdem mehr absorbiert wird. Bei kristallinen Substanzen ist die Stärke der Bindung eine konstante.

die von ihrer Zusammensetzung abhängig ist. Es hat sich auch schon oben ergeben, daß es um so leichter löslich war in verdünnter Säure und Lauge, je nachdem weniger SiO_2 mit dem amorphen Al_2O_3 verbunden war.

Wenn nun Hydrargillit im Boden anwesend ist, so muß er mikroskopisch zu beobachten sein, über Schwefelsäure kein Wasser verlieren, eine Erhitzung bis 180° ertragen und genau 3 Mol. H_2O enthalten. Das hat sich nun alles bewährt bei dem Laterit der Seychelleninseln. BAUER hat es zuerst mikroskopisch beobachtet und beschrieben (siehe oben S. 266). Meine Analysen bestätigen, daß die Alaunerde so gut als ganz Hydrargillit mit $3\text{H}_2\text{O}$ anwesend ist, wenn ich annehme, daß das Fe_2O_3 ungefähr 1 Mol. H_2O gebunden hält.¹

Das ergibt sich aus der folgenden Berechnung:

Diorit-Laterit				Granit-Laterit			
	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O		Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
			0.6 ³ (α)				0.3 ³ (α)
			1.4 ⁵ (β)				0.6 ⁴ (β)
%	42.6	27	0.0 (γ_1)	%	26	8.8	0.0 (γ_1)
			23.4 (γ_2)				12.9 ⁵ (γ_2)
Molek.	41.8	17	130 (γ_2)	Molek.	25.5	2.4	72 (γ_2)
Ab für 15 ⁵ Mol. Fe_2O_3			17	Ab für 2.4 Mol. Fe_2O_3			2 ⁴
			113 Mol. H_2O				69 ⁶ Mol. H_2O
Auf 1 Mol. Al_2O_3			2.7 Mol. H_2O	Auf 1 Mol. Al_2O_3			2.7 ⁶ Mol. H_2O

Also ist die Menge Wasser, die über Schwefelsäure (α) und bei 100° (β) ausgetrieben wird, sehr klein; bei 180° (γ_1) null, und bei höherer Hitze annähernd 3 Mol. H_2O auf jedes Mol. Al_2O_3 (γ_2).

Die Ungewißheit, wie viel Wasser im Eisenoxyd gebunden ist, und ein sehr geringer Gehalt an organischer Substanz macht die Zahl 2.7 bis 2.8 etwas unsicher. Daß jedoch eine kleine Menge amorpher SiO_2 -haltiger Alaunerde anwesend ist, ist darum annehmlich, weil 1.3 und 2.3 % gebundener SiO_2 gefunden sind und weil über Schwefelsäure und bei 100° etwas Wasser ausgetrieben ist. Der Granit-Laterit enthält 3 % Al_2O_3 mit dem Verhältnis ± 1 Mol. SiO_2 . (Siehe die vier letzten Auszüge Tabelle XX). Eine gewisse Menge kristallinische Diaspor nehme ich hier nicht an, wie BAUER in allen Fällen tut, wo der Wassergehalt unzureichend ist für die Menge Alaunerde, denn erstens besteht für die Bildung von Diaspor neben Hydrargillit

¹ In Übereinstimmung mit der auf S. 297 vorkommenden Betrachtung über den Wassergehalt des Eisenoxyds im Boden.

noch kein Beweis, 2. ist Diaspor unlöslich in Säuren, 3. war es BAUER noch unbekannt, daß neben kristallinischem Hydrargillit amorphe Verbindungen von Alaunerde mit unbestimmten Mengen SiO_2 und H_2O vorkommen.

Was die Löslichkeit des Hydrargillits in diesen Lateriten anbetrifft, konnte verdünnte Lauge schon in einer halben Stunde bei 60° reichlich die Hälfte des Gehalts in Lösung bringen.¹

Die Löslichkeit ist also viel größer (geschwinder) als die des Minerals, doch glaube ich, daß die mikroskopischen Abmessungen der Kristalle davon die Ursache sind.

Dieselbe Berechnung auf den Laterit XVIII, worin kristallinischer Hydrargillit beobachtet ist, anwendend, bekommt man:

	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O
%	30.4	35.6	$\left\{ \begin{array}{l} 3.1 (\alpha) \\ 0.9 (\beta) \\ 0.2 (\gamma_1) \\ 14.8 (\gamma_2) \end{array} \right.$
Mol.	30	22.3	$\left\{ \begin{array}{l} 82 (\gamma_2) \\ 22^3 \end{array} \right.$
	Ab für 22.3 Mol. Fe_2O_3		59 ⁷
		Verhältnis . .	1.9 ^o Mol. H_2O

Selbst wenn man das Eisenoxyd anhydrisch annimmt, ist das Verhältnis noch nicht 3. Nur ein Teil der Alaunerde kann also kristallinisches Hydrargillit sein. Die Erde enthält dann auch $\pm 8\%$ lösliche SiO_2 und eine Menge von 4—6% Al_2O_3 mit dem Verhältnis ± 0.8 — ± 1.1 . Als sie mit verdünnter Salzsäure ausgezogen war, um die größte Menge Fe_2O_3 zu entfernen, zeigte sich unter dem Mikroskop ein Aggregat von Fäserchen und Schüppchen, deren Brechungsindex durch Herrn VAN GELDER bestimmt wurde zwischen 1.56 und 1.59 (näher an 1.56).

Die Erde enthält also ein Gemisch von viel Hydrargillit mit SiO_2 -armer Alaunerde, die weniger als 3 Mol. H_2O enthält.

Dieselbe Berechnung ergibt für den eisenreichen Laterit XVIII ein Verhältnis zwischen 2.5 und 3.

¹ Diorit-Laterit enthält 42% Al_2O_3 . Gelöst durch Lauge (k_2) 24%.
 Granit-Laterit enthält 26% Al_2O_3 . Gelöst durch Salzsäure (α) 7.4%
 und danach durch Lauge (k_1) 15.3%.

Doch macht der hohe Eisengehalt (43 %) diese Berechnung etwas zu unsicher, weil das dafür berechnete Wasser die Verhältniszahl zu viel drückt. Für den plastischen Laterit XIV ist die Berechnung unzuverlässig, obgleich das Eisenoxyd gering und der Gehalt an Al_2O_3 mit nur 0.3 SiO_2 bedeutend ist, denn er enthält noch sehr viel Al_2O_3 mit den Verh.-Zahlen 1.2 bis 1.6. Man kann nur schliessen, daß diese letzte Menge V.S. nicht über 2 Mol H_2O enthalten kann.¹ Auch andere Laterite, die früher (obgleich unvollständig) analysiert sind, ergeben einen zu niedrigen Wassergehalt.²

In den Deliböden XII und XIII kommt wohl kein Hydrargillit vor, denn die ersten Auszüge (α) geben die Verh.-Zahlen 0.9 und 2.1. In den drei Padasarten könnte nur die Sprache davon sein bei dem hellgelben (IX), wo 4 % Al_2O_3 mit der Verh.-Zahl 0.3 im ersten Auszug gelöst wurde.

Aus diesen Berechnungen und einigen von BAUER und DUBOIS mitgeteilten Analysen scheint es mir annehmlich, daß die Laterite welche zu wenig Wasser enthalten, um für die Alaunerde 3 Mol. H_2O zu berechnen, neben wenig Hydrargillit amorphe SiO_2 -ärmere

¹ Die Berechnung für XIV ist:

Auszug	Al_2O_3	Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	% Fe_2O_3	% H_2O
k_2	8.6 %	0.3	3.8 %	2.73 (α)
a und k_1	7.0 „	1.18		0.5 (β)
c u. Ss.	20.3 „	1.63 (konst.)		18.4 ⁶ (γ)
	35.9 %			
	35.2 Mol.			74.8 Mol. (γ)

Verhältnis Al_2O_3 zu Wasser: 2.06 Mol. H_2O

² Z. B. der sekundäre Laterit der Fregatteninsel, ein laterisierter Sandstein (BAUER). Er enthält nur wenig Fe_2O_3 (3.1 %), wenig lösliches SiO_2 , und doch berechne ich nur eine V. Zahl von 1.66 H_2O . Ebenso für den Laterit von Rangoon (BAUER) 1.6. Der diabasische primäre Oberfläche—Laterit (DUBOIS) ergibt 1.4, wenn für das Eisenoxyd (56 %) 1 Mol. H_2O in Rechnung gebracht wird, 2.4 wenn $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in Rechnung gebracht wird. Der diabasische primäre Tiefe-Laterit (DUBOIS) ergibt unter denselben Annahmen 1.7 und 2.0⁶ H_2O . Bauxite geben zwar oft ± 3 (bei Giessen, Garbenteich und Grube Firnewald), aber auch 2.2 (bei Wochein) und 1.2 (Allauch bei Marseille) nach BAUERS Angaben, S. 139 u. 142 von mir berechnet.

Bei diesen Berechnungen muß man in Betracht nehmen, daß die angegebenen Mengen Wasser wohl etwas zu hoch sind, weil nicht bestimmt war, wieviel Wasser bei 100—170° entwichen war. Dieses Wasser gehörte nicht zum Hydrargillit.

Alaunerde enthalten, jedoch keinen kristallinen Diaspor, wie BAUER annimmt.

Der kristallinische Hydrargillit, der ganz frei von SiO_2 und ganz rein ist, scheint mir nicht allein ein Endprodukt der Verwitterung zu sein, sondern auch eine letzte Umbildung einer amorphen Substanz in eine kristallinische, wobei 3 Mol. H_2O Wasser chemisch gebunden werden. Denn die noch SiO_2 -haltende Alaunerde, die neben dem Hydrargillit gefunden wird, enthält weniger als 3 Mol. H_2O und ist amorph. Dafs der Hydrargillit, auch auf primärer Lagerstätte, noch die ursprüngliche Struktur des Silikats zeigt, woraus er durch Verwitterung entstanden ist, macht doch wohl keine Beschwerde gegen diese Umbildung. Denn diese kristallinischen Teilchen sind winzig klein und ihre Anhäufung kann also noch die Pseudostuktur des Silikats zeigen. Daneben kommen auch gut ausgebildete Kristalle vor. BAUER erwähnt, dafs solche beobachtet sind in kleinen Höhlen im Bauxit.¹ So habe ich auch gut ausgebildete Kristalle von farblosem Vivianit in Höhlen von Raseneisenstein mit mikrokristallinischem Siderit (FeCO_3) beobachtet,² welche als letzte oder Endbildungen aus amorphen Eisenanhäufungen zu betrachten sind. Eisenglanz, Roteisenstein können unter Umständen verwittern, Wasser aufnehmen und Brauneisenstein bilden; wie auch umgekehrt unter anderen Umständen Nadeleisenerz (Göthit) Wasser verlieren und in Roteisenstein übergehen kann. Es ist natürlich möglich, dafs es Umstände gibt, wobei der kristallinische Hydrargillit wieder Hydratwasser verliert und in kristallinischen Diaspor übergeht ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Doch kommt es mir vor, dafs bis jetzt kein einzelner Beweis gefunden ist, dafs erst kristallinischer Diaspor und danach kristallinischer Hydrargillit gebildet ist, oder beide zu gleicher Zeit, oder Hydrargillit aus Diaspor. Wenn zu wenig Wasser für die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gefunden wurde, dann löste sich auch noch SiO_2 mit der Al_2O_3 und war diese SiO_2 -arme Alaunerde auch amorph. Hat es also nicht grofse Wahrscheinlichkeit, dafs das Entstehen des kristallinischen Hydrargillits aus dem amorphen Verwitterungsprodukte, sobald alle SiO_2 daraus verschwunden ist, eine letzte Phase im Prozess, eine kristallinische Umbildung ist?

Es sei mir erlaubt, die Bemerkung zu machen, dafs in der

¹ Durch LIEBREICH im Bauxit von Vogelsberg bei Giessen; durch PETERSEN im Bauxit von Rüdighelm (BAUER S. 138.).

² Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen, *Z. anorg. Chem.* 22 (1899).

Geologie bis jetzt die Auffassung noch nicht durchgedrungen ist, daß man die amorphen (kolloidalen) Substanzen unterscheiden muß von den kristallinen, was ihre Zusammensetzung und Konstitution anbetrifft. Formeln, die nur für kristallinische Verbindungen und auch für Mischkristalle¹ gelten und nur gelten können, werden noch immer angewandt auf ähnliche Substanzen, die im amorphen Zuständen verkehren und Komplexe unbestimmter Zusammensetzung darstellen.

§ III. Folgerungen aus § II, A, B, C.

Es hat sich ergeben, daß im V.S. allerlei Verhältnisse zwischen SiO_2 und Al_2O_3 vorkommen, mit verschiedenen Resten von alkalischen Basen.

Zur Abkürzung nenne ich die Verhältniszahlen zwischen:

5	und	3 ⁵	A
3 ⁵	und	2 ⁵	B
2 ⁵	und	1	C
1	und	0	D

bei dem in Salzsäure löslichen Teil des V.S. A und B fand ich in den alluvialen Böden, aus Verwitterungsmaterial gebildet, welches von fern angeführt ist, A in sandigen Tonen, B in schwereren Tonen. C und D fand ich in vulkanischen und aus jungeruptiven Gesteinen gebildeten Böden, im allgemeinen in Böden die durch Verwitterung von basischen Silikaten (Plagioklasen, Glimmer, Hornblende u. s. w.) entstanden sind. Ich fand Gemische in sehr verschiedenen Mengen, von B und C im Ton aus Surinam und im braunfarbigen Padas; von C und D im gelben und roten Padas und im Deliboden; sehr viel D in Lateriten.

Im allgemeinen ist D leichterlöslich als B und A.

Auch der in Schwefelsäure lösliche Teil des V.S. ergibt verschiedene Verhältnisse von Al_2O_3 zu SiO_2 , jedoch nicht so viele. Die gewöhnlichen alluvialen Tone ergaben sämtlich die Zahl 2.2—2, wie auch der braune Padas (dessen Ss.V.S in *b* und *c* 3—3.8 hat) und der (plastische) Deliboden XIII. Bei den vulkanischen und den nicht plastischen Lateritböden ist dieser Teil oft gering oder fehlt.

¹ Wie die Silikate sind, worin Al_2O_3 durch Fe_2O_3 und andere Sesquioxyde teilweise isomorphisch vertreten sind — K_2O durch Na_2O ; CaO durch MgO , FeO , MnO ; SiO_2 durch SnO_2 u. s. w.

Doch ist der Teil bedeutend im plastischen Laterit XIV, jedoch er hat dasselbe Verhältnis wie das in *c* gelöste, nämlich 1.6.

Der Unterschied zwischen beiden Teilen des V.S. ist noch unerklärt. Warum der erste mit dem Verhältnis $\pm 5-3$, oder $3-0$ in Salzsäure löslich, und der zweite mit dem Verhältnis $2.2-2$ (ja selbst 1.6) erst in Schwefelsäure löslich ist, scheint befremdend. Jedoch wie Zusammensetzung und Löslichkeit miteinander zusammenhängen, ist unbekannt. Es wäre möglich, daß das Ss.V.S. in einem weiteren oder anderen Stadium der Verwitterung verkehrte als das Sch.V.S., oder aus anderen Silikaten entstanden sei, oder daß metamorphosierende Wirkungen stattgefunden hätten. Es kommt mir vor, daß das Problem noch ganz im Dunkelen liegt.

Viele Verhältniszahlen von A—D scheinen einer gewissen Stufe der Verwitterung eines Silikats zu entsprechen.

Viele Fragen tun sich vor. Besteht das V.S. aus nur einer Stufe der Verwitterung, oder aus zwei oder mehr, die von verschiedenen Orten herkommen und zusammengeschwemmt sind? In welchem Stadium der Verwitterung eines Silikats verkehrt es? Ist es ein Gemisch von verschiedenen Stufen, deren Zusammensetzung darauf hinweist, daß das verwitternde Silikat kontinuierlich SiO_2 und Basis verliert, und die Produkte von nachfolgenden Stadien der Verwitterung, auf primärer Lagerstätte, noch zusammen sind? Ist es ein Gemisch der Verwitterung von zwei oder von mehr Silikaten?

In allen diesen Fällen kann das V.S. keine chemische Verbindung mit einer chemischen Formel darstellen.

Das Material, das mir zur Verfügung steht, ist noch zu klein, um diese Fragen befriedigend zu beantworten. Allerdings läßt sich schon schließen:

1. daß in verschiedenen Böden hauptsächlich nur eine Stufe im Ss.V.S. und eine Stufe im Sch.V.S. gefunden ist, namentlich in den gewöhnlichen alluvialen Tonböden.

2. daß bei den vulkanischen- und den Lateritböden mehrere Stufen erkennbar sind, und daß diese aus verschiedenen Silikaten herkommen können.

3. daß die fortschreitende Verwitterung, bis zum Endprodukt Hydrargillit, sich am besten bei den Lateriten gezeigt hat.¹

¹ Die Analyse kann nur dann eine oder mehr bestimmte Stufen der Verwitterung anweisen, wenn in allen oder in einem Teil der Auszüge *a*, *b*₁, *b*₂, *c*₁, *c*₂ dieselbe V-Zahl gefunden wird.

So ergibt die Analyse II (Y-Ton) in *a* und *c* dieselbe Zahl 3.1. In den

§ IV. Die alkalischen Basen im V.S.

Wenn die Chlortüre, Sulfate, Karbonate aus der Erde durch Wasser und sehr verdünnte Säure (z. B. Essigsäure) entfernt sind, dann löst Salzsäure, und danach Schwefelsäure noch CaO, MgO, K₂O, Na₂O auf (auch MnO und FeO, wenn diese zugegen sind) aus dem V.S. und den Humuskomplexen herstammend. Die Frage ist, ob sie in chemischer oder unbestimmter Verbindung (absorptiv) in der Erde sich befinden. Die Tabelle XXI enthält die Mengen derselben im salzsauren und im schwefelsauren Auszug, die Tabelle XXII und XXIII die Mengen in den darauffolgenden salzsauren Auszügen in Molek. berechnet auf 1 Mol. Al₂O₃. Die Tabelle XXIV enthält die prozentischen Mengen im Auszug mit verdünnter Essigsäure.

Nachdem durch Wasser die Chlortüre und Sulfate entfernt sind, löst verdünnte Säure aufer den Karbonaten diejenige Menge Basen, welche am schwächsten in den kolloidalen Silikat- und Humuskomplexen gebunden sind. (Siehe die Tabelle XXIV und die Auszüge a.) Von denselben darf man wohl behaupten, daß sie absorptiv

Ton von Suriname VI ergeben *b*, *c*₁, *c*₂ dieselbe Zahl 2.7; für VII ergeben *b* und *c* die Zahl 3. Es kommen jedoch noch eine oder mehrere Stufen vor mit weniger SiO₂ in *a*, doch ist es noch nicht auszumachen, welche Stufe in *a* mit der Stufe von 3 gemischt ist, denn die Analysen ergeben 1.3 als 1.2% Al₂O₃ gelöst war, und 1.8 als 2.6 Al₂O₃ gelöst war.

Die Padasarten zeigen eine Stufe von B:

VIII . . .	3.0—3.3	in <i>a</i> , <i>b</i> ₁ , <i>b</i> ₂
IX . . .	2.5	in <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>
X . . .	2.3 ^s	in <i>b</i> ₁ , <i>b</i> ₂ , <i>c</i> .

und daneben einen löslicheren Teil der aus zwei oder mehr Stufen von D bestehen kann. Denn Padas (X) ergibt 0.77 in *k*₁ und *k*₂, indem *a* ergibt 1.8. Also kann in *a* ein Gemisch von 0.77 und 2.3 gelöst sein, oder noch eine Stufe zwischen diesen. In Padas IX enthält *k*₁ die Stufe 0.3 und *k*₂ die Stufe 0.9, oder ein Gemisch der Stufen 0.3 und 2.5, also zwei oder drei Stufen.

Der Deliboden XII weist auf wenigstens zwei Stufen, 0.9 und 2.2.

Die Laterite weisen auf mehrere Stufen und im Lateritton XIV tritt, neben der Stufe 0 eine Stufe (oder ein Gemisch von Stufen) 1.2, und sehr viel einer bestimmten Stufe 1.6 auf. Der Laterit XV hat wahrscheinlich hauptsächlich nur eine Stufe 1.4—1.5; Laterit XVI hauptsächlich zwei Stufen 0.3 bis 0.4 in *k*₁ und *k*₂, 1.5—1.7 in *b*, *c* und Sch.

Im Laterit XVIII begegnen wir neben viel Hydrargillit, einem Gemisch von mehreren Stufen (0.9—1.8), jedoch in kleiner Menge.

Ebenso kommt im Granit-Laterit XX neben dem Hydrargillit noch eine kleine Menge vor, die entweder eine Stufe ist, oder ein Gemisch von mehreren Stufen zwischen 0 und ±1.

gebunden sind, und am meisten die Erscheinungen des Absorptionsvermögens der Erde durch Substitution hervorbringen.¹ Die größte Menge des Kalks und auch der anderen Basen ist in diesem ersten Auszug enthalten, namentlich wenn die alluviale Böden noch frisch sind. Durch die stärkere Säuren in den Auszügen *b* und *c* werden diejenigen Mengen Basen gelöst, die im V.S. stärker gebunden sind, welcher Art dieser Band dann auch sein möge.

Die Frage tut sich nun hervor, inwiefern diese Basen aus dem in Salzsäure löslichen V.S., aus den Humussubstanzen oder aus dem U.V.S.² herkommen.

Was die Humussubstanzen anbetrifft, die Padas- und Lateritböden enthalten davon sehr wenig, der Ton aus Surinam nicht viel. Was das U.V.S. anbetrifft, die Menge Base, auf 1 Mol. der gelösten Alaunerde berechnet, ist zu groß, um auf dessen Rechnung gestellt zu werden (namentlich wenn viel Al_2O_3 durch Salzsäure gelöst ist) wie die folgende Tabelle anzeigt.

Folge- nummer d. Böden	Mol. Al_2O_3 gelöst	Auf 1 Mol. Al_2O_3			
		Mol. CaO	Mol. MgO	Mol. K_2O	
II	2.58	0.24	0.85	0.16 ⁵	} Nach Abzug der in Essigsäure lösliche Basen
IV	6.2	0.06	0.50	0.16	
V	6.7	0.2	0.2	0.1	
VII	13.6	0.06	0.14	0.09	

Außerdem ist dafür ein Beweis, daß der Gehalt an Kalk und an Kali oft in den darauffolgenden Auszügen *b*, *c*, *c*₁, *c*₂ wenig variiert, was der Fall nicht sein könnte, wenn die Basen größtenteils aus dem U.V.S. stammten, weil die Stärke der Salzsäure (in *b* und *c* verschieden) dann ihren Einfluß fühlen ließe.³ Man vergleiche dafür mit einander den Kalkgehalt in *b*₁, *b*₂, *c* bei den drei Padasarten, und bei dem Surinam-Ton VI (Tab. XXIII und XXII). Der Kali-gehalt nahm bei VI nur etwas zu.

¹ Wenn z. B. aus Lösungen von Kalisalzen K_2O absorbiert, und äquivalente Mengen CaO, Na_2O , MgO in Lösung kommen. Siehe meine 6. Verhandlung: Die Absorption aus Lösungen *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 358.

² Es wäre ja möglich, daß ein kleiner Teil des U.V.S. namentlich die basischeren kristallinischer Silikate durch die Einwirkung der starken Salzsäure und darnach der Schwefelsäure angegriffen würden.

³ Das SiO_2 -Verhältnis ist ± 2.7 in *b*, *c*, *c*₁.

Wo die Verwitterung weiter fortgeschritten ist, wie für den α löslichen Teil des V.S. von Padas IX und X, in den vulkanischen Böden von Malang und Deli und in den Lateriten, da ist der Gehalt an alkalischen Basen nur gering.

Im V.S. sind nur die Magnesia und namentlich das Kali von Bedeutung.

Das Ergebnis ist also: 1. dafs die alkalischen Basen wohl ein Bestandteil des V.S. sind, jedoch nicht in genügender Menge und zu sehr variierend, um eine chemische Verbindung anzunehmen mit einer chemischen Formel $(\text{SiO}_2)^m \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^n \cdot (\text{MO})^o \cdot (\text{H}_2\text{O})^p$,¹ worin m , n , o , p , ganze und einfache Zahlen sind. 2. Je nachdem die Verwitterung weiter fortgeschritten ist, nimmt die Menge Basen ab.

§ V. Das Wasser im V.S.

Poröse und kolloidale Stoffe absorbieren Wasserdampf in kontinuierlicher Abhängigkeit von Dampfspannung des Mediums und von Temperatur. Dazu gehört also das Wasser, welches durch das V.S. und den Humus aufgenommen oder abgegeben wird, wenn die Dampfspannung des Mediums zunimmt oder abnimmt, und wenn die Temperatur abnimmt oder zunimmt.² Das Wasser, welches bei der Erhöhung der Temperatur allmählich ausgetrieben wird, ist im allgemeinen Absorptionswasser, selbst bei höherer Temperatur. Es ist doch bekannt, dafs kolloidale Stoffe noch bei einem Druck von tausenden Atmosphären etwas Wasser festhalten können, und ebenso bei sehr hohen Temperaturen. Jedoch in gewissen Fällen kann auch chemisch gebundenes Wasser bei Erhöhung der Temperatur ausgetrieben werden, z. B. wenn Hydrargillit oder Götthit anwesend ist. Hydrargillit, wie oben gesagt, verliert erst Wasser über 180°, Götthit bei 300°. Es ist darum wichtig, die Mengen Wasser zu bestimmen, welche die Erde bei verschiedenen Dampfdrücken und verschiedenen Temperaturen verliert,² im Zusammenhang mit der Zusammensetzung und der Menge des V.S., sowohl des in Salzsäure als des in Schwefelsäure löslichen Teils.

Bis jetzt sind noch keine Untersuchungen in dieser Richtung

¹ In dieser Formel bedeutet MO eine alkalische Basis CaO, MgO, K₂O, Na₂O.

² Siehe über die Absorption von Wasserdampf, bei der gewöhnlichen Temperatur, und bei verschiedenen Dampfdrücken, durch den plastischen Ton die folgende Abhandlung S. 314.

ausgeführt. Mein Material ist noch zu beschränkt, um daraus allgemeine Schlüsse zu folgern. In Tab. XXIV sind einige Bestimmungen zusammengestellt von Wasser, welches die lufttrockne Erde auf 1 Mol. Al_2O_3 des V.S. verliert.

α über konz. Schwefelsäure bei $\pm 15^\circ$

β bei 15° — 100°

γ bei 100° bis Glühhitze¹

α ist das schwächer gebundene, β und γ das stärker gebundene Wasser, mit dem Verstande, daß das Wasser stärker gebunden ist, je nachdem es bei höherer Temperatur ausgetrieben wird.

Daraus ergibt sich schon:

1. Daß die gewöhnlichen Tone viel schwach gebundenes Wasser (α) enthalten, und vom stärker gebundenen Wasser ± 2 Mol. H_2O . Man bedenke dabei, daß diese Zahlen berechnet sind auf die ganze Menge. Al_2O_3 im Ss.V.S. und in Sch.V.S. zusammen.

2. Daß bei den Böden eruptiven Ursprungs auch solche vorkommen, die auf jeden Mol. Al_2O_3 des V.S. weniger von α Wasser und β — γ Wasser enthalten.

3. Daß die Laterite sehr wenig schwach gebundenes Wasser (α und β) enthalten, und wahrscheinlich nur dann über 2 Mol. H_2O stark gebundenes Wasser besitzen, wenn sie kristallinischen Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) enthalten.

§ VI. Der löslichste Teil des V.S.

Der Teil des V.S., welcher in verdünnten Säuren sich löst, ist wohl der wichtigste kolloidale Teil des Bodens, ein Komplex von Kieselsäure, Alaunerde, Eisenoxyd, Humus, worin auch die Phosphorsäure und ein bedeutender Teil der alkalischen Basen absorptiv gebunden sind. Es bekleidet die Bodenteilchen, besonders die feinsten, wie für das Eisenoxyd und die Phosphorsäure vor kurzem durch

¹ Für die Berechnung von γ ist für das Eisenoxyd 1 Mol. H_2O in Rechnung gebracht, und vom Wasserverlust bei 100° (oder 15°) bis Glühhitze abgezogen. Um zu beurteilen, welchen Einfluß die Unsicherheit dieser Annahme in den Zahlen von γ hervorbringen könnte, sind die Zahlen in der 5. Spalte ohne diesen Abzug berechnet. Es erhellt daraus, daß diese Unsicherheit für das stärker gebundene Wasser nur bei den eisenreichen Erden XVII u. XVIII von einiger Bedeutung sein könnte. Für das schwach gebundene Wasser ist die Unsicherheit groß bei den hellgelben Padas (IX), wie unten behandelt ist (S. 297).

SCHLÖSING¹ bewiesen ist. Es enthält verhältnismäßig am meisten alkalische Basen wie Tab. XXIV und Tab. XXII (Auszug a) anzeigen. Das sogenannte Absorptionsvermögen des Bodens kommt denselben in erster Stelle zu, also das Vermögen um Wasser, Basen, Phosphorsäure zu absorbieren und Basen (besonders Kali) aus Salzlösungen unter Auswechslung zu absorbieren.² In diesem Bodenteil finden die meisten physikalischen und chemischen Bewegungen statt, wozu die Erscheinungen des chemischen Metamorphismus gehören, welche der Boden durch die zirkulierende Bodenlösung, durch den Regen, durch den atmosphärischen Staub und durch die Düngstoffe erfährt. Ich unterlasse jedoch hier die nähere Behandlung desselben, weil ich mich jetzt zu der Zusammensetzung des V.S. im allgemeinen (Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3) zu beschränken wünsche.

§ VII. Die Löslichkeit des V.S. in Salzsäure.

Die Analysen zeigen allen, daß das V.S. um so leichter in Salzsäure und auch in verdünnter Lauge gelöst wird, je nachdem es basischer ist und einer weiter fortgeschrittenen Verwitterung entspricht, und dabei ärmer an alkalischen Basen ist. Also findet man den Teil, dessen SiO_2 -Verhältnis ± 1 und darunter ist, ganz oder größtenteils in *a* oder in *k*. Nur wenn viel Hydrargillit anwesend war, enthielt auch *c* davon. Wenn das basischere V.S. entfernt war, und wenn das rückständige durch Salzsäure zersetzbare Ss.V.S. eine größere SiO_2 -Verhältniszahl hat, dann wird dieses nur durch längere Digestion, allmählig zersetzt und in Lösung gebracht; die Zersetzung wird beschleunigt durch ein Übermaß von Salzsäure, noch mehr durch Temperaturerhöhung, am meisten durch die größere Stärke der Säure. Das gilt auch dann, wenn die in *b*₁, *b*₂, *c*₁, *c*₂, *c*₃ gelösten Teile des V.S. dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie es bei II, IV, VI und VII, und bei dem Padas der Fall war. Wenn also die Zersetzung in diesem Fall nur allmählig stattfindet und eine längere Zeit erheischt, so hat man wahrscheinlich nicht zu tun

¹ *Compt. rend.* 135 (1908), 601.

² Siehe darüber meine Abhandlungen: Das Absorptionsvermögen des Bodens. *L. V. Stat.* 35 (1888), 104—136. Die Zusammensetzung der Ackererde, das kolloidale Silikat. *L. V. Stat.* 37 (1890), 347—373. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. *Z. anorg. Chem.* 28 (1900), 358.

mit einem Gemisch von V.-Silikaten verschiedener absoluter Löslichkeit, sondern vielmehr mit der Schwerlöslichkeit des V.S., d. h. mit dessen Lösungsgeschwindigkeit, die klein ist. Um zu prüfen, inwiefern die gröfsere Feinheit der Erdteilchen die Lösungsgeschwindigkeit beeinflusst, wurde der folgende Versuch angestellt,¹ wobei die Erde durch eine einfache Schlämmung (Aufrühren und Abgiefsen) in neun Portionen verteilt wurde, und die Auszüge *a*, *b*, *c*₁ und *c*₂ von den drei letzten Portionen bereitet und analysiert.

Diese enthielten an gelöster Alaunerde und in Salzsäure unlösliche Substanz:

Portionen	I—VI	VII	VIII	IX	VII—IX zusammen	
Auf 100 Tle. Erde	Al ₂ O ₃ löslich in Salzs.	4 ‰	8.05 ‰	1.35 ‰	5.4 ‰	9.8 ‰
Berechn. auf d. { Port. als Einheit	Al ₂ O ₃ „ „ „	± 11 ‰ ²	10.6 ‰	16.8 ‰	19.8 ‰	
	Ungel. Teil d. Erde	—	70 ‰	82 ‰	26.5 ‰	

¹ 5 g Erde von V (Suriname) wurde mit Wasser behandelt (nicht gerieben), bis sie sich ganz darin verteilt hatten; dann mit etwas verdünnter Salzsäure und Lauge kalt digeriert, um zementierendes Eisenoxyd und Humussubstanz zu lösen; darauf mit grossen Mengen Wasser aufgeführt in flachen Schalen, nicht höher als 1 dm. Was sich nach einer Ruhe von 1/4, 1/2, 1, 5 Minuten, 1/2, 1 Stunde, 1, 2 Tage abgesetzt hatte, wurde nach Trocknung an der Luft gewogen. Was nach 2—3 Tagen noch schwebend war, wurde mit einer Säure koaguliert und gesammelt. So wurde erhalten:

Portion	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Zeit	1/4'	1/2'	1'	5'	1/2 St.	1 St.	1 T.	2 T.	schweb.
‰ der Erde	4	1.9	2.5	8.2	8.8	9.6	29	7*	28*

‰ der Erde I—VII = 35 ‰ | VII—IX = 64³ ‰.

Die Portionen VII und IX wurden ausgezogen

a 1/2 Stunde mit 25 ccm Salzsäure von 1.03⁴ spez. Gew. bei 55°.

b 1/2 „ „ 25 „ „ „ 1.1 „ „ „ 100°

*c*₁ 1 „ „ 40 „ „ „ 1.2 „ „ „ bei Siedehitze.

*c*₂ Wiederholung von *c*.

Ebenso die Portion VIII. Doch waren die Mengen Säure der Menge von VIII proportionell also 1/4 von den obigen.

² Berechnet: durch Substraktion der in VIII, IX und X erhaltenen Alaunerde von dem bekannten Gehalt der Erde an Alaunerde und Umrechnung auf 35 ‰ Erde, dem Gewichte von I—VI. Diese Zahl ist also nicht sehr genau.

Die Mengen Al_2O_3 in den verschiedenen Auszügen, auf die Portion als Einheit berechnet, betragen:

	VII	VIII	IX
<i>a</i>	0.85	1.1	1.3
<i>b</i>	3.4	4.0	4.5
<i>c</i> ₁	3.2	8.5	10.6 ⁵
<i>c</i> ₂	3.2	3.2	3.4
Zusammen	10.6 ⁵	16.8	19.8 ⁵

Es ergibt sich also 1. daß die feinsten Teile (VII—IX) $\frac{2}{3}$ der Erde betragen, 2. daß auch in diesen Portionen VII—IX der Gehalt an ungelöster Substanz abnimmt von 70—26.5% auf die Portion als Einheit. Da nun auch von der feinsten Portion (IX), die 19.8⁵ Al_2O_3 in *a*—*c*₂ (auf die Portion als Einheit berechnet) enthält, am meisten in *c*, gelöst wird (10.6%), so folgt daraus, daß das Ss.V.S. mit dem SiO_2 -Verhältnis ± 2.7 sich am besten in konzentrierter Salzsäure löst, bei Erwärmung, auch was die feinsten Teile anbetrifft.

Sind die feinsten Teile in *c*₁ gelöst, dann scheint das restierende der drei letzten Portionen (VII—IX) gleiche Mengen des noch rückständigen Ss.V.S. zu enthalten (3.2—3.4% Al_2O_3), welche durch eine längere Einwirkung von kochender starker Salzsäure gelöst werden.

Im Auszug *a* ist derjenige Teil des Ss.V.S. gelöst, der eine SiO_2 -Verh.-Zahl < 2.5 hat, und also leichtlöslicher ist; er ist wieder bei der feinsten Portion IX am reichlichsten vertreten. Ob in den Auszügen *b*—*c*₂ Teile gelöst sind die eine verschiedene Löslichkeit besitzen, unabhängig von der größeren oder kleineren Feinheit derselben, läßt sich nicht ausmachen.¹

Es hat sich wieder bei dieser Untersuchung ergeben, daß man durch ein größeres Volumen der Säure, durch Erwärmung, durch eine stärkere Säure in derselben Zeit, und durch Wiederholung der Extraktion mit derselben Säure, mehr in Lösung bekommt,² auch wenn das V.S. dieselbe Zusammensetzung hat. Darum ist es un-

¹ Es wäre möglich, daß trotz des gleichen Gehaltes an SiO_2 , kleine Differenzen im Gehalt an alkalischen Basen Verschiedenheit in dem Grade der Verwitterung, und dadurch in der Löslichkeit veranlaßten. Doch sind die Differenzen im Gehalt an K_2O und selbst MgO zu klein, um daraus etwas abzuleiten.

² Dr. SJOLLEMA und Dr. KOBUS haben dieselbe Erfahrung gemacht. KOBUS hat zwei vulkanische Erden auf Java (Res. Paseroean, Zuckerunternehmungen

bedingt nötig, daß man bei Vergleichung von verschiedenen Böden mit einander, gleiche Mengen Erde mit gleichen Volumina Säure, von gleicher Stärke, während gleicher Zeiten, ausziehen muß, und die Stärke der Säure bei allen auf dieselbe Weise variieren.

§ VIII. Das Eisenoxyd im Boden.

Das Eisenoxyd kommt auf verschiedene Weise im Boden vor, im mehr oder weniger freien Zustande: 1. im freiesten Zustande in Adern und kleineren oder größeren Koncretionen angehäuft, und ist dann am leichtesten löslich. 2. Es sind Sand- und Tontheilchen damit bekleidet, und man kann annehmen, daß es sich beschwerlicher in Salzsäure löst (also stärkere Salzsäure unter Erwärmung oder längere Einwirkung der Säure bedarf) je nachdem die Schicht fester anhaftet. Im allgemeinen kann man stellen, daß das Fe_2O_3 des Bodens größtenteils in den Auszügen *a* und *b* gelöst wird, das übrige bis auf einen kleinen Teil in *c*, so daß die Erde die Farbe, welche vom Eisenoxyd herrührt, nach *a* und *b* meist verloren hat. 3. Es kann ein Bestandteil des Verwitterungssilikats ausmachen und dann zugleich Zeit mit der Alaunerde desselben in Lösung kommen. 4. Es ist fraglich, ob es kristallinisch vorkommen kann. 1. Im Auszug *a* bekommt man das Fe_2O_3 der Adern und Koncretionen und daneben das auf und zwischen den Bodenteilchen abgesetzte, wenn es nur lose anhaftet. Das beweisen die folgenden Beispiele:

VI (Surinam) hat eine gleichmäßig graue Farbe und zeigt keine hervortretende Farbe von Eisenoxyd; VII (Sur.) ist ganz dieselbe Bodenart, doch hat eine rotgelbliche Farbe:

	VI	VII	Differenz
Ganzer Gehalt an Fe_2O_3	4.1 %	5.1 %	1 %
Davon in <i>a</i> gelöst	0.9 %	1.8 %	0.9 %

KETEGAN und MARON) auffolgend extrahiert; mit ihrem 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Salzsäure von 2 %, 4 %, 8 %, während 2 Stunden bei Siedehitze, und während 24 Stunden mit kalter konzentrierter Salzsäure, indem jede Extraktion fünfmal wiederholt wurde. Die 20 Extrakte wurden analysiert (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O , P_2O_5 ; die Bestimmungen von SiO_2 sind natürlich ohne Wert). Daraus ergab es sich, daß auch eine fünfmalige Wiederholung der Extraktion mit Säure derselben Stärke nicht genügte, um die Erde für diese Säure zu erschöpfen. J. D. KOBUS und TH. MARR: Bijdragen tot het Onderzoek van Tropische Gronden. Archief voor de Java Suikerindustrie 1902. Mededeelingen van het Proefstation Oost-Java.

Die rotgelbliche Farbe von VII ist nach *a* verschwunden, und die Differenz des Eisenoxydgehalts zwischen VI und VII (1%), findet man im Auszug *a* ungefähr zurück, wie obige Tab. anweist.

So lehrt auch die Untersuchung, dafs in einem der drei Padasarten (IX) das Eisenoxyd nur lose zwischen den Bodenteilchen anhaftet, dagegen viel fester in VIII und X.

Padas	Gelbe IX	Braune VIII	Rote X
Ganzer Gehalt an Fe_2O_3 %	6.9	8.7	13.8
Davon in <i>a</i> (nach 10 Minuten)	5.7	2.3	2
Davon in <i>b</i>	0.9	4.6	8.3
Davon in <i>c</i>	0.05	0.8	1.3 ⁵

Der Padas ist ein Boden, dessen Teilchen durch Eisenoxyd und gewifs auch durch SiO_2 -armes V.S. zusammen geklebt (zementiert, agglutiniert) sind, wie die Eisenockerböden (Raseneisenstein = Eisenockerböden in den Niederlanden), in der Diluvialsandformation.¹ Der gelbe Padas IX ist nicht sehr hart und läfst sich sehr leicht feinreiben. Der braune und der rote sind dagegen sehr hart. Wie man sieht, ist von IX schon 85% des Fe_2O_3 in *a* gelöst, von den beiden anderen nur 26 und 15%.

2. Dafs das Eisenoxyd in Böden, die davon weniger als 5% enthalten und keine rötliche Farbe zeigten, ziemlich fest anhängt und die Tonteilchen bekleidet, beweist die Analyse von (Surinam) VI u. VII. In den folgenden Tabellen ist die Menge Al_2O_3 (2. Spalte) berücksichtigt, die neben dem Fe_2O_3 (3. Spalte) in den Auszügen *a*—*c*, in Lösung kam, und ist das Eisenoxyd in Mol. berechnet auf 1 Mol. Al_2O_3 (4. Spalte):

Auszug	VI Surinam			VII Surinam		
	% Al_2O_3 gelöst	% Fe_2O_3 gelöst	Mol. Fe_2O_3 auf 1 Mol. Al_2O_3	% Al_2O_3 gelöst	% Fe_2O_3 gelöst	Mol. Fe_2O_3 auf 1 Mol. Al_2O_3
<i>a</i>	1.4	0.9	0.4	1	1.7 ⁵	1.0 ⁵
<i>b</i>	3.0	1.9 ⁶	0.4	2	1.5 ⁴	0.4 ⁷
<i>c</i> ₁	7.0	1.1 ³	0.1	5	1.5 ⁵	0.1 ⁹
<i>c</i> ₂	2.2	0.1 ⁷	0.0 ⁵	3	0.2	0.0 ³
Summe	13.6 %	4.1 ⁵ %		11	5.0 ⁷	

¹ Siehe meine Abhandlung: Eisenanhäufungen in und unter Mooren, *Z. anorg. Chem.* 22 (1899), 813, 845, 866, 874.

Auszug	IV Y-Boden			XIII Deliboden		
	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	Mol. Fe ₂ O ₃ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ F ₃	Mol. Fe ₂ O ₃ auf 1 Mol. Al ₂ O ₃
	gelöst	gelöst		gelöst	gelöst	
<i>a</i>	1.9	2.1	0.7	2.9	2.3	0.5
<i>c</i> ₁	4.5	2.9	0.4	7.9	2.3	0.18
Summe	6.4 %	5.0 %		10.8 %	4.6 %	

Die 2. Spalte gibt an, wie weit die Zersetzung und Lösung des Ss.V.S. durch die Salzsäure fortgeschritten ist. Im Auszug *c* von VI, wenn nur 4.4 % Al₂O₃ gelöst sind, ist das Verhältnis 0.4. Das Verhältnis nimmt ab bis 0.1, indem noch 7 % Al₂O₃ sich lösen (*c*₁), und in *c*₂ beträgt es nur 0.0⁵. Ähnlich in VII,¹ und in den Tonböden IV und XIII. Auch bei den Padasböden nimmt das Verhältnis des gelösten Fe₂O₃ zu der gelösten Al₂O₃ ab: von *b*₁ zu *b*₂, und von *b*₂ zu *c*.

Padas	Molek. Fe ₂ O ₃ gelöst auf 1 Mol. Al ₂ O ₃ .		
	Rote (X)	Braune (VIII)	Gelbe (IX)
<i>a</i>	0.48	0.37	0.3
<i>b</i> ₁ (5 Min.)	1.5	0.9	0.45
<i>b</i> ₂ (1/2 Stunde)	1.28	0.7	
<i>c</i>	0.63	0.22	0.019

Dafs das Verhältnis für *a* nicht das höchste, sondern niedriger ist als in *b*₁ und *b*₂, und selbst bei X niedriger als in *c*, liegt daran, dafs der Padas viel leicht lösliches SiO₂-armes V.S. enthält, welches schon in *a* gelöst wird. Ist das entfernt, dann folgt für das übrige Ss.V.S., das Verhältnis von Fe₂O₃ zu Al₂O₃, denselben Gang wie oben.

Wenn nun das Eisenoxyd die Tonteilchen bekleidet, so müssen die feinsten Teilchen auch das meiste Eisenoxyd enthalten, denn sie besitzen verhältnismäfsig die grösste Oberfläche. Ich hatte dann auch schon seit langem beobachtet, dafs in schweren Tonböden das abgeschlämmte verhältnismäfsig das reichste an Eisenoxyd ist. Für den Tonboden von Surinam, der so viel Ss.V.S. enthält, habe ich es ausführlich untersucht, indem ich die Schlämmprouben VII, VIII und IX analysierte.

Es ergaben sich:

¹ Siehe über den Auszug *a* oben auf S. 291. Zeile 1—3 v. o.

	Fe_2O_3	% auf die Portion als Einheit
In den Portionen I—VI = 35 % der Erde	0.94 %	2.7 %
In der Portion VII = 29 „ „ „	} zusammen 65 %	4.0 „
„ „ „ VIII = 7 ⁶ „ „ „		5.5 „
„ „ „ IX = 28 ² „ „ „		5.8 „
Summe		4.2 %

Die Analyse der Auszüge *a—c* ergab auf die Portion als Einheit:

Portion	VII	VIII	IX
<i>a</i>	0.4 ⁵	} 3.5	1.2
<i>b</i>	2.3		2.4
<i>c</i> ₁	0.7	1.7	1.8
<i>c</i> ₂	0.6	0.3	0.3 ⁵
	4.0 %	5.5 %	5.8 %

Die vorletzte Tabelle ergibt:

Das feinste (Portion IX) enthält reichlich zweimal mehr Fe_2O_3 , als die schnell sich senkenden Portionen I—VI (35 % der Erde), worin die 22 % Quarz und unlösliches Silikat, obschon auch diese sehr klein sind. Die letzte Tabelle ergibt:

Die feinste Portion enthält auch verhältnismäßig das meiste leichtlösliche Fe_2O_3 (Auszug *a*).

Die Analyse der Portionen VII—IX bestätigt die obige Berechnung (S. 291) von dem Verhältnis des Eisenoxyds zur Alaunerde, bei der auffolgend in Lösung kommenden Mengen des Ss.V.S.¹

3. Es fragt sich nun, ob etwas Eisenoxyd ein Bestandteil des gelösten V.S. ist, und also für die Säure zugänglich wird, je nach-

¹ Das Molekül-Verhältnis nimmt ab von 0.4 und 0.6 bis 0.1 und 0.07.

Mol. Fe_2O_3 auf 1 Mol. Al_2O_3 .

	Portion VII	Portion VIII	Portion IX
<i>a</i>	0.35	} 0.43	0.6
<i>b</i> ₁	0.4		0.3
<i>c</i> ₁	0.14	0.1	0.1
<i>c</i> ₂	0.11	0.08	0.07

Nach der Tabelle auf S. 291 nimmt das Verhältnis ab von 0.4 bis 0.05. Die Übereinstimmung ist genügend.

dem die Alaunerde gelöst wird. Die in a_2 gelösten Mengen können dazu gehören, und in diesem Falle auch ein kleiner Teil des Fe_2O_3 in b_1 und b_2 . Jedoch die Mengen in c_1 sind gering:

	VI (Surinam)	VII (Surinam)	im Mittel	
Mol. Fe_2O_3	0.05	0.03	0.04	auf 1 Mol. Al_2O_3

und von derselben Ordnung als der Gehalt an Fe_2O_3 im kaolinischen Verwitterungssilikat, wie die folgende Tabelle ergibt:

Molek. Fe_2O_3 auf 1 Mol. Al_2O_3 im Sch.V.S.

Auszug	VII Surinam	II Wieringer- meer	IV Y	V Java (Kening)	XII Deli	im Mittel
Sch.	0.03	0.06	0.03	0.03	0.06	0.04

und dabei kann immer noch eine Spur aus dem U.V.S. herkommen.

Leider besitzen wir noch kein Mittel, um in einer Erde das anhaftende, durch eine starke Adhäsion gebundene Eisenoxyd von einem chemisch gebundenen oder wenigstens das Verwitterungssilikat durchdringenden Eisenoxyd zu unterscheiden.¹

4. Kann es kristallinisch vorkommen, mit drei oder ein Mol. Wasser, oder als kristallinisches Eisensilikat. Das ist noch nicht gehörig untersucht.² Ich erinnere daran, daß KLOBBER in

¹ H. KRAMERS (Mitteilungen aus der Versuchstation Oost-Java, Nr. 34) hat 1893 vorgeschlagen, dafür eine Lösung von Ammoniumcitrat zu benutzen, und auf einen Padas (Pegandan am Fuße des Tengger Gebirges, Residenz Probolinggo) angewandt. Weil nun wenig oder kein Fe_2O_3 in Lösung kam, dagegen ein frischer Hydrogel von Eisenoxyd, auch wenn es bei 100° getrocknet war, sich wohl in Ammoniumcitratlösung löste, so schloß er daraus, daß das Fe_2O_3 im Padas nicht frei vorkam, sondern mit einer Säure zu einem in Wasser unlöslichen Salze verbunden war. Das Mittel ist ganz ungenügend. Es ist gar nicht bewiesen und auch nicht annehmbar, daß das Fe_2O_3 in beiden Fällen denselben physikalischen Zustand und also auch dieselbe Löslichkeit in Ammoniumcitrat besitzt. Die Säure, woran es nach KRAMERS gebunden wäre, müßte Kieselsäure sein.

² Bei seiner mikroskopischen Untersuchung glaubte Herr VAN GELDER im braunen Padas VIII und auch im roten Padas X (aber weniger kristallinisches Eisenoxyd zu erkennen, indem der gelbe Padas (IX) nur amorphes Eisenoxyd zeigte. Nun gaben der rote und braune Padas noch ziemlich viel Eisenoxyd im Auszug c.

einem Raseneisenstein mikroskopische Kristalle von Ferrisilikat, so viel mir bekannt, zuerst entdeckt hat.¹ Sie bildeten starke polarisierende Stäbchen, lang 18, breit 3 Mikrons, mit abgerundeten Enden, hatten eine schwach gelbe Farbe, enthielten Fe_2O_3 und schieden mit Salzsäure einen Hydrogel von SiO_2 ab.

BAUER beschreibt das Eisenoxyd des Dioritlaterits teilweise als amorph (homogen und isotrop), teilweise als eine Anhäufung zu konzentrisch schaligen radialfaserigen Aggregaten, welche eine schwache Doppelbildung zeigen. Es ist die Frage, ob man das schon als kristallinisches Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat betrachten darf.² BAUER fragt sich nun, ob Fe_2O_3 in den Lateriten etwa mit Hydrargillit isomorph gemischt vorkommen kann; obwohl er das wohl erwarten könnte, findet er es doch nach der mikroskopischen Untersuchung sehr zweifelhaft. Das feinschuppige Aggregat ist ja ganz farblos. Ich bemerke, daß eine isomorphe Mischung allein für den kristallinen Zustand gelten kann. Man muß ein isomorphes Gemisch in einem kristallinen Gebilde (Mischkristall) von einem Gemisch amorpher Stoffe unterscheiden. In den Mischkristallen sind die Bestandteile als verschiedene Bausteine im kristallinen Gebäude zu betrachten. In den amorphen oder komplexen Mischungen sind die Bestandteile in willkürlichen Verhältnissen agglutiniert und bilden Absorptionsverbindungen.

Wir kennen bis jetzt nur kristallinischen Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) frei von Fe_2O_3 , durch das Mikroskop beobachtbar. Das Eisenoxyd ist oft daneben und in den Adern und Höhlen dazwischen

	Rote Padas	Braune Padas
	Fe_2O_3	Fe_2O_3
	0.8% /	1.35% /
Auf 1 Mol. Al_2O_3	0.63 Mol.	0.22 Mol.

Es bleibt also möglich, daß ein Eisensilikat mit dem Aluminiumsilikat verwachsen ist, doch kann nur eine nähere Untersuchung dies ausweisen.

¹ Sie wurden gefunden in den knollenartigen Koncretionen von diluvialen Sandkörnern mit mikrokristallinen Eisenspat. Diese Knollen lagen in einer Sandschicht von 1.25 m unter einer Schicht von 1.5 m Hochmoor in der Nähe vom Dorfe Sellingen (Provinz Groningen, Niederlande) an der deutsch-niederländischen Grenze. (Mitgeteilt von G. REINDERS und mir in der Sitzung der Kön. Akad. der Wiss. Amsterdam am 29. Dez. 1900. Der Raseneisenstein unter Hochmoor zu Sellingen und im Hochmoor zu Valthermond.)

² Eine Anzahl dünner übereinander liegender Schalen, wie beim Glaskopf, welche zwischen gekreuzten Nicols ein Sphärolithkreuz zeigen, das auf eine fein radialfaserige Struktur hinweist. BAUER. S. 126 und 128.

angehäuft. Ich halte es vorläufig für ganz unwahrscheinlich, daß Mischkristalle von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vorkommen. Dagegen kann es amorphe wasserhaltige Komplexe geben von Fe_2O_3 mit SiO_2 -armer Alaunerde.

§ IX. Der Wassergehalt des Eisenoxys.

Wie viel Wasser gehört dem freien Eisenoxyd im lufttrocknen Boden?

Der Hydrogel des Fe_2O_3 , aus einer verdünnten Lösung eines Fe_2O_3 -Salzes durch Ammon abgeschieden, hält eine große Menge Wasser absorbiert und entspricht keiner chemischen Formel. Der Gel, selbst wenn er ausgepreßt ist, enthält noch ± 20 Mol. H_2O (80 %) und nachdem er noch zwischen Filtrierpapier ausgepreßt ist, 7⁵—5 Mol. H_2O . Er scheint dann lufttrocken und verliert noch, während er 5 Jahre an der Luft verblieben, Wasser bis auf ± 3.5 Mol. Was oben vom Hydrogel der Alaunerde gesagt ist (S. 275) gilt auch von dem Hydrogel des Eisenoxys. Durch Aussetzen an niedrigen Wasserdampfdrücken verliert er Wasser und stellt sich mit diesem Druck in Gleichgewicht, wie ich ausführlich bestimmt habe. Indessen modifiziert er sich. Auch wenn er mit dem Gehalt von ± 5 Mol. H_2O an der Luft, oder unter Wasser mehrere Jahre verbleibt, modifiziert er sich allmählich und verliert an Absorptionsvermögen,¹ so daß er an der Luft oder im mit Wasserdampf gesättigten Raum nur ein Teil des verlorenen Wassers wieder aufnimmt.²

Wenn also der Hydrogel von Fe_2O_3 , aus einer Lösung eines Eisensalzes bereitet, mit der Zeit soviel Wasser verliert, läßt sich nicht erwarten, daß das amorphe Eisenoxyd im Boden, das durch Verwitterung entstanden ist, oder aus einer FeO -Lösung durch Oxy-

¹ Die isotherme des kolloidalen Fe_2O_3 bei 15°. *Z. anorg. Chem.* **30**, (1899), 185. Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat von Fe_2O_3 . *Journ. prakt. Chem.* **46** (1892), 497. L'hydrogel de Fe_2O_3 im Recueil. *Trav. chim. Pays-Bas.* **7** (1888), 106.

² Z. B.:	an der Luft:	im trocknen Raum:	bei 100°
Frisch bereitet	± 4.5	1.6	1.3 ⁷
Nach 6 Jahren	3.4	1.05	0.8 ¹
Nach 16 Jahren	1.7	0.7 ⁸	0.5 ¹
7 Jahre unter Wasser	4.4 (eben trocken geworden)	1.1	

ation gebildet und abgesetzt ist, einen hohen Wassergehalt (über ± 1 Mol.) besitzt, wenigstens nicht bei 100° gebunden hält.

Die folgende Tabelle zeigt, wieviel Mol. Wasser die eisenreiche Lateritböden über Schwefelsäure und bei 100° verlieren, auf 1 Mol. Fe_2O_3 berechnet:

	Laterit XVII sehr eisenreich			Laterit XVIII			Diorit-Laterit XIX		
	Fe_2O_3	Wasserverlust in trockn. Raum bei 130°		Fe_2O_3	Wasserverlust in trockn. Raum bei 110°		Fe_2O_3	Wasserverlust in trockn. Raum bei 110°	
%	42.9	1.20	0.6	35.7	1.6	3.1	27	0.6 ⁵	1.4 ³
Molek.	26.6	7	3.3	22.3	9	17	15.5	3	8
Verhältn.	1	0.2 ⁶	0.1 ³	1	0.4	0.7 ⁶	1	0.2	0.5 ³

Das Verhältnis Fe_2O_3 zu H_2O beträgt bei dem eisenreichsten Laterit nur $0.2^6 + 0.1^3 = 0.5$, und bei XVIII 1.2. Da nun der größte Teil dieses Wassers, das als Absorptionswasser zu betrachten ist, vom amorphen Teil des V.S. stammen muß (namentlich in XVIII) so folgt daraus, daß das Eisenoxyd im Laterit noch kein halbes Mol. schwach gebundenes H_2O enthalten kann. Da nun amorphes Eisenoxyd, wie es aus dem Hydrogel entsteht, im frischen Zustande bei 100° 1.4 H_2O und nach Modifizierung durch die Zeit weniger als 1.0 H_2O enthält, so kann man annehmen, daß im allgemeinen dem Eisenoxyd (im Lateritboden und auch in vielen anderen Böden) ein Wassergehalt zukommt von wenig mehr als 1 Mol. und bei 100° eher unter als über ein Molekül. Diese Annahme wird durch die Betrachtung auf S. 277 bestätigt, weil bei dieser Annahme für den kristallinischen Hydrargillit im Diorit- und Granit-Laterit drei Mol. H_2O berechnet werden können. Wenn ich auch zugebe, daß es Böden gibt, worin das freie amorphe Fe_2O_3 mehr als 1 Mol. H_2O enthält,¹ namentlich wenn das schwach gebundene Wasser mitgezählt wird, so erlauben die früheren Wasserbestimmungen noch keine Berechnungen in dieser Hinsicht. Ich bemerke nur, daß der Brauneisenstein $1\frac{1}{2}$ H_2O enthält, und daß das Eisenoxyd des hellgelben Padas sehr wahrscheinlich mehr Wasser gebunden hält als der rote und der braune Padas.¹

¹ Das Eisenoxyd des hellgelben Padas (6.7% Fe_2O_3) enthält wahrscheinlich mehr als 1 Mol. Wasser, welche Menge schwach gebunden ist, und welche er teilweise über Schwefelsäure bei 15° , teilweise bei Erhitzung bis 100° ver-
Z. anorg. Chem. Bd. 42. 20

Wird das Eisenoxyd unter gewissen, uns noch unbekanntem Umständen kristallinisch, wie wir dies bei der Alaunerde jetzt beobachtet haben, dann kann es 1 oder 2 oder 3 Mol. H_2O chemisch binden.¹ Göthit hat die chemische Formel $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, und ist, wie ich früher gefunden, beständig bis 300° .

§ X. Die Plastizität.

Was ist die Ursache der Plastizität?

BAUER und DUBOIS sagen, daß der Laterit nicht plastisch ist. DUBOIS erwähnt jedoch, daß Zwischenstufen bekannt sind, welche man Ton oder Lehm nennen kann. Der Laterit XIV ist plastisch.

Der gewöhnliche alluviale Ton, nicht allein in dem gemäßigten Klima, sondern auch in den Tropen ist plastisch, und um so plastischer, je nachdem der Gehalt an V.S. größer ist. Die Verhältniszahl ist 5—2.7 SiO_2 .

Der Padas, der neben SiO_2 -armen V.S. eine bedeutende Menge Ss.V.S. mit dem Verhältnis 3—2.5 SiO_2 besitzt, ist jedoch nicht plastisch. Die Laterite und die Delierde XIII, sowohl die viel Hydrargillit (XVIII—XX) als die viel SiO_2 -armen V.S. enthalten (XV—XVII) sind nicht plastisch.² Die Delierde XIII dagegen ist etwas plastisch, und enthält einen kaolinartigen Teil im V.S. Der Laterit XIV ist sehr plastisch, obgleich er im V.S. viel SiO_2 -armes Silikat enthält und daneben viel V.S. mit dem Verhältnis 1.6 SiO_2 , wovon ein großer Teil durch Schwefelsäure gelöst wird.

liert. Der rote (14 % Fe_2O_3) und der braune (8.7 % Fe_2O_3) enthalten mehr Fe_2O_3 als der gelbe Padas, und verlieren doch viel weniger Wasser über Schwefelsäure und bei 100° . Das würde stimmen mit der Ansicht von BAUER, der meint, daß der Wassergehalt des Fe_2O_3 in den Böden sehr verschieden sein kann, und sie demzufolge verschiedene gelbe und rote Farben besitzen. Leider fehlt es noch ganz an brauchbaren Wasserbestimmungen, um diese Ansicht zu bestätigen. Die Farbe wird auch beeinflusst durch die Menge des Eisenoxyds und die Mischung derselben mit dem Ton; sie muß eine andere sein, wenn das Eisenoxyd stellenweise angehäuft ist, als wenn es die feinen Bodenpartikelchen gleichmäßig in dieser dünnen Schicht bekleidet.

¹ Inwiefern Turgit, Pyrrhosiderit, Xanthosiderit, Limnit, denen die chemischen Formeln, 1 Mol. Fe_2O_3 mit resp. $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 Mol. H_2O gegeben sind, wahre kristallinische chemische Verbindungen sind, muß noch näher untersucht werden.

² Auch SCHLÖSING hat beobachtet, daß die freie oder SiO_2 -arme Alaunerde nicht plastisch ist.

Es ist also noch keine Beziehung zwischen der Plastizität und der Zusammensetzung des V.S. herzustellen; nur ist es sicher, daß der Hydrargilit und das V.S. mit dem Verhältnis $< 1\text{SiO}_2$ nicht plastisch ist. Die Ursache der Plastizität ist wohl noch unbekannt.

§ XI. Konstitution des Verwitterungsilikats.

Wie muß man das V.S. betrachten? Doch wohl nicht als ein Gemisch von chemischen Verbindungen $(\text{SiO}_2)^m(\text{Al}_2\text{O}_3)^n(\text{MO})^o(\text{H}_2\text{O})^p$ (worin m , n , o , p ganze einfache, jedoch variable Zahlen sind), welche nachfolgend aus dem kristallinen Silikat entstehen, indem m und o fortwährend abnehmen und H_2O aufgenommen wird.¹ Denn diese Vorstellung, daß es ein Gemisch wäre von wahren chemischen Verbindungen, ist in dieser Form ohne weiter nicht annehmbar. Das V.S. müßte dann durch Lösungsmittel in die verschiedenen Verbindungen aufzulösen sein, welche eine konstante Zusammensetzung haben würden.

Es stellt sich dagegen vor als ein Komplex von SiO_2 , Al_2O_3 und kleine Mengen alkalischer Basen in unbestimmten Verhältnissen. Solche Komplexe kommen viel vor, doch können wir ihre Natur und Zusammensetzung nicht näher erklären. Wir können vorläufig durch diese Vorstellung nur zum Ausdruck bringen, mit welchen anderen Erscheinungen und Zuständen, wobei auch Verbindungen oder Komplexe in unbestimmten Äquivalentverhältnissen auftreten, der Verwitterungsprozesses Analogie hat.

Ich weise zuerst auf die Zersetzung eines chemischen Hydrats bei höheren Temperaturen, wie ich diese bei kristallinischem Aluminiumhydroxyd und kristallinischem Berylliumhydroxyd beobachtet habe. Als wahre chemische Hydrate ist ihre Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen von Temperatur- und Wasserdampfspannung konstant. Das erste fängt erst bei 170° , das zweite bei 210° an Wasser zu verlieren und amorph zu werden. Diese Zersetzung schreitet bei höheren Temperaturen allmählich fort, ohne daß sich ein bestimmtes niedrigeres Hydrat bei einer gewissen Temperatur bildet.² Die Zersetzung geht also nicht mit Sprüngen, wie bei den wahren

¹ MO bedeutet CaO , MgO , K_2O , Na_2O , FeO .

² 3. Abhandlung. *Z. anorg. Chem.* 18 (1898). Umsetzung der Kristalle, Hydrate in amorphe Substanzen, S. 126—128.

Hydraten,¹ ist aber eine kontinuierliche. Die Zusammensetzung ändert sich also auch kontinuierlich. Die Eigenschaften der amorph gewordenen Verbindung sind denen der Hydrogels von Al_2O_3 und BeO ähnlich geworden, da die Wiederaufnahme von Wasser, wie der Verlust in kontinuierlicher Abhängigkeit von Temperatur, Wasserdampfdruck, und von Modifikationen der amorphen Substanz stattfindet.²

Ich weise zweitens auf die Zersetzungsprodukte von kristallinen Salzen durch Wasser, wenn daraus noch zunehmender Verlust von Säure oder Base keine kristallinische, sondern amorphe Substanzen entstehen, die ein unbestimmtes Komplex zu bilden scheinen. So bei Wismut-, Antimonsalzen u. s. w. Sie können unter Umständen wieder in den kristallinen Zustand übergehen mit einer bestimmten Zusammensetzung.

Drittens ist es fraglich, inwiefern die unbestimmten Verwitterungsprodukte einige Übereinstimmung oder Analogie haben mit den Absorptionsverbindungen (oder mit den festen Lösungen), deren Natur und Eigenschaften³ ich schon oft beschrieben habe. Diese entstehen z. B. wenn zwei oder mehr Kolloiden im Solzustande und in unbestimmten Mengen gemischt werden und gelatinieren, wodurch keine chemischen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, sondern Absorptionsverbindungen in unbestimmten Verhältnissen (Agglutinationen) erhalten werden — z. B. von SiO_2 mit Al_2O_3 oder mit Fe_2O_3

¹ d. h. so lange sie wahre Hydrate bleiben und also nicht amorph werden. Das ist für die höheren Hydrate von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, von vielen Salzen u. s. w. genügend bewiesen.

² Je nach der Modifikation, die sie erfahren haben durch Erhitzung, und andere Umstände absorbieren solche Stoffe in Wasserdampf, bei jeder Wasserdampfspannung, eine verschiedene Menge Wasser, ohne daß ein einfaches Äquivalentverhältnis auftritt. Siehe die Tabelle XVIII in meiner 3. Abhandlung über die Absorption, Seite 146. Man kann wohl nicht annehmen, daß das Oxyd bei der Entwässerung durch Hitze sich fortwährend mehr polymerisiert, so daß immer mehrere Molek. Oxyd mit 1 Mol. H_2O chemisch verbunden bleiben, und das erhitzte Hydrat, also ein Gemisch von hydratierten Polymeren wird, welches bei der Wiederaufnahme von Wasser höher hydratierte Polymeren bildet.

³ Diese sind: Amorpher Zustand des absorbierenden Komponents. Kein Verhältnis der Komponenten nach Äquivalenten.

Die Zusammensetzung abhängig vom Bau des amorphen Komponents und von den Modifikationen, die er erfahren hat.

Die Zusammensetzung nicht homogen, sondern kontinuierlich abhängig von der Temperatur und von der Konzentration der Lösung an der Substanz, welche absorbiert wird (im Falle eines Gases, vom Dampfdruck der Gasphase).

oder mit beiden im Gel-Zustande.¹ Diese Vereinigung des Gels hat eine ganz andere Natur, als eine wahre chemische Verbindung, $(\text{SiO}_2)^m \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^n$ oder $(\text{SiO}_2)^m (\text{Fe}_2\text{O}_3)^n$ u. s. w., worin m und n einfache ganze Zahlen sind, und welche kristallinische Form annehmen kann Weiter entstehen Absorptionsverbindungen zwischen Kolloiden und sogenannte Elektrolyten, wenn Gels Säuren, Basen, Salze u. s. w. aus Lösungen absorbieren. Man kann auf diese Weise Komplexe bereiten, die verschiedene Komponenten im amorphen Zustande enthalten (z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CuO u. s. w.), welche außerdem verschiedene Elektrolyte als Ionen oder als Salze absorbiert halten, und zwar in Mengen abhängig von der Konzentration der Lösung, woraus die Substanzen absorbiert sind.²

In der Natur kommen solche Komplexe unzweifelhaft vor. Ich weise besonders auf den weißen und den roten Bolus. Ein näheres Studium der Verwitterungsprodukte in dieser Hinsicht scheint mir sehr erwünscht, um über die Konstitution derselben mehr Licht zu

Die Stärke der Verbindung kontinuierlich abnehmend oder zunehmend mit der Zunahme oder Abnahme eines Komponents.

Siehe meine früheren Abhandlungen, und die letzte, 6. Abhandlung: Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, *Z. anorg. Chem.* 23 (1900), 321—372.

¹ Ibidem, S. 333—334.

² Neulich hat BILTZ sehr wichtige Untersuchungen über diese Absorptionsverbindungen publiziert: Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 1095). Das Verhalten einiger anorganischen Kolloide zur Faser, *ibidem*, S. 1766. Über die Einwirkung von As_2O_3 auf frischem Hydrogel von Fe_2O_3 , *ibidem*, S. 3138. Ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge (*Nachrichten der k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* 1904, 1). Er schreibt: „Alle diese Gebilde, welche durch Vereinigung von Gels oder Sols mit einander und mit Kristalloiden oder Elektrolyten zustande kommen, sind als Adsorptionsverbindungen zu betrachten, sofern es sich nicht unzweifelhaft um wahre chemische Verbindungen handelt. Die Ursache für ihre Entstehung ist in erster Linie in dem physikalischen Zustande der Kolloidstoffe zu suchen“. Es freut mich, daß Herr BILTZ in seinen Arbeiten zu denselben Ansichten gekommen ist, als ich schon seit 1888 vertreten habe, da ich zuerst Absorptions- (oder Adsorptions)verbindungen angenommen, charakterisiert und beschrieben habe. Auch BREDIG, PAULI haben jetzt Adsorptionsverbindungen angenommen. Die Verbindungen von Farbstoffen mit Textilfasern betrachtet auch ZACHARIAS als Absorptionsverbindungen (Zur Chemie der Textilfasern: *Zeitschr. Farben- und Textil-Chemie* 2 (1903), Heft 12), und G. GALZOTTI beschreibt und charakterisiert die sogenannten Metallverbindungen der Eiweißkörper auf Grund seiner Untersuchung nach der Phasenlehre als Absorptionsverbindungen, (HOPPE SEYLER, *Zeitschr. Physiol. Chem.* 40 (1904), 492).

verbreiten. Dafs bei der Verwitterung neben den amorphen Produkten auch kristallinische chemische Verbindungen entstehen können, ist selbstverständlich. Der Hydrargillit ist davon ein Beweis, wie viele andere kristallinische chemische Verbindungen, z. B. Eisenspat (Siderit), Vivianit, Ferrisilikat u. s. w.

§ XII. Der Verwitterungsprozeß.

Aus dem obigen erhellt es genügend, dafs allerlei Grade oder Stufen der Verwitterung vorkommen.

Der neue Befund, dafs diese in dem Laterit zu der Bildung von freier Alaunerde vorgehen kann, hat die Frage erhoben, ob die Zusammensetzung der ursprünglichen Silikate oder das Klima davon die Ursache sein kann, oder beide.

Es scheint annehmbar, dafs eine Verwitterung, welche SiO_2 -armes V.S. hervorbringt, eigen ist an Gesteinen, wie Diorit und Diabas, welche Plagioklasen, Hornblende, Glimmer u. s. w. enthalten. Der Laterit entsteht auch wirklich daraus, und damit ist in Einklang, dafs in den meisten Lateriten eine Anhäufung von Eisenoxyd stattfindet und dafs der Hydrargillit oft noch die Struktur der Hornblende zeigt. Jedoch die Beobachtung, dafs der Granitlaterit der Seychelleninseln an primärer Lagerstätte aus Granit entstanden ist, soll nach BAUER beweisen, dafs auch normale Feldspate eine Verwitterung erfahren können, die in SiO_2 -armes, und selbst in SiO_2 -freies Alaunerdehydrat von kristallinischer Form endet.

Darum ist die Hypothese aufgeworfen, ob nicht 1. das Klima der Tropen für diese Verwitterung notwendig wäre, 2. ein Verwitterungsprodukt wie Bauxit, das auch in gemäßigten Zonen gefunden wird, in einer früheren Periode entstanden wäre, als auch dort ein tropisches Klima herrschte.

Jedoch in den Tropen kommt auch ein V.S. mit der Zahl ± 3 vor, und es ist nicht bewiesen, dafs dieses überall aus Granit entstanden ist. Und zweitens ist es gar nicht bewiesen, dafs V.S. mit den Zahlen 2—0 nicht in gemäßigten Zonen gebildet wird. Im Gegenteil:

„In neuerer Zeit, sagt BAUER, hat man mehrfach Hydrargillit unter den Zersetzungsprodukten des Feldspats mancher Gesteine gefunden und zwar sind diese Vorkommnisse wahrscheinlich gar nicht so selten; sie wurden aber häufig verwechselt mit Kaolin.“ Über-

dies kommen die beiden Verwitterungsprodukte nebeneinander vor, wie BAUER vom Bauxit am Vogelsberg erwähnt: die Bauxitbrocken liegen in einem Tone, die auch durch Verwitterung eines basaltischen Gesteins gebildet ist. Beide Prozesse sind also an derselben Stelle vorgegangen. Die obigen Untersuchungen haben gelehrt, daß nicht allein Hydrargillit, sondern SiO_2 -arme Alaunerde vielfach neben dem gewöhnlichen Ton vorkommt (BAUER).

Über den Gang des Verwitterungsprozesses, welcher Laterit hervorbringt, sind auch Hypothesen aufgeworfen. LIEBRICH vermutet (und auch G. C. DUBOIS erwähnt es), daß Pyrit in den ursprünglichen Gesteinen vorkommt und den primären (eluvialen) Laterit hervorbringt. Durch die Oxydation des Pyrits entsteht Schwefelsäure, welche die Alaunerde auflöst und fortführt und anderwärts in Form von Konkretionen ablagert. Oder es wird dadurch (DUBOIS) aus dem Silikat ein Al_2O_3 -reicherer Produkt gebildet. Dieses muß dann durch die Einwirkung von Gewässern, die kohlen-saures Alkali enthalten, in Alaunerde übergehen. BAUER führt dagegen an, daß der Hydrargillit in dem Seychellenlaterit nicht in Konkretionen auftritt, sondern die ursprüngliche Struktur des Silikats, woraus er entstanden ist, bewahrt. Überdies ist keine der erwähnten Reaktionen beobachtet.

Daß Geologen solche Vermutungen aufwerfen, welche eigentlich nur einigermassen Phantasien¹ scheinen, beweist wohl, wie wenig von den Verwitterungsprozessen bekannt ist, nicht allein von der Lateritbildung, sondern auch von der Tonbildung. Wir können uns davon am besten Rechenschaft geben, wenn wir bemerken, daß fast auf alle Fragen die Antwort ausbleiben muß.

Bleibt der Verwitterungsprozess der gewöhnlichen alluvialen Tone stehen auf $\pm 4-3$, oder $\pm 3-2.5$? Oder können sie allmählich ineinander übergehen? Mit anderen Worten, dauert der Verwitterungsprozess, und dadurch eine Anreicherung an Al_2O_3 , noch immer fort? Findet diese vielleicht so langsam statt, daß wir es nicht bemerken? Sind diese Verhältnisse etwa in gewissem Sinne Ruhepunkte der Verwitterung normaler Feldspathen, weil der Ton den Verwitterungsagentien entzogen ist, woran er auf seiner ursprünglichen Bildungsstätte ausgesetzt war? Können die Diorite, Diabase, Anamesite ein V.S. geben, das viel schneller Kieselsäure verliert? Was ist der Unterschied zwischen dem kaolinischen und dem in Salzsäure lös-

¹ Denn es lassen sich mit gleichem Rechte andere Prozesse ersinnen, so lange keine Beobachtungen vorliegen.

lichen Teil des V.S.? Kann das erste in das zweite allmählich übergehen oder nicht? Geht es noch immer darin über, oder umgekehrt? Sind sie Verwitterungsprodukte desselben oder verschiedener Feldspate? Können metamorphische Wirkungen auf die Verwitterungsprodukte stattfinden und deren Zusammensetzung ändern? Sind die Tone und Laterite Gemische von gewissen Verwitterungsstufen, oder stellen sie auf primärer Lagerstätte ein Gemisch kontinuierlicher Verwitterungsstufen dar?

Da es jetzt wahrscheinlich ist, daß der Feldspat sowohl zu dem V.S. I und II, als zu III und IV verwittern kann, so müssen wir uns gestehen, daß wir mit den Umständen und Agentien, wodurch die Verwitterung so verschiedene Stufen erreichen kann, in ihrem Zusammenhang gänzlich unbekannt sind und auch nicht wissen, wo die viele Kieselsäure bei der Lateritbildung bleibt. Nur steht es fest, daß, wie DUBOIS sagt, ein Verwitterungsprozess vorkommt, welcher die Tendenz hat, das Silikat allmählich in Hydrargillit umzusetzen, und ist es wahrscheinlich, daß dabei Absetzungen von Quarz und Bildung von sekundären Silikaten auftreten können.

Die obigen Ergebnisse und Betrachtungen, welche nur als höchst bescheidene Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsböden und des Verwitterungsprozesses betrachtet werden dürfen, und welche zu so vielen unbeantworteten Fragen Anleitung gegeben haben, machen es nach meiner Ansicht sehr wünschenswert, daß zuerst viele genaue Analysen des Verwitterungssilikats gemacht werden, und zwar auf primärer Lagerstätte, in verschiedenen Bodenarten, in verschiedenen Himmelsgegenden, und in verschiedenen Stadien der Verwitterung. Diese müssen mit der Zusammensetzung des ursprünglichen Gesteins, woraus sie entstehen, verglichen werden. Eine Bestimmung der Kieselsäure und der alkalischen Basen in den Verwitterungsprodukten darf dabei nicht ausbleiben. Vielleicht kann dabei die hier befolgte Methode von Nutzen sein.

Nachschrift.

Im September-Hefte dieser Zeitschrift bespricht PAUL ROHLAND die Plastizität der Tone. Als Ursache davon nimmt er eine eigentümliche Vereinigung von kolloidal gelösten Stoffen an, in der Porzellan- oder Tonmasse mit der eigentlichen Tonsubstanz (in reinster Form $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Als solche Stoffe nennt er Kieselsäure, Alaunerde, organische Substanzen. Die eigentümliche Vereinigung,

die ROHLAND annimmt, muß doch wohl eine Agglutination, also eine Absorptionsverbindung sein, und die Entfernung dieser kolloidalen Stoffe müßte die Eigenschaft der Plastizität aufheben. Ob jedoch freie Kieselsäure oder Alaunerde allgemein in plastischen Tonen vorkommen, und dann in genügender Menge, ist nicht untersucht. Nach dem obigen sind die Laterite, auch wenn sie kolloidale freie, oder SiO_2 -arme Al_2O_3 enthalten, im allgemeinen nicht plastisch. Es kommt mir vor, daß die Plastizität und das Schwinden eine Eigenschaft des Verwitterungssilikats selbst ist, jedoch daß die Umstände, unter welchen dies stattfindet, noch zu unbekannt sind.

Tabellen der Analysen.

1. Lößböden.

Tabelle I. Löss.¹ Niederlande A bei Elsloo (Prov. Limburg) auf 3 m Tiefe Niederlande B unter der Bauschicht des Zypenbergs bei Velp, Provinz Gelderland

Auszug	A		B	
	% Al_2O_3 gelöst	Verhältnis	% Al_2O_3 gelöst	Verhältnis
a	1.8 ⁴	3.7	1.2 ³	3.2
c	2.3	3.4	0.9	3.5
Sch.	1.7	2.0	0.6	2.5

2. Tonböden aus den Niederlanden, Java, Suriname.

Tabelle II. Leichter Ton.² Niederlande, Schlamm aus dem Wieringermeer bei der Provinz Nord-Holland.

Tabelle III. Leichter Ton.³ Niederlande, Provinz Groningen bei Middelstum.

a (1/2 St.)	II		III	
	% Al_2O_3 gelöst	Verhältnis	(1 St.) % Al_2O_3 gelöst	Verhältnis
a (1/2 St.)	0.8 ⁵	5	2.6 ⁷	4.6
c	1.7 ³	4.6	3.14 ⁴	6.8(?)
Sch.	3.0	2.4	5.9	2.2

Tabelle IV. Schwererer Ton.⁴ Niederlande. Frischer Schlamm aus dem Y-Busen vor der Trockenlegung.

Tabelle V. Schwererer Ton.⁵ Java — Kultivierter Boden, in der Nähe des Kening-Flusses, Residenz Rembang.

a (1/2 St.)	IV		V	
	% Al_2O_3 gelöst	Verhältnis	% Al_2O_3 gelöst	Verhältnis
a (1/2 St.)	1.8 ⁶	3.1 ¹	6.9	3.0 ⁰
c	4.4 ⁵	3.1 ²		
Sch.	5.0	2.2	4.2	2.0 ³

¹ Ausführliche Analyse unter meiner Leitung gemacht durch Herrn H. W. WOUDESTRA, *Chem. cand. Abh. d. Kgl. Akad. v. Wissens. Amsterdam* 7 (1900), 2. Sekt., Nr. 3.

² Ausführliche Analyse in d. *L. V. St.* 37 (1889), 250—255.

³ Diese Analyse ist von Dr. SJOLLEMA nach meiner Methode ausgeführt.

⁴ Ausführliche Analyse: *L. V.-St.* 37 (1889), 241—249.

⁵ Ausführliche Analyse: *L. V.-St.* 37 (1889), 274—278.

Tabelle VI. **Schwererer Ton.** Surinam.¹ Neu urbar gemacht. Kakaopflanzung Margarethenburg an der Nickerie in der Nähe der Meeresküste.

Auszug	VI 1. Analyse		Auszug	VI 2. Analyse.	
	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis		% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis
a (1/4 St.)	1.4	1.3	a (1/2 St.)	2.6	1.8
b	3.0	2.8	b {	8.0	2.7
c ₁	7.0	2.7			
c ₂	2.2	2.7 ⁷	c	3.6	2.8
Sch.	8.8	2.0	Sch.	7.9	2.0

Tabelle VII. **Schwererer Ton.** Suriname. Viele Jahre kultiviert. Kakaopflanzung Leliendaal an der Commewyne in der Nähe der Meeresküste.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis
a (1/4 St.)	1.0	1.2 ⁵
b	1.9	3.0
c ₁	4.9	3.2
c ₂	3.1	2.2 [?]
Sch.	11.7	2.0

3. Padasböden aus Java.

sogen. Padas, gar nicht plastisch, ein Konglomerat feiner Teilchen, durch ein Bindemittel zementiert. Vulkanischer Ursprung.

Tabelle VIII. Java — Residenz Tegal — bei Djati Basang. Braunfarbig. Sehr hartes kleines Konglomerat.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis	%						Zusammen %
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
k ₁ (5 Min.)	0.5	3.0	0.9 ²						SiO ₂ 23.3
k ₂ (30 Min.)	2.8	1.3	2.2			0.5 ⁶	0.5		Al ₂ O ₃ 14.0
a (5 Min.)	1.7	3.0	3.1 ⁰	2.2 ⁷		0.8	0.4 ³		Fe ₂ O ₃ 8.7
b ₁ (5 Min.)	1.4	3.1	2.6 ¹	2.1 ⁰					
b ₂ (30 Min.)	3.2	3.3	6.3 ⁴	3.5 ³					MgO 1.0
c	2.4	3.8	5.4 ⁰	0.8 ⁰					Alkal. 0.5
Sch.	2.0	2.2	2.7 ¹	wenig	0.1 ⁵	0.0 ⁷			Unlöslich 41.2
Summa:	14.0		23.3	8.7	1.5	1.0	0.2	±0.3	Wasser { α 6.0 β 0.8 γ 3.2 } 10.0
α Verlust über Schwefelsäure. β Verlust bei 100°. γ Verlust bei Glühhitze.									
100.2									

¹ Ausführliche Analysen von VI und VII. Landbouwkundig Tydschrift 1903, S. 314—355. Groningen, J. B. WOLTERS.

Tabelle IX. Hellgelb. Residenz Preanger Regentschaften-Distrikt Bandung bei Lembang-
Dedjung, Brungkulen. Lose zusammenhängendes feines Konglomerat.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältn.	%					Zusammen %
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	
k ₁ (5 Min.)	4.0	0.3	0.7 ⁸					SiO ₂ 15.0
k ₂ (30 ")	1.9	0.9	1.0 ⁸					Al ₂ O ₃ 15.1
a (10 ")	6.0	2.5	8.8 ⁹	5.7 ⁵	0.3	0.1 ⁹	} 0.2	Fe ₂ O ₃ 6.7
b (20 ")	1.3	2.5	1.9	0.9 ²	0.3 ⁸	0.1 ³		CaO 1.0
c	1.6	2.7	2.5	0.0 ⁵	0.3 ⁴	0.1 ²		MgO 0.4
Sch.	0.3		15.0					Alkal. —
Abgeschl. 2.6 ⁵ 15.1		} 2.5	4.4 ³					Abgeschl. 7.4
					6.7	1.0	0.4	± 0.2
								Glühverlust α 8 } 16.5
								β 2 ⁸ }
								γ 5 ⁹ }
								100.8

Tabelle X. Rot. In der Nähe von Padas IX bei Tjipanas. Hartes feines Konglomerat.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältn.	%					Zusammen %
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	
k ₁ (5 Min.)	4.5 ⁵	0.77	2.0 ⁸					SiO ₂ 22.2
k ₂ (30 ")	5.0 ²	0.77	2.2 ⁸					Al ₂ O ₃ 24.2
a (5 ")	7.2	1.8	7.4 ⁸	1.1 ⁵	0.3	0.1 ⁴	} ± 0.2	Fe ₂ O ₃ 14.1
b ₁ (5 ")	2.8 ⁴	} 2.4	} 7.3 ⁸	6.5 ⁹	0.2 ⁴	0.1 ⁹		CaO 1.1
b ₂ (30 ")	2.3 ⁸			4.8 ¹	0.2 ²	0.1 ⁴		MgO 0.7
c	1.8 ⁴	2.3	1.8 ⁵	1.3 ⁵	0.1 ⁸	0.1 ⁴		K ₂ O 0.2
Sch.	0.9 ¹	2.2	1.1 ⁹	0.3 ²	0.0 ⁷	0.1 ³		Ungel. 20.2
Zusammen: 24.2			22.2	14.1	1.1	0.6 ⁷	± 0.2	Glühverlust α 8.3 } 17.2
								β 0.8 }
								γ 8.1 }
								99.9

4. Vulkanische Böden.

Tabelle XI. Java¹. Residenz Paseroean. Distrikt Malang.

A. von Gondang Legie, B. von Sirka Anjar, zwischen den Vulkanen: der Kloet und der Semeroe.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältn.	%				Das Unlösliche
			Hu- mus	Glühverlust α	β u. γ	Unlös- lich	
A.							
c	17.28	2.2	3.8	6.8	6.3 ⁵	36.5	Sanidinfeldspat mit Glasein- schlüssen, 3.2 Magnesit, Plagioklasen. Hornblende, Magnetit, Körnergröße einzelne Mikrons bis 0.9 mm.
Sch.	0.25	± 3.6					
B.							
c	11.2		3.4	3.7	3.4	56.0	

¹ Siehe die ausführliche Analyse von XI in L. V. St. 37 (1890), 269 — von XII S. 258.

Tabelle XII. Urwaldboden.¹ Sumatra, Residenz Deli bei Medan, war das erste Mal mit Tabak bepflanzt. Hoher Humusgehalt. **Rotbraun.**

Erste Analyse.			Zweite Analyse.			
Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis	Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis	
a (30 Min.)	1.6	0.9	k ₁	11.75	0.97	
a ₁ bei 100° (30 M.)	6.3 ⁴		k ₂	12.6		
b	4.5 ⁶		2.2		24.35	
c	12.8 ⁴	25.3	Unlöslich.	20.5	Sandinfeldspat mit Glaseinschl. Plagioklasen. Viel dunkelgrüne Hornblende. Etwas Angit. 4.3% Magnetit. Körnergröße der Krist. 3 Mikrons bis 0.5 mm.	
Sch.	1.2 ⁸		3.2	Humus.		5.1
Zusammen: 26.6		Glühverlust				
		α 16.2				
		β } 12.5				
		γ }				

Tabelle XIII. Urwaldboden.¹ Sumatra bei Medan. **Graufarbig.**

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis	%	Das Unlösliche
a (30 Min.)	2.9	2.1	Humus 32.2	War wie im Deliboden XII (kein Quarz) 0.9% Magnetit.
o	7.9	2.7	Glühverlust α 7.6	
Ss.	4.0	2.0	β 8.3	
			γ	
	14.8		Unlöslich 47.7	

5. Lateritische Böden.

Tabelle XIV. **Plastischer Laterit** mit wenig Fe₂O₃. Surinam — hohe Ufer der Unten-Nickerie.

1. Analyse betrifft die ausgesuchten Teile der Erde, welche keine rote Adern zeigten; die zweite die Erde, wie sie gesammelt war.

1. Analyse.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis	%				Zusammen %
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
a (30 Min.)	8.6 ³	0.3	1.5 ³		0.1 ⁷	0.08	SiO ₂ 26.0 Al ₂ O ₃ 35.9 Fe ₂ O ₃ 3.8 CaO u. MgO 0.5 Unlöslich 16.8
k ₁ (5 ")	3.9 ⁴		4.9 ³	1.3 ³			
c	3.1 ⁰		8.9 ⁷	2.0 ⁵	0.1 ⁷	0.04	
	9.3 ⁶	25.0 ⁸					
Sch.	10.9		1.6 ²	10.5 ⁵	0.4	wenig	
	35.9 ³		26.8	3.8	±0.4	±0.1	K ₂ O u. Na ₂ O n. best Glühverlust α 2.7 β 0.5 ⁵ γ 13.5
							16.7
							99.8

¹ Siehe die ausführliche Analyse von XI in *L. V. St.* 37 (1890), 269 — von XII S. 258. — von XIII S. 265.

2. Analyse.

<i>b</i>	13.6	4.0	6.3	± 0.2	Zusammen
----------	------	-----	-----	-------	----------

Die 16.7% unlöslichen Teile bestanden aus: Quarz, Oligoklas, Sillimannit, Diathen, Zirkon und Illmenit (Titaneisenstein), kristallinisches Hydrargillit wurde nicht beobachtet.

25 ⁰ / ₀	Zusammen
17 „	Glühverlust
24 „	Abgeschlämmt
32 „	Bei der Schlämme zurück bleibend
98 ⁰ / ₀	

Tabelle XV—XVII. Drei eisenreichere nicht plastische Laterite aus Surinam.

Tabelle XV. Erde, durch Verwitterung eines Diabas oder Dioritgesteins entstanden. Am Fuß des Avenovero-Falls. Sekundäre Lagerstätte.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis Al ₂ O ₃ :SiO ₂	%				Zusammen
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
<i>k</i> ₁ (5 Min.)	1.5 ⁽¹⁾	1.4 ⁴	1.2 ⁸				SiO ₂ 26.8
<i>k</i> ₂ (30 „)	5.0 ⁰⁽¹⁾	2.0	5.9 ⁴		0.3 ⁵	0.2 ⁸	Al ₂ O ₃ 27.9
<i>b</i> (30 „)	6.3 ⁷	1.5 ⁷	5.9 ⁰	13.9			Fe ₂ O ₃ 17.8
<i>c</i> ₁ (30 „)	5.2 ⁰	1.4 ⁷	4.5 ⁰	3.0 ⁵⁽⁸⁾	0.2	0.1	CaO 0.8
<i>c</i> ₂ (30 „)	4.0 ³	1.4	3.2 ⁸	0.5	0.2	0.0 ³	MgO 0.4 ⁵
<i>S</i> ₃	5.7 ⁸	1.7 ³	5.9 ¹	0.3 ⁵	0.0 ⁷	0.0 ⁴	Alkal. Phosphs. n. b.
	27.9		26.8 ¹	17.8	0.8	0.4 ⁵	Glühverl. α 3.2 β 0.0 γ 12.4 Ungelöst 10.4
							99.7

Tabelle XVI. Erde, durch Verwitterung eines Diabas- oder Dioritgesteins entstanden. Sekundäre Lagerstätte. Am steilen Ufer eines „Kreekje“ (Baches) an der linken Seite der Blanche Marie.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis Al ₂ O ₃ :SiO ₂	%				Zusammen %
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
<i>k</i> ₁ (5 Min.)	2.6	0.8	0.4 ³				SiO ₂ 17.4
<i>k</i> ₂ (30 „)	8.4	0.4 ⁴	2.2 ⁴		0.2	0.1	Al ₂ O ₃ 26.5
<i>b</i> (30 „)	8.0	1.5 ⁶	7.9 ⁶	11.1 ³			Fe ₂ O ₃ 11.6
<i>c</i> (30 „)	4.2	1.6	4.0 ⁰	0.3 ⁷	n. b.	n. b.	CaO/MgO ± 0.5
<i>Sch.</i>	3.3	1.7 ⁷	3.4 ³	0.0 ⁶	n. b.	n. b.	Alkal. Phosphs. n. b.
	26.5		17.4 ⁵	11.6			Glühverl. α 2.5 β 0.0 γ 12.3 Ungelöst 28.9
							99.5

¹ Nachdem bei einer ersten Analyse allein *k*₂ bestimmt war und 6.4⁵% Al₂O₃ und das Verhältnis 2.1 ergeben hatte, wurde in einer doppelten Menge Erde (5 g) erst *k*₁ und darauf *k*₂ bestimmt. Es wurde also im ersten Auszug *k*₁ das Verhältnis 1.4 erhalten, und erst in *k*₂ ein höherer Kieselsäuregehalt. Die Summe von *k*₁ und *k*₂ ergibt das Verhältnis 1.9³.

² Diese Menge Eisenoxyd rührt größtenteils vom Illmenit her, welches durch die konzentrierte Salzsäure bei Siedehitze gelöst wird.

Tabelle XVII. Erde, sehr eisenreich aus dem Bette einer Kreek, nördlich von der Blanche Marie.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhältnis Al ₂ O ₃ :SiO ₂	%		Zusammen %
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	
k ₁ (5 Min.)	1.0	1.1 ⁵	0.7 ¹	42.9	SiO ₂ 6.6
k ₂ (30 „)	3.2	1.7	3.1 ⁷		Al ₂ O ₃ 11.4
b (30 „)	7.2 ⁸	0.7	2.6 ⁸		Fe ₂ O ₃ 42.9
	11.4 ⁸		6.6		
c	n. b.				Glüh- verl. α 1.2 β 0.6 γ 11.1 } 12.9
Sch.	n. b.				
					P ₂ O ₅ Alkal. Basen n. b.
					c, Sch. u. ungel. 26.0
					99.8

Diese Laterite sind aus Diabas oder Diorit entstanden.

Das U.V.S. enthält Sillimannit, Disthen, Zirkon, Titaneisenstein und daneben Feldspat (normale) und Quarz. Hydrargillit wurde nicht beobachtet. Die Körnchen sind bei XVII durch die große Menge Eisenoxyd am festesten zusammenzementiert. Bei XV ist der Zusammenhang viel loser. Sie sind nicht plastisch.

In XV beträgt die Größe der Körnchen 2.5—11 Mikrons, einzelne größer bis 0.3 mm; die Sillimannitkörnchen sind im allgemeinen die größten. Die Erde XVI, welche 1/3 ihres Gewichts an schwersten Teilen enthält, hat größere Quarzkörnchen (bis 0.5 mm).

Tabelle XVIII. Laterit mit krist. Hydrargillit. Surinam. Distrikt Nickerie. — Vom rechten Ufer der Fallawatra, in der Nähe des Cremer-Wasserfalles.

1. Analyse.

Auszug	% Al ₂ O ₃	Verhältnis	%			
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
k ₁ (5 Min.)	3.8	0	0.7 ⁵			
k ₂ (30 Min.)	14.5	0.2 ⁴	2.1 ⁷			
	18.3					
a (5 Min.)	4.0	1.1 ⁵	2.7 ⁴	3.1 ⁵	0.22	0.1
b (15 Min.)	6.0 ⁵	0.6	2.0	30.0 ⁶	0.25	0.1
c	1.9	0.7 ⁵	0.8 ⁵	2.4 ⁵		
	12.0					
	30.3		8.5	35.6	0.5	0.2

2. Analyse.

Auszug	% Al ₂ O ₃	Verhältnis	%	
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃
a (30 Min.)	6.1 ³	0.1 ³	0.4 ⁶	17.0
k ₁ (5 Min.)	6.0	0.3 ⁴	1.2 ²	
b (5 Min.)	6.4 ³	0.8 ⁵	3.0 ¹	16.0
	18.6			
k ₂ (30 Min.)	11.6	0.2 ²	1.9 ²	
c	0.9 ⁶	1.8	1.0 ⁶	1.6
	12.6			
	31.2		7.8	34.6

Zusammen %		Unlösliches
1. Analyse	2. Analyse	
SiO ₂	8.5 ³	7.6
Al ₂ O ₃	30.4	31.2
Fe ₂ O ₃	35.7	34.6
CaO	0.5	± 0.5
MgO	0.2	± 8 } 7
Silikat	3.1	± 4
Titaneisen	3.0	
Unlöslich	α 3.1	19.2
Glüh-	β 0.9	
verlust	γ ₁ 0.2	
	γ ₂ 14.8	
	100.4 ⁰ / ₀	
		100.1 ⁰ / ₀

Das U.V.S. betrug nur ± 6.1%,
und darunter war die Hälfte Titan-
eisenstein (Ilmenit).
Das übrige bestand aus:
Sehr wenig Quarz
Sillimannit
Disthen
Zirkon

Tabelle XIX—XX. Laterit auf primärer Lagerstätte. — Seychellen Inseln.

Tabelle XIX. Diorit-Laterit.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhält.	%				Zusammen %	Analyse v. BAUER
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		
k ₁ (30 Min.)	23.6	{ 0.08 ⁵	0.2 ⁷				SiO ₂ 1.2	?
a (30 „)	2.7		0.2 ³	5.2	0.1		Al ₂ O ₃ 42.6	49.9
b	7.7	{ 0.07 ⁴	0.3 ³	21.1	0.2		Fe ₂ O ₃ 27.0	20.1
k ₁ (5 Min.)	1.0		0.1 ⁵				CaO, MgO 0.5 ⁵	
c	5.7	{ 0.06	0.2 ⁸	0.7	0.2		Unlöslich 3.3	+ 3.9
k ₁ (5 Min.)	1.9						α 0.6	
	42.6		1.2 ⁶	27.0	0.5	0.01	β 0.3 ⁶	25.1
Fluorwass.	2.6	0.5	0.6				γ ₁ 0.0	
							γ ₂ 24.2	
							99.8	99.9 ⁰ / ₀

Tabelle XX. Granit-Laterit.

Auszug	% Al ₂ O ₃ gelöst	Verhält.	%				Zusammen	Analyse v. BAUER
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		
a (20 Min.)	7.3 ⁵	{ 0.0 ⁵	0.6 ⁶	0.5 ⁵	0.2	Spuren	SiO ₂ 2.3 ⁵	?
k ₁ (30 „)	15.3 ⁶		1.0 ³	3.2 ⁶	0.07			Al ₂ O ₃ 26.0
b (20 „)	1.3 ³	{ 0.8 ⁴	1.0 ³			Spuren	Fe ₂ O ₃ 3.8 ¹	4.6
k ₁ (10 „)	0.8 ⁵		0.5 ⁹	Spur				CaO 0.3
c	0.8 ³	{ 1.0				Spuren	Unlöslich	53.8
k ₁	0.2 ¹		2.3 ³	3.8 ¹	0.3		Quarz	
	26.0						α 0.3 ⁶	49—50
Fluorwass.	Spuren						β 0.6 ⁴	
							γ ₁ 0.0	
							γ ₂ 12.9	
							13.9	14.4
							100	100

Das nichtgelöste wurde mit Fluorwasser aufgeschlossen,
und enthielt nur unbedeutende Spuren von Al₂O₃ und Basen;
war also reiner Quarz.

Tabelle XXI—XXIV. Alkalische Basen.

Tabelle XXI. Nach Entfernung von NaCl, MgCl₂, CaSO₄ durch Wasser und nach Abzug des kohlensauen Kalkes.

Auf 1 Mol. Al₂O₃.

		% Gehalt an Al ₂ O ₃	Durch Salzsäure gelöst				Durch Schwefelsäure gelöst					
			Mol. CaO	Mol. MgO	Mol. K ₂ O	Mol. Na ₂ O	Mol. CaO	Mol. MgO	Mol. K ₂ O	Mol. Na ₂ O		
Frischer Ton unter Meerwass. abgesetzt	schwerer IV	6.5	<i>E</i> ¹ <i>a-c</i>	0.09 0.06	1.3 0.5	0.02 0.16	0.02 0.03	5.0	0.04 ⁶	0.04	0.14	0.05 ⁵
	sandiger II	2.5	<i>E</i> <i>a-c</i>	0.18 0.24	0.25 0.85	0.06 0.16	0.03 0.1	2.3	0.04	0.11	0.13	0.04
Java V	schwerer Ton	6.9	<i>E</i> <i>a-c</i>	0.05 0.22	0.07 0.20	0.01 ⁵ 0.08	0.02 0.07	4.2	0.05	0.04	0.05	0.08
Surinam VI	schwerer Ton	13.5	<i>a-c</i>	0.06	0.14	0.09	0.01 ⁵	8.8	0.00 ⁵	0.06	0.17	0.02
Vulkani- scher Ton	Gondang Legie	17 ³	<i>E</i> <i>a-c</i>	0.05 0.25	0.01 ² 0.13	0.06 0.09	0.00 ⁴ 0.03					
	Java XI	Sirka Anjar	11 ⁴	<i>E</i> <i>a-c</i>	0.04 0.36	0.01 0.29	0.00 ⁷ 0.00 ⁸	0.00 ⁴ 0.04				

¹ *E* = Essigsäure.

Tabelle XXII—XXIII. Alkalische Basen in den auf folgenden Auszügen.

Tabelle XXII. Ton aus Suriname (VI).

% Al ₂ O ₃	Verhältnis zu SiO ₂ in Mol.	Auszug	Auf 1 Mol. Al ₂ O ₃			
			Mol. CaO	Mol. MgO	Mol. K ₂ O	Mol. Na ₂ O
1.2 ⁵	1.3	<i>a</i>	0.33	0.83	0.10	} 0.01 ⁵
3.4 ⁴	2.7	<i>b</i>	0.05	0.32	0.07 ⁷	
4.6 ²	2.7	<i>c</i> ₁	0.02 ⁷	0.14	0.08 ⁶	
2.5 ⁴	2.7	<i>c</i> ₂	0.02 ⁸	0.10	0.09 ⁶	
1.8 ⁶	2.7	<i>c</i> ₃	0.03 ⁰	0.08	0.11 ⁸	
8.8 ⁶	2.0	Sch.	0.00 ⁵	0.06	0.17	0.02 ⁵

Tabelle XXIII.

	%-Gehalt an Al ₂ O ₃		Mol. CaO	Mol. MgO	Mol. K ₂ O	Mol. Na ₂ O
Deli, Sumatra. Rotfarbig XII	} 1.6 { 6.3 { 4.5 { 13.0 {	<i>E</i>	0.37	0.08	0.04	} 0.01 ⁴
		<i>a</i>	0.25	0.11	0.06	
		<i>a</i> ₁	} 0.02 {	0.03	0.01 ³	
		<i>b</i>		0.08	0.00 ⁵	
		<i>c</i>	0.01	0.03	0.01 ⁴	

Tabelle XXIII. Fortsetzung.

	%-Gehalt an Al_2O_3		Mol. CaO	Mol. MgO	Mol. K_2O	Mol. Na_2O
Deli, Sumatra.	2.9	<i>a</i>	0.24	0.17	0.02	0.04
Graufarbig. XII	7.9	<i>c</i>	0.10	0.05	0.02 ⁵	1.0
Gelbe Padas. IX	11.9	k_1, k_2, a	0.04	0.04		
	1.3	<i>b</i>	0.5	0.2		
	1.6	<i>c</i>	0.4	0.2		
Rote Padas. X	16.7	k_1, k_2, a	0.04	0.24		
	2.8	b_1	0.15	0.1		
	2.4	b_2	0.15	0.15		
	1.8	<i>c</i>	0.17	0.26		
Braune Padas. VIII	5.0	k_1, k_2, a	0.2	0.25		
	4.6	<i>b</i>	0.3	0.16		
	2.4	<i>c</i>		0.3		

Tabelle XXIV. Prozent in verdünnter Essigsäure löslich nach Abzug der
Karbonate, Chlorüre und Sulfate.

	% CaO	% MgO	% K_2O	% Na_2O
Ton { IV Y	0.27	0.7	0.10	0.11
II Wieringermeer	0.39	0.25	0.14 ⁵	0.05
V Rembang (Kening)	0.23	0.14	0.10	0.07
Vulk. { XII Deli	0.33	0.05	0.06 ⁵	0.03
XI { Gondang Legie	0.42	0.08	0.09	0.04 ⁵
Sirka Anjar	0.34	0.06	0.12	0.04 ⁵

Tabelle XXV. Wassergehalt des V.S. (Bei der Annahme, dafs an 1 Mol.
 Fe_2O_3 im Boden ± 1 Mol. H_2O festgebunden ist.)

		Molek. H_2O auf 1 Mol. Al_2O_3		Wenn das Wasser des Fe_2O_3 nicht abgez. wird
		α	$\beta + \gamma$	
IV	Schwerer Ton-Y (Frisch)	2.8	2.1 ⁷	2.4 ³
V	Schwerer Ton-Java	2.5	2.1 ⁷	2.4 ³
VI	Schwerer Ton-Surinam	1.4	1.3 ⁴	1.4
II	Sandiger Ton-Wier. Meer (Frisch)	2.8	2.0	2.2
XII	Vulkan. Ton Deli (rotfarb.)	1.3	2.6 ⁶	2.8
XIII	Vulkan. Ton Deli (graufarb.)	2.8	1.7 ³	2
XI { A	Vulkan. Ton Java	2.0	1.9	2.2
	B	Vulkan. Ton Java	1.1	1.4

Tabelle XXV. (Fortsetzung.)

		Molek. H ₂ O auf 1 Mol. Al ₂ O ₃				Wenn das Wasser des Fe ₂ O ₃ nicht abgez. wird
		α	β	$\beta+\gamma$	γ	
IX	Padas Java (gelbe)	± 8	± 1		1.8	2.2
X	Padas Java (rote)	2	0.2		1.5	1.9
VIII	Padas Java (braune)	2.5		1.2 ^b		1.6
XIV	Lateritton Surinam (plastisch)	0.4 ^b	0.1 ^a		2.1	2.2
XVII	Lateritton Surinam (eisenreich)	0.6		2.9		5.5
XVIII	Lateritton Surinam (viel Hydrargillit und viel Fe ₂ O ₃)	0.8	0.6		2.0	2.8
XX	Lateritton Seychelleninseln (Granit) (viel Hydrargillit und Fe ₂ O ₃)	0.08	0.14		2.7 ^c	2.8
XIX	Lateritton Seychelleninsel (Diorit) (viel Hydrargillit)	0.08	0.2		2.7	3.2

Leiden, Anorg. Laboratorium der Universität, 4. August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1904.

Die Absorption von Wasser durch Ton.

Durch J. M. VAN BEMMELEN.

Das Absorptionsvermögen des Bodens für Wasser und Gase ist ein wichtiger Faktor ihrer Fruchtbarkeit. Bei Tonböden kommt dieses Vermögen besonders dem Ton zu (auch dem Humus) und ist abhängig von der Zusammensetzung und von den physikalischen Eigenschaften des Verwitterungssilikats und des Humus. Dadurch werden die sogenannte Hygroskopizität und Wasserkapazität bestimmt. Unter Hygroskopizität wird verstanden die Menge Wasser, welche als Wasserdampf durch die über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete Erde absorbiert werden kann. Unter Wasserkapazität die Menge Wasser, welche die Erde als Wasserdampf und als flüssiges Wasser zusammen absorbieren kann; dabei kommt auch die Bodenstruktur in Betracht.

Dieses Wasser ist absorptiv gebunden. Es steht also nicht in einfachem Äquivalentverhältnis mit dem Verwitterungssilikat (wie auch mit dem Gehalt an Eisenoxyd, Humus) und ist nicht mit Sprüngen abhängig von dem Wasserdampfdruck und der Temperatur des Mediums, sondern ist kontinuierlich davon abhängig. Von der Temperatur ist es nur in geringem Grade abhängig. Dieselben Gesetze gelten hier wie für die kolloidalen Körper im allgemeinen. Das Gewicht einer ton- und humushaltigen Erde ist also nicht konstant,

sondern ändert sich mit der Änderung des Wasserdampfdrucks und (obgleich wenig) mit der Temperatur (innerhalb 0° und 120°). Diese Ab- und Zunahme des Gewichts sind jedoch unter den gewöhnlichen Umständen gering (von 0—0.5 %) und werden erst bedeutend, wenn der Wasserdampfdruck einige Millimeter (in Quecksilberdruck) steigt oder abnimmt. Bei Analysen von Erden muß man also den Wasserverlust bestimmen, wenn sie über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet oder mit einem bestimmten Wasserdampfdruck in Gleichgewicht gebracht sind; im letzten Fall muß man jedoch, wie sich ergeben wird, auf eine Hysterisis im Absorptionsvermögen achtgeben.¹

Um zu beweisen, daß für Böden, mit einem Gehalt an kolloidalen Ton und Humus, dieselben Gesetze gelten als für poröse und für kolloidale Körper im allgemeinen, wurde untersucht 1. ob die Erde bei jedem Wasserdampfdruck einen bestimmten Wassergehalt aufweist, und zwar bei $\pm 15^\circ$ zwischen den Drucken Null und 12 ccm (gesättigter Wasserdampf) 2. ob die Absorption umkehrbar ist und dabei Hysterisis zeigt, 3. ob die Absorptionsgeschwindigkeit kontinuierlich (nicht mit Sprüngen) abnimmt, je nachdem schon mehr absorbiert ist, — dagegen kontinuierlich zunimmt, je nachdem weniger absorbiert ist.

Die zwei tonreichen, plastischen Erden aus Surinam I A und B wurden diesen Untersuchungen unterworfen. Diese eigneten sich dafür, weil der Tongehalt so hoch war, weil kohlenaurer Kalk

¹ Bei den Analysen der Erde I A und I B aus Surinam habe ich, bevor eine Menge davon abgewogen wurde, dieselbe mit einem Wasserdampfdruck von ± 12 mm in Gleichgewicht gebracht, und danach mit einem Dampfdruck von 9 mm. Dieser Druck entsprach ungefähr dem mittleren Dampfdruck in meinem Laboratorium (während 2 Jahren mit einem Hygrometer von KLINKERFUSS beobachtet). Bei Hygrometerständen, welche von 65—85° variierten, variierte das Gewicht derselben Menge Erde ungefähr 1 % (auf die Schwefelsäure trockne Erde berechnet). Bei jeder Änderung im Feuchtigkeitszustande der Luft änderte sich das Gewicht der Erde. Bei der Bestimmung des Betrages dieser Zunahme oder Abnahme muß man in Betracht nehmen 1. ob die Änderung bei einem hinauf- oder herabgehenden Gang stattgefunden hat, der Hysterisis wegen, 2. ob der Feuchtigkeitszustand sich lange genug erhalten hat, bis daß die Erde Gleichgewicht damit erreicht hat. (Der Einfluß einer Temperaturänderung ist in diesen Fällen wohl zu gering, um in Rechnung zu treten.) Die Unregelmäßigkeiten, die bei den Bestimmungen beobachtet wurden, sind aus dieser letzten Ursache zu erklären. So wurden bei demselben Stande des Hygrometers an verschiedenen Tagen Differenzen beobachtet, welche bis 0.4 % des Gewichtes betragen, und die Ursache davon war, daß die Erde noch kein Gleichgewicht mit dem jedesmal herrschenden Feuchtigkeitsgehalt der Luft erreicht hatte.

fehlte, und weil das Eisenoxyd (nur 4—5 %) und der Humusgehalt keinen bedeutenden Einfluss ausüben konnten.

Die folgende Tabelle gibt die Prozentmengen Wasser an, welche durch 100 Teile bei 100° getrockneter Erde unter verschiedenen Dampfdrücken absorbiert sind, bei der Temperatur von $\pm 15^\circ$, sowohl bei Entwässerung (\downarrow), als bei Wiederwässerung (\uparrow).¹ Alle Zahlen sind auf 100 Teile bei 100° getrockneter Erde berechnet.

Tabelle I.

Wasserdampfdruck mm	Erde I A			Erde I B		
	% Wasser absorbiert durch 100 Teile bei 100° getrocknete Erde		% Differenz zwischen	% Wasser absorbiert durch 100 Teile bei 100° getrocknete Erde		% Differenz zwischen
	\downarrow	\uparrow	\downarrow und \uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow und \uparrow
12 ⁷	31	31		27 ⁴ (²)	27 ⁴ (²)	
12 ²	15 ⁶	13 ⁶	2	16 ²	13 ⁶	2.6
11 ⁴ (³)	14 ⁵	12 ⁵	2	13 ³	11 ³	2
10 ⁵	9 ⁷	8 ³	1.5	10 ⁰	8 ³	1.7
9	7 ⁰	6 ⁰	1.0	8 ³	6 ⁰	1.4
7	5 ⁴	4 ⁷	0.7	6 ⁴	5 ⁵	0.9
5	4 ⁰	3 ⁴	0.6	4.9 ⁷	4.3 ⁰	0.6 ⁷
3	3 ²	2 ⁰	0.3	4.3 ⁰	3.8 ³	0.4 ⁷
1.9	2 ⁵	2 ³	0.2	3.3 ⁶	3.0 ³	0.2 ⁵
0.0 bei 100°	0.5 ⁶ 0.0			1.1 0.0		

Der Wassergehalt von I A war, auf bei 100° getrockneter Erde berechnet:

¹ Die Mengen verdampften und absorbierten Wassers wurden bestimmt, (wie früher bei meinen Versuchen über Kolloide) durch Stellen der Erde in einer dünnen Schicht auf flachen Schalen ausgebreitet, in einem Exsikkator mit Schwefelsäure verschiedener Stärke gefüllt, solange bis Gleichgewicht erhalten wurde. Dafür genügten 1—2 Tage bei Drucken unter 9 mm, 2—14 Tage für Drucke über 9 mm. Für gesättigten Wasserdampfdruck (12.7 mm) war eine lange Zeit nötig, wohl 2—3 Monate.

² Die Erde war noch nicht ganz gesättigt.

³ Dampfdruck von Wasser mit 10 % Schwefelsäure. Diese Bestimmung ist später gemacht, nach Anleitung der Abhandlung von RODEWALD und A. MITSCHELICH (1904), welche die Hygroskopizität von Erden bei dieser Zusammensetzung der verdünnten Schwefelsäure (nur wenig von dem Dampfdruck des Wassers verschieden) bestimmt haben. (Siehe S. 322.) Meine Tabellen sind schon vor zwei Jahren gemacht.

100°	5.6 ⁸
135°	4.7
150°	4.4

Die bei 100° getrocknete Erde kann also bei gewöhnlicher Temperatur wohl 31% Wasser absorbiert halten¹ (39%), ohne sichtbar feucht zu sein.

Es ergibt sich aus der Tabelle, daß der Absorptionsprozess umkehrbar ist. Die Entwässerung und Wiederwässerung kann beliebig wiederholt werden. Dabei tritt eine Hysteresis auf, wie die Differenzen der Zahlen von ↓ und ↑ zeigen. Der Betrag dieser Hysteresis hält gleichen Schritt mit dem Betrag der Absorption. Auch in dieser Hinsicht kommt der Ton mit den kolloidalen Gels überein.²

Der Gang der Absorption oder umgekehrt der Verdampfung, also die Absorptionsgeschwindigkeit, ergibt sich aus den folgenden zwei Tabellen.³ Alle Zahlen sind wieder auf 100 Teile bei 100° getrockneter Erde berechnet.

Tabelle II.

Absorption von Wasserdampf über Wasser durch 100 Teile bei 100° getrockneter Erde.

Erde I A			Erde I B		
Anfangsgehalt 1.1 %			Anfangsgehalt 1.5 %		
% Wasser absorbiert	Zeit (Stunden)	% Wasser absorbiert in 1/2 Stunde	% Wasser absorbiert in 1/2 Stunde	Zeit (Stunden)	% Wasser absorbiert
3.9 ⁵	1	2	2	1	4.0
1.6 ⁵	1	0.8 ²	0.6 ⁶	1	1.3 ²
0.4 ⁷	1/2	0.4 ⁷	0.5 ³	1/2	0.5 ³
1.1 ³	1 1/2	0.3 ⁸	0.3 ¹	1	0.9 ⁴
0.6 ⁹	1	0.3 ⁴	0.3 ⁷	1	0.7 ⁵
0.5 ⁶	1	0.2 ⁸	0.2 ⁴	1	0.4 ⁷
0.9 ⁴	2	0.23 ⁵	0.2 ¹	1	0.4 ²
0.6 ⁶	2	0.16 ⁵	0.1 ⁹	2	0.7 ⁷
0.4 ⁷	2	0.11 ⁵	0.12 ⁷	3	0.7 ⁶
2.8 ²	17	0.08 ³	0.09 ⁴	17	3.2 ¹
Abs. 13.3%	in 29 1/2 St.			in 28 1/2 St.	13.2% abs.

¹ d. h. 100 Teile auf 100° trockne Erde halten absorbieren 31 Teile Wasser.

² Siehe über die Hysteresis bei den Hydrogels meine 1. Abhandlung über Absorption: *Z. anorg. Chem.* 13 (1896), 267—274.

³ Die Erde wurde erst über Schwefelsäure entwässert, dann über Wasser in einen Exsikkator gestellt, und nach bestimmten Zeiten gewogen. Aus diesen

Als die Erden ungestört während 24 Stunden über Wasser standen, absorbierten sie ungefähr dieselben Mengen Wasserdampf, also in $\pm 5\frac{1}{2}$ Stunden weniger. Während den folgenden zwei bis drei Monaten fand noch Absorption statt, später nicht mehr.

Tabelle III.

I A		I B	
Zeit	% Wasser absorb.	% Wasser absorb.	Zeit
1. Tag	14.9	13.1	1. Tag
2. "	1.8 ^o	1.9	2. "
3. "	1.0 ^o	$5 \times 0.5^5 = 2.7^5$	3.—7. Tag
4.—7. Tag	$4 \times 0.8^3 = 3.3^3$		
8. Tag	0.4 ⁷	0.3	8. Tag
9. "	0.2 ⁸	0.2	9. "
nach 1 Monat	4.6 ¹	6.7	nach 1 Monat
" 2 $\frac{1}{2}$ "	5.1	nicht weiter fortgesetzt	
	31.8	24.9 %	

Ein zweiter Versuch gab für I A übereinstimmende Zahlen. Auch die Zahlen von I B sind wenig verschieden, wenn man in Betracht zieht, daß die Genauigkeit für längere Zeiten nicht groß ist.

	Erster Versuch	Zweiter Versuch
Also betrug die Absorption der Erde I A		
nach einem Tag	14 ^o %	15 ^o %
nach einer Woche	21 ⁵ "	21 ⁷ "
nach fünf Wochen	26 "	24 ⁸ "
und im Maximum nach ± 1 Monate	31 ⁵ "	

Zeiten kann die Absorptionsgeschwindigkeit abgeleitet werden. Als Einheit wurde eine halbe Stunde gewählt und später ein Tag, nachdem 13 % Wasser in einem Tag (von 24 Stunden) absorbiert war. Diese Geschwindigkeitszahlen haben natürlich keinen absoluten, sondern nur einen relativen Wert. Sie gelten nur für denselben Exsikkator und dieselbe Menge darin anwesende Erde. Sie lehren nur die Stärke der Absorption in Abhängigkeit von dem Wassergehalt kennen. Die Erde, welche auf diese Weise mit absorbierten Wasserdampf bei $\pm 15^o$ gesättigt war, wurde danach über Schwefelsäure gestellt, und auf dieselbe Weise die Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt.

Tabelle IV.

Verdampfung von Absorptionswasser über Schwefelsäure auf 100 Teile bei 100° getrockneter Erde.

Erde I A			Erde I B		
Anfänglicher Gehalt ¹ 27.1 %			Anfänglicher Gehalt ¹ 26.7 %		
% Wasser verdampft	Zeit (in Stund.)	% Wasser verdampft in der 1/2 Stunde	% Wasser verdampft in der 1/2 Stunde	Zeit (in Stund.)	% Wasser verdampft
8.6 ⁵	2	2.1 ⁶	1.8 ⁷	2 1/2	9.3 ⁵
3.9 ⁵	1	1.9 ⁷	1.7 ⁷	1	3.5 ⁴
3.9 ⁵	1 1/2	1.3 ²	1.3	2	5.2 ³
3.2 ⁸	1 1/2	1.0 ⁹	0.9 ³	1/2	0.9 ³
0.8 ⁵	1/2	0.8 ⁵	} 0.6 ³	1	1.3 ⁶
0.7 ⁵	1/2	0.7 ⁵		} 0.4 ⁷	1/2
0.5 ⁶	1/2	0.5 ⁶	} 0.3 ³		2
0.3 ⁸	1/2	0.3 ⁸			
0.3 ⁵	1/2	0.3 ⁵			
		Abnehmendv.			
2.2 ⁶	6	0.3 ⁵ —0.1	0.4—0.1	6	1.7 ⁸
1.1 ³	17	0.03 ³	0.02 ³	17	0.7 ⁴
Verdampft 26.1%	31 1/2			32 1/2	24.9% verdampft
noch anw. 1.0 „					1.8 „ noch anw.
27.1%					26.7%

Aus den Tabellen II, III und IV lässt sich ableiten:

Die Verdampfung geschieht bei der mit Wasserdampf gesättigten Erde erst mit einer Geschwindigkeit, welche fast nicht von flüssigem Wasser verschieden ist. Meine Beobachtungen waren noch nicht genau genug, um die Differenz in diesem Stadium zu bestimmen. Erst als ein Gehalt erreicht war, welches einem Dampfdruck von 12⁵ mm entspricht (und also nur 0.5 mm unter gesättigtem Druck), war die Abnahme der Geschwindigkeit merkbar. Sie nahm kontinuierlich ab von $\pm 2\%$ — < 0.03 in der halben Stunde. Nach einem Tage war der Gehalt fast erreicht, der mit konzentrierter Schwefelsäure im Gleichgewicht war, und dessen Dampfdruck also bei $\pm 15^\circ$ Null näherte.²

¹ Die Erden I A und I B waren noch nicht ganz mit absorbiertem Wasserdampf gesättigt, als sie über Schwefelsäure gestellt wurden. Denn da würden sie +31 % absorbiertes Wasser enthalten haben. (Siehe Tabelle I.)

² Die Zeiten, welche die Entwässerung und Wiedererwässerung bedürften, waren kleiner als die Tabellen angeben, weil die wiederholten Wägungen jedes-

Die Geschwindigkeit der Verdampfung wird dann allmählich unendlich klein, wie bei allen ähnlichen Prozessen. Durch Temperaturerhöhung wächst sie wieder, so daß bei 100° in kurzer Zeit noch eine Menge von 0.56 % (bei 1 A) und von 1.1 % (bei I B) ausgetrieben wird. Diese Mengen werden nicht merkbar größer als die Erde bei 100° in einem Strome schwefelsäure-trockner Luft erhöht wurde. Der Einfluß des Wasserdampfdrucks ist also bei 100° unbedeutend.

Die Geschwindigkeit der Absorption der Schwefelsäure-trockne Erde ist groß genug, daß nach einem Tage (24 Stunden) eine Menge Wasser absorbiert war, welche einem Dampfdruck von 12^3 mm entspricht.

Für die übrige Menge die noch absorbiert wurde, waren noch ungefähr drei Monate nötig. Dieses Wasser ist also sehr schwach gebunden. Auch bei der Absorption wird also die Geschwindigkeit allmählich unendlich klein.

Bei Temperaturen von $15-100^{\circ}$, und weiter bis 150° verliert die Schwefelsäure-trockne Erde verhältnismäßig wenig Wasser. Die Menge Wasser, die zwischen 15° und $\pm 110^{\circ}$ ausgetrieben wird, ist noch umkehrbar, denn sie wird wieder absorbiert, wenn die Erde über Wasser gestellt wird. Bei noch höheren Temperaturen wird das stärker gebundene Wasser ausgetrieben doch ist der Wassergehalt und der Gang der Entwässerung nicht mehr genau zu bestimmen, weil die Humusteilchen, welche die Erdteilchen bekleiden, sich zersetzen. Auch ist der Prozeß nicht mehr umkehrbar, weil die kolloidalen Verwitterungssilikate sich modifizieren, und damit ihr Absorptionsvermögen. Um die letzten Teile Wasser auszutreiben, muß höher und höher erhitzt werden, wie bei amorphen Stoffen, die Wasser enthalten, und bei kolloidalen Stoffen, wie Hydrogels von SiO_2 , Al_2O_3 u. s. w. allgemein beobachtet ist.¹

mal eine Zeitvermehrung veranlaßten, erstens weil beim Wägen eine geringe Menge Wasser entweder verdampft oder absorbiert wurde, zweitens weil der Exsikkator jedesmal geöffnet wurde, und also Luft eintrat, die zu viel oder zu wenig Wasserdampf enthielt. Obgleich nun die Zeit des Wägens so gut als möglich abgezogen ist, so ergibt sich doch eine Differenz von 5—6 Stunden zwischen der Tabelle II, wo zehnmal, und die Tabelle III, wo nur einmal gewogen wurde.

¹ Siehe meine dritte Abhandlung über Absorption: Der Wassergehalt der Hydrogels von SnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , BeO , SiO_2 bei höheren Temperaturen. Tabelle XVI—XVIII, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), S. 144—146.

Wie viel von dem bei Temperaturen über 110° ausgetriebenen Wasser kein Absorptionswasser, sondern chemisch gebundenes Wasser ist, läßt sich noch nicht bestimmen.

Die Kraft, womit die Wasserteilchen durch das Tonteilchen gebunden wird, muß für die auf folgenden Wasserschichtchen, welche auf und in den Tonteilchen absorbiert sind, von verschiedener Größe sein. Sie ist nach meiner Ansicht in diesen Schichten kontinuierlich stärker, je nachdem das Wasserteilchen näher beim Tonteilchen liegt. Die Dampfspannung, welche die Erde besitzt, muß um so schwächer sein, je nachdem mehrere dieser Schichten verdampft sind; dagegen um so stärker, je nachdem schon mehrere Schichtchen absorbiert sind. Die oberflächliche Schicht auf jedem Tonteilchen hat eine Dampfspannung, die mit derjenigen des umgebenden Dampfmediums Gleichgewicht macht. Sobald diese Dampfspannung größer ist, wird Wasserdampf absorbiert; sobald dieselbe kleiner ist, verdampft Wasser aus der Erde. Dem entsprechen die Absorptions- und Verdampfungsgeschwindigkeiten. Die Geschwindigkeit der Absorption ist um so größer, je nachdem die Tonteilchen weniger absorbiert halten; um so kleiner, je nachdem sie schon mehr absorbiert haben. Für die Geschwindigkeit der Verdampfung gilt das Umgekehrte.¹

Bei chemischen Verbindungen (Hydraten) ist die Geschwindigkeit der Aufnahme und des Verlustes von Wasser bei der Bildung eines höheren oder eines niederen Hydrats, eine konstante.

Bei der Absorption wird Wärme frei. A. MITSCHERLICH hat diesen Betrag bei kolloidalen Substanzen und bei verschiedenen Böden bestimmt als Benetzungswärme. Diese steht in engem Zusammenhang mit der Bodenoberfläche. Diese Wärmeentwicklung findet, wie zu erwarten war, nach demselben Gesetze statt, wie die Absorption. Je nachdem die Erde schon mehr oder weniger absorbiert hat, ist auch die Wärmeentwicklung geringer oder größer. Eine Erde, die erst über konzentrierte Schwefelsäure oder bei 100° entwässert ist, entwickelt eine fortwährend abnehmende Menge Kalorien, wenn sie nachfolgend einige Male dieselbe Menge Wasser-

¹ A. MITSCHERLICH ist einer anderen Ansicht. Er nimmt an, daß die Oberfläche der Teilchen nur eine einzelne Molekulschicht anziehen kann. Siehe seine interessante Abhandlung in: *Landwirtsch. Jahrb.* 30, 361—445, besonders S. 375.

² In der oben zitierten Abhandlung.

dampf absorbiert. Neuerdings haben **RODEWALD** und **A. MITSCHERLICH** die Hygroskopizität von einigen kolloidalen Stoffen und Bodenarten bestimmt, indem sie ebenso dieselbe schwefelsäure-trocken über Wasser stellten. Sie nahmen jedoch kein reines Wasser, sondern Wasser, welches 10 % H_2SO_4 enthielt, damit keine Störungen durch Kondensation auftraten, und der Gehalt von 10 % nach ihrer Meinung die Hygroskopizität nur wenig beeinflussen kann. Es ergab sich, daß die Benetzungswärme der Absorption von Wasserdampf unter diesen Umständen (Hygroskopizität) entsprach, und daß diese Hygroskopizität aus ihrer Benetzungsgleichung zu berechnen war. Die Berechnung gibt ungefähr dieselben Zahlen, welche durch die Absorptionsversuche erhalten waren.¹

Die Wasserkapazität.

Wird die Hygroskopizität bestimmt durch die Menge Wasser, welche die Tonteilchen (auch der Humus) aus gesättigtem Wasserdampf absorbieren, die ganze Wasserkapazität entspricht der Menge Wasser, welche 100 Teile schwefelsäure-trockne, oder bei 100° getrockneter Erde aus flüssigem Wasser absorbiert. Diese Menge ist abhängig 1. von der Art des Bodens, besonders von ihrem Ton- und Humusgehalt, und von der Art und Zusammensetzung des Tons; 2. von den kapillaren Hohlräumen, welche die Erdteilchen voneinander trennen, welche wieder abhängig sind von der Art, wie die Teilchen sich geordnet haben. Der Einfluß von Salzen kann ja ein Krümeln der Tonteilchen bewirken; umgekehrt kann der Ton dichtsclämmen, wenn lösliche Salze (auch kohlenaurer Kalk) ganz abwesend sind. Lösliche Salze, und zwar in sehr geringer Menge koagulieren den Ton (Übergang aus dem Sol- in den Gelzustand). Dabei werden die Adhäsions- und Kohäsionskräfte geändert zwischen Wasser und Tonteilchen und zwischen den Tonteilchen gegenseitig. Ebenso können mechanische Wirkungen, Zersetzung von organischen Substanzen, Wirkungen von Organismen den Boden loser machen

¹ Z. B.:	Benetzungswärme	Hygroskopizität
Weizenstärke	20.89	31.75
Strenger Tonboden (Java)	17.58	23.81
Moorboden	18.13	18.88
Kaolin		5.4
Lehmboden		1.4—3
Quarzsand		0.034

Landw. Versuchsstationen 59 (1904), 483.

und kapilläre Räume erweitern. Es ist also notwendig, die Erde soviel als möglich in einen dichtgeschlämmten Zustand zu bringen, wenn bestimmt wird, wie viel Wasser die Erde eingesogen halten, also im ganzen absorbieren kann. Ich habe diese Bestimmung auf die schon früher von mir befolgte Methode ausgeführt.¹ Sie ergab für die bei 100° getrocknete Erde I A (welche dann noch 5.6% stärker gebundenes Wasser enthält):

Als Wasserdampf } nach einem Tag absorbiert bei 15° } nach längerer Zeit	14.9% <u>± 16.7 „</u>	31% ^o
Als flüssiges Wasser absorbiert		56% „
Die ganze Wasserkapazität beträgt also		<hr style="width: 100%;"/> 87% ^o

Das Gewicht der Erde war fast verdoppelt.

Eine früher (1873) gemachte Bestimmung der Wasserkapazität eines frischen schweren Tonbodens im damals trocken gelegten Y (bei Amsterdam) ergab: 98%^o.

Auch einige andere schwere Tonböden ergaben wenig davon abweichende Zahlen.²

Diese Tone, welche eine so hohe Hydroskopizität und Wasserkapazität haben, sind alle plastisch und reich an einem Verwitterungssilikat mit dem Verhältnis von Al_2O_3 zu SiO_2 1 : ±3 (durch Salz-

¹ Der lufttrockene Tonboden wurde nicht feingerieben, sondern in reinem Wasser ganz aufgeweicht. Der nasse Schlamm wurde auf einem gewogenen Trichter (a) mit einem gewogenen Filter (sowohl bei 100° getrocknet (b), als mit Wasser befeuchtet (c) gewogen) gebracht und gegen Verdampfung geschützt so lange hingestellt, bis kein Wasser mehr durch das Filter abließ, kein Wasser mehr auf der glatten Oberfläche übrigblieb, und die Masse nicht mehr einschrumpfte. Dabei bildeten sich keine sichtbaren Risse oder Höhlen. Dann wurde gewogen (d), bei 100° getrocknet und wieder gewogen (e). Also war

Das Gewicht der auf 100° getrockneten Erde . . . $e - (a + b) = A$
 „ „ „ mit Wasser vollgesogenen Erde $d - (a + c) = B$
 „ „ des absorbierten Wassers = $B - A$.

Eine Wiederholung des Versuches gab ungefähr dieselbe Zahl für die Wasserkapazität.

² Im Jahre 1858 und 1859 bestimmte ich die Wasserkapazität auf dieselbe Weise in schweren Tonböden:

Acht Muster Ton aus zwei Poldern des trockengelegten Y	77—95
Ton aus dem Finsterwolder Dollard-Polder (Provinz Groningen)	70
Diese Zahlen sind auf die lufttrockene Erde berechnet.	
Der Ton aus Surinam ergibt nach derselben Berechnung	82

säure gelöst) und $1 : \pm 2$ (durch Schwefelsäure gelöst).¹ Die Wasserkapazität ist wahrscheinlich geringer bei nicht plastischen Böden, deren Verwitterungssilikat reicher an Al_2O_3 ist. Doch fehlen noch Bestimmungen der Hygroskopizität und der ganzen Wasserkapazität bei dergleichen Böden, z. B. Lateriten.

Es ist also wünschenswert, daß mehrere dieser Bestimmungen gemacht werden. Laterite eignen sich dafür am besten, sowohl plastische als nicht plastische, wenn sie wenig Humus und Eisenoxyd enthalten und reich an Ton sind.

¹ Die Hygroskopizität ist nach MITSCHERLICH nur 5.4.

Leiden, Anorg. Labor. der Universität, 4. August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1904.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure.

Erste Mitteilung:

Über die Lichtempfindlichkeit des Schwefelselens.

Von

A. GUTBIER und J. LOHMANN.

In den reinen wässerigen Lösungen von seleniger Säure ruft Schwefelwasserstoff bekanntlich zunächst nur eine Gelbfärbung der Flüssigkeit hervor, welche, wie der eine von uns bereits gezeigt hat,¹ durch die Bildung eines flüssigen Hydrosols bedingt ist.

Da dieses Hydrosol, wie wir demnächst noch ausführlich zeigen werden, auch im undialysierten Zustande durch eine große Beständigkeit ausgezeichnet ist, kann man sich nicht wundern, daß erst bei länger fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die reinen wässerigen Lösungen von seleniger Säure die Abscheidung eines Niederschlages erfolgt, und daß dann auch diese kanariengelb gefärbte Abscheidung sich nicht filtrieren läßt, sondern durch das feinste Filter glatt hindurchgeht.

Durch Aufkochen derartiger Lösungen und besonders leicht bei Gegenwart von Wasserstoff-Ionen — Salzsäure — wird der kolloidale Zustand zerstört und der Niederschlag ballt sich zusammen, um in Gestalt feuerroter plastischer Klumpen, welche durch ihr Aussehen an Siegellack erinnern, zu Boden zu sinken.

Diese charakteristische Farbenänderung von Gelb in Rot, welche den Übergang des Hydrosols in das Gel anzeigt, wurde von allen den Forschern, welche bisher über die Schwefelverbindungen des Selens gearbeitet haben, der durch das Kochen bedingten höheren Temperatur zugeschrieben; nebenbei wurde aber auch beobachtet, daß der Niederschlag von selbst nach einiger Zeit eine rote Farbe annahm.

Bei einem unserer zahlreichen Versuche haben wir die interessante Wahrnehmung gemacht, daß die Rotfärbung auch auf der Einwirkung des Lichtes beruht!

¹ A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 32, 292.

Wir hatten nämlich in einem Literkolben eine wässrige Lösung von Selendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so daß eine kolloidale gelbgefärbte Lösung, in welcher außerdem noch ein gelbgefärbter Niederschlag suspendiert war, vorlag; dieser Kolben war ungefähr zwei Stunden lang in einer Entfernung von 2 m dem matten und trüben Winterlichte ausgesetzt gewesen, als wir bemerkten, daß der gelbe in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag an der dem Lichte zugewandten Seite feuerrot geworden war! Durch Umschütteln des Kolbeninhaltes wurde der rotgefärbte Niederschlag zum Absitzen gebracht und bei fortgesetzter Belichtung konnten wir schon nach 10—15 Minuten wieder an der dem Lichte zugewandten Seite deutlich eine Farbenveränderung konstatieren. Schliesslich konnten wir durch fortgesetztes Umschütteln und Belichten des Kolbeninhaltes die gesamte Menge des Niederschlages in die rote Modifikation überführen und absitzen lassen!

Nach Wiederholung des Experimentes erweiterten wir die Versuche zunächst dahin, daß wir Schwefelwasserstoff unter Lichtabschluß in eine wässrige Lösung von Selendioxyd einleiteten.

Zu diesem Zwecke benutzten wir ein kleines, innen und außen schwarz angestrichenes Kästchen, in welchem sich die reine wässrige Lösung des Selendioxyds in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen befand; das Schwefelwasserstoffgas wurde mit Hilfe von Glasröhren, die durch überzogene schwarze Gummischläuche lichtdicht gemacht worden waren und durch die ebenfalls lichtdichte Bohrung des Kästchens in die Flüssigkeit eintauchten, eingeleitet.

Die ganze Operation wurde in der Dunkelkammer vorgenommen, in welcher dann auch das gebildete gelbgefärbte flüssige Hydrosol des Schwefelselens in zwei Substanzgläschen verteilt wurde. Das eine Glas wurde mit schwarzem Papier vollständig überklebt und durch Aufbewahren in dem oben beschriebenen lichtdichten Kästchen vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, während das andere Gläschen vier Stunden lang an das Fenster gestellt und so unter öfterem Drehen und Umschütteln belichtet wurde.

Nach der angegebenen Zeit war das kanariengelb gefärbte flüssige Hydrosol vollständig in das rotgefärbte Hydrosol verwandelt; das vor dem Lichte geschützte Präparat blieb dagegen zwölf Tage lang unverändert, und dann erst wurde infolge der langen Zeit der am Boden befindliche Niederschlag allmählich rotgefärbt!

Um die Lichtempfindlichkeit dieser Selenschwefelniederschläge noch weiter zu untersuchen, stellten wir uns auf folgende Weise

eine lichtempfindendes Papier dar, mit welchem wir neue Versuche anstellten:

Ein Stück reines Filtierpapier wurde mit einer wässerigen Lösung von Selendioxyd getränkt und dann in der Dunkelkammer auf dem Rande eines zur Hälfte mit frischbereitetem gesättigten Schwefelwasserstoffwasser angefüllten Becherglases liegend solange dem Schwefelwasserstoff ausgesetzt, bis das Papier auf der einen Seite gleichmäßig hellgelb gefärbt war.

Noch in nassem Zustande wurde das Papier zur einen Hälfte mit schwarzem Papier abgedeckt und dann dem Lichte ausgesetzt: schon nach Verlauf einer Viertelstunde war ein scharfer Farbenunterschied zwischen der belichteten und der nicht belichteten Fläche des Papiers deutlich wahrzunehmen, denn die belichteten Stellen hatten eine lebhaft rote Färbung angenommen, während das Papier da, wo es lichtdicht abgedeckt war, rein gelb geblieben war!

Auf derartig vorbereitetes und dann getrocknetes Papier — da durch Erwärmen Rotfärbung eintritt, wurde das Trocknen des Papiers in einem Exsikkator über Phosphorpentoxyd und naturgemäß im Dunkeln vorgenommen! — wirkt das Licht dagegen nur sehr langsam und schwach ein.

Trotzdem ist es uns aber gelungen, mit Hilfe eines gut durchgearbeiteten photographischen Negativs ein, wenn auch nur sehr schwaches und nur sehr kurze Zeit haltbares positives Bild zu gewinnen!

Schließlich haben wir auch noch zu ermitteln gesucht, welche Strahlen diese Färbung hervorrufen und zu diesem Zwecke unser lichtempfindliches Papier in nassem frischbereitetem Zustande unter farbigen Gläsern dem Lichte ausgesetzt; hierbei zeigte es sich, daß die Rotfärbung des Papiers unter blauem Glase nur sehr langsam und unter rotem und gelbem Glase gar nicht eintritt; wir werden daher wohl nicht fehlgehen, wenn wir annehmen, daß auch in diesem Falle, genau wie bei den in der Photographie gebräuchlichen Silberpräparaten die ultraviolette Strahlen die chemisch wirksamen sind.

Weitere Studien über die Färbung der Präparate haben uns veranlaßt, zu untersuchen, ob nicht etwa auch die Vergrößerung des Druckes während der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf auf Selendioxydlösungen eine Veränderung der Farbe hervorzurufen imstande sei; und in der Tat bewies der nun zu beschreibende Versuch die Richtigkeit unserer Annahme.

Ein Erlenmeyerkölbchen wurde vollständig mit schwarzem Papier umgeben, dann zur Hälfte mit einer frischbereiteten wässerigen Lösung von Selenioxyd angefüllt und mit einem zweifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen. Durch die beiden Bohrungen führten zwei gebogene Glasröhren von verschiedener Länge, die bis an den Korken durch überzogene schwarze Gummischläuche den Zutritt des Lichtes verhinderten; das kürzere der beiden Röhren endete dicht unter dem Korken und war nach außen mittels eines längeren schwarzen Gummischlauches und einer Klemmschraube verschließbar. Durch das längere Rohr, welches fast bis auf den Boden des Kölbchens reichte, wurde das Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung und bis zur Verdrängung der im Kölbchen befindlichen Luft eingeleitet. Nachdem dieser Punkt erreicht war, wurde das Gasableitungsrohr mit der Klemmschraube verschlossen und dann wurde weiter Schwefelwasserstoff unter dem Drucke zugelassen, welchen der mit einem langen Steigerrohr versehene Kippische Apparat hervorzubringen imstande war.

Der erhaltene Niederschlag war nun tatsächlich nicht mehr gelb, sondern ziegelrot gefärbt, also heller, als das durch die Einwirkung des Lichtes gerötete Produkt; wir haben uns durch eine Analyse davon überzeugt, daß von dem Niederschlage ziemlich bedeutende Mengen von Schwefel mit niedergerissen worden waren.

Diese Versuche zeigen also, daß die Rotfärbung der durch Schwefelwasserstoff aus wässerigen Lösungen der selenigen Säure hervorgerufenen Niederschläge durch vier Faktoren bedingt sein kann, nämlich durch Wärme, Zeit, Licht und Druck!

Als eigentümlich glauben wir noch die Tatsache hervorheben zu müssen, daß ein durch Zeit orangerot gefärbtes Produkt dieser Art weder durch Licht, noch durch Wärme in die feuerrote Modifikation übergeführt werden kann!

Wir werden auf diese interessanten Erscheinungen baldigst zurückkommen und behalten uns theoretische Erörterungen für die weitere Mitteilungen vor.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, April 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1904.

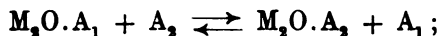
Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden.

Von

D. G. GERASSIMOFF.

Die Frage nach der relativen Avidität der Anhydride zu den Oxyden bei hohen Temperaturen ist bisher wenig bearbeitet worden, und doch wäre es wichtig, nähere Angaben über dieselbe zu besitzen. Durch die Arbeiten von D. P. SMITH¹ und N. M. VON WITTORF² war festgestellt worden, daß bei der Einwirkung der Anhydride TiO₂ und SiO₂ auf geschmolzene Alkalikarbonate in der Atmosphäre des CO₂-Anhydrids zwischen der Basis des Karbonats (M₂O) und den Anhydriden (CO₂, TiO₂ und CO₂, SiO₂) sich ein Gleichgewicht herstellt, welches einerseits von dem Partialdruck des CO₂-Anhydrids über der Schmelze (M₂CO₃ + TiO₂ oder M₂CO₃ + SiO₂) und andererseits von der Temperatur derselben abhängig ist. Außerdem war gezeigt worden, daß die Avidität der Anhydride (CO₂, TiO₂, SiO₂) zu den verschiedenen Alkalioxyden verschieden ist und sich regelmäÙig von Oxyd zu Oxyd mit steigendem Atomgewicht des Metalles ändert.

Den Gleichgewichtszustand für ähnliche Fälle kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



M₂O bedeutet Alkalioxyd, A₁ flüchtiges Anhydrid und A₂ nichtflüchtiges Anhydrid. Damit sich in einem solchen System ein Gleichgewicht herstellt, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

¹ *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 332.

² *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 187.

1. der Partialdruck des flüchtigen Anhydrids A_1 muß konstant sein; 2. die Mischung von Salz und Anhydrid ($M_2O \cdot A_1 + A_2$) muß während des Versuches flüssig und homogen sein.

Es wurden von mir untersucht: 1. „die Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf Alkaliwolframate und -vanadate“ und ferner 2. „die Einwirkung des CO_2 -Anhydrids, sowohl auf die genannten Salze, als auch auf Alkaliniobate, -tantalate, -titanate und -aluminat“.

I. Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf die Salze der Alkalimetalle.

Vor allem mußten solche fixe und bei Versuchsanordnung beständige Anhydride gewählt werden, welche mit Alkalisulfaten bei Temperaturen, die mit einem Bunsenbrenner zu erreichen sind, eine vollständig flüssige und homogene Schmelze geben. Aus einer ganzen Reihe in dieser Beziehung untersuchter Anhydride erwiesen sich folgende als ungeeignet:

1. B_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 . Bei der Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf die geschmolzenen Salze $NaBO_2$ und Na_2SiO_3 geht freilich eine Absorption von SO_3 vor sich (auf 1 Mol. Na_2O werden absorbiert: 0.69 Mol. SO_3 beim $NaBO_2$ und 0.48 Mol. SO_3 beim Na_2SiO_3), aber in den Schmelzen bilden sich zwei Schichten: man erhält nämlich sowohl in den geschmolzenen Massen, als auch nach dem Erstarren derselben in beiden Fällen zwei Schichten: eine kristallinische und eine amorphe. Die kristallinische Schicht besteht vorzugsweise aus Na_2SO_4 (bei $NaBO_2$ und Na_2SiO_3), die amorphe dagegen im ersten Falle aus B_2O_3 (größtenteils) und im anderen Falle aus saurem Natriumsilikat. Beim Schmelzen von TiO_2 mit Na_2SO_4 erhält man ebenfalls zwei flüssige Schichten, welche während der Abkühlung kristallisieren.

2. Al_2O_3 , Nb_2O_5 und Ta_2O_5 . Beim Erhitzen der Mischung (1 Mol. $Al_2O_3 + 1$ Mol. Na_2SO_4) gelingt eine vollständige Schmelzung nicht einmal bei der Verwendung des Gebläses; bei 30 Minutem langem Erhitzen hatte jene Mischung gegen 5.75% ihres Gewichts verloren. Die äquivalenten Mischungen ($Na_2SO_4 + Nb_2O_5$) und ($Na_2SO_4 + Ta_2O_5$) lassen sich nur bei langandauerndem Erhitzen auf dem Gebläse vollständig schmelzen.

3. CrO_3 , MoO_3 und UO_3 . Bei der Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf die geschmolzenen Salze — Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 und $Na_2U_2O_7$ — findet eine Absorption von SO_3 statt, aber beim

Na_2CrO_4 bilden sich Na_2SO_4 und Cr_2O_3 ; bei Na_2MoO_4 beobachtet man neben einer starken Verflüchtigung von MoO_3 noch ein sehr starkes Emporkriechen der Schmelze längs der Tiegelwandungen; bei $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}_7$ bilden sich Na_2SO_4 und U_3O_8 .

4. P_2O_5 . Bei der Einwirkung des SO_3 -Anhydrids auf NaPO_3 (bei Dunkelrotgluthitze) liefs sich freilich eine Absorption von SO_3 (bis 0.33 Mol. auf 1 Mol. Na_3O) konstatieren, aber infolge des starken Zerfressens des Silbertiegels und des Emporkriechens der Schmelze gelang es nicht, die Reaktion zu Ende zu führen. Aus denselben Gründen kann die Reaktion auch nicht im Platintiegel ausgeführt werden; die Porzellantiegel zerspringen jedesmal beim Erkalten der Schmelze.

Von allen untersuchten Anhydriden genügten nur das Wolfram- und Vanadinsäureanhydrid den oben genannten Bedingungen.

Ferner fragte es sich, wie man im Tiegel über der Schmelze einen konstanten, bestimmten Partialdruck des SO_3 herstellen kann.

Leitet man über kristallisierte Pyroschwefelsäure einen Luftstrom, so wird, solange noch eine gröfsere Menge von Kristallen vorhanden ist, der Dampfdruck des mitgeführten SO_3 bei einer bestimmten Temperatur konstant sein; erst wenn ein gröfserer Teil der Kristalle zerflossen ist, wird die Konzentration von SO_3 im Luftstrom sinken. Um sich zu überzeugen, dafs bei den Versuchsbedingungen die Konzentration von SO_3 eine konstante ist, wurde folgende Reihe von Versuchen ausgeführt. Ein U-Rohr, gefüllt mit Bimsteinstückchen, welche mit geschmolzener $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ durchtränkt waren, war mit einer Waschflasche, welche mit Stücken derselben Säure angefüllt war, verbunden. Beide Gefäfsse befanden sich in einem Wasserthermostaten. Ein Luftstrom aus einem kalibrierten Gasometer wurde, sorgfältig getrocknet, dann durch die Gefäfsse mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und schliesslich durch eine Reihe von Kaliapparaten mit destilliertem Wasser geleitet. Die Menge des SO_3 wurde durch Titration festgestellt. Die Temperatur des Thermostaten, bei welcher die Experimente ausgeführt wurden, betrug $30.00^\circ \pm 0.05^\circ$.

(Siehe Tabelle I, S. 332.)

Wenn man die Ablesungsfehler des Luftvolumens (gegen 1.5%) und die Möglichkeit geringer Temperaturschwankungen in Betracht zieht, kann man die Resultate dieser Versuche als befriedigend ansehen.

Tabelle I.

	I.	II.	III.	IV.	Mittelwert
Zeit der Durchleitung 2 l Luft	3 ^h 10'	2 ^h 55'	3 ^h 00'	3 ^h 15'	3 ^h 05'
Die Anzahl ccm von KOH verbraucht bei der Titration	18.50	17.90	18.20	17.50	18.02
Die Menge von SO ₃ in g	0.09311	0.09009	0.09160	0.08808	0.09072
Abweichung der Menge SO ₃ vom Mittel	+2.6 %	-0.60 %	+1.0 %	-2.9 %	—

Um den Einfluss der Geschwindigkeit des Luftstromes auf die Menge von entbundenem SO₃ zu bestimmen, wurde noch ein Versuch unter den früheren Versuchsbedingungen ausgeführt. Die Geschwindigkeit des Luftstromes wurde verdoppelt. Die in diesem Falle gefundene Menge von SO₃ war 0.08949 g, sie weicht also nur um 1.35 % von der Durchschnittszahl der früheren Versuche ab.

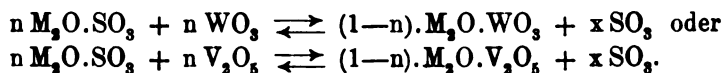
Außerdem wurde noch der Einfluss der Temperatur, bei welcher sich die Apparate mit H₂S₂O₇ befanden, auf die Menge des durch den Luftstrom entzogenen SO₃-Anhydrids festgestellt. Zu diesem Zweck wurden Versuche bei zwei Temperaturen des Thermostats ausgeführt: 1. bei 31.00° ± 0.05° (wobei die Geschwindigkeit der Luft 2 Liter in 3 Stunden betrug) und 2. bei 27.00° ± 0.05° (Geschwindigkeit der Luft 2 Liter in 2½ Stunden). Die Menge des SO₃-Anhydrids, welche bei diesen Bedingungen gefunden wurde, betrug: 1. 0.1103 g und 2. 0.33259 g.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich, dass es möglich ist, eine Mischung von Luft mit SO₃ zu erhalten, in welcher die Menge von SO₃ bei einer bestimmten und konstanten Temperatur der Gefäße mit H₂S₂O₇ ebenfalls genau bestimmt und konstant ist.

Die eigentlichen Experimente zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen den Alkalioxyden, Schwefelsäureanhydrid und WO₃- oder V₂O₅-Anhydriden wurden folgendermaßen ausgeführt. Die Schmelze befand sich in einem Platintiegel; durch eine Öffnung im Platindeckel, durch welchen ein Porzellanröhrchen führte, wurde die Mischung von Luft und SO₃ geleitet. Die Temperatur im Tiegel wurde mit Hilfe eines Thermoelements gemessen. Diese Messung wurde erst nach der Herstellung des Gleichgewichts in der Schmelze

vorgenommen. Zu Anfang wurde die gewünschte Temperatur im Tiegel mit genügender Genauigkeit durch Einstellen der Bunsenflamme auf eine gewisse Länge erreicht.

Fast bei allen Versuchen wurden zur größeren Sicherheit das Gleichgewicht von zwei Seiten her erreicht, und zwar wurden in einem Falle Alkaliwolframate, M_2WO_4 , oder Alkalivanadate, MVO_3 , und im anderen Falle äquivalente Mischungen von schwefelsauren Alkalien und Anhydriden, d. h. ($M_2SO_4 + WO_3$) oder ($M_2SO_4 + V_2O_5$) genommen. Da alle obenerwähnten Stoffe (M_2SO_4 , M_2WO_4 , MVO_3 , WO_3 , V_2O_5) sich bei den Temperaturen des Experiments nicht merklich verflüchtigen, so kann man durch Feststellung der Gewichtsänderungen, herrührend von der Absorption oder Abgabe von SO_3 , mit genügender Genauigkeit die Änderung der Zusammensetzung der Schmelze verfolgen. Eine derartige Bestimmungsweise des Gleichgewichtszustandes ist um so zuverlässiger, als beim Abkühlen der Schmelze auch während der Kristallisation eine Abgabe von SO_3 aus der Schmelze nicht stattfindet. Da die Schmelzen der Alkalisulfate zwischen 845 bis 950° kein SO_3 absorbieren,¹ so sind auch im Gleichgewichtszustande nicht nachweisbare Mengen von sauren Sulfaten vorhanden, man kann also den Gleichgewichtszustand durch folgende Gleichung beschreiben:



n bedeutet die Anzahl der Alkalioxydmoleküle, verbunden mit SO_3 ; $(1-n)$ die Anzahl der Moleküle desselben Oxyds, verbunden mit WO_3 oder V_2O_5 ; x die Menge von SO_3 , welche aufgelöst sich in der Schmelze befindet, jedoch ist diese Menge, wie aus dem vorgehenden zu ersehen ist, sehr gering, so gering, daß sie nicht bestimmt werden konnte.

Geht man von M_2WO_4 oder MVO_3 aus, so verstreicht bis zur Herstellung des Gleichgewichts bedeutend mehr Zeit, als wenn man vom Gemisch ($M_2SO_4 + WO_3$) oder ($M_2SO_4 + V_2O_5$) ausgeht. Darum wurden im ersteren Falle (zur Verkürzung der Sättigungszeit) die Salze zuweilen vorher im Laufe von $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden bei einer niedrigeren Temperatur und bedeutend stärkerem Partialdruck von SO_3 erhitzt, worauf dann zum Schluß die normalen Sättigungs-

¹ Bei der Einwirkung der Mischung von Luft mit SO_3 auf Ca_2SO_4 tritt unterhalb 600° allerdings eine Absorption von SO_3 ein.

bedingungen hergestellt wurden. In gewissen Zeiträumen (90 bis 30 Minuten) wurden die Tiegel gewogen; das Erhitzen des Tiegels in der Atmosphäre von Luft mit SO_2 wurde fortgesetzt, bis man ein konstantes Gewicht erhielt. Der in den Tiegel geleitete Luftstrom, gegen 1 Liter in 1 Stunde, war genügend schnell, um Konzentrationsänderungen durch Diffusion von SO_2 in der Luft über der Schmelze zu verhindern. Einen stärkeren Luftstrom konnte man nicht bei allen Salzen anwenden, da bei einigen derselben ein ziemlich starkes Emporkriechen der Schmelze am Tiegel bemerkt wurde; in diesen Fällen hätte eine Beschleunigung des Luftstromes das Emporkriechen der Masse sogar über den Rand des Tiegels hervorgerufen.

1. Alkaliwolframate.

Um den allmählichen Gang der Herstellung des Gleichgewichts darzustellen, sind weiter unten einige Beispiele angeführt.

Tabelle II.

Ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze: 2.2216 g Li_2WO_4 ; Temperatur = 880° ; Konzentration SO_2 in 1 Liter Luft bei Zimmertemperatur 0.04536 g SO_2 , entsprechender Partialdruck $\text{SO}_2 = 0.013$ Atm.

Nr. der nacheinanderfolgenden Wägungen	Dauer des Experiments		Gewicht d. Stoffes im Tiegel in g	Anzahl (n) d. Moleküle von SO_2 im Gemisch 1 Mol. $\text{Li}_2\text{O} + 1$ Mol. $\text{WO}_3 + n$ Mol. SO_2
	eines jeden einzelnen	aller zusammen		
1	1 ^h 45'	1 ^h 45'	2.3258	0.153
2	3 ^h 00'	4 ^h 45'	2.4660	0.360
3	1 ^h 00'	5 ^h 45'	2.4582	0.348
4	1 ^h 00'	6 ^h 45'	2.4747	0.372
5	0 ^h 30'	7 ^h 15'	2.4872	0.391
6	1 ^h 00'	8 ^h 15'	2.4762	0.375

Die Absorption von SO_2 ging ziemlich gleichmäßig vor sich, nur die Wägung Nr. 3 ergab eine Verringerung der Menge von SO_2 , was sich durch eine zufällige Temperaturerhöhung des Tiegels erklärt. Das Emporkriechen der Schmelze erwies sich bei diesem Versuch als äußerst gering. Im Gleichgewichtszustande kann man für SO_2 die Durchschnittszahl der drei letzten Wägungen annehmen, d. h. 0.379 eines Moleküls.

Tabelle III.

Ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze: 1.1021 g Li_2SO_3 + 2.3218 g WO_3 ; Temperatur = 880° ; Konzentration SO_3 : zu 1 Liter Luft (bei Zimmertemperatur) 0.04536 g SO_3 , entsprechender Partialdruck $\text{SO}_3 = 0.013$ Atm.

Nr. der nacheinanderfolgenden Wägungen	Dauer des Experiments		Gewichts d. Stoffes im Tiegel in g	Anzahl (n) d. Moleküle von SO_3 im Gemisch 1 Mol. Li_2O + 1 Mol. WO_3 + n. Mol. SO_3
	eines jeden einzelnen	aller zusammen		
1	0 ^h 45'	0 ^h 45'	3.0308	0.509
2	1 ^h 00'	1 ^h 45'	2.9589	0.413
3	0 ^h 45'	2 ^h 30'	2.9464	0.404
4	0 ^h 30'	3 ^h 00'	2.9410	0.397
5	1 ^h 00'	4 ^h 00'	2.9254	0.377
6	1 ^h 00'	5 ^h 00'	2.9298	0.383

Die Zeitdauer zur Herstellung des Gleichgewichts bei diesem Versuch war bedeutend geringer, als beim vorhergehenden. Im Gleichgewichtszustande kann man für SO_3 die Durchschnittszahl der beiden letzten Wägungen, d. h. **0.380** eines Moleküls annehmen.

Man ersieht aus jenen Beispielen, daß sich gleiche Zusammensetzungen der Schmelzen im Gleichgewichtszustande ergeben, gleichgültig von welcher Seite her das Gleichgewicht erreicht wird.

In der Tabelle IV sind die Resultate aller Experimente mit wolframsauren Salzen angeführt.

Tabelle IV.

Temperatur der Schmelzen = 880° ; Konzentration von SO_3 : in 1 Liter Luft (bei Zimmertemperatur) 0.04536 g SO_3 , entsprechender Partialdruck von $\text{SO}_3 = 0.013$ Atm.

Oxyde	Anzahl der SO_3 Moleküle, welche auf (1 Mol. M_2O + 1 Mol. WO_3) in der Schmelze im Gleichgewichtszustande kommen				
	I. Bei dem Ausgangsmaterial: M_2WO_4		II. Bei dem Ausgangsmaterial: $\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{WO}_3$		Durchschnittszahl aller Experimente I und II Art
	Experiment Nr. 1	Experiment Nr. 2	Experiment Nr. 1	Experiment Nr. 2	
Li_2O	0.398	0.379	0.380	—	0.385
Na_2O	0.465	0.456	0.466	0.455	0.460
K_2O	0.558	—	0.557	—	0.558
Rb_2O	0.560	—	0.560	—	0.560
Cs_2O	—	—	0.564	0.585	0.574

Aus der letzten Spalte dieser Tabelle ersieht man, daß die Quantität von SO_3 , welche im Gleichgewichtszustande auf 1 Mol. M_2O kommt, mit dem Molekulargewicht des Oxyds wächst. Die für K_2O , Rb_2O und Cs_2O erhaltenen Zahlen weichen wenig voneinander ab, doch dürften in Wirklichkeit hier die Unterschiede größer sein, weil aus den Rb- und Cs-haltigen Schmelzen sich kleine Mengen von Sulfat verflüchtigen.

2. Alkalivanadate.

Die in Tabelle V zusammengestellten Resultate stellen die Abhängigkeit der Menge von SO_3 , die im Gleichgewichtszustande auf 1 Mol. M_2O kommt, von der Temperatur der Schmelze und vom Partialdruck von SO_3 fest.

Tabelle V.

Konzentration an SO_3	Temperatur der Schmelze		
	845 ° C.	880 ° C.	920 ° C.
—	—	—	—
0.016629 g — 0.0049 At.	—	0.283	—
0.04536 g — 0.013 At.	0.409	0.320	0.242

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Menge von SO_3 in der Schmelze mit der Erhöhung des Partialdruckes von SO_3 (wenn auch nicht proportional) und der Erniedrigung der Temperatur steigt.

In der Tabelle VI sind die Resultate aller Experimente mit Vanadaten gegeben.

Tabelle VI.

Temperatur der Schmelzen = 880°; Konzentration SO_3 : in 1 Liter Luft (bei Zimmertemperatur) 0.04536 g SO_3 , entsprechend dem Partialdruck $\text{SO}_3 = 0.013$ Atm.

Oxyde	Anzahl der Moleküle von SO_3 , welche auf (1 Mol. M_2O + 1 Mol. V_2O_5) in der Schmelze im Gleichgewichtszustande kommen.				
	I. Bei dem Ausgangsmaterial: MVO_3		II. Bei dem Ausgangsmaterial: $\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$		Mittel aller Versuche
	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 2	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 2	
Li_2O	0.176	—	0.185	—	0.180
Na_2O	0.307	—	0.315	0.338	0.320
K_2O	0.411	—	0.403	—	0.407
Rb_2O	0.419	—	0.405	—	0.412
Cs_2O	0.440	—	0.443	—	0.441

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Menge von SO_3 , welche im Gleichgewichtszustande mit 1 Mol. M_2O verbunden ist, mit wachsendem Molekulargewicht des Oxyds sich ebenfalls vergrößert. Die für K_2O , Rb_2O und Cs_2O erhaltenen Zahlen weichen wenig voneinander ab. Aber auch in diesem Falle muß man annehmen, daß die Zahlen für Rb_2O und Cs_2O niedriger als in Wirklichkeit sind, da auch hier eine sehr geringe Verflüchtigung dieser beiden Oxyde stattfindet.

II. Einwirkung des CO_2 -Anhydrids auf die Salze der Alkalimetalle.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Schmelzen wurde bei zwei verschiedenen Partialdrucken von CO_2 ausgeführt. Zuerst wurden die Mischungen von Alkalikarbonat mit einem der Anhydride (WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3) in einem bedeckten Platintiegel bis zur Erreichung eines konstanten Gewichts geschmolzen erhalten. Im Tiegel herrscht bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Druck von CO_2 . Nach den Ergebnissen von N. M. von WITTOFF ist er bei einer Temperatur der Schmelze von $870^\circ = 0.07$ Atm. Nach Herstellung des Gleichgewichts bei dem Partialdruck $\text{CO}_2 = 0.07$ Atm. wurde noch einmal das Gleichgewicht beim CO_2 -Druck = 1 Atm. hergestellt; zu diesem Zweck wurde die Schmelze in demselben Tiegel im Strom des trockenen CO_2 -Anhydrids bis zu konstantem Gewicht erhitzt.

1. Alkaliwolframate.

Tabelle VII.

In der Tabelle ist die Anzahl von CO_2 -Molekülen verzeichnet, welche im Gleichgewichtszustande auf (1 Mol. $\text{M}_2\text{O} + 1$ Mol. WO_3) und (2 Mol. $\text{M}_2\text{O} + 1$ Mol. WO_3) kommen; die Temperatur der Schmelze betrug 880° .

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Partialdruck v. CO_2		Anmerkungen
	0.07 Atm.	1 Atm.	
1 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1 \text{WO}_3$	0	0	Leicht-schmelzbare Masse.
2 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1 \text{WO}_3$	0.169	—	Die Masse ist sogar über dem Gebläse nicht schmelzbar.
1 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{WO}_3$	0	—	Leichtschmelzbare Masse.

Tabelle VII. (Fortsetzung.)

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Partialdruck v. CO ₂		Anmerkungen
	0.07 Atm.	1 Atm.	
2 Na ₂ CO ₃ + 1 WO ₃	0.958	1.002	Leichtschmelzbare Masse. Schwerschmelzbare Masse, welche bei Erkaltung in Pulver zerfällt.
1 K ₂ CO ₃ + 1 WO ₃	0	—	
2 K ₂ CO ₃ + 1 WO ₃	0.988	1.008	Leichtschmelzbare Masse. Die Masse kann nicht homogen erhalten werden und ist selbst über dem Gebläse nicht schmelzbar.
1 Rb ₂ CO ₃ + 1 WO ₃	0	—	
2 Rb ₂ CO ₃ + 1 WO ₃	0.985?	0.900?	Leichtschmelzbare Masse; im CO ₂ -Strom verlust durch Verflüchtigung.
1 Cs ₂ CO ₃ + 1 WO ₃	0	—	Die Masse kann nicht homogen erhalten werden und ist selbst über dem Gebläse nicht schmelzbar.
2 Cs ₂ CO ₃ + 1 WO ₃	0.953?	0.780?	Leichtschmelzbare Masse; im CO ₂ -Strom verlust durch Verflüchtigung.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die CO₂-Menge, welche im Gleichgewichtszustande auf 2 Mol. M₂O kommt, mit dem Molekulargewicht des Oxyds zuerst bis zum Rb₂O wächst und dann abnimmt. Die Zahlen für Rb₂O und Cs₂O sind wegen der relativ bedeutenden Dampfspannung ihrer Karbonate gewiß niedriger als die wirklichen.

2. Alkalivanadate.

Tabelle VIII.

In der Tabelle ist die Anzahl von CO₂-Molekülen gegeben, welche im Gleichgewichtszustande auf (1 Mol. M₂O + 1 Mol. V₂O₅), (2 Mol. M₂O + 1 Mol. V₂O₅) und auf (3 Mol. M₂O + 1 Mol. V₂O₅) bei der Temper. = 880° C. und dem Par.-Druck CO₂ = 0.07 Atm. kommen.

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Die Anzahl von CO ₂ Molekülen	Anmerkungen
2 Li ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Bei 880° nicht geschmolzen. Die Masse schmilzt selbst über dem Gebläse nicht.
3 Li ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.016	
1 Na ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
2 Na ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
3 Na ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.348	Bei 880° nicht geschmolzen.
1 K ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.

Tabelle VIII. (Fortsetzung.)

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelzung	Die Anzahl von CO ₂ Molekülen	Anmerkungen
3 K ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.667	Leichtschmelzbare Masse.
1 Rb ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
3 Rb ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.712	Leichtschmelzbare Masse.
1 Cs ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0	Leichtschmelzbare Masse.
3 Cs ₂ CO ₃ + 1 V ₂ O ₅	0.739	Leichtschmelzbare Masse.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Quantität von CO₂, welche im Gleichgewichtszustande auf 3 Mol. M₂O kommt, entsprechend der Vergrößerung des Molekulargewichts vom Oxyd sich ebenfalls vergrößert. Die Zahlen für Rb₂O und Cs₂O sind auch in diesem Falle zweifellos etwas niedriger, als in Wirklichkeit — infolge der Flüchtigkeit ihrer Karbonate.

3. Natronsalze der Anhydride: Nb₂O₅, Ta₂O₅, Al₂O₃ und TiO₂.

Tabelle IX.

In der Tabelle ist die Anzahl von CO₂-Molekülen im Gleichgewichtszustande verzeichnet.

Zusammensetzung der Mischung vor der Schmelze	Temperatur der Schmelze				Anmerkungen
	800° C.		960° C.	Gebläse feuer	
	Par. Druck 0.07 Atm.	Par. Druck 1 Atm.			
1 Na ₂ CO ₃ + 1 Nb ₂ O ₅	—	—	0.012	0	Schmilzt sogar über d. Gebläse nicht (backt leicht zusammen).
2 Na ₂ CO ₃ + 1 Nb ₂ O ₅	0.109	0.502	—	0.039	Schmilzt gegen 880°.
3 Na ₂ CO ₃ + 1 Nb ₂ O ₅	0.701	1.885	—	—	Leichtschmelzb. Masse.
1 Na ₂ CO ₃ + 1 Ta ₂ O ₅	0.144	—	0.058	0.024	Schmilzt sogar über d. Gebläse nicht.
2 Na ₂ CO ₃ + 1 Ta ₂ O ₅	1.278	—	1.260	1.219	Schmilzt nicht über d. Gebläse (backt nur zusammen).
3 Na ₂ CO ₃ + 1 Ta ₂ O ₅	2.047	—	—	1.720	Schmilzt nur über dem Gebläse.
2 Na ₂ CO ₃ + 1 Al ₂ O ₃	0.981	—	0.976	0.939	Schmilzt sogar über d. Gebläse nicht.
2 Na ₂ CO ₃ + 1 TiO ₂	1.221	—	—	—	Leichtschmelzb. Masse.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß Nb_2O_5 die größte Avidität zu Na_2O hat, darauf folgen Al_2O_3 , TiO_2 und Ta_2O_5 .

Die Untersuchungen von mir, N. M. von WITTORF und D. P. SMITH führen zu folgenden Schlusfolgerungen über die relative Avidität der Alkali-Basen und Anhydride:

I. Die Avidität der Alkalioxyde zu den Anhydriden: CO_2 und SO_3 wächst mit dem Molekulargewicht des Alkalioxyds, und zwar findet das statt für alle Gleichgewichte, bei denen folgende Anhydride beteiligt sind:

1. CO_2 und SiO_2 (WITTORF),
2. CO_2 und TiO_2 (SMITH) — nur für Na und K,
3. CO_2 und WO_3 (in dieser Arbeit),
4. CO_2 und V_2O_5 „ „ „
5. SO_3 und WO_3 „ „ „
6. SO_3 und V_2O_5 „ „ „

II. Vergleicht man die relative Avidität der nicht flüchtigen Anhydride, so ergibt sich:

1. daß bei der Konkurrenz zwischen (SO_3 mit WO_3) und (SO_3 mit V_2O_5) das V_2O_5 -Anhydrid eine größere Avidität als WO_3 hat;

2. daß bei der Konkurrenz zwischen CO_2 und einem der Anhydride die Anhydride ihrer Avidität nach sich in folgende Reihe ordnen: V_2O_5 , Nb_2O_5 , SiO_2 , WO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 und Ta_2O_5 . In Tabelle X ist die Anzahl von CO_2 -Molekülen gegeben, welche durch 1 Mol. der verschiedenen Anhydride aus 2 Mol. Na_2CO_3 bei der Temperatur $880^\circ C$. und dem Partialdruck der Kohlensäure von 0,07 Atm. verdrängt werden.

Tabelle X.

V_2O_5	Nb_2O_5	SiO_2	WO_3	Al_2O_3 ¹	TiO_2	Ta_2O_5 ¹
2.000	1.891	1.310	1.047	1.019	0.779	0.727

Nach D. P. SMITH sind ZrO_2 und ThO_2 bedeutend schwächer als TiO_2 .

Herrn Professor G. A. TAMMANN sage ich meinen herzlichsten Dank für seine Ratschläge bei dieser Arbeit.

¹ In diesen Fällen hatte sich das Anhydrid nur zum Teil in der Schmelze gelöst.

Göttingen, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1904.

Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung. (Adiabatische Reaktionskinetik).

Von

G. BREDIG und F. EPSTEIN.

Die chemische Kinetik, die Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, ist, abgesehen von einigen fragmentarischen Ansätzen, bisher nur für isotherme Vorgänge entwickelt worden. Die gewöhnlichen chemischen Reaktionen spielen sich aber meistens nicht im Thermostaten ab, sondern verlaufen häufig unter veränderlicher Temperatur, welche von der durch die Reaktion entwickelten Wärmemenge und der Wärmeableitung aus dem System abhängt.¹ Bekanntlich ist nach VAN'T HOFF z. B. die „Entzündungstemperatur“ diejenige, bei welcher die von der Reaktion entwickelte Wärmemenge die durch Wärmeableitung entzogene Wärmemenge übersteigt. Machen wir die letztere gleich Null, d. h. leiten wir während der Reaktion Wärme weder ab noch zu, so gelangen wir wieder zu einem interessanten idealen Grenzfalle, dem Falle der „adiabatischen Reaktion“, wie er z. B. sehr annähernd bei heftigen und explosiven Reaktionen eintritt, wo die pro Zeiteinheit durch Wärmeabgabe entzogene Wärmemenge verschwindet gegenüber der gleichzeitig von der chemischen Reaktion sehr schnell entwickelten Wärmetönung. Man sieht also, wie dieses Problem eine Elementaraufgabe der Explosivchemie darstellt, wenn auch in letzterer noch andere Fragen, wie z. B. die räumliche resp. lineare Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswellen, Wärmeleitung, Wärmestrahlung, thermische Dissoziation und chemisches Gleichgewicht etc. eine wichtige Rolle spielen und die zum Teil schon behandelt worden sind.²

¹ Vergl. VAN'T HOFF, Vorlesungen I, S. 231 u. f.

² Die Literatur vergl. in der späteren ausführlicheren Abhandlung des einen (E.) von uns, sowie z. B. VAN'T HOFF, l. c. sowie NERNST, Theor. Chem., S. 665; DUHEM, Mécanique chimique I, S. 280; DUHEM, Thermodynamique et Chimie, S. 461; JOUGUET, *Compt. rend.* 138, 1685; Ebendas. 139, 121; DIXON, *Phil. Trans.* 200 (1903), 315; MACHE, *Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss.* 113, II a, S. 341; NERNST, BOLZMANN-Festschrift S. 904, (1904), sowie Naturforscher-Versammlung 1904.

Hier aber wollen wir zunächst von der räumlichen Fortpflanzung einer adiabatischen Reaktion nach lokaler Zündung absehen und vorläufig nur die einfachere Aufgabe für ein homogenes adiabatisches, in chemischer Reaktion befindliches System in Angriff nehmen, dessen Teile überall im Raume stets gleichzeitig in demselben Zustande sein sollen.

Die Frage lautet: Gegeben ein chemisches reaktionsfähiges System von der Anfangskonzentration a , welches bei konstanter Temperatur eine bestimmte aber mit der Temperatur T_x variable Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{T_x} besitzt und bei der betreffenden Reaktion pro g -Formelgewicht die Wärmemenge q entwickelt. Man lasse die Reaktion in einer für Wärme undurchlässigen Hülle vor sich gehen, so daß sich das System dabei durch die eigene Reaktionswärme erhitzt oder abkühlt. Nach welcher Zeit x wird eine bestimmte Temperatur T_x und zugleich damit ein bestimmter chemischer Umsatz x erreicht sein?

Obwohl diese Aufgabe recht einfach erscheint und die zum Ansatz notwendigen Bruchstücke der Bedingungsgleichung dank den bekannten Untersuchungen von WILHELMY, GULDBERG-WAAGE, VAN'T HOFF und ARRHENIUS für vereinfachte Fälle bereits vorliegen, ist unseres Wissens eine erfolgreiche experimentelle und theoretische Bearbeitung des Problems bisher nicht vorhanden. Allerdings hat bereits Herr M. PETROVITCH¹ eine kurze, rein theoretische Lösung der Aufgabe zu geben versucht, seine Ableitung ist aber mißlungen, da er den VAN'T HOFFSchen Temperaturkoeffizienten der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit mit demjenigen der Gleichgewichtskonstante verwechselt hat und daher zu falschen Gleichungen gelangt ist. Diesem Irrtum hat merkwürdigerweise bisher niemand widersprochen, offenbar weil das Problem bisher weder theoretisch noch experimentell weiter bearbeitet wurde. Die Ansätze von DUHEM² über dasselbe Thema sind zu allgemeiner Natur, um für numerische Rechnungen brauchbar zu sein. Deshalb sei hier die Aufgabe neu behandelt.

Vereinfachte Form.

Gegeben sei ein homogenes, genügend verdünntes, chemisches System in äquivalenten Mengen, dessen Reaktionsgeschwindigkeit

¹ *Compt. rend.* 124 (1897), 1344.

² DUHEM, *Mécan. chim.* I, S. 268.

durch das gewöhnliche kinetische Massengesetz (WILHELMY, GULDBERG-WAAGE, VAN'T HOFF) bestimmt sei nach Gleichung (1), worin a die Anfangskonzentration in g -Formelgewichten pro Liter, x die nach der Zeit x umgesetzte Menge davon, k_{T_n} die bei der absoluten Versuchstemperatur T_n im System gültige Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ohne Gegenreaktion und n eine kleine konstante ganze Zahl, d. h. die sog. „Reaktionsordnung“ bedeuten.

$$(1) \quad \frac{dx}{dz} = k_{T_n} \cdot (a - x)^n \quad (\text{Massengesetz}).$$

Die Konstante k_{T_n} ist aber bekanntlich eine Temperaturfunktion und zwar setzen wir für dieselbe nach VAN'T HOFF-ARRHENIUS hier zunächst die einfachste Beziehung in Gleichung (2) voraus, welche für nicht zu große Temperaturintervalle und auch für die von uns geprüfte Reaktion experimentell gültig befunden wurde:

$$(2) \quad k_{T_n} = e^{\frac{E - A}{T_n}} \quad (\text{Temperaturfunktion der Geschwindigkeit}).$$

Hierin sind E und A spezifische Konstanten der Reaktion und zwar hat E die Definition:

$$(2a) \quad E = \frac{A}{T_n} + \ln k_n,$$

worin k_n die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei einer Normaltemperatur T_n (z. B. $T_n = 273^\circ + 25^\circ$) bedeutet.

Aus Gleichung (1) und (2) ergibt sich zunächst:

$$(3) \quad \frac{dx}{dz} = e^{\frac{E - A}{T_n}} \cdot (a - x)^n.$$

Da offenbar die jeweilige Temperatur T_n des Systemes von der Erwärmung durch die Reaktion selbst, also vom chemischen Umsatz x , abhängt, haben wir noch die „kalorimetrische Gleichung“ (4) anzusetzen:

$$(4) \quad (a - x) \cdot q \cdot b = w (T_e - T_n) \quad (\text{kalorimetrische Gleichung}).$$

In dieser bedeutet q die hier als konstant angenommene Reaktionswärme für ein g -Formelgewicht, w die als konstant angenommene Wärmekapazität des von der Reaktion erwärmten gesamten Systemes, T_e die absolute Endtemperatur, welche das System erreicht, wenn

sich die adiabatische Reaktion praktisch vollständig vollzogen vollzogen hat. b ist die im Apparat vorhandene Anzahl Liter des reagierenden homogenen chemischen Systemes. w und b hängen also von der Versuchsanordnung, also von Größe und Art der experimentell unvermeidlichen und miterwärmten Gefäße, Thermometer, Rührer u. s. w. ab, je kleiner aber der Wasserwert dieser Apparate im Verhältnis zur Wärmekapazität des chemischen Systemes gewählt wird, um so mehr wird der Ausdruck $\frac{w}{q b}$ zu einer reinen Stoffkonstanten des chemischen Systemes und unabhängig von den verwendeten Apparaten und von den absoluten Mengen des Systemes, da $\frac{w}{b}$ zur Wärmekapazität eines Liters Reaktionsgemisch wird. Nach Gleichung (4) können wir setzen:

$$(4a) \quad (a - x) = \frac{w}{q b} (T_s - T_x)$$

und

$$(4b) \quad \frac{dx}{dz} = \frac{w}{q b} \cdot \frac{dT_x}{dz}$$

Setzen wir diese beiden Ausdrücke in Gleichung (3) ein, so erhalten wir:

$$(5) \quad \frac{dT_x}{dz} = e^{E - \frac{A}{T_x}} \cdot \left(\frac{w}{q b}\right)^{n-1} \cdot (T_s - T_x)^n$$

Unsere Aufgabe wird also gelöst mit dem Integral:

$$(5a) \quad \int_{z_1}^{z_2} dz = \int_{T_1}^{T_2} \left[e^{-E} \cdot \left(\frac{q b}{w}\right)^{n-1} \right] \cdot \frac{e^{\frac{A}{T_x}}}{(T_s - T_x)^n} \cdot dT_x,$$

in welchem nach den gemachten Voraussetzungen A , T_s , n und der Ausdruck in der eckigen Klammer Konstanten sind, die unter Umständen einzeln experimentell gemessen werden können.

Für eine Reaktion erster Ordnung ($n = 1$) erhalten wir demnach:

$$(5a_1) \quad \int dz = e^{-E} \int \frac{e^{\frac{A}{T_x}}}{(T_s - T_x)} dT_x$$

Das Integral auf der rechten Seite dieser Gleichung ist in geschlossener Form nicht lösbar und auch für das bestimmte Integral führt eine Reihenentwicklung nicht hinreichend schnell zum

Ziele. Dagegen genügt die Quadratur der von dem bestimmten Integral zwischen zwei gegebenen nicht zu weiten Grenzen T_1 und T_2 dargestellten Fläche nach der SIMPSONSchen Regel¹ vollständig zur genauen numerischen Berechnung des Integrals und damit auch der Zeitdauer $x_2 - x_1$. So ergibt sich das Integral zwischen den Grenzen T_1 und T_2 für ein nicht zu großes Zeitintervall $x_2 - x_1$ als:

$$(6) \quad x_2 - x_1 = \frac{1}{6} (T_2 - T_1) \cdot e^{-E} \left[\frac{e^{\frac{A}{T_1}}}{T_2 - T_1} + \frac{4 e^{\frac{2A}{T_1 + T_2}}}{T_2 - \frac{T_1 + T_2}{2}} + \frac{e^{\frac{A}{T_2}}}{T_2 - T_2} \right].$$

Reiht man solche hintereinanderliegende kleine Zeitintervalle durch Summierung solcher Formeln (6) aneinander, so erhält man nach dieser Formel also als Summe auch die beliebig großen Zeitintervalle $x_x - x_0$, welche vom Systeme gebraucht werden, um adiabatisch durch die eigene Reaktionswärme eine Selbsterhitzung bis zu einer bestimmten Temperatur T_x zu erreichen. Charakteristischer Weise kommt bei der adiabatischen Reaktion erster Ordnung Wärmetönung q und Wärmekapazität w des Systems in den die Selbsterhitzungsgeschwindigkeit bestimmenden Gleichungen (5) und (6) explizit nicht vor, sondern sie bestimmen nur nach Gleichung (4a), die meist auch unabhängig direkt experimentell feststellbare Endtemperatur T_x . Für $x = 0$ und $T_x = T_a =$ Anfangstemperatur des Versuches erhält man nämlich aus Gleichung (4) die Beziehung (4c):

$$(4c) \quad T_x = T_a + \left(\frac{q b}{w} \right) a.$$

Natürlich gelten die Gleichungen auch für negatives q , also für endotherme Reaktionen.

Da man nach der kalorimetrischen Beziehung zwischen chemischen Umsatz x und Anfangstemperatur T_a die zu (4c) analoge Beziehung

$$(4d) \quad T_x = T_a + \left(\frac{q b}{w} \right) x$$

hat, so erhält man durch Einsetzen von (4d) in Gleichung (3) auch die adiabatische Reaktionsgeschwindigkeit, das heißt den

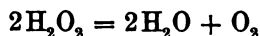
¹ Vergl. LORENTZ-SCHMIDT, Lehrb. d. Differenz- u. Integralrechnung 1900, S. 381. — NERNST-SCHÖNFLIES, Einf. in d. math. Behandlg. d. Naturwiss. 1898, S. 274.

chemischen Umsatz x als Funktion der Zeit durch Integration der Gleichung:

$$(3a) \quad \frac{dx}{dz} = e^{-\frac{E}{T_a + \left(\frac{qb}{w}\right)x}} \cdot (a-x)^n.$$

Experimentelles Beispiel.

Wir haben Formel (6) auch an einer gegebenen Reaktion prüfen können, von welcher uns die Ordnung $n = 1$, der Temperaturkoeffizient A und die Geschwindigkeitskonstante k_0 und damit die Konstante E bekannt waren. Es ist die von J. H. WALTON jr.¹ mit dem einen von uns (B.) ausführlich isotherm-kinetisch untersuchte Reaktion:



welche unter dem katalytischen Einflusse von Jodkalium, d. h. von Jodionen infolge einer Zwischenreaktion ein Zeitgesetz erster Ordnung besitzt, der Temperaturfunktion in Gleichung (2) folgt, und deren Geschwindigkeit sich durch Änderung der katalysierenden Jodkaliumkonzentration dieser proportional beliebig regulieren läßt, so daß man bei der starken Wärmetönung obiger Reaktion mit Leichtigkeit erhebliche Selbsterhitzungsgeschwindigkeiten mit quantitativer Genauigkeit erzeugen konnte.²

Die Reaktion wurde dadurch möglichst adiabatisch ausgeführt, daß in einem bestimmten Zeitmoment eine Wasserstoffsuperoxydlösung mit der katalysierenden Jodkaliummenge in einem DEWAR-WEINHOLDSchen Gefäße gemischt wurde und nun die Selbsterhitzung des Systems in gemessenen Zeiten an einem genügend rasch empfindlichen Thermometer quantitativ festgestellt wurde. Über die verwandten Apparate und Messungs- und Rechnungsmethoden sowie die Fehlerquellen wird später in der ausführlichen Mitteilung aller unserer Messungsreihen an anderer Stelle berichtet werden, hier seien nur drei Versuche mit derselben zersetzbaren Superoxydmenge (1.85 Mol. H_2O_2 pro Liter), also mit derselben Wärmetönung, aber

¹ J. H. WALTON jr., *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 185; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 114.

² KÜSPERT wies übrigens auch gelegentlich schon darauf hin (*Natur und Schule* 1903, S. 171), daß die katalytische Zersetzung der H_2O_2 -Lösung unter dem katalytischen Einflusse von Chromsäure ein hübscher Demonstrationsversuch für exotherme Reaktionen sei. Siehe auch bereits OSTWALD, *Grundlinien der anorgan. Chemie*, 1. Aufl., (1900), S. 166.

bei verschiedener Katalysatorkonzentration (KJ), also mit ziemlich verschiedener Reaktions- und Selbsterhitzungsgeschwindigkeit, als Beispiele gegeben:

Versuch 1: Katalysator 0.0306 Mol. KJ i. lit. $E = 20.44$,
 $T_s = 273^{\circ} + 56.70^{\circ}$, $k_J = 1.66$.

		$T_s = 273^{\circ} + 26.25^{\circ}$	29.75	33.25	36.75	40.25	43.75	47.25	50.75	54.25	
Zeit τ in Sek.	{ beob.	0	116	212	299	382	464	552	655	808	
	{ ber.	0	115	213	302	385	465	547	642	786	
		k_n	—	0.050	0.053	0.052	0.051	0.049	0.048	0.047	0.048
beob. $\frac{d\tau}{dT_s} =$			33	27	25	24	23	25	29	44	$\frac{\text{Sek.}}{\text{Grad}}$

Versuch 2: Katalysator 0.0562 Mol. KJ i. lit. $E = 21.02$,
 $T_s = 273^{\circ} + 56.40^{\circ}$, $k_J = 1.62$.

		$T_s = 273^{\circ} + 26.25^{\circ}$	29.75	33.25	36.75	40.25	43.75	47.25	50.75	54.25	
Zeit τ in Sek.	{ beob.	0	62	115	164	212	260	308	366	459	
	{ ber.	0	65	122	173	220	266	313	368	456	
		k_n	—	0.095	0.096	0.094	0.089	0.086	0.090	0.091	0.087
beob. $\frac{d\tau}{dT_s} =$			18	15	14	14	14	14	17	27	

Versuch 3: Katalysator 0.1284 Mol. KJ i. lit. $E = 21.86$,
 $T_s = 273^{\circ} + 56.75^{\circ}$, $k_J = 1.64$.

		$T_s = 273^{\circ} + 28.00^{\circ}$	31.50	35.00	38.50	42.00	45.50	49.00	52.50	56.00	
Zeit τ in Sek.	{ beob.	0	24	46	66	85	104	126	155	208	
	{ ber.	0	26	48	70	89	108	129	156	207	
		k_n	—	0.225	0.216	0.216	0.214	0.214	0.200	0.194	0.198
beob. $\frac{d\tau}{dT_s} =$			6.9	6.3	5.7	5.4	5.4	6.3	8.3	15.1	

Die Konstante $A = 6980$ wurde aus WALTONS Versuchen und mit Hilfe dieser zunächst empirisch¹ aus den adiabatischen Versuchen selbst die Konstante E , sowie die Geschwindigkeitskonstante k_n für 25° abgeleitet, Wie man sieht ist k_n hinreichend konstant und die aus den Konstanten A und E berechneten Zeitwerte τ stimmen gut mit den gefundenen überein, obwohl z. B. der letzte

¹ Da geringe Abweichungen von E nach Formel (6) schon große Abweichungen in der Zeit ($\tau_2 - \tau_1$) bewirken, so empfiehlt es sich nicht, zur Berechnung der Zeit die Größe E aus WALTONS isothermen Versuchen zu extrapolieren, sondern man tut besser E aus der adiabatischen Versuchsreihe selbst empirisch zu bestimmen und das Mittel wie oben geschehen zur Berechnung zu verwenden.

Versuch schon in 3 Minuten fast zu Ende geht. Außerdem zeigen auch die aus diesen adiabatischen sehr schnell verlaufenden Versuchen berechneten Konstanten k_n das schon von WALTON gefundene Gesetz der Proportionalität mit der Jodkaliumkonzentration, jedoch ist bei diesen hohen H_2O_2 -Konzentrationen der Quotient k_J aus k_n und der Jodkaliumkonzentration erheblich höher (1.64), als bei den viel verdünnteren H_2O_2 -Lösungen WALTONS (1.33). Dieser Punkt soll in der späteren ausführlichen Mitteilung erörtert werden und hat ein Analogon bei der Inversion konzentrierter Rohrzuckerlösungen.¹

In verdünnteren H_2O_2 -Lösungen fanden wir stärkere Annäherung an WALTONS Wert und noch bessere Konstanz von k_n während des einzelnen Versuches.

Der Wendepunkt der Zeittemperaturkurven bei der chemischen Selbsterhitzung.

Da durch die chemische Selbsterhitzung wie bei einer Autokatalyse während der Reaktion und durch dieselbe eine ihre Geschwindigkeit steigernde Änderung, hier also eine Temperaturerhöhung, eintritt, so kann die Zeittemperaturkurve, geradeso wie bei der Autokatalyse die Zeitumsatzkurve, einen Wendepunkt haben, bis zu welchem die Geschwindigkeit der Selbsterhitzung mit fortschreitender Reaktion sich steigert, um erst dann abzunehmen. Die Bedingung hierfür $\frac{d^2x}{dT_x^2} = 0$ ergibt aus Gleichung (5) für die Wendepunkttemperatur $T_x = T_w$ die einfache Beziehung:

$$(7) \quad T_w = -\frac{A}{2n} \pm \sqrt{\frac{A T_e}{n} + \left(\frac{A}{2n}\right)^2}.$$

In der Tat geht $\frac{dx}{dT_x}$ in den obigen Versuchen durch ein Minimum, das ungefähr in dem berechneten Temperaturgebiete liegt. Diese Wendepunkttemperatur ist, wie man aus Formel (7) ersieht, unabhängig von der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und also auch von der Art und Menge des Katalysators, solange diese keinen Einfluss auf die Größen A , T_e und n ausüben.

¹ W. OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* 31, 316; E. COHEN, *Zeitschr. physik. Chem.* 23, 442; S. ARRHENIUS, ebendas, 28, 327.

Allgemeinere Form.

Bisher haben wir sowohl die Wärmetönung q als auch die Wärmekapazität w , sowie die Konstante A der Temperaturfunktion als konstant angenommen. Bereits PETROVITCH hat die Aufgabe allgemeiner zu lösen versucht, indem er annahm, daß sich die Wärmekapazität w des Systems durch die chemische Reaktion und daher nach einem bekannten Satze sich auch die Reaktionswärme q_{T_x} mit der Temperatur ändert. In diesem Punkte wollen wir der im übrigen wie gesagt mißlungenen Ableitung des Herrn PETROVITCH¹ folgen, um zu der allgemeineren „kalorimetrischen“ Beziehung zu gelangen. Die während des chemischen Umsatzes von dx Mol. im Systeme adiabatisch entwickelte Wärmemenge betrage ds Kalorien, dann ist:

$$(8) \quad ds = q_{T_x} \cdot b \cdot dx \quad (\text{entwickelte Reaktionswärme}).$$

Diese Wärmemenge wird zur Temperatursteigerung dT des gesamten Systems verwandt. Ist also $w_{\text{gef.}}$ die Wärmekapazität der miterwärmten Gefäßsteile, w_1 die Wärmekapazität von 1 Liter Reaktionsgemisch vor der Reaktion und S die Zunahme dieser Wärmekapazität durch die chemische Reaktion von 1 g-Formelgewicht, so ist auch die Erwärmung dT_x des Systems gegeben durch die Gleichung:

$$(9) \quad ds = [(w_1 + Sx)b + w_{\text{gef.}}] \cdot dT_x \\ (\text{zur Erwärmung verbrauchte Wärme})$$

Aus Gleichung (8) und (9) folgt also:

$$(10) \quad q_{T_x} \cdot dx = \left[\frac{(w_1 b + w_{\text{gef.}})}{b} + Sx \right] \cdot dT_x.$$

Nach einem bekannten Satze² ist ferner:

$$(11) \quad q_{T_x} = q_0 - S T_x \quad (\text{Temperaturfunktion der Wärmetönung})$$

worin q_0 eine Konstante ist. Setzt man diese Beziehung aus Gleichung (11) in Gleichung (10) ein und erinnert man sich, daß $(w_1 b + w_{\text{gef.}})$ nichts anderes als unser früheres w vor Beginn der Reaktion (also für $x = 0$) ist, so erhält man die „kalorimetrische Gleichung“:

¹ l. c.

² Vergl. VAN'T HOFF, Vorlesungen I, S. 229; NERNST, Theoret. Chem., S. 583.

$$(12) \quad \frac{dx}{\frac{w}{b} + Sx} = \frac{dT_x}{q_0 - ST_x}$$

und integriert zwischen den Grenzen 0 bis x resp. T_a und T_x :

$$(12a) \quad \frac{\frac{w}{b} + Sx}{\frac{w}{b}} = \frac{q_0 - ST_a}{q_0 - ST_x} = \frac{q_a}{q_0 - ST_x}$$

(kalorimetrische Beziehung)

$q_a = q_0 - ST_a$ ist die Wärmetönung bei der Anfangstemperatur T_a des Versuches, wo $x = 0$ ist. Aus der kalorimetrischen Gleichung (12a) erhält man:

$$(12b) \quad x = \frac{\frac{w}{b} q_a}{S(q_0 - ST_x)} - \frac{w}{S}$$

und wenn man bedenkt, daß für $x = a$ auch T_x gleich der Endtemperatur T_e des Versuches wird:

$$(12c) \quad a = \frac{\frac{w}{b} q_a}{S(q_0 - ST_e)} - \frac{w}{S}$$

Es ist mithin:

$$(12d) \quad (a - x) = \frac{w}{b} \cdot q_a \left(\frac{T_e - T_x}{(q_0 - ST_e)(q_0 - ST_x)} \right)$$

und nach (12) und (12a) ferner:

$$(12e) \quad \frac{dx}{dx} = \left(\frac{\frac{w}{b} q_a}{(q_0 - ST_x)^2} \right) \cdot \frac{dT_x}{dx}$$

Setzt man Gleichung (12d) und (12e) in das kinetische Massengesetz der Gleichung (1) ein, so erhalten wir:

$$(11) \quad \frac{dx}{dx} = \frac{dT_x}{dx} \cdot \left(\frac{\frac{w}{b} \cdot q_a}{(q_0 - ST_x)^2} \right) = k_{T_x} \cdot \left(\frac{w}{b} \cdot q_a \right)^n \frac{(T_e - T_x)^n}{(q_0 - ST_x)^n (q_0 - ST_e)^n}$$

also:

$$(13a) \quad \frac{dT_x}{dx} = k_{T_x} \cdot \left(\frac{w}{b} \cdot q_a\right)^{n-1} \cdot \frac{(T_c - T_x)^n}{(q_0 - ST_x)^n (q_0 - ST_x)^{n-2}}$$

Führt man nun noch in (13a) die bekannte allgemeinste Temperaturfunktion (14) der Reaktionsgeschwindigkeit nach VAN'T HOFF¹ ein:

$$(14) \quad k_{T_x} = e^{-\frac{A'}{T_x} + B \ln T_x + CT_x + E'}$$

worin A' , B , C und E' Konstanten der Reaktion sind, so hat man die allgemeine Differentialgleichung (15) für die adiabatische Selbsterhitzungsgeschwindigkeit:

$$(15) \quad \frac{dT_x}{dx} = e^{-\frac{A'}{T_x} + B \ln T_x + CT_x + E'} \cdot \left(\frac{w}{b} q_a\right)^{n-1} \cdot \frac{(T_c - T_x)^n}{(q_0 - ST_x)^n (q_0 - ST_x)^{n-2}}$$

und ihr Integral:

$$(15a) \quad \int_{x_1}^{x_2} dx = \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{(q_0 - ST_x)^n}{e^{E'} \cdot \left(\frac{w}{b} q_a\right)^{n-1}} \right] \frac{e^{\frac{A'}{T_x} - B \ln T_x - CT_x} \cdot (q_0 - ST_x)^{n-2}}{(T_c - T_x)^n} \cdot dT_x$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer enthält nur Konstanten des Versuches. Unter Umständen wäre allerdings auch noch S als Temperaturfunktion zu behandeln.²

Drückt man mit Hilfe der kalorimetrischen Beziehung (12a) T_x als Funktion von x aus, indem man setzt:

$$(12f) \quad T_x = \frac{T_a + \frac{q_0 b x}{w}}{\left(1 + \frac{S x b}{w}\right)} = \varphi(x)$$

so erhält man durch Kombination der Gleichungen (1), (14) und (12f) auch die allgemeinere Gleichung (16) der adiabatischen Reaktionsgeschwindigkeit:

¹ Vorlesungen I, S. 230; BODENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 299 und (1899) 695. Anstatt dieser Funktion hat Herr PETROVITSCH irrtümlich die Reaktionsisochore des Gleichgewichts eingesetzt.

² Vergl. z. B.: HABER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 710. Diese Zeitschrift 41 (1904) 437.

$$(16) \quad \frac{dx}{dx} = e^{-\frac{A'}{\varphi(x)} + B \ln \varphi(x) + C \cdot \varphi(x) + E'} \cdot (a - x)^n.$$

Werden nun in diesen Gleichungen (15) und (15 a) die Konstanten S , B und C gleich Null gesetzt, kehren wir mit anderen Worten zu den einfacheren Voraussetzungen der Gleichungen (2) und (4) zurück, so wird auch $q_a = q_0 = q$ und wir erhalten aus den komplizierten Gleichungen (15) und (15 a) in der Tat auch wieder unsere einfachen Gleichungen (5) und (5 a) und ebenso aus den Gleichungen (12 f) und (16) die einfacheren Gleichungen (4 d) und (3 a). Diese vereinfachenden Voraussetzungen werden wir innerhalb nicht zu großer Konzentrations- und Temperaturintervalle, wie z. B. in unserem experimentellen Beispiele, meistens machen dürfen, doch steht auch der Durchführung der komplizierteren Rechnung prinzipiell nichts im Wege.

Heidelberg, Chem. Univ. Laboratorium, August 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1904.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

III.

Über die Legierungen des Kobalts und Nickels.

Von

W. GUERTLER und G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text.

Über das Verhalten dieser beiden Metalle zueinander scheint nur bekannt zu sein, daß sie sich zusammenschmelzen lassen; ob dieselben irgend eine Verbindung miteinander eingehen, oder ob bei der Kristallisation ihrer Schmelzen die beiden Metalle sich vollständig oder unvollständig voneinander scheiden, ist bisher nicht untersucht worden. Zur Beantwortung dieser Fragen wurde die Schmelzkurve der Kobalt-Nickellegierungen auf Grundlage von Abkühlungskurven festgelegt.

Beim Erhitzen von Nickel tritt, wie bekannt, eine Umwandlung der bei niederen Temperaturen beständigen magnetisierbaren Kristallart des Nickels in eine bei höheren Temperaturen beständige, nicht magnetisierbare Kristallart ein. Eine analoge Umwandlung wurde auch beim Kobalt und allen Kobalt-Nickelverbindungen aufgefunden und die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung der Legierungen bestimmt.

Zur Herstellung der Legierungen wurden die käuflichen Würfel von Kobalt und Nickel verwandt. Außerdem wurden noch von E. MERCK zwei reinere als purissimum bezeichnete Proben bezogen. Die Zusammensetzung dieser Ausgangsmaterialien findet man in folgender Tabelle:

	Nickel		Kobalt	
	Würfel	von MERRCK	Würfel	von MERRCK
Co	2.77 %	1.31 %		
Ni			2.22 %	1.62 %
Cu	0.20	—	0.08	Spur
Fe	0.78	0.09	0.23	0.10
Rückstand	0.06	—	0.04	—

Die abgewogenen Mengen der Metalle wurden in ein Probierglas aus Porzellan von 1 cm innerem Durchmesser gebracht. Zur Schmelzung der Metalle wurde das Porzellanrohr in ein elektrisch erhitztes Kohlerohr gehängt. Über 1600° wurde die Temperatur nicht gesteigert. Beim Einführen der Metallstücke in das kalte Porzellanrohr ist darauf zu achten, daß die einzelnen Metallstücke sich im Rohr nicht gegenseitig verklemmen können, da sonst dieselben leicht an dem erweichenden Porzellanrohr kleben bleiben, wodurch ein Zusammenschmelzen der einzelnen Stücke verhindert wird, hierdurch würde die Zusammensetzung der Legierung unrichtig werden.

Während des Schmelzens oxydieren sich die beiden Metalle ein wenig, und die Oxyde bilden mit dem Porzellan eine Masse, welche leichter als Porzellan schmilzt. Nach dem Erkalten bedeckt dieselbe das Innere des Rohres und das Porzellanschutzhöhrchen des Thermoelementes als eine dünne Glasurschicht, deren Farbe bei den nickelreichen Schmelzen grau und bei den kobaltreichen schön blau ist. Durch die Oxydation kann die Zusammensetzung der Legierung nur unbedeutend geändert werden, denn Wägungen von sechs Legierungen vor und nach dem Schmelzen zeigten, daß durch die Schmelzung das Gewicht des regulinischen Metalles um nur 1.5 bis 2.0% abnahm. Würde auch nur das eine der beiden Metalle sich oxydieren, so würde dadurch im ungünstigsten Falle nur ein Fehler von 2% in der Prozentzahl des Metalles verursacht sein.

Die Lötstelle des Thermoelementes, an welcher der Platindraht mit dem Platinrhodiumdraht (10% Rhodium) zusammengesmolzen war, wurde in ein unglasiertes aber gasdichtes, an einem Ende zugeschmolzenes Porzellanrohr von 1 mm innerem und 2 mm äußerem Durchmesser geschoben, nachdem über den einen Draht des Elementes zur Verhütung von Kurzschlüssen eine dünne Tonkapillare gezogen war.

Nachdem die Metalle geschmolzen waren, wurde in die Schmelze das mit seiner Schutzhülle vorgewärmte Thermoelement getaucht

und die Schmelze durch Bewegung des Elementes gut umgerührt. War die Temperatur 1540—1560° erreicht, so wurde der Heizstrom abgestellt und die Temperatur von 5 zu 5 Sekunden notiert. Gewöhnlich sank die Temperatur in 5 Sekunden um 10°, wenn die Kristallisation noch nicht eingetreten war oder wenn dieselbe beendigt war. Nachdem die Temperatur auf 1350° gefallen war, wurde wieder erhitzt und die Temperatur von 5 zu 5 Sekunden aufgeschrieben. Während der Erhitzung stieg die Temperatur nahezu halb so schnell, als sie bei der Abkühlung sank.

Die bei viel tieferen Temperaturen eintretende Umwandlung der nicht magnetisierbaren in die magnetisierbare Kristallart wurde nach der thermischen Methode nicht untersucht, denn die Umwandlungswärme ist im Vergleich zur Schmelzwärme hier sehr gering und dann sprangen die Porzellanröhren entweder während der Abkühlung unter 1000° oder während der Erhitzung, nachdem sie unter 1000° abgekühlt worden waren.

Der Eintritt der Kristallisation ist sowohl beim Nickel und Kobalt als auch bei ihren Legierungen ein ziemlich unregelmäßiger. In 12 Fällen trat die Kristallisation ohne merkliche Unterkühlung, in 16 Fällen mit einer Unterkühlung, die gewöhnlich nicht mehr als 10° betrug, in 3 Fällen aber bis auf 50° stieg. Da nach einer Unterkühlung um 10° die Schmelztemperatur nicht mehr ganz erreicht wurde, so wurde die Aufnahme der Abkühlungskurven bei jeder Legierung so lange wiederholt, bis man eine Abkühlungskurve mit nicht mehr als 5° Unterkühlung feststellen konnte.

Sowohl während der Kristallisation als auch während der Schmelzung erhält sich die Temperatur eine Zeitlang konstant, was auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven sich deutlich ausprägt. Diese konstante Temperatur ist auf der Erhitzungskurve immer höher als auf der Abkühlungskurve. Der richtige Schmelzpunkt muß zwischen diesen beiden Temperaturen liegen. Wenn die Zeit, während der sich die Schmelzung resp. Kristallisation vollzieht, groß ist im Vergleiche zur Geschwindigkeit des Wärmeaustausches zwischen dem Thermoelement und der Schmelze, so werden jene beiden Temperaturen zusammenfallen. Wird aber die Zeitdauer der Kristallisation dadurch erheblich verkleinert, daß man zum Versuch kleine Mengen nimmt, so werden jene beiden Temperaturen auseinanderfallen. Ist die Geschwindigkeit der Temperaturänderung während der Abkühlung und während der Erhitzung nicht dieselbe, so wird die Differenz zwischen den beiden Temperaturen, welche

während der Erhitzung, t_e , und während der Abkühlung, t_a , sich konstant erhielten, im Verhältnis der Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit a und e zu teilen sein und diese Korrektur wird zu den Temperaturen t_a und t_e zu addieren oder subtrahieren sein, um die wahre Schmelztemperatur t_o zu erhalten:

$$t_o = t_a + \frac{a}{a + e} (t_e - t_a) \text{ und } t_o = t_e - \frac{e}{a + e} (t_e - t_a).$$

Da bei unseren Versuchen die Abkühlungsgeschwindigkeit a doppelt so groß war wie die Erhitzungsgeschwindigkeit, so ist das Verhältnis

$$\frac{a}{a + e} = \frac{2}{3}.$$

Den Schmelzpunkt des Nickels bestimmten HOLBORN und WIEN¹ zu 1484° auf der Skala des Luftthermometers, mit dieser Angabe stimmt auch die von C. BARUS² überein, welcher 1476° angibt. Auf der Skala unseres Voltameters lag der Schmelzpunkt des Nickels bei 1407°. Da es uns nicht auf eine absolute Bestimmung des Nickelschmelzpunktes, sondern auf die Bestimmung des Einflusses wachsender Kobaltmengen auf den Schmelzpunkt des Nickels ankam, so sind in der folgenden Tabelle 1 die Erhöhungen des Nickelschmelzpunktes durch Kobaltzusatz verzeichnet.

Trägt man für die betreffenden Konzentrationen die Schmelzpunkte in ein Diagramm Figur 1 ein, so ordnen sich die Schmelzpunkte in eine gerade Linie, deren Verlauf durch die Formel $\Delta t_o = 0.35 p$, wo p den Prozentgehalt an Kobalt und Δt_o die Schmelzpunktserhöhung bedeuten, dargestellt wird. Die mittlere Abweichung der einzelnen Schmelzpunkte von dieser geraden Linie beträgt nur $\pm 5^\circ$.

Da sich die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation auf einer geraden Linie anordnen, so ist daraus zu schließen, daß sich Nickel und Kobalt aus ihren gemischten Schmelzen als Mischkristalle ausscheiden.

Das Schmelzintervall dieser Mischkristalle kann nur ein sehr kleines sein. Es folgte das erstens aus dem Umstande, daß die Zeitdauer der Kristallisation für Legierungen verschiedener Zusammensetzung dieselbe ist, wenn zum Versuch gleiche Mengen genommen wurden, so ist z. B. die Zeitdauer der Kristallisation

¹ *Wied. Ann.* 56 (1895), 361.

² *Amer. Journ.* [3] 48 (1894), 332.

Tabelle 1.

Schmelzkurve der Nickel-Kobaltlegierungen.

Kobalt- gehalt in Gewichts- prozenten	Erhöhung d. Nickel- schmelzpunktes		Korrig. Er- höhung des Nickel- schmelzp.	Dieselbe be- rechnet mit d. Interpolati- onsformel	Gewichts- menge d. Legierung in g	Kristalli- sations- zeit in Sekunden
	auf d. Ab- kühlungs- kurve	auf d. Er- hitzungs- kurve				
Ni-MERCK	0	0	0		6.8	40
Ni-Würfel	-7	+13	0		9.0	50
9.5	-4	+3	-2	+3.3	6.3	35
20.5	-12	+18	-2	7.1	15.1	63
39.6	+3	+28	+13	13.9	20.0	58
50.0	+12	+23	+15	17.5	7.1	40
59.8	+3	+28	+14	21.0	13.3	58
69.1	+18	+23	+20	24.1	6.6	35
79.2	+13	+33	+19	27.6	10.0	53
79.5	+21	+33	+25	27.8	7.5	38
90.5	+33	+33	+33	31.7	5.8	36
Co-Würf.	+38	+53	+43	35.0	12.0	50
Co-MERCK	+28	+49	+33	—		

beim fast reinen Nickel ebensogroß, 40 Sekunden, siehe Tabelle 1, wie bei der 50% Ni enthaltenden Legierung, und zweitens aus dem Umstande, daß auf allen Abkühlungskurven der Wendepunkt ungefähr 130° unterhalb des Schmelzpunktes liegt. Dieser Wendepunkt bildet sich dadurch, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermoelementes bei Temperaturen nahe unter dem Schmelzpunkt durch die freiwerdende Schmelzwärme verkleinert wird, dann aber mit fallender Temperatur wächst, um späterhin wieder abzunehmen, weil die Temperaturdifferenz zwischen dem sich abkühlenden Körper und seiner Umgebung abnimmt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermoelementes muß also bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes ein Maximum haben, bei dieser Temperatur liegt der Wendepunkt der Abkühlungskurve. Da nun der Wendepunkt auf allen Abkühlungskurven, sowohl bei denen der Legierungen als auch bei denen der reinen Metalle, gleich weit vom Schmelzpunkt entfernt liegt, so kann das Temperaturintervall, in dem die Kristallisation der Legierungen vor sich geht, von dem, innerhalb dessen die reinen Metalle kristallisieren, nicht verschieden sein, und da dieses Temperaturintervall im idealen Falle gleich Null ist, so muß dasselbe für die Legierungen denselben Wert haben.

Die Gleichgewichtskurve der magnetisierbaren und nicht magnetisierbaren Kristallformen des Nickels, Kobalts und ihrer Legierungen.

Es ist bekannt, daß Eisen und Nickel bei Temperatursteigerung ihre Fähigkeit, sich magnetisieren zu lassen, fast vollständig einbüßen. Beim Abkühlen stellt sich die Magnetisierbarkeit wieder ein. Es handelt sich hier um eine reversible Umwandlung zweier polymorpher Kristallarten, einer bei niederen Temperaturen stabilen Kristallart von hoher magnetischer Permeabilität und einer anderen bei höheren Temperaturen stabilen von geringer magnetischer Permeabilität. Bei einer bestimmten Temperatur sind diese beiden Kristallarten in Berührung miteinander im Gleichgewicht. Über die Änderung anderer Eigenschaften, welche die Umwandlung begleiten, sei auf einen Aufsatz von CH. ED. GUILLAUME¹ über Nickelstahle verwiesen.

Die Temperatur, bei der die magnetische Permeabilität des Nickels plötzlich sinkt, ist von B. HILL² zu 323° bestimmt worden. Das Kobalt scheint in dieser Hinsicht bisher nicht untersucht zu sein, ebenso nicht die Legierungen des Nickels und Kobalts. Es stellte sich bald heraus, daß auch das Kobalt einen solchen Umwandlungspunkt besitzt und daß derselbe viel höher als beim Nickel, nämlich bei 1150° ± 7° liegt.

HONDA und SCHMIZER³ fanden, daß die Verlängerung beim Magnetisieren von Stäben aus Kobalt bei 450° durch den Nullwert geht und daß dieselbe bei 1150° Null wird. Diese Temperatur stimmt mit der von uns gefundenen Umwandlungstemperatur 1150° gut überein.

Es war also zu erwarten, daß die Umwandlungskurve der Mischkristalle von Kobalt und Nickel mit steigendem Kobaltgehalt stark zu höheren Temperaturen steigen würde, infolge dessen konnte man hoffen, durch Untersuchung der Umwandlungserscheinungen dieser Legierungen der Frage einen weiteren Beitrag zur Entscheidung, ob eine Schmelze von Nickel und Kobalt ohne Konzentrationsänderung kristallisiert, oder ob sich aus der Schmelze Konglomerate von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung bilden, zu erbringen. Im ersten Falle werden die Umwandlungserscheinungen bei den Legierungen ebenso scharf wie bei den reinen Metallen zu beobachten sein, im zweiten Falle

¹ *Revue Générale des Sciences* 1903, 705.

² *Verhandlg. d. deutsch. Phys. Ges.* 15, IV (1902), 194.

³ *Philos. Mag.* [6] 6 (1903), 392.

müßte die Magnetisierbarkeit allmählich verschwinden, da die Kristalle jedes Konglomerates dann eine verschiedene Zusammensetzung hätten, so müßte bei dem starken Einfluß einer Änderung in der Zusammensetzung auf die Temperatur der Umwandlung das Temperaturintervall der Umwandlung viel größer sein als das Schmelzintervall.

Es ergab sich, daß die Umwandlungstemperatur der Legierungen für 10% Kobalt um 100—60° steigt. Wenn die Umwandlung sich über ein Temperaturintervall von 20° erstreckt hätte, so wäre das wohl der Beobachtung nicht entgangen. Hieraus würde folgen, daß die Konzentration der einzelnen Mischkristalle, die sich aus derselben Schmelze gebildet haben, um nicht mehr als 2—3% voneinander verschieden sein könnte. Durch ein genaueres quantitatives Studium der Isobaren verschiedener Eigenschaften dieser Legierungen, der magnetischen Permeabilität und des elektrischen Leitvermögens hätte man die Möglichkeit, jene Frage noch präziser zu beantworten.

Der Apparat, welcher zur Bestimmung der Koordinaten der Umwandlungskurve der Nickel- und Kobaltlegierungen diente, war sehr einfach. Eine stark magnetisierte Stricknadel war durch einen Ebonitzylinder als Achse gesteckt. Diese Achse ruhte auf zwei Drähten, die im Ringe eines Statives aus Messing ausgespannt waren. Näherte man dem unteren Pole der Nadel einen Würfel aus Kobalt oder Nickel, so wurde die Nadel abgelenkt, erhitzte man den Würfel über eine gewisse Temperatur, so war derselbe auch in nächster Nähe des Magnetpoles ohne Wirkung auf denselben.

Die Temperatur, bei welcher während des Erhitzens die Magnetisierungsfähigkeit verschwindet, ist weniger genau festzustellen, als die, bei welcher diese Eigenschaft bei der Abkühlung wieder auftritt. Jene Temperatur kann nur durch Tastversuche ungefähr ermittelt werden, während sich diese recht genau bestimmen läßt, wenn man das betreffende Metallstück auf eine höhere Temperatur erhitzt und es in unmittelbare Nähe des Magnetpols bringt; während der Abkühlung wird dann die Nadel plötzlich mit erheblicher Kraft abgelenkt.

Um die Temperaturen der Metallstücke während der Erhitzung und Abkühlung zu bestimmen, wurden die Reguli, deren Gewichte in Tabelle 1 verzeichnet sind, durchsägt und in die beiden ebenen Flächen je eine Rille für den Draht von 0.4 mm Durchmesser des Thermoelementes gefeilt, dann wurden die Lötstellen des Thermoelementes, geschützt durch eine dünne Schicht Asbestpapier, zwischen jene beiden Stücke gebracht und mittelst einer Ligatur aus Nickel-

draht wurden die beiden Stücke an das Thermoelement geprefst. Das ganze wurde mit feuchtem Ton, der in 3 mm dicker Schicht die Legierung und die Drähte des Thermoelementes bis zu den Porzellanröhren, welche die Drähte des Thermoelementes vor Flammgasen schützten, bedeckt.

In Tabelle 2 sind die Resultate dieser Bestimmungen zusammengestellt.

Zur Reduktion der Angaben des Thermoelementes auf die Skala des Luftthermometers wurden die Schmelzpunkte des Antimons und des Goldes bestimmt. Die Temperatur, welche sich während der Kristallisation von reinem Antimon konstant erhielt, gab das Thermoelement zu 624° und die, welche während der Schmelzung sich nicht änderte, zu 625° an. Hieraus folgt der Schmelzpunkt des Antimons zu 624.5° , während nach Bestimmungen von HOLBORN und DAY¹ dieser Schmelzpunkt auf der Skala des Luftthermometers bei 630.6° liegt.

Ferner wurde der Schmelzpunkt des reinen Goldes nach der Drahtmethode bestimmt. Ein Stück Draht aus reinem Golde von 8 mm Länge wurde zwischen den Platin- und den Platinrhodiumdraht des Thermoelementes gelötet und dieses Element im Porzellanrohr, das in den elektrischen Kohleofen tauchte, erhitzt. Die Tem-

Tabelle 2.

Gehalt an Kobalt in Gewichtsprozenten	Die niedrigste Temperatur bei welcher der Verlust der Magnetisierbarkeit beobachtet wurde	Eintritt der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung			Mittel
1.3	325	318	318	310	315 ± 4
9.5	470	452	458	455	455 ± 2
18.0	553	519	534	514	522 ± 8
30.3	687	662	672	672	669 ± 4
39.6	759	739	747	744	743 ± 3
49.7	831	816	819	820	818 ± 2
59.8	914	874	879	879	876 ± 3
69.1	951	944	949	946	946 ± 2
79.5	983	962	981	984	982 ± 1
90.5	1094	1084	1084	1084	1084 ± 0
98.2	1141	1136	1138	1136	1137 ± 1

¹ *Ann. d. Phys.* 2 (1900), 505.

peratur stieg langsam und gleichmäÙig, bis sie eine Minute lang auf der Temperaturskala des Voltameters bei 1044° konstant blieb, worauf bei 1044° der Zeiger des Voltameters wegen Durchschmelzung des Golddrahtes plötzlich zur niederen Temperatur fiel. Nach HOLBORN und DAY¹ liegt der nach der Drahtmethode bestimmte Schmelzpunkt des Goldes bei 1063.9° auf der Skala des Luftthermometers. Als Korrekturen sind also den direkt beobachteten Temperaturen die Werte 0.032 ($t - 450^\circ$) hinzuzufügen.

Die Temperaturen, bei denen während der Abkühlung die Magnetisierbarkeit wieder eintritt, unterscheiden sich voneinander nur um $\pm 3^\circ$, die Temperaturen, bei denen der Verlust der Magnetisierungsfähigkeit beim Erhitzen eintritt, liegen naturgemäÙ etwas

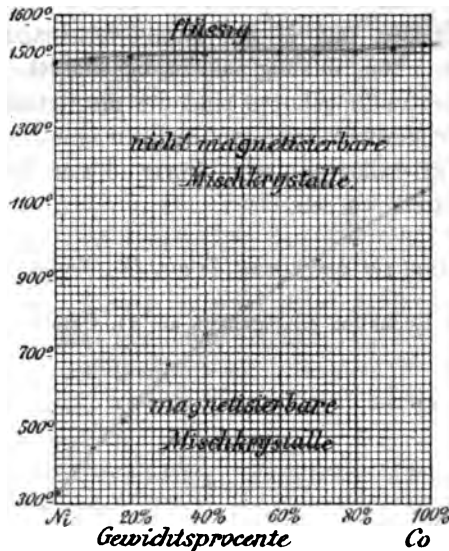


Fig. 1.

höher als die Temperaturen, bei denen diese Eigenschaft bei der Abkühlung wieder eintritt, doch sind die Differenzen nicht so groß, daß dieselben nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden könnten. Es scheint also, daß die Umwandlung der beiden polymorphen Kristallarten, um die es sich hier handelt, vollkommen bei einer bestimmten Temperatur reversibel ist, jedenfalls könnte, wenn die Umwandlung in einem Temperaturintervall vor sich geht, dieses nur sehr klein und nicht größer als 10° sein. Hieraus folgt aber mit Notwendigkeit, daß sich aus den geschmolzenen Legierungen

¹ *Ann. d. Phys.* 4 (1901), 99.
Z. anorg. Chem. Bd. 42.

Mischkristalle ausscheiden, deren Kobaltgehalt den der Schmelze um nicht mehr als 1% übertreffen kann. Es stehen also die Resultate, welche bei der Untersuchung der Kristallisation der Schmelzen gefunden wurden, in Einklang mit denen, die sich bei der Untersuchung der Umwandlung ergeben haben.

In dem Konzentrationstemperatur-Diagramm Figur 1 übersieht man die Schmelzkurve und die Umwandlungskurve der Kobalt-Nickellegierungen. Die Schmelzkurve trennt die Zustandsfelder der Schmelzen von dem Zustandsfelde der unmagnetischen Kristalle und die Umwandlungskurve scheidet das Zustandsfeld der unmagnetischen Kristallart von dem der magnetischen Kristallart. Bei den Temperaturen der Schmelzkurve, die vom Schmelzpunkt des reinen Nickels 1484° bis zum Schmelzpunkt des reinen Kobalts bei 1528° steigt, sind Schmelzen und Mischkristalle miteinander im Gleichgewicht, deren Zusammensetzung nahezu dieselbe ist. Bei den Temperaturen der Umwandlungskurve sind die magnetisierbaren Mischkristalle im Gleichgewicht mit den nicht magnetisierbaren Mischkristallen. Die kristallographische Form dieser Kristallarten ist bisher nicht ermittelt worden.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, 12. Oktober 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1904.

Über die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhange über die Trisulfidmethode des Antimons.

Von

ARTHUR FISCHER.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Die elektroanalytischen Metallfällungen und Trennungen sind seit ihrem Aufkommen Gegenstand zahlreicher Arbeiten geworden.¹ Besonders CLASSEN und seine Schüler machten sich in hervorragendem Maße um die Bereicherung unserer Kenntnisse des elektroanalytischen Verhaltens der meisten Metalle verdient und trugen durch ihre Arbeiten wesentlich zur Verbreitung der elektroanalytischen Methode bei.² Auf die zahlreichen Apparaturangaben, die die Elektroanalyse CLASSEN verdankt, braucht an dieser Stelle nur hingewiesen zu werden. Heute ist wohl jedes gröfsere Unterrichts- und Industrielaboratorium mit einer elektrolytischen Einrichtung ausgestattet, welche die Bestimmung von Metallen wie Kupfer, Blei, Quecksilber, Mangan, Nickel, Kobalt, Antimon und Zinn in elegantester und exaktester Weise ermöglicht.

Die Analysen von Messing, Neusilber, Weissmetall, Roh- und Handelskupfer, Handelsnickel, Hartblei u. s. w. lassen sich jetzt, dank den elektrolytischen Metalltrennungen in weit einfacherer Weise ausführen, als dies nach den bisherigen rein chemischen Trennungsmethoden möglich war.

Der Nachteil der für einzelne Metalle stellenweise etwas langen Dauer einer Elektroanalyse wird, wie EXNER³ kürzlich für eine Reihe von Metallfällungen und unabhängig davon AMBERG⁴ für die Palla-

¹ Vergl. CLASSEN, *Quantitative Analyse d. Elektrolyse*, 4. Aufl., *Historischer Teil*, S. 112.

² Vergl. SMITH, *Electrochemical Analysis* 1902, S. 53 u. 54.

³ *Journ. Am. Chem. Soc.* 25 (1903), 896—907.

⁴ *Abhandlg. aus dem hiesigen elektrochem. Laborat. Z. f. El.-Chemie* 1904, Nr. 23.

diumfällung sowie später KÖSTER¹ für die Manganbestimmung gezeigt haben, beseitigt durch eine intensive Bewegung des Elektrolyten während der Fällung, welche MAFSregel indes bereits in der 4. Auflage des Handbuches von CLASSEN angedeutet wurde. Es gelang EXNER beispielsweise Kupfer in 15, Antimon in 20 Minuten quantitativ abzuscheiden, während deren Fällung durch Elektrolyse unter normalen Verhältnissen 5 bezw. 1 $\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch nimmt.²

In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche Fällungen bei „ruhenden“ Elektrolyten und Elektroden vorgenommen, wobei als Kathode die CLASSENSche mattierte Platinschale, bisweilen auch die WINKLEBSche Netzelektrode mit den entsprechenden Anoden zur Verwendung kamen.

Ein Versuch, die Trennungsdauer von Antimon und Zinn durch Rotation der Anode abzukürzen, ergab kein günstigeres Ergebnis gegenüber der Fällung ohne Bewegung des Elektrolyten. Man ist eben bei Metalltrennungen an eine Spannungsgrenze gebunden, die von maßgebenderem Einflusse auf die Fällungsdauer sein kann, als die durch Rotation beschleunigte Diffusion.³

Die elektrolytische Bestimmung von Zinn und Antimon aus der Sulfosalzlösung wurde zuerst ausgeführt von CLASSEN.⁴ Die elektrolytische Trennung dieser Metalle aus Schwefelnatriumlösung rührt gleichfalls von CLASSEN her.⁵

Diese Methoden übertreffen die nichtelektrolytischen Verfahren der Überführung des Zinnsulfids in Zinnoxid, der Bestimmung des Antimons als Trisulfid oder Tetroxyd und der Trennung des Antimons von Zinn nach HAMPE oder CLARKE-BÖSSING bei weitem an Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung. Wenn die elektrolytischen Methoden die letzteren noch nicht ganz verdrängt haben, so liegt dies zu einem großen Teil an dem Mifsstand, daß sie bei längerer Fortsetzung der Elektrolyse, nach erfolgter Abscheidung

¹ Abhandlg. aus dem hiesigen elektrochem. Laborat. Z. f. EL-Chemie 1904, Nr. 31.

² Herr BODDAERT hat im hiesigen Institut unter meiner Leitung eine Prüfung der „elektrolytischen Schnellmethode“ ausgeführt, über die wir an anderer Stelle berichten werden. Kupfer und Blei lassen sich hiernach in der Tat in 10—15 Minuten quantitativ ausfällen.

³ Immerhin mögen auch für Metalltrennungen Vorteile zu erzielen sein, weshalb dahingehende Versuche zurzeit hier vorgenommen werden.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1622; 17, 2467 und 18, 1104.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2245; 18, 1104 und 27, 2060.

des Metalls zu niedere Resultate ergeben, indem die entstehenden Polysulfide lösend auf das ausgeschiedene Metall einwirken. Besonders fühlbar wird diese Fehlerquelle bei der Trennung beider Metalle. In Lösungen, die von Beginn polysulfidhaltig sind, ist eine vollständige Ausfällung des Metalls zu keinem Zeitpunkt der Elektrolyse erreichbar. Da solche im Laufe der Analyse häufig vorkommen, so zerstört CLASSEN¹ in diesen Fällen zuvor die Polysulfide durch Wasserstoffsperoxyd.

Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Polysulfide bei der Antimonelektrolyse und über die dabei stattfindenden Vorgänge sind später von OST² angestellt worden. Die von ihm bei dieser Gelegenheit geforderten Bedingungen für die Trennung des Antimons von Zinn stehen mit den von CLASSEN³ und WALLER⁴ gefundenen im Widerspruch. Vor kurzem setzte OST im Verein mit KLAPPROTH⁵ die erwähnten Untersuchungen fort und gelangte schließlich zur Anwendung eines Tondiaphragmas bei der Fällung und Trennung von Antimon und Zinn, um so die Polysulfide von der Kathode fernzuhalten bzw. elektrolytisch zu reduzieren, bevor die Metallfällung eintritt.

Mit Rücksicht auf die Unzweckmäßigkeit des Ostschen Vorschlages für die Elektroanalyse, wie auf den hohen Preis des reinen konzentrierten Wasserstoffsperoxyds und die Unausführbarkeit, dasselbe während der Elektrolyse zur Zerstörung der Polysulfide zuzugeben, suchte ich dasselbe Ziel durch Anwendung von Reduktionsmitteln, die vor oder während der Fällung dem Elektrolyten zugesetzt werden, zu erreichen.

Ich verwandte bei der Antimonelektrolyse Natriumsulfit, Natriumhydrosulfit [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$] und besonders Cyankalium, während sich zur Zinnfällung nur Natriumsulfit als geeignet erwies.

Die elektrolytische Fällung des Zinns aus dem Sulfosalze.

Allgemeiner und theoretischer Teil.

Während die elektrolytische Fällung des Zinns aus saurer oxalsaurer Lösung nach CLASSEN so genau ist, dass letzterer diese Methode

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1104.

² *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 325.

³ l. c.

⁴ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1897), 244. Arbeit aus dem hies. Institut.

⁵ *Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 827 und 1901, 817. Diss. W. KLAPPROTH, Hannover 1901.

zur Atomgewichtsbestimmung¹ dieses Metalls benutzen konnte, wurde die Fällung desselben aus Schwefelammoniumlösung, welche hauptsächlich bei der Trennung des Antimons von Zinn in Betracht kommt, von KLAPPROTH² und noch vor kurzem von HENZ³ für ungenau befunden.

Einfluss des Kathodenmaterials.

In der Tat gelingt die Fällung aus Schwefelammonium nach der ursprünglichen Methode⁴ nur schwierig.

Die bisherige Vorschrift ist die folgende: „Man versetzt die Lösung des Stannisalzes mit so viel frisch bereitetem Schwefelammonium, daß sich das entstehende Zinnsulfid wieder löst, und elektrolysiert die Lösung in einer Platinschale mit einem Strom von $ND_{100} = 1.0-1.2$ Amp., 3—4 Volt bei 40—50°.

In den meisten Fällen gelang eine gleichmäßige Abscheidung des Metalls überhaupt nicht, weder auf der CLASSENSchen Platinschale noch auf der WINKLERSchen Netzelektrode. Das Metall schlägt sich nämlich nach dem Einschalten des Stromes nur an einigen Stellen der Kathode nieder, während die anderen entweder unbedeckt bleiben oder nur schwach überzogen werden. Die Wahl dieser Stellen hängt von der durch die Lage der Anode zur Kathode zufällig gegebenen Stromverteilung ab. Man macht die Beobachtung, daß das weiterhin niederzuschlagende Metall trotz Lagenänderung der Anode und Umrühren des Elektrolyten nur an den Stellen niederfällt, die schon mit Metall überzogen sind, wodurch eine ganz ungleichmäßige Anhäufung von Metall eintritt, die schliesslich zu dickem Schwamm führt. Diese scheinbar recht merkwürdige Erscheinung läßt sich sehr gut erklären, durch die von CASPARI⁵ gemessene hohe Überspannung des Wasserstoffs an Zinn gegenüber dem Platin. Dieselbe beträgt etwa 0.5 Volt für eine an Zinn- und Wasserstoffionen ungefähr normale Lösung. In der Tat beobachtet man am Platin eine sehr heftige Wasserstoffentwicklung, während dieselbe am Zinn zugunsten der weiteren Zinnreduktion unterbleibt. Dieser Übelstand veranlaßte mich, eine Zinn- bzw. Weifsblechkathode in Form eines Bleches zu benutzen, wodurch in allen Fällen

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 2900.

² l. c.

³ *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 40.

⁴ CLASSEN, *Quant. Analyse d. Elektrolyse*, 4. Aufl., S. 198.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 92.

eine gleichmäßige Ablagerung des zu fällenden Zinns erzielt wurde. Der Zuleitungsdraht bestand aus einem mit Platin überzogenen Eisendraht. Doch war nach jeder Bestimmung eine mechanische Erneuerung der Kathodenoberfläche nötig, weshalb ich dazu überging, Platinschalen anzuwenden, die zuvor verkupfert und darauf verzinkt wurden. Die Verkupferung aus der heißen oxalsauren Lösung nach CLASSEN¹ nimmt etwa eine Minute, die darauf folgende schwache Verzinnung aus oxalsaurer Ammoniumbioxalatlösung nach CLASSEN etwa fünf Minuten in Anspruch, bei 0.3—0.5 Amp. und gewöhnlicher Temperatur. In die so vorbereitete und tarierte Platinschale wurde bei geringem Stromdurchgange der Elektrolyt vorsichtig zugegeben und bis zur Bedeckung des Zinnniederschlages mit Wasser aufgefüllt. Sofort nach Einschalten des Stromes beginnt die Metallfällung ganz gleichmäßig über die Oberfläche der Schale. Es wird nunmehr auf 50—60° erwärmt und gleichzeitig der Strom auf 1—1.2 Amp. verstärkt. Ich erhielt auf diese Weise schöne weiße Niederschläge von Zinn bis zu 0.3 g Gewicht. Dieselben lösen sich, dank dem auf dem Platin liegendem Kupfer mit heißer konzentrierter Salzsäure leicht auf. Besser ist es noch, eine heiße Lösung von Oxalsäure und Salzsäure zur Lösung des Metalles anzuwenden. Ein ganz geringer dunkler Anflug einer Platinzinnlegierung am Rande des Niederschlages läßt sich bequem durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat entfernen. Das Reinigen der Schale geht schnell in höchstens fünf Minuten vonstatten, während man zur Reinigung einer direkt auf das Platin verzinkten Schale bisweilen eine halbe Stunde Zeit aufwenden muß.²

Einfluß der Stromschwankungen und der Spannung.

Bei der Fällung des Zinns aus der Sulfosalzlösung treten häufig überaus heftige periodische Stromschwankungen³ auf, die von einer erheblichen Auflösung der Platinanode begleitet sind.⁴ Das gelöste Platin schlägt sich nach OST und KLAPPROTH zum Teil auf der Kathode mit dem Zinn gemeinsam wieder, wodurch das Gewicht des letzteren ein zu hohes wird. Diese Autoren haben ferner beobachtet,

¹ Lehrbuch d. Elektrolyse, 4. Aufl., S. 167 u. 196.

² Auch hier eignet sich am besten eine heiße Lösung von Oxalsäure in konzentrierter Salzsäure.

³ Vergl. KOELICHEN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 629.

⁴ Vergl. OST und KLAPPROTH l. c.

dafs das aus dem Zinnsulfosalz reduzierte Metall häufig zinnsulfurhaltig ist, weshalb sie eine Nachelektrolyse mit Ammoniumsulfat von etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Dauer an die Fällung anschliessen.

Ich habe diese Erscheinung bei einer Lösung des Zinnsulfosalzes in Schwefelammonium nicht beobachtet. Der Grund der unvollständigen Reduktion des Zinns in den OST-KLAPPROTHESCHEN Versuchen liegt an der daselbst angewandten geringen Klemmenspannung,¹ die zur Vermeidung der Wanderung des Zinns zum Anodenraum erforderlich ist.

Oberhalb 2.0 Volt erhält man nach meinen Versuchen aus Schwefelammoniumlösung stets Niederschläge von normalem Gewicht.

Verhalten des Zinns in Alkalien und Schwefelalkalien.

Aus einer verdünnten Schwefelnatriumlösung läfst sich Zinn nicht quantitativ ausscheiden, noch weniger aus einer konzentrierten Lösung dieser Art.²

Aus Zinnoxidnatronlösung hat Ost das Zinn wohl in guter Beschaffenheit, aber ebenfalls nicht quantitativ reduzieren können.³

Interessant ist das Verhalten des Zinns in einer Lösung von Natriumsulphhydrat. Aus einer solchen läfst sich dieses Metall unter Zusatz von Cyankalium in 8—10 Stunden quantitativ reduzieren. Die folgenden Versuche illustrieren diese Beobachtung. Eine eingewogene Menge Zinnammoniumchlorid wurde in gesättigtem Schwefelnatrium gelöst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und mit Schwefelwasserstoff zur Überführung des Monosulfids in das Hydrosulfid gesättigt, dann auf 150 ccm verdünnt und elektrolysiert.

Tabelle I.

Fällung des Zinns aus Natriumsulphhydrat.

Nr.	Angew. Sn	Gesättigtes Na ₂ S-Lsg. ccm	Ges. Vol. ccm	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	Gef. Sn
1	0.3726	80	150	1.5—1.7	1.5—2.2	80°	7	0.3154
2	0.3411	50	150	1.2—2.5	1.5—2.5	75	9 $\frac{1}{2}$	0.3411

¹ Dissertation, Hannover 1901, S. 37.

² Siehe CLASSEN, Elektrolyse, 4. Aufl., S. 195.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 327.

Zu dem Elektrolyten wurden in Versuch II eine Stunde vor Beendigung der Fällung 6 ccm Schwefelammonium zur Erhöhung des Widerstandes zugesetzt. Man sieht, daß auf diese Weise eine quantitative Abscheidung des Zinns möglich ist. Dasselbe hat metallisches Aussehen, ist grauweiß glänzend und festhaftend.

Von praktischer Bedeutung ist diese Fällung des Zinns indes nicht, da die vollständige Abscheidung zu lange dauert und das Zinn leicht platinhaltig ausfällt.¹

Analytischer Teil.

Das Zinn läßt sich aus dem Sulfosalze in analytisch brauchbarer Weise nur aus der Lösung desselben in Schwefelammonium ausfällen. Bei guter Bedeckung der Schale wird man durch den Geruch dieser Substanz nicht allzusehr belästigt.

Bevor ich die verschiedenen Versuche zur elektrolytischen Bestimmung des Zinns aus Schwefelammoniumlösung beschreibe, sei kurz die Reindarstellung des als Einwage dienenden Zinnammoniumchlorids² besprochen, da dieselbe einige Schwierigkeiten bereitet, jedoch nicht umgangen werden kann, weil die käuflichen Präparate unrein und deshalb zur Kontrolle der Fällungsmethode unbrauchbar sind. Frisch destilliertes Zinntetrachlorid wurde unter Rühren in eine verdünnte Salmiaklösung (1 : 20), die sich in einer größeren Porzellanschale befand, getropft. Die klare Lösung wurde an einem warmen Orte langsam eingeengt, wobei gut ausgebildete Oktaeder von Zinnammoniumchlorid auskristallisierten. Dieselben wurden abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Fügt man das Zinntetrachlorid zu einer konzentrierteren Lösung von Salmiak, so entsteht sofort ein schwerer pulveriger Niederschlag des Doppelsalzes, der sich in Wasser nicht klar löst und auch nicht ohne Zersetzung umkristallisiert werden kann.

Fällung des Zinns ohne Reduktion der Polysulfide.

Die folgende Tabelle enthält zwei Zinnbestimmungen aus Schwefelammoniumlösung ohne Zusatz eines Reduktionsmittels für die Polysulfide. Das Zinnammoniumchlorid wurde in eingewogener Menge unter mäßigem Erwärmen in wenig Wasser gelöst und mit

¹ Siehe S. 395.

² Siehe BOLLEY, *Ann.* **39**, 100.

soviel Schwefelammoniumlösung versetzt, daß sich das Zinnsulfosalz bildete.

Tabelle II.

Fällung des Zinns aus Schwefelammonium ohne Reduktionsmittel.

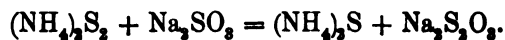
Nr.	Angew. Sn	Gef. Sn	Diff. mg	Amp.	Volt	Temp.	Dauer Std.	Gewichts- verlust d. Anode mg	Bemerkgn.
1	0.1284	0.1142	-14.2	1.5— 0.8	3.5— 4.2	50— 60°	3	0.4	Metall schwammig
2	0.1883	0.1328	-5.5	1.5— 1.0	3.5— 4.2	50— 60°	3¼	0.3	festhaftend

Bei Versuch 1 wurde das Zinn auf Platin niedergeschlagen und erwies sich als ungleichmäßig verteilt und schwammig. Zu Versuch 2 wurde die Schale wie angegeben verkupfert und darüber schwach verzinkt. Das abgeschiedene Metall war gleichmäßig, hellweiss und festhaftend. Das Resultat ist in beiden Fällen zu niedrig, eine Folge der anodisch gebildeten Polysulfide, die zur Kathode gelangen und, wie bei der Antimonfällung, die Reduktionsarbeit für sich in Anspruch nehmen.

Fällung mit Reduktion der Polysulfide.

Es wurden daher Versuche angestellt, die gebildeten Polysulfide zu zersetzen. Cyankalium führte nicht zum Ziele, da das Zinn bei Zusatz selbst ganz geringer Mengen desselben zur Schwefelammoniumlösung sofort schwammig wurde. Da sich Cyanammonium ebenso verhielt, ist diese Erscheinung auf den Einfluß des Cyanions zurückzuführen.

Als sehr geeignet erwies sich hingegen Natriumsulfit, weniger hingegen Ammoniumsulfit. Natriumsulfit reduziert das Ammoniumdisulfid nach dem Schema:



Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Versuchen, aus denen die Brauchbarkeit der Zinnfällung aus dem Ammoniumsulfosalz unter Zusatz von Natriumsulfit und Verwendung einer zuvor verkupferten und darauf verzinkten Platinschale hervorgeht.

TABLE III.

Fällung von Zinn aus Schwefelammonium mit Reduktionsmittel.

Nr.	Angew. Sn	Gef. Sn	Diff. mg	Vmp.	Volt	Temp. in °	Dauer Stunden	Gewichtsabnahme der Anode in mg	Elektrolyt
1	0.0960	0.0970	+1.0	0.9—0.8	3.0—3.6	50—60	2 ³ / ₄	0.5	8 ccm NH ₄ SH + 8 ccm NH ₄ OH
2	0.1052	0.1052	± 0	1.2	3.0—3.6	50—60	3 ¹ / ₄	0	"
3	0.1509	0.1509	± 0	1.2	3.0—3.6	50—60	3 ¹ / ₄	0.1	"
4 ¹	0.1561	0.1528	- 3.3	1.2	3.5	65	2 ¹ / ₄	—	"
5	0.2135	0.2131	- 0.4	1.2	3.5	50—60	3	0.6	"
6	0.2688	0.2684	- 0.4	1.3—1.2	2.5—3.6	60—65	3 ³ / ₄	0.2	"
7 ²	0.3008	0.3011	+ 0.3	1.2—1.1	3.0—3.7	50—60	4 ¹ / ₄	0.1	"
8 ²	0.3538	0.3532	- 0.6	1.2—1.4	3.5—4.0	50—60	3 ³ / ₄	0.2	"
9	0.1606	0.1605	- 0.1	1.3—1.1	3.7—4.0	50—60	3	—	"
10	0.2046	0.2048	+ 0.2	1.1—1.3	2.4—3.6	50—60	4 ³ / ₄	0	"
11	0.2616	0.2620	+ 0.4	1.0—1.2	3.2—3.4	50—60	3 ¹ / ₄	0.2	"
12	0.1448	0.1446	- 0.2	1.2—1.0	3.5—3.7	50—60	3 ¹ / ₄	0.6	10 ccm NH ₄ SH 80 ccm (NH ₄) ₂ S + 5 g (NH ₄) ₂ SO ₄ + 15 g Na ₂ SO ₄
13 ³	0.2105	0.2113	- 0.2	1.1	1.8	50—60	3 ¹ / ₂	—	80 ccm (NH ₄) ₂ S 5 g (NH ₄) ₂ SO ₄ + 16 ccm (NH ₄) ₂ S + 15 g Na ₂ SO ₄
14 ³	0.2249	0.2251	+ 0.2	1.0—0.9	1.6	50—60	3 ¹ / ₂	—	16 ccm (NH ₄) ₂ S + 25 Na ₂ S (1.14) 15 g Na ₂ SO ₄ + 5 g (NH ₄) ₂ SO ₄
15	0.2258	0.2260	+ 0.2	1.2	3.2—3.5	50—60	3 ¹ / ₂	0.1	(NH ₄) ₂ SO ₄ -Zusatz. 16 ccm (NH ₄) ₂ S
16 ⁴	0.2493	0.2409	- 8.4	1.2	2.0	50—60	3 ¹ / ₂	0.1	"
17 ⁵	0.1956	0.1948	- 0.8	1.3—1.0	2.4—2.7	50—60	4 ¹ / ₄	—	"

¹ Dauer zu kurz. ² Etwas Schwammbildung, da Metallmenge etwas groß ist. ³ Starke Schwammbildung infolge der großen Menge Schwefelammonium. ⁴ Zu wenig infolge der Fällungsverzögerung durch das Natriumsulfid. ⁵ Zusatz von Ammoniumsulfid: an vielen Stellen schwammig.

Die Lösung von Natriumsulfid muß frisch bereitet sein und wurde möglichst konzentriert angewandt (etwa 40% ige Lösung). Von derselben müssen 20—30 ccm während der ersten Stunde zugesetzt werden, um den Elektrolyten dauernd farblos zu halten.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird unter den eingehaltenen Bedingungen die Platinanode kaum angegriffen, indem die periodischen Stromschwankungen fast ganz ausbleiben. Polierte Platiniridiumanoden (Versuche 3, 7, 10) widerstehen vollständig dem Angriff.

Am besten eignete sich als Elektrolyt ein Gemisch aus gleichen Teilen Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid (16 ccm/150 Wasser).¹ Größere Mengen Schwefelammonium begünstigten die Schwamm- bildung (Versuch 13). Zusätze von Natriumsulfat und Ammonium- sulfat sind ohne schädlichen Einfluß auf die Ausscheidung des Metalls. Die Leitfähigkeit des Bades erhöht sich indes hierdurch derart, daß die Spannung von 3.5 auf 2—2.7 Volt sinkt. Ein Zusatz von nur 25 ccm Schwefelnatrium (1.14) verlangsamt die Fällung des Metalles, wie vorausszusehen derart, daß eine quantitative Abscheidung in 3 $\frac{1}{2}$ Stunden nicht mehr zu erreichen ist. (Ver- such 16.)

Die elektrolytische Reduktion des Antimons aus dem Sulfosalze.

Theoretischer Teil.

Die elektroanalytische Bestimmung des Antimons nach CLASSEN² ist, wie auch von einer Anzahl anderer Autoren zugegeben wurde, von allen Antimonbestimmungen bei weitem die bequemste und bei strenger Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen die genaueste.

Zu beachten hierbei ist, wie schon einleitend bemerkt wurde, daß die bei der Zersetzung des Schwefelnatriums durch den Strom entstehenden Polysulfide, nach beendeter Reduktion lösend auf das ausgeschiedene Metall einwirken können, wodurch die Resultate zu niedrig ausfallen. Daß OST³ diesen Übelstand durch Anwendung

¹ Das Ammoniumhydrosulfid wurde dargestellt durch Sättigen von Ammo- niak (0.91) mit reinem Schwefelwasserstoffgas. Zu der erhaltenen Lösung wurde Ammoniak in der erforderlichen Menge (siehe Tabelle) zugesetzt und die Flüssigkeit einige Tage gut verschlossen zur Seite gestellt. In geringer Menge ausgeschiedenes Schwefeleisen wurde abfiltriert.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18 (1885), 1104 und 17, 2474.

³ *Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 827.

eines Diaphragmas zu vermeiden sucht, wurde eingangs erwähnt. Wegen der Umständlichkeit dürfte dies Verfahren wohl kaum Freunde finden.

Die Polysulfide der Alkalien und ihre Reduktion.

Wie bei der beschriebenen Zinnfällung suchte ich die lösende und depolarisierende Wirkung der Polysulfide durch chemische Zersetzung derselben während der Elektrolyse zu verhindern.

Obleich sich eine große Reihe von Forschern mit den Polysulfiden der Alkalien beschäftigt hatten,¹ waren unsere Kenntnisse über die Konstitution polysulfidhaltiger Lösungen bis vor kurzem noch recht unsicher. Erst neuere Studien über diese Lösungen von KÜSTER und KÖLICHEN² brachten einige Klarheit über diesen Gegenstand. Eine Zusammenfassung und Weiterführung ihrer Untersuchungen unternahm kürzlich E. HEBERLEIN³. Nach seinen Ausführungen ist die Löslichkeit des Schwefels in Natriummonosulfid proportional der Konzentration des letzteren bis zu einem Maximum bei der Normalität $\frac{1}{16}$, um von da an wieder langsam zu sinken. Das Maximum entspricht dem Atomverhältnis $\text{Na}_2\text{S}_{5.24}$, ohne daß die Lösung alsdann homogen wäre. Die Temperatur ist auf die Löslichkeit des Schwefels nur von geringem Einfluß. Eine besondere Beständigkeit in der Lösung der Polysulfide kommt dem Tetrasulfid Na_2S_4 zu, welches aus der konzentrierten wässerigen Lösung zuerst kristallisiert. In zweiter Linie kristallisiert das Pentasulfid Na_2S_5 aus, das also auch in Lösung anzunehmen ist. Die Polysulfide Na_2S_2 , Na_2S_3 und Na_2S_6 können aus wässerigen Lösungen nicht erhalten werden und dürften nach HEBERLEIN nur in geringer Menge gelöst vorhanden sein.

Nach diesen Ergebnissen ist man berechtigt, das Natriumtetrasulfid als Repräsentanten der in Wasser gelösten Polysulfide anzusehen.

Durch Cyankalium, Natriumsulfit oder Natriumhydrosulfit lassen sich die Polysulfide zu Monosulfid reduzieren.⁴ Cyankalium und

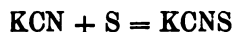
¹ Siehe HEBERLEIN, Dissertation, Genf 1903, Einleitung.

² *Ber. d. Vers. Dtsch. Naturf. u. Ärzte Hamburg 1901.*

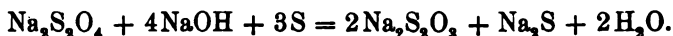
³ Dissertation, Genf 1903. Ich verdanke die Kenntnis dieser Abhandlung der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. KÜSTER, für die ich auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

⁴ Dasselbe gelingt durch Natriumsulfantimonit, s. S. 376.

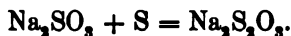
Natriumhydrosulfit wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, ersteres unter Bildung von Rhodankalium nach der Gleichung:



letzteres unter Bildung von Natriumthiosulfat:



Bei dem starken Reduktionsvermögen des Natriumhydrosulfits ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 : 3\text{S}$) ist es zu bedauern, daß seine Reindarstellung sehr mühsam¹ und seine Beständigkeit so gering ist. Besonders läßt sich, wie meine Versuche bewiesen, das im Handelspräparat der Bad. Anilin- und Sodafabrik² vorkommende Calcium nicht gänzlich entfernen. Dasselbe schlägt sich bei der Elektrolyse auf der Kathode nieder und vermehrt so das Gewicht des betreffenden Metalles. Natriumsulfit wurde schon von LECRENIER³ zur Reduktion der Natriumpolysulfide bei der Antimonelektrolyse verwandt, reduziert jedoch nicht so schnell wie Cyankalium und Natriumhydrosulfit, dazu erst beim Erwärmen nach der Gleichung:



Die Brauchbarkeit des Cyankaliums zur Zersetzung der Polysulfide wurde durch folgenden Versuch genauer festgestellt.

Zwei Platinschalen wurden mit je 80 ccm Schwefelnatrium (1.14) und 500 ccm Wasser angefüllt. Der Elektrolyt wurde auf 70° erwärmt und 2—3 Stunden mit 1.0—1.5 Amp. elektrolysiert. Die Spannung betrug in beiden Fällen zu Beginn 1.5 Volt. Der Flüssigkeit in Schale II wurde Cyankaliumlösung (30%ige) zugegeben, zu Versuch I nicht. Der Elektrolyt in Schale I war infolgedessen nach 2¹/₂ Stunden tief rotgelb gefärbt und die Klemmenspannung auf 0.9—1.0 Volt gesunken. In Schale II hingegen war der Elektrolyt völlig farblos, die Elektodenspannung betrug hier 1.7 Volt. In Lösung I war keine Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen, während die Flüssigkeit II von Wasserstoffbläschen durchsetzt war, so daß sie milchigtrüb erschien. Im Elektrolyten I. wurde der gesamte Wasserstoff dazu verwandt, die Polysulfide wieder zu Monosulfid

¹ *Z. anorg. Chem.* 34, 43.

² Größere Mengen dieses Präparates wurden mir in dankenswerter Weise durch die Direktion des genannten Werkes überlassen.

³ *Chem. Ztg.* 13, 1219.

zu reduzieren, in Bad II konnte derselbe frei entweichen, da Rhodankalium nicht kathodisch verändert wird. Es zeigte sich, daß die zum Farbloshalten des Elektrolyten nötige Menge Cyankalium die durch die Strommenge bedingte ist. Säuert man den Elektrolyten mit Salzsäure an und fügt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so entsteht die charakteristische blutrote Farbe des Eisenrhodanits.

Qualitative Versuche bei Gegenwart von Natriumsulfantimonit oder -sulfantimoniat zeigten, daß das Antimon bei Gegenwart von Cyankalium in bester Beschaffenheit und metallischglänzend ausfiel.

Der Einfluß der Wertigkeit des Antimons auf den Verlauf der Reduktion.

Während CLASSEN und später WALLER zu ihren Versuchen das Antimon stets in dreiwertigem Zustand, sei es als Brechweinstein oder Trisulfid, anwandten, benutzte OST als Ausgangsmaterial zur Antimonelektrolyse die pentavalente Form nämlich das Natriumsulfantimoniat. Da OST zu anderen Resultaten gelangt ist, als die Erstgenannten, so erschien es mir notwendig, den Einfluß der Wertigkeit des Antimons auf den Verlauf seiner Reduktion zu untersuchen. Löst man Antimontrisulfid in Natriummonosulfid auf, so bildet sich Natriumsulfantimonit nach der Gleichung.



Wenn dieses Salz auch nicht isolierbar ist, sondern nur das schwefelärmere NaSbS_3 , so muß man doch namentlich bei einem Überschufs von Schwefelnatrium seine Existenz in der Lösung annehmen.¹ Es findet sich dementsprechend das Anion SbS_3''' vor, welches je nach dem Lösungsmittel unter Bildung von Sb''' verschiedener Konzentration dissoziiert.²

Vom Antimonpentasulfid, welches nach den gründlichen Untersuchungen von KLENKER³ wohl existiert, jedoch in reinem Zustande nach keiner Methode erhältlich ist, sondern nur in Begleitung wechselnder, aber äquivalenter Mengen Trisulfid und Schwefel gemäß der Formel $x\text{Sb}_2\text{S}_5 + y(\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}_2)$, leitet sich das gutkristallisierende Natriumsulfantimoniat ab, welches nach OST⁴ das Anion SbS_4''' liefert, das weiterhin das Sb'''' -Ion abspalten wird.

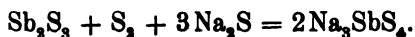
¹ TREADWELL, *Analyt. Chemie I.*

² Siehe S. 397.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] 59, 353—433. Ref. C. 99 II, 9.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 827.

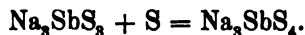
Dieselbe Verbindung entsteht auch nach O. KLENKER¹, wenn man ein Gemisch von Antimontrisulfid und Schwefel mit Natriummonosulfid behandelt:



Es ist dieses Verhalten wichtig für die Ausführung der Elektroanalyse des Antimons, da man es in den meisten Fällen mit Gemischen von Antimonpentasulfid, Trisulfid und Schwefel zu tun hat.

Nach BORCHERS² wird sowohl aus Sulfantimonit — wie Sulfantimoniatlösungen durch denselben Strom die gleiche Metallmenge reduziert. OST³ fand das elektrochemische Äquivalent des Antimons im SOHLIPPESchen Salze zu $\frac{\text{Sb}}{5}$. Nach meinen Beobachtungen besteht aber ein Unterschied zwischen dem dreiwertigen und fünfwertigen Sulfosalz.

Elektrolysiert man nämlich eine Lösung von Antimontrisulfid oder Brechweinstein in reinem Monosulfid, so entsteht an der Anode nicht sofort Natriumpolysulfid, sondern es tritt zunächst eine Oxydation des Sulfantimonits zu Sulfantimoniat ein:



Erst nachdem diese Reaktion im Gleichgewicht ist, nimmt der Elektrolyt an der Anode infolge Bildung von Polysulfiden eine gelbe Farbe an. Bei 1.0 Amp., 1.7 Volt und 60—70° tritt dieselbe erst nach halbstündiger Elektrolyse auf. Im Einklang damit zeigte ein Versuch, daß die gelbe Lösung der Natriumpolysulfide durch Natriumsulfantimonit entfärbt d. h. reduziert wird.

Die Konzentration an Polysulfid besitzt also bei Dreiwertigkeit des Antimons nach beendigter Metallreduktion keinen so hohen Wert wie bei Fünfwertigkeit. Im letzten Falle ist demnach eine Umkehr der Reaktion oder unvollständige Reduktion des Antimons wahrscheinlicher, als im ersten.

Mit Rücksicht auf die genannte Reaktion und die Gegenwart der Polysulfide kann das elektrochemische Äquivalent des Antimons nur bestimmt werden, wenn man den Kathodenraum durch ein

¹ l. c.

² Elektrometallurgie 1903, 3. Aufl., S. 486.

³ Zeitschr. angew. Chem. 1900, 827.

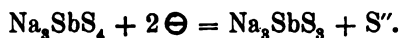
Diaphragma vom Anodenraum trennt. Ich habe Versuche zur Äquivalenzbestimmung in Sulfantimoniat und Sulfantimonit mit dem Schenkelelektrolyseur von KLOBUKOW¹ vorgenommen. Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Tondiaphragma getrennt. Der entstehende Wasserstoff wurde aufgefangen und gemessen, das reduzierte Antimon gewogen. Als Coulombzähler wurde das Silbervoltmeter von FABUP,² sowie das Knallgasvoltmeter verwandt. Die Resultate beider Messungen finden sich in folgender Tabelle und stimmen mit den theoretisch erwarteten Zahlen vorzüglich überein.

Tabelle IV.

Elektrochemisches Äquivalentgemisch von Antimon.

Nr.	Elektrolyt im Kathodenraum	gef. Ag g	Knallgas ccm	entw. Wasser- stoff ccm	gef. Sb g	ber. Sb für Sb ⁺⁺⁺ g	ber. Sb für Sb ⁺⁺ g	gef. Valenzzahl	ber. Valenzzahl	Amp.
Na₃SbS₃.										
1	5 g Na ₂ S. 6 aq. 2 g NaOH 2 g Sb ₂ S ₃	0.2133	36.7	0	0.0740	0.0474	0.0789	3.2	3	0.06
2	8 g Na ₂ S. 6 aq. 2 g Sb ₂ S ₃	0.2103	35.9	0.60	0.0743	0.0467	0.0779	3.1	3	0.05
Na₃SbS₄.										
3	8 g Na ₂ S. 6 aq. 0.5 g Na ₃ SbS ₄ aq.	—	36.45 20° 750 mm	6.8	0.0292	0.0346	0.0576	5.93	5	0.07
4	10 g Na ₂ S. 6 aq. 4 g Na ₃ SbS ₄ aq.	0.1851	31.70	0	0.0381	0.0402	0.0686	5.4	5	0.05

Die bei der Messung mit fünfwertigem Antimon reduzierten Metallmengen zeigen eine etwas größere Abweichung als die aus dreiwertigem erhaltenen und mögen auf die Nebenreaktion deuten:



Besonders deutlich zeigt sich der Unterschied zwischen dreiwertigem und fünfwertigem Antimon in rein alkalischer Lösung. In fünfwertigem Zustande läßt sich dasselbe in dieser Lösung bei etwa 2.4 Volt nur spurenweise zu Metall reduzieren, während dies in

¹ Siehe CLASSEN, Elektrolyse, 4. Aufl., S. 111.

² FABUP, Dissertation, Göttingen 1902.

dreiwertigem Zustand außerordentlich leicht gelingt, allerdings in schwammiger Form.

Bringt man hingegen eine Lösung von Natriumsulfantimoniat in eine Lösung von 15 g Natronhydrat in etwa 150 ccm Wasser und unterwirft der Elektrolyse bei etwa 2 Volt 0.4 Amp. und 60°, so löst sich, innerhalb drei Stunden das Antimon quantitativ ab-scheiden, jedoch ebenfalls in schwammigem Zustand, ein Beweis, daß es gerade das Sulfosalz ist, aus dem Antimon so leicht reduziert werden kann. Das Gewicht des Niederschlages ist jedoch um etwa 6 mg zu hoch.

Analytischer Teil.

Urprüfung der elektrolytischen Methode.

Eine große Schwierigkeit bei der Kontrolle der analytischen Brauchbarkeit einer Antimonbestimmung liegt in dem Mangel eines durchaus zuverlässigen Antimonsalzalzes.¹ Dazu kommt die Unsicherheit mit der das Atomgewicht des Antimons noch behaftet ist. Während dasselbe jetzt allgemein zu 120.2 angenommen ist,² machen neuere Versuche von YOUTZ³ den schon früher anerkannten Wert 121.5 wieder wahrscheinlich.

Brechweinstein ist infolge seiner ungleichartigen Zusammensetzung gar nicht zu verwenden. Auf die Unzuverlässigkeit des Antimontrisulfids komme ich im letzten Teile dieser Untersuchungen noch eingehend zu sprechen.

Ein brauchbares Salz schien das von WEINLAND⁴ entdeckte Antimonpentachloridsalmiakdoppelsalz ($\text{SbCl}_5 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$) zu sein, da es nach diesem kein Kristallwasser enthalten sollte. Doch erwies sich diese Formel nach meinen Analysen als unrichtig, was auch WEINLAND bestätigt fand.⁵ HENZ⁶ glaubt neuerdings aus ähnlichen Erwägungen zweckmäßig von dem käuflichen „Antimon KAHLBAUM“ bei einer vergleichenden Studie von Antimonbestimmungen ausgehen zu müssen. Ich fand es für geraten, Lösungen von SCHLIPPESchem

¹ Vergl. auch HENZ, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 2.

² Für O = 16.00.

³ YOUTZ, Dissertation 1902, New-York.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2633.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 244.

⁶ l. c.

Salze zur Kontrolle der Fällungsmethode anzuwenden und den wahren Wert derselben an elektrolytisch abgeschiedenem Metall zu erproben.

Untersuchungen desselben auf Schwefel und Eisen ergaben die Abwesenheit dieser Verunreinigungen.

0.2—0.35 g Metall wurden aus einer Lösung von reinstem SCHLIPPESchen Salz in Natriummonosulfid, welches auf später beschriebene Weise dargestellt war, bei einer Stromdichte von 0.3 bis 0.8 Amp./dzm² und 25—30° Temperatur ohne Zusatz von Cyankalium auf einer tarierten Platinschale niedergeschlagen. Das Metall wurde sorgfältig gewaschen mit reinstem Alkohol abgespült und bei 90—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Inzwischen wurde in einer zweiten Schale elektrolytisch polysulfidhaltiges Schwefelnatrium hergestellt, wobei eine Gewichtsabnahme der Scheibenanode nicht eintrat. Mit diesem Schwefelnatrium wurde das ausgeschiedene und gewogene Metall, welches möglichst nur auf dem Boden der Platinschale niedergeschlagen war, übergossen und eine halbe bis eine Stunde bei bedeckter Schale auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung des Antimons tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet, indem eine klare gelbgefärbte Lösung resultiert.

Da sich beim Lösen des Metalls stets etwas Schwefel auf dem Platin niederschlägt, führt man die Flüssigkeit ohne Verlust unter Filtration durch ein kleines Filter in eine neue tarierte Platinschale über. Die Flüssigkeit wurde nunmehr auf 60—70° erwärmt, tropfenweise mit einer Cyankaliumlösung versetzt, bis sie farblos war und nunmehr bei 60—70°, 1—2 Amp. und 1.5—1.7 Volt elektrolysiert. Die Fällung ist nach 2 Stunden beendet. Die Endreaktion besteht darin, daß man eine kleine Probe der Lösung herausnimmt und mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Bei Gegenwart von Antimon ist der ausgeschiedene Schwefel gelb oder gelborange gefärbt, bei Abwesenheit von Antimon dagegen rein weiß. Man kann auch den Elektrolyten mit etwas Wasser auffüllen und zusehen, ob nach einer halben Stunde noch ein Anflug von Antimon auf dem frisch mit Flüssigkeit benetzten Teile der Platinschale entsteht. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger Versuche.

Nr.	angewandtes Sb	gefundenes Sb	Differenz mg
1	0.2805	0.2800	—0.5
2	0.2806	0.2814	+0.8
3	0.3267	0.3263	—0.4
4	0.3379	0.3376	—0.3
5	0.3383	0.3383	±0
			25 *

Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung mit den angewandten Metallmengen eine sehr gute, obgleich das eingewogene Antimon wie das nach der Bestimmung erhaltene unter ganz verschiedenen Bedingungen ausgefällt wurden.

Bei der Abscheidung des als Ausgangsmaterial dienenden Metalls wurde nämlich dafür gesorgt, daß der Elektrolyt nach Unterbrechung des Stromes noch etwa 0.1 g Antimon enthielt, um etwa eintretende Nebenreaktionen bezw. entstehende Verunreinigungen, die bei allen Elektrolysen erst nach der Abscheidung der letzten Mengen¹ zu befürchten sind, gänzlich auszuschließen.

Sowohl das angewandte, wie das bei Zusatz von Cyankalium gefällte Antimon erwies sich als vollkommen rein. Kohlenstoff könnte bei dem letztgenannten in Betracht kommen, liefs sich jedoch nicht nachweisen. Beim Lösen des Metalls in salzsaurer Kupferchloridsalmiaklösung blieb kein wägbarer Rückstand auf der Schale, der auf Kohlenstoff deuten könnte.²

Die Fällung des Antimons unter den oben gegebenen Bedingungen ist also geeignet zur Gehaltsbestimmung der zu allen folgenden Versuchen verwandten Natriumsulfantimonatlösung und wurde daher dazu benutzt.

Fällung des Antimons ohne Reduktion der Polysulfide.

Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Fällungen des Antimons aus Schwefelnatriumlösung ohne Zusatz eines Reduktionsmittels.

Tabelle V.

Fällung von Antimon aus Schwefelnatrium ohne Reduktionsmittel.

Nr.	angew. Sb	gef. Sb	Differenz mg	Volt.	Amp.	Temp.	Dauer	Elektrolyt
1	0.1523	0.1514	-0.9	1.2	1.9	60—70°	8	80 ccm Na ₂ S (1.14) + 50 ccm H ₂ O
2	0.1521	0.1283	-23.8	1.2	0.2	20°	17	"
3	0.3029	0.2941	-8.8	1.2	1.6	60—70°	2½	"
4	0.3089	0.2998	-4.1	1.2	1.4—2.0	60—70°	3½	"
5	0.3024	0.2963	-6.1	1.7—1.8	0.3	20°	22	"
6	0.3025	0.2909	-11.6	1.7—1.2	0.25—0.18	20°	18	"

¹ Vergl. VERWER, *Chem. Ztg.* 1901, 792.

² Auch HENZ (l. c.) konnte im elektrolytisch gefällten Antimon keine Verunreinigungen auffinden.

Man ersieht daraus, daß besonders die in der Kälte vorgenommenen Reduktionen zu geringe Metallmengen ergeben. Die Gewichte sind besonders noch deshalb zu niedrig, weil das benutzte Schwefelnatrium sehr viel überschüssiges Natriumsulfhydrat enthielt, aus dem das Antimon langsamer reduziert wird, als aus dem Natriummonosulfid.

Fällung unter Reduktion der Polysulfide.

Die nächste Tabelle enthält eine Reihe von Antimonfällungen aus Schwefelnatriumlösung unter Zusatz von Cyankalium, daneben einige unter Anwendung von Natriumsulfit und Natriumhydrosulfit.

In den Versuchen 1—8 bestand der Elektrolyt aus einer Lösung von 80 ccm Natriumsulfidlösung (1.14) auf 140 ccm Wasser. Die aus Schwefelnatriumlösung erhaltenen Resultate stimmen bedeutend besser mit den Einwagen überein, als die aus Natriumsulfhydrat, welches in den Versuchen 9—11 verwandt war, erzielten. Letztere sind, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, durchweg zu niedrig. Deshalb verdient das Schwefelnatrium den Vorzug vor dem Natriumsulfhydrat.

(S. Tabelle VI, S. 382.)

In den sämtlichen Versuchen lag das Antimon in 5-wertigem Zustand vor, ein Fall, der nach früherem analytisch meistens vorkommt und die Reduktion der Polysulfide verlangt. An die vorstehende Tabelle wurden noch die Versuche 12 und 13 angefügt, in denen nicht Cyankalium, sondern eine 40%ige Lösung von Natriumsulfit zur Reduktion der Polysulfide verwandt wurde. Versuch 14 wurde unter den S. 390 besprochenen Bedingungen der Trennung des Antimons vom Zinn in konzentrierter Schwefelnatriumlösung ausgeführt und unter Benutzung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel. Die niedergeschlagene Metallmenge ist um 8 mg zu hoch infolge des Calciumgehaltes des hydroschwefligsauren Natriums. In Versuch 6 wurde die Elektrolyse $6\frac{1}{4}$ Stunden bei 60—70° fortgesetzt und durch weiteren Zusatz von Cyankalium für dauernde Entfärbung des Elektrolyten Sorge getragen. Das Resultat ist nicht zu niedrig und stimmt mit dem angewandten Metallgewicht gut überein, woraus die Brauchbarkeit des Cyankaliums besonders erhellt. Die Versuche 7 und 8 wurden bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Die vollständige Ausfällung des Antimons dauerte

Tabelle VI.

Fällung von Antimon aus Schwefelnatriumlösung unter Zusatz eines Reduktionsmittels.

Nr.	angew. Sb	gef. Sb	Diff. mg	Volt	Amp.	Temperatur in °	Dauer Stunden	Gewichtab. der Anode mg	Zusatz	Bemerkungen
1	0.2977	0.2973	-0.4	1.2—1.3	1.4—1.5	60—70	3	—	KCN lösung 19 ccm	—
2	0.3011	0.3005	-0.3	1.3	1.3—1.4	70—80	2	—	18	—
3	0.3024	0.3022	-0.2	1.5	1.0	65	2 ¹ / ₄	-3.2	20	Voltmeter schwankt periodisch
4	0.3028	0.3034	+0.6	1.4	1.2	70	2 ¹ / ₃	±0	16	—
5	0.3039	0.3038	-0.1	1.4—1.5	1.2	70	2	-1.0	20	—
6	0.2981	0.2982	+0.1	1.4	1.0—1.2	60—70	6 ¹ / ₄	—	38	Dauerabsichtlich etwas länger
7	0.3722	0.3730	-0.8	1.7—1.8	0.45— 0.80	20—27	5 ¹ / ₂	—	25	} Fällung bei gewöhnlicher Temperatur
8	0.1478	0.1479	-0.1	1.7—1.8	0.3—0.6	20—23	5	—	30	
9	0.1490	0.1495	-0.4	1.2—1.3	1.0	70—80	2	—	20	} Elektrolyt: 70 ccm NaSH (1.14) auf 130 ccm Elek.: NaSH Zusatz von Na ₂ SO ₃ . Zusatz von Na ₂ S ₂ O ₄ .
10	0.3025	0.3012	-1.3	1.2	1.2	„	1 ³ / ₄	—	20	
11	0.4532	0.4513	-1.9	1.4—1.5	2.7	„	1 ¹ / ₂	—	30	
12	0.3007	0.3007	±0	1.4—1.2	2.0—2.4	„	2 ¹ / ₄	—	30	
13	0.3015	0.3031	+1.6	1.2—1.7	1.5—3.0	80	1 ³ / ₄	—	40	
14	0.4014	0.4096	+8.2	0.90	0.4— 0.35	50	7	—	—	

hier nur 5—6 Stunden, während dieselbe ohne Zusatz von Cyan-
kalium 17 Stunden beansprucht.

Über die Löslichkeit und die Nichtreduzierbarkeit des Platins.

Nach den Versuchen 3 und 5 geht bei Anwendung von Cyan-
kalium leicht Platin an der Anode in Lösung. Diese Tatsache ver-
anlaßte mich, festzustellen, ob unter den Fällungsbedingungen
des Antimons Platin an der Kathode reduziert werden kann, da
in diesem Falle das Gewicht des niedergeschlagenen Antimons zu
hoch ausfallen müßte. In einem Beispiel betrug der Gewichtsverlust
der Platinanode:

$$11.6717 - 11.6696 = 0.0021 \text{ g.}$$

Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erwärmt, bis der ausgeschiedene Schwefel sich vollständig zusammengeballt hatte. Derselbe hatte ein graubraunes Aussehen, wurde auf einem Filter gesammelt und gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlage, indem sich das gesamte Platin als Sulfür befinden mußte, wurde in einem tarierten Porzellantiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz geblüht. Die Gewichtszunahme betrug:

$$8.5075 - 8.5045 = 0.0030 \text{ g} \\ \text{statt: } 0.0021 \text{ g,}$$

da der Glührückstand außer metallischem Platin noch etwas Eisen enthielt, welches mit dem Schwefel als Sulfid niedergefallen wird.

Zum Nachweis des Platins wurde der Inhalt des Tiegels mit Königswasser behandelt und auf Zusatz von Chlorkalium vorsichtig eingedampft. Der mit verdünntem Alkohol aufgenommene Rückstand liefs nach längerem Stehen deutlich Kristalle von Kaliumplatinchlorid erkennen. Diese wurden hierauf mit Salzsäure gelöst und das Platin zur Trennung vom Eisen durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Sulfür gefällt. Letzteres wurde abfiltriert und mit dem Filter verascht. Der schwarze Glührückstand von Platinmetall wog:

$$8.5066 - 8.5046 = 0.0020 \text{ g} \\ \text{statt: } 0.0021 \text{ g,}$$

Aus diesem Versuche geht hervor, daß das anodisch gelöste Platin nicht an der Kathode unter den bei der Elektrolyse eingehaltenen Bedingungen ausgeschieden wird. Es ist dies sehr bemerkenswert, da, wie erwähnt, nach OST und KLAPPROTH¹ bei der Zinnfällung aus Schwefelammoniumlösung Platin anodisch gelöst und an der Kathode abgeschieden werden kann.

Der Grund dieser Verschiedenheit liegt, abgesehen von der Spannung, in dem Einfluß des Cyankaliums bei diesen Versuchen. Kaliumplatinchlorür löst sich in Wasser zu einer gelbrot gefärbten Lösung auf. Fügt man hierzu Cyankalium in geringem Überschufs, so wird die Lösung nach einigen Minuten farblos, d. h. es bildet sich das komplexe Kaliumplatincyanür $K_2Pt(CN)_4$. Fügt man zur Lösung des Kaliumplatinchlorürs Schwefelnatrium in geringem Über-

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, 317 und Dissertation KLAPPROTH, Hannover 1901, S. 13.

schufs, so geht die gelbrote Lösung des Chlorürs in eine braungelbe über ein Zeichen, dafs das Sulfosalz des Platins entsteht: K_2PtS_4 . Aus dem Cyankaliumdoppelsalze läfst sich indessen durch Zusatz von Schwefelnatrium nicht mehr das Sulfosalz erhalten, die Lösung bleibt alsdann farblos. Wohl kann man das Platinsulfosalz bei Gegenwart von wenig Schwefelnatrium durch einen gröfseren Überschuß an Cyankalium langsam in das komplexe Cyandoppelsalz überführen: die Lösung des Sulfosalzes wird nach längerem Stehen fast farblos.

Wir haben also anzunehmen, dafs das bei der Elektrolyse des Antimons in Gegenwart von Cyankalium gelöste Platin in Form des Kaliumplatincyanürs vorhanden ist. Aus dem Cyanürdoppelsalz läfst sich aber nach WILM¹ Platin selbst durch längeres Elektrolysieren nicht als Metall abscheiden. Nach GLASER² ist die Konzentration der Platinionen in Cyankaliumlösung eine so minimale, dafs Platin gegenüber diesen einen außerordentlich hohen Lösungsdruck aufweist.

Die Auflösung des Platins an der Anode tritt nur bei höherer Temperatur ein und ist bei polierten Anoden geringer, als bei mattierten. Eine polierte Platiniridiumanode wird unter keinen Umständen während der Elektrolyse angegriffen.

Darstellung des Natriummonosulfids und das Verhalten seiner Lösung.

Darstellung.

Da ein wirklich reines Natriumsulfid nicht käuflich ist, so muß man die Darstellung desselben selbst vornehmen. Nach CLASSEN geht man aus von einer Lösung von reinstem, aus Alkohol gereinigtem Natronhydrat vom spez. Gew. 1.25.³

Diese Lösung wurde hergestellt, in zwei gleiche Teile geteilt und die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff, welcher durch zwei mit Watte gefüllte Röhren geleitet wurde, gesättigt, bis keine Volumenzunahme mehr eintrat. Die Lösung enthielt schließlicly Natriumhydrosulfid. Man filtriert von dem ausgefällten Schwefeleisen und

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1445.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 2.

³ *Elektrolyse*, 4. Aufl., S. 248 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18 (1885) 1104.

Aluminiumhydroxyd ab und versetzt das Filtrat mit der zweiten Hälfte der Natronhydratlösung. Es resultiert eine gelbroth¹ gefärbte trübe Lösung, in der sich nach Maßgabe der Konzentration Natriummonosulfid, Natronhydrat und Natriumsulfhydrat im Gleichgewicht befinden.

Ein zweites Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ist nicht erforderlich und darf höchstens eine Stunde erfolgen, da sonst außer der Neutralisation des freien Natronhydrats das Natriummonosulfid mehr und mehr in Hydrosulfid übergeht. Die erhaltene Lösung ist in bezug auf Natriumsulfid etwa vierfach normal.

Nach achttägigem Stehen wird die oben erhaltene Natriumsulfidlösung farblos, indem sich ein Niederschlag von Schwefeleisen absetzt. Man kann jedoch ein schnelleres Klarwerden auf folgende Weise erzielen. Man versetzt die Lösung mit vier bis fünf Gramm in Wasser gelösten Barythydrats auf je 1000 ccm und läßt hierzu die berechnete Menge Natriumsulfatlösung gelaufen. Das ausfallende Baryumsulfat reißt beim Niedersinken die Verunreinigungen zu Boden und klärt hierdurch die Lösung. Man läßt 1—2 Tage ruhig stehen und hebert alsdann vorsichtig von dem Baryumsulfat ab. Die erhaltene Lösung kann entweder sofort zur Elektrolyse verwandt werden, oder man engt dieselbe portionsweise in einer großen Platinschale auf 60% des Volumens ein. Man setzt die konzentrierte Lösung sofort auf Eis und läßt unter fortwährendem Rühren das Natriumsulfid auskristallisieren. Nach beendeter Kristallisation saugt man scharf ab und wäscht zweimal mit wenig kaltem Wasser nach. Das erhaltene Sulfid ist schneeweifs und wird in einer größeren weithalsigen Flasche aufbewahrt. Von diesem äußerst fein kristallisierten Salz lassen sich bequem Lösungen verschiedenster Konzentration herstellen.

Verhalten.

Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Schwefelnatrium hat das spez. Gew. 1.17 und ergab sich durch Titration mit Jod zu 5.4-fach normal. Das Molekularverhältnis dieser Lösung ist nach SABATIER² $\text{Na}_2\text{S} : 22.8\text{H}_2\text{O}$.

Hydratbildung und Hydrolyse.

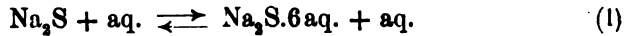
Eine genaue Kenntnis von der Konstitution dieser Lösung besitzt die Chemie zurzeit noch nicht und läßt sich auf physikalisch-

¹ Nach HENZ rührt diese Farbe von kolloidalem Schwefeleisen her.

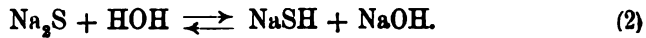
² *Ann. chim. phys.* 22, 39.

chemischem Wege nur schwer gewinnen, da wir es hier gleichzeitig mit einer Hydratation, Hydrolyse und Dissoziation zu tun haben. Von den Hydraten des Schwefelnatriums kristallisiert aus der wässrigen Lösung bei 18—22° zuerst das Salz $\text{Na}_2\text{S}\cdot 6\text{aq.}$ ¹

In einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung existiert demnach als Hauptreaktion wahrscheinlich das Gleichgewicht:



Neben dem Hydrate befinden sich also in Lösung noch wechselnde Mengen von freiem Schwefelnatrium und Wasser. Ersteres erleidet eine mit der Menge freien Wassers zu- oder abnehmende Hydrolyse nach dem Schema:



Einfluss der Verdünnung.

Um einen Anhaltspunkt für den Unterschied in der Konstitution einer konzentrierten und verdünnteren Schwefelnatriumlösung zu gewinnen, bestimmte ich das Potential, welches die Wasserstoffelektrode² gegen diese Lösungen und eine Natronhydratlösung aufweist. Die Messung geschah nach dem Kompensationsverfahren unter Verwendung eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument. Als Vergleichselektrode diente die OSTWALDSche Kalomelektrode, als Vergleichselement des Kadmiumelement.

Tabelle VII.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Nr.	Elektrolyt	Potential der H-elektrode	Konzentr. CN^- g-ionen	Konzentr. COH^- g-ionen	Dissoziat.-Konstante d. Wassers	Grad der Hydrolyse	Temp.
1	$\text{NaOH}^{1/1}$ n.	-0.516	$1.59 \cdot 10^{-14}$	0.76	$1.10 \cdot 10^{-7}$	0	20°
2	$\text{Na}_2\text{S}^{5/1}$ n.	-0.333	$2.51 \cdot 10^{-11}$	$0.48 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-7}$	ca. 0.02%	20°
3	$\text{Na}_2\text{S}^{1.5/1}$ n.	-0.449	$2.51 \cdot 10^{-13}$	$0.48 \cdot 10^{-1}$	$1.10 \cdot 10^{-7}$	ca. 6.0%	20°
4	Na_2S 0.1 n.	—	—	—	—	86.4%	20°

¹ DAMMER, Handbuch d. anorg. Chemie 1894, II 2, S. 148.

² Vergl. WILSMORE, *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 291.

Der Wert der Kalomelektrode wurde zu 0.56 Volt angenommen. Die in Rubrik III enthaltenen Konzentrationen an H-Ion wurden durch die NERNSTSche¹ Formel ermittelt:

$$s = EP + \frac{0.0575}{n} \log c.$$

EP bedeutet das elektrolytische Potential des Wasserstoffes, d. h. sein Potential gegen $\frac{1}{1}$ n. H-Ion-Konzentration und ist gleich 0.277, n bedeutet die Wertigkeit (für Wasserstoff = 1), c die Konzentration des Elektrolyten an H⁺ in Grammionen pro Liter.

Obwohl die betrachteten Lösungen in bezug auf Wasserstoffionen sehr verdünnt sind, so ist doch die NERNSTSche Formel auf den vorliegenden Fall nicht in aller Strenge anwendbar, da wir es nicht mit Wasser als Medium, sondern mit Wasser und hydrolysiertem Natriumsulfid² als solchem zu tun haben. Die in Rubrik VI. enthaltenen und durch eine einfache Rechnung sich ergebenden Grade der Hydrolyse der betrachteten konzentrierten Lösungen können deshalb auch nur als eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit betrachtet werden. Die Konzentrationen an OH-Ion ergaben sich aus der Beziehung:³

$$c_{\text{H}^+} \times c_{\text{OH}^-} = c_0^2.$$

Da c_{OH^-} für eine normale Lösung von Natronhydrat nach KOHLRAUSCH⁴ 0.76 beträgt, so berechnet sich die Konstante c_0 aus dem Versuch 1. der vorstehenden Tabelle zu:

$$c_0 = \sqrt{c_{\text{H}^+} \times c_{\text{OH}^-}} = \sqrt{1.59 \cdot 10^{-14} \cdot 0.76} = 1.1 \cdot 10^{-7}.$$

Dieser Wert wurde daher für die Berechnung der OH-Ionenkonzentrationen aus den Versuchen 2 und 3 zugrunde gelegt.

Die Reihe 4 der Tabelle enthält zum Vergleich den Grad der Hydrolyse einer $\frac{1}{10}$ n. Natriumsulfidlösung, letzterer beträgt nach KÜSTER und KOELICHEN 86.4 %.⁵ Wir ersehen also, wie der Grad

¹ LE BLANC, Lehrbuch d. Elektrochemie, 3. Aufl., S. 150 u. 215.

² Einen interessanten Beitrag zur Konstitution anderer konzentrierter Elektrolyte mit besonderer Berücksichtigung der Hydrate enthält die kürzlich erschienene Abhandlung von JONES und GETMAN, *Am. Chem. Journ.* 31, 308.

³ Vergl. NERNST, *Theor. Chemie*, 3. Aufl., S. 475.

⁴ KOHLRAUSCH, *Das Leitvermögen d. Elektrolyte*, 1898, Fig. 62.

⁵ *Ber. Dtsch. Naturf. u. Ärzte* 1901, 121—126, ferner HEBERLEIN, *Dissert.*, Genf 1903.

der Hydrolyse einer Natriumsulfidlösung außerordentlich stark mit der Verdünnung zunimmt, während die Entladbarkeit des Wasserstoffions in demselben Maße geringer wird.

Einfluss der Temperatur.

Von derselben Bedeutung wie die Verdünnung ist die Temperatur auf die Konstitution der Lösung. Beim Erwärmen erleidet die konzentrierte Schwefelnatriumlösung außer der verminderten Hydratbildung, dem wahrscheinlichen Entstehen eines wasserärmeren Hydrats und der damit verbundenen Zunahme der Hydrolyse noch eine unmittelbare Erhöhung der letzteren, sowie der elektrolytischen Dissoziation. Diese sich addierenden Einflüsse erklären z. B. in einfacher Weise die außergewöhnlich große Zunahme des Leitvermögens der Natriumsulfidlösung mit der Temperatur.¹

Die elektrolytische Trennung von Antimon und Zinn.

I. Trennung des Antimons.

Nach CLASSEN² gelingt die Trennung des Antimons vom Zinn ohne Erwärmung aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Schwefelnatriumlösung in zirka 14 Stunden oder aber bei 60—70° in zwei bis drei Stunden. Im letzten Falle beträgt die Elektroden- spannung 0.8—0.9 Volt, die Stromstärke etwa 1 Amp. WALLER³ berechnet die zur Trennung nach den obigen Bedingungen erforderliche Spannungsgrenze zu 0.75 Volt, wenn Zinn nicht reduziert werden soll. Diese Spannung genügt nach meinen Erfahrungen indessen nicht, um das Antimon ohne Reduktionsmittel quantitativ von Zinn zu trennen. Nach Osr⁴ hängt das Gelingen der Trennung nicht von der Elektroden- spannung, sondern nur von der Strom- dichte ab, was ich nicht bestätigen kann. Letztere darf nach ihm 0.30 Amp./100 qcm nicht überschreiten. Die Temperatur soll 20° betragen, eine Erhöhung derselben Ausfällung des Zinns be-

¹ Durch die Messung des Potentials der Wasserstoffelektrode liefs sich der Einfluss der Wärme leider nicht verfolgen, indem die Potentialwerte mit zunehmender Temperatur nur eine geringe Veränderung zeigten.

² Lehrbuch der Elektrolyse, 4. Aufl., S. 235 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1104 und 27, 2060.

³ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1897), 244.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 325 und 1901, 817.

wirken. HOLLARD¹ schliesslich nimmt die Trennung aus einer Lösung der Sulfosalze in Natriumsulfhydrat mit einer Stromstärke von 0.10 Amp. vor.²

Die Angaben von CLASSEN und WALLER beziehen sich auf die Anwendung von 3-wertigem Antimon, diejenigen von OST und HOLLARD auf 5-wertiges Metall. Dafs ein Unterschied zwischen den Lösungen dieser beiden Oxydationsstufen in Schwefelalkali besteht, habe ich S. 377 nachgewiesen.

Trennung ohne Reduktion der Polysulfide.

Die CLASSENSCHE Methode der Trennung bei höherer Temperatur gibt zuverlässige Resultate, wenn der Elektrolyt mit Schwefelnatrium bei 50° gesättigt ist. Die Herstellung der gesättigten Schwefelnatriumlösung ist sehr einfach. Man bringt eine Menge der nach früherem erhaltenen reinen Kristalle in eine Platinschale und erwärmt dieselben unter Umrühren mit einem Thermometer, wobei man darauf achtet, dafs dessen Temperatur nicht über 50° steigt. Sollte nicht alles Schwefelnatrium in Lösung gehen, so fügt man Wasser in kleinen Portionen hinzu, bis vollkommene Auflösung erreicht ist. Man übergießt die in die Platinschale eingewogenen Substanzen (Zinnammoniumchlorid und Brechweinstein) mit dieser Lösung und erwärmt unter Umrühren mit der Anode bis zum Lösen der Salze. Nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 1—3 g Natronhydrat elektrolysiert man bei 60—70°. Die Elektroden-spannung darf 0.90 Volt nicht überschreiten. Die folgende Tabelle enthält einige nach dieser Vorschrift durchgeführte Trennungen.

(Siehe Tabelle VIII, S. 390)

Nach Versuch 1 genügen zwei Stunden nicht zur vollständigen Reduktion des Antimons. In den Versuchen 4—6 lag dasselbe in 5-wertigem Zustand vor. In diesem Falle verhindern die auftretenden Polysulfide die quantitative Ausfällung des Metalls, weshalb die Gewichte zu gering werden.

Trennung unter Reduktion der Polysulfide.

Bei Fünfwertigkeit des Antimons ist demnach ein Zusatz von Cyankalium unbedingt erforderlich. Ich stellte daher die Bedingungen

¹ *Bull. Soc. Chim.* 29, 262.

² Angaben über Stromdichte, Spannung, Temperatur und Dauer fehlen bei HOLLARD.

Tabelle VIII.

Trennung von Antimon und Zinn ohne Reduktionsmittel.

Nr.	Vol. cem	angew. Sn	gef. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp. in °	Dauer Stunden	Bemerkungen
Na₃SbS₃.										
1	100	0.8376	0.3942	0.4196	-25	0.85— 0.90	0.5— 0.95	60	2	Sn frei graumatt.
2	„	0.3223	0.3810	0.3812	-0.2	0.87— 0.90	0.8— 0.9	65—75	3¼	„
8	„	0.3352	0.3751	0.3747	+0.4	0.86— 0.88	0.3— 0.7	60—70	3½	„
Na₃SbS₄.										
4	120	0.3208	0.4195	0.4223	-2.8	0.85— 0.90	0.95	65—75	3¼	dunkelgrau glänz. Sn frei
5	85	0.2957	0.2533	0.2912	-38	0.85	0.58	65—75	2	„
6	90	0.3030	0.2608	0.2730	-12	0.8— 0.85	0.6— 0.7	60	3	„

fest, unter denen Antimon von Zinn aus einer Schwefelnatriumlösung bei Gegenwart von Cyankalium getrennt werden kann.

Anfänglich versuchte ich, diese Trennung unter den oben eingehaltenen Bedingungen in der Wärme vorzunehmen, doch ohne Erfolg. Infolge der Abwesenheit der Polysulfide ist die Reduktionswirkung an der Kathode eine so energische, daß eine Mitausfällung des Zinns eintritt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle IX.

Versuche zur Trennung von Antimon und Zinn in der Wärme unter Zusatz von Cyankalium.

Nr.	Vol. cem	angew. Sn	gef. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp. in °	Dauer Stunden	Bemerkungen
Na₃SbS₄.										
1	120	0.2967	0.2730	0.2713	+1.7	0.80	0.46—0.04	60	5	Sn-haltig
2	100	0.3552	0.3518	0.3390	+18.8	0.85	0.45	60	4	stark Sn-halt.
3	100	0.3049	0.3978	0.3939	+3.9	0.90	0.38—0.26	60	7½	Sn-haltig
Na₃SbS₃.										
4	100	0.3305	0.3885	0.3827	+5.8	0.80	0.25—0.44	50—60	5	Sn-haltig
5	100	0.3041	0.4440	0.4292	+14.3	0.85	0.35—0.19	60	3	„

Die Lösungen waren in diesen Versuchen teils bei 50° teils bei 30° mit Schwefelnatrium gesättigt und enthielten jedesmal 2—4 g Natronhydrat. Da man mit der Elektrodenspannung nicht unter 0.80 Volt bleiben kann, wenn das Antimon überhaupt noch vollständig gefällt werden soll, so lag die einzige Möglichkeit, die Anwendung des Cyankaliums durchzuführen, darin, die Temperatur herabzusetzen. Es zeigte sich schliesslich, dass man eine Temperatur von 30° nicht überschreiten darf, wobei die Spannung bis 1.10 Volt betragen kann, wenn der Elektrolyt bei 30° mit Natriumsulfid gesättigt ist. Ein Zusatz von Natronhydrat ist wie in den früheren Fällen erforderlich. Die nächste Tabelle enthält eine grössere Zahl von Trennungen nach dieser Methode.

Tabelle X.

Trennung von Antimon und Zinn unter Zusatz von Cyankalium bei niedriger Temperatur.

Sb angewandt als Na₃SbS₃.

Vol. cem	angew. Sn	gef. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp. in °	Dauer Stunden	Bemerkungen
Elektrolyt bei 30° mit Na ₂ S gesättigt.									
120	0.4856	0.2200	0.2200	± 0	0.98—1.00	0.38—0.27	30	6 ³ / ₄	Sn-frei
110	0.3662	0.2598	0.2599	+0.1	1.00	0.85—0.28	30	7 ¹ / ₂	„
110	0.2590	0.2704	0.2702	+0.2	1.00	0.35—0.28	30	8 ¹ / ₄	„
120	0.3276	0.2775	0.2776	-0.1	1.0—1.1	0.35—0.24	30	7 ³ / ₄	„
110	0.3044	0.2788	0.2800	-1.2	0.96—1.06	0.40—0.35	30	7	„
120	0.3220	0.2842	0.2840	+0.2	1.0—1.06	0.64—0.57	32	8	„
Elektrolyt bei 20° mit Na ₂ S gesättigt.									
120	0.3044	0.2776	0.2740	+3.6	1.0—1.1	0.37—0.05	30—24	24	Sn-haltig
110	0.3081	0.2737	0.2747	-1.0	1.0—1.12	0.26—0.19	30	8	—
130	ca. 0.3	0.2765	0.2773	+0.8	1.0—1.1	0.28	30	7 ¹ / ₄	etwas Sn ausgef.
100	0.2942	0.2809	0.2806	+0.3	1.08—1.1	0.23—0.14	30	13	sehr wenig Sn ausgef.
100	0.2979	0.2837	0.2833	+0.4	1.08—1.1	0.26—0.11	30	12	„
130	0.3367	0.2903	0.2899	+0.4	1.0—1.1	0.45—0.35	30	7 ¹ / ₄	„

In den Versuchen 1—6 dieser Tabelle waren die Lösungen mit Natriumsulfid bei 30° gesättigt, in den Versuchen 7—12 etwas verdünnter, nämlich bei 20°. Die ersteren ergaben bessere Übereinstimmung mit den angewandten Metallmengen, als die letzteren. In diesen sind die erhaltenen Resultate mit Ausnahme von Versuch 8 durchweg zu hoch. Das erhaltene Antimon in Versuch 7

zeigte eine deutliche Zinnreaktion, desgleichen das in Versuch 9 gefällte.

Stellt man die Elektroden Spannung, welche mit dem Torsionsgalvanometer oder Millivoltmeter gemessen wurde, zwischen 1.0 und 1.1 Volt ein,¹ so ist die Trennung innerhalb sieben Stunden beendet, bei Antimonmengen von 0.2—0.3 g. Will man prüfen, ob die Fällung beendet ist, so füllt man den Elektrolyten mit etwa 10 ccm gesättigter Schwefelnatriumlösung nach, indem man das Uhrglas mit derselben abspült. Die geringsten noch gelösten Antimonmengen äufsern sich nach einer halben Stunde durch einen deutlich sichtbaren Anflug von Metall auf dem zuletzt mit Flüssigkeit bedeckten Rand der Platinschale. Das Auswaschen des Niederschlags kann ohne Verlust nach Unterbrechung des Stromes geschehen. Die Cyankaliummenge beträgt je nach der Dauer und Stromstärke 5—15 ccm einer 30%igen Lösung desselben. Die Resultate zeigen die Genauigkeit der Trennung.

Einfluss von Natriumsulphydrat und Natronhydrat.

Da die Angaben CLASSENS² zur Genüge dartun, dass eine Trennung von Antimon und Zinn aus einer Lösung dieser Metalle in Natriumsulphydrat unzweckmässig ist, so lag eigentlich kein Grund vor, Trennungsversuche in diesem Lösungsmittel anzustellen.

Tabelle XI.

Versuche zur Trennung von Antimon und Zinn aus Natriumsulphydratlösung unter Zusatz von Cyankalium.

Natriumsulphydratlösung (1.2%).

Nr.	Vol. ccm	angew. Sn	gef. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp. in °	Dauer Stunden	Bemerkungen
Na_2SbS_3 .										
1	110	0.3800	0.8421	0.3261	+18	0.85—0.90	0.60	70	3¼	weißgrau Sn-haltig
Na_2SbS_4 .										
2	120	0.3300	0.4669	0.3852	+82	0.85—0.80	0.48—0.12	58—40	7¼	„
3	120	0.4876	0.2840	0.2732	+11	0.67—0.95	0.10—0.17	30—20	21	„

¹ Diese Einstellung gelingt sehr leicht durch Nebenschlusschaltung, wie ich sie zur Trennung von Silber und Antimon, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 3345 angewandt habe und ermöglicht es, die Trennung ohne Kontrolle über Nacht vorzunehmen.

² Lehrbuch d. Elektrolyse, 4. Aufl., S. 191 u. 233.

Mit Rücksicht darauf, daß HOLLARD¹ indessen vorschlägt, die Trennung aus dieser Lösung vorzunehmen, habe ich drei Versuche mit Natriumsulphydratlösung ausgeführt, die die Unbrauchbarkeit des Natriumsulphydrats nochmals bestätigten. (S. Tabelle XI.)

Ich schloß mich bei diesen Versuchen soweit wie möglich den Vorschriften HOLLARDS an. Letztere sind jedoch so unvollständig, daß es nicht gewiß ist, ob er mit derselben Stromdichte elektrolysiert hat. Soviel geht jedoch aus Versuch 3 der Tabelle hervor, daß diese Methode selbst bei noch geringerer Stromdichte zinnhaltiges Antimon ergibt, abgesehen davon, daß diese Fällung alsdann infolge zu langer Dauer keinen analytischen Wert mehr besitzt.

Die folgende Tabelle enthält noch zwei Trennungen, die ohne Zusatz von Natronhydrat vorgenommen wurden, um zu sehen, ob derselbe nicht entbehrt werden könne. Die Antimonniederschläge ergaben sich jedoch als zinnhaltig.

Tabelle XII.

Trennung von Antimon mit Zinn aus Natriumsulfidlösung ohne besonderen Zusatz von Natronhydrat bei Zugabe von Cyankalium.

Nr.	Vol. ccm	angew. Sn	gef. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp. in °	Dauer Stunden	Bemerkungen.
1	100	0.3178	0.4052	0.4007	+ 4.5	0.85	0.40	30	7	Sn-haltig
2	100	0.2940	0.2842	0.2807	+ 8.5	1.05	0.30	30	13	„

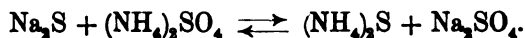
¹ *Bull. soc. chim.* 29, 262.

Es bereitet einige Schwierigkeit, den Antimonniederschlag auf einen eventuellen Zinngehalt prüfen. In den meisten Fällen erkennt man eine Beimengung von Zinn an dem Aussehen des niedergeschlagenen Antimons. Letzteres hat alsdann einen blaugrauen matten Glanz, während es bei Abwesenheit von Zinn dunkelgrau und glänzend ist.

Zum analytischen Nachweis löst man den Niederschlag, ohne zu erwärmen, in einem Gemisch von 15 ccm chlorfreier Salpetersäure (1.4) und 5 ccm Weinsäurelösung (entsprechend 2 g Weinsäure.) Bei Anwesenheit von Zinnmengen über 2 mg resultiert sofort eine trübe Lösung. Bei kleineren Mengen verdünnt man die Flüssigkeit auf 500—800 ccm in einem Becherglase aus Jenaer Glas und erhitzt mehrere Stunden zum lebhaften Sieden unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Etwa vorhandenes Zinn erzeugt alsdann eine Trübung oder einen Niederschlag von Zinnsäure. Zur genaueren Charakterisierung kann man die Zinnsäure abfiltrieren und in Natronhydrat wieder lösen. Durch Zusatz von

II. Bestimmung des Zinns nach Trennung des Antimons.

Ich bestimmte das Zinn aus den von Antimon befreiten Flüssigkeiten nach der von CLASSEN¹ angegebenen Methode, die auf der Überführung des Natriumsulfids in Ammoniumsulfid durch Ammoniumsulfat basiert:



Die Anwesenheit des Rhodankaliums und Cyankaliums erforderte einige Modifikationen.

Zur Zersetzung der Hauptmenge desselben erwärmt man die Flüssigkeit entweder in einer größeren Platinschale oder einem Jenaer Bechergläse von 250 ccm Inhalt auf 70—80° und setzt unter Umrühren 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (1.2) hinzu. Nach etwa zehn Minuten versetzt man die Lösung nach und nach mit etwa 30 g reinstem, eisenfreiem Ammoniumsulfat und erwärmt dieselbe erst gelinde, dann stärker etwa eine viertel Stunde lang auf dem Drahtnetz. Alsdann gibt man noch vorsichtig soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, daß die Flüssigkeit deutlich sauer reagiert. Man erwärmt noch kurze Zeit, um sicher zu sein, daß die Cyanwasserstoffsäure vollständig ausgetrieben ist, da die Cyanalkalien wie früher erwähnt, eine schwammige Ausscheidung des Zinns in Schwefelammoniumlösung hervorrufen. Hierauf versetzt man mit 15 ccm Schwefelammonium auf je 150 ccm Volumen und schlägt das Zinn nach Abschnitt I auf eine vorher verkupferte und verzinnete Blech- oder Netzelektrode unter Zusatz von Natriumsulfit bei 50 bis 60° nieder. Stromstärke und Spannung betragen bei 100 qcm Kathodenoberfläche 1.25 Amp. bzw. 3.8 Volt. Die vollständige Fällung des Zinns dauert 7—8 Stunden, da die Stromkonzentration² hier eine viel geringere ist, als in der Platinschale, bei deren An-

Salzsäure fällt dieselbe wieder aus, um sich im Überschufs derselben wieder zu lösen.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinns äschert man das die Zinnsäure enthaltende Filter ein und glüht den Rückstand nach dem Oxydieren mit Salpetersäure. Versuch 9 der Tabelle X gab beispielsweise ein zu hohes Metallgewicht.

Der Gewichtsüberschufs betrug: 0.8 mg.

Die bei der Prüfung erhaltene Zinnsäure wog: 0.7 mg SnO₂
entsprechend: 0.5 mg Sn.

¹ Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 199.

² Siehe ELAS, Elektrochemische Präparate 1902, S. 11.

wendung die Zinnabscheidung nach früherem nur $3\frac{1}{2}$ Stunden beansprucht. Nimmt man von der Schwefelammoniumlösung nur einen aliquoten Teil, etwa 100 ccm von 250 ccm, so läßt sich die Reduktion des Zinns schneller in einer nach früherer Vorschrift verzinnten Platinschale vornehmen. Die vollständige Abscheidung des Zinns ist alsdann in vier Stunden durchgeführt. Die folgende Tabelle enthält einige nach Trennung des Antimons ausgeführte Zinnbestimmungen.

Tabelle XIII.

Zinnbestimmung nach Abscheidung des Antimons.

Nr.	gef. Sb	angew. Sb	Differenz mg	gef. Sn	angew. Sn	Differenz mg	Vol.	Volt	Amp.	Temp. in °	Dauer Stunden	Zusatz von Na ₂ SO ₃ - Lsg. ccm
1	0.2788	0.2800	-1.2	0.3050	0.3044	+0.6	250	2.5—3.5	1.0—1.5	50—60	7	25
2	0.2809	0.2806	+0.3	0.2937	0.2942	-0.5	300	2.5—3.5	1.0—1.2	50—60	5	25
3	0.2842	0.2807	+3.5	0.3006	0.3049	-4.3	300	3.8—4.2	1.3—1.6	50—60	$8\frac{1}{2}$	20
4	0.2842	0.2840	-0.2	0.3218	0.3221	-0.3	180	3.2	0.60	60	4	20

Die bei der Fällung des Zinns in Abschnitt I besprochene Möglichkeit, dieses Metall aus einer Lösung von Natriumsulphhydrat bei Zusatz von Cyankalium quantitativ abzuscheiden, veranlaßte mich, eine nach der Trennung des Antimons erhaltene Lösung ebenso zu behandeln, da die Überführung des Natriumsulfids in Schwefelammonium eine unbequeme Operation ist. Die betreffende Flüssigkeit wurde auf 250 ccm aufgefüllt. 100 ccm davon wurden in eine Platinschale gebracht und zur Umwandlung des Natriummonosulfids in das Sulphhydrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Lösung wurde auf 70—80° erhitzt und unter Zusatz von Cyankaliumlösung elektrolysiert. Nach $8\frac{1}{2}$ Stunden war alles Zinn als blaugrauer festhaftender Niederschlag, bei Anwendung von 3.3 Volt und 3.2 Amp., ausgeschieden. Die Platinanode hatte indes hierbei um 5.7 mg abgenommen, während der Zinnniederschlag 2.3 mg zu viel wog. Es waren 70 ccm Cyankaliumlösung (30%) zur ständigen Reduktion der entstehenden Polysulfide erforderlich. Das Verfahren ist demnach in dieser Form nicht anwendbar.

Da ich weitere Versuche zur Zinnbestimmung in den von Antimon befreiten Lösungen im hiesigen Laboratorium in Gemeinschaft mit Herrn KEIFFER unternommen habe, um an anderer Stelle dar-

über zu berichten, so begnüge ich mich hier mit der Mitteilung, daß die Umsetzung mit Ammoniumpersulfat, unter bestimmten Bedingungen vorgenommen, derjenigen mit Ammoniumsulfat oder Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd¹ vorzuziehen ist und sehr gute Resultate ergibt.

Das elektromotorische Verhalten von Antimon und Zinn gegen alkalische und sulfalkalische Lösungen.

Zur näheren Begründung der bei der Trennung von Antimon und Zinn einzuhaltenden Bedingungen bestimmte ich die Potentialwerte beider Metalle gegen alkalische und sulfalkalische Lösungen, da bekanntlich der elektromotorischen Kraft² bei elektrolytischen Metalltrennungen die größte Bedeutung zukommt.

Da das Potential außer von der Natur des Metalls noch von der Ionenkonzentration desselben in dem gegebenen Lösungsmittel abhängt, so gibt dasselbe einen Anhalt über die Ionenkonzentration bzw. den Dissoziationsgrad der entstehenden Metallverbindung.

Taucht man ein Metall in eine beliebige Lösung ein, so sendet dasselbe sofort Metallionen in dieselbe, wodurch das Metall eine negative elektrische Ladung gegen die Lösung aufweist. Der Vorgang erreicht sein Ende, wenn der osmotische Druck der Metallionen den Lösungsdruck des Metalls erreicht hat. Enthält die Lösung von Beginn sehr viel Ionen des betreffenden Metalls, so kann der Fall eintreten, daß letzteres beim Eintauchen aus der Lösung Metallionen empfängt d. h. es wird positiv gegen die Flüssigkeit. Dies ist z. B. der Fall, wenn Quecksilber in eine gesättigte Lösung von Kalomel oder eine mit Wasserstoff beladene Platinelektrode in Schwefelsäure eintaucht. Die letztgenannte Elektrode wird hingegen beim Eintauchen in Natronlauge, worin die H-Ionenkonzentration so außerordentlich gering ist, negativ gegen die Lösung.

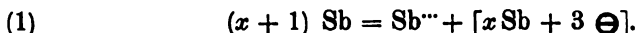
Ähnlich liegt der Fall auch bei Antimon und Zinn. Bringt man diese Metalle in konzentrierte Lösungen ihrer Chloride, so laden sie sich elektropositiv, in Berührung mit Alkalien oder Alkalisulfiden elektronegativ.

¹ Lehrbuch der Elektrolyse v. CLASSEN, 4. Aufl., S. 199 und Ausgewählte Methoden I, S. 170.

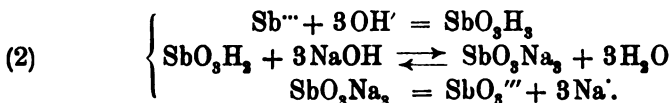
² Siehe FREUDENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 97.

Antimon.

Der Vorgang bei der Berührung von Antimon mit Natronhydratlösung wird bei Luftabschluss und keinerlei Stromverbrauch der folgende sein:

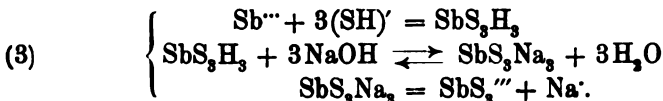


Sobald die Konzentration der Stibioionen einen gewissen Wert überschritten hat, finden noch die sekundären Reaktionen statt:



In bezug auf Antimon enthält die Lösung nach dem Eintauchen des Metalls neben dem elektropositiven Sb^{III} noch das elektronegative $\text{SbO}_3^{\text{III}}$.

Taucht man Antimon in eine Lösung von Schwefelnatrium, so können infolge der hydrolytischen Spaltung des letzteren, außer den besprochenen Sekundärreaktionen noch die folgenden eintreten:



Es tritt also hier noch das Anion $\text{SbS}_3^{\text{III}}$ auf.

Das Potential des Antimons in einer dieser Lösungen wird nach der Auffassung NERNST'S¹ bestimmt durch die Konzentration, die das Stibioion in der Umgebung des Metalls erreicht und ist

$$\varepsilon = EP + \frac{0.0575}{n_e} \log c.$$

EP ist das elektrolytische Potential des Metalls, c die Konzentration in g-Ionen/Liter. Die elektrolytischen Potentiale für Antimon und Zinn sind nicht ganz genau bestimmt.² Es ist:

$$\begin{aligned} 0.724 < EP < 0.743 & \text{ Volt für Antimon und} \\ 0.056 < EP < 0.085 & \text{ „ „ Zinn.} \end{aligned}$$

¹ Siehe NERNST, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 688. — LE BLANC, Lehrb. d. Elektrochemie, S. 215. — WILSMORE, Zeitschr. phys. Chem. 35, 291.

² Siehe LE BLANC l. c. und vergl. B. NEUMANN, Zeitschr. phys. Chem. 14 (1894), 193.

Für die Berechnung der Konzentration an Metallion wurden die höheren Werte eingesetzt, da deren Genauigkeit hinreichend ist.

Die folgende Tabelle enthält die mit Antimon erhaltenen Potentialwerte. Die Messung erfolgte nach der Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente, wie früher das LIPPMANNSche Kapillarelektrometer und als Vergleichselektrode die Kalomel-Quecksilberkombination, deren Potential zu 0.56 Volt angenommen wurde. Die Versuchsflüssigkeit war durch eine Heberöhre mit einer normalen Chlorkaliumlösung verbunden, an die die Kalomelektrode leitend angeschlossen war. Das Potential zwischen der Versuchslösung und der Kaliumchloridlösung wurde vernachlässigt, da es erfahrungsgemäß sehr klein ist. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß Antimon am leichtesten reduzierbar ist aus einer Lösung in Schwefelammonium (Vers. 1—3) und hier wieder am leichtesten, wenn es als Sulfantimonit (Vers. 1) vorliegt, weniger leicht aus einer Lösung von Natriumantimonit in Natronhydrat (Vers. 4). Die höchste Spannung erfordert die Reduktion des Antimons aus seiner Lösung in Natriumsulfid- und Natriumsulphydratlösungen. Zwischen diesen besteht kein wesentlicher Unterschied.

Bemerkenswert ist, daß die Potentialwerte fast identisch sind, ob die Versuchslösung von Beginn Metall enthielt oder nicht. Es kann dies nur so gedeutet werden, daß die Ionenkonzentration

Tabelle XIV.

Potentialwerte von Antimon gegen alkalische Elektrolyte.

Nr.	Zusammensetzung des Elektrolyten	Gemessenes Potential in Volt	Konzentr. an Sb ⁺⁺⁺ in g-Ionen/Liter
1	(NH ₄) ₂ S ² / ₁ n. + Na ₃ SbS ₃ [¹ / ₂₅ n. an Sb]	-0.212	10 ⁻⁴⁰
2	(NH ₄) ₂ S ² / ₁ n.	-0.241	10 ⁻⁵¹
3	(NH ₄) ₂ S ² / ₁ n. + Na ₃ SbS ₄ [¹ / ₁₀ n. an Sb]	-0.238	10 ⁻⁵¹
4	NaOH ¹ / ₁ n.	-0.372	10 ⁻⁵⁶
5	Na ₂ S ¹ / ₁ n.	-0.448	10 ⁻⁶²
6	NaSH ¹ / ₁ n.	-0.447	10 ⁻⁶²
7	Na ₂ S ² / ₁ n.	-0.431	10 ⁻⁶¹
8	Na ₂ S ² / ₁ n. + Na ₃ SbS ₃ [¹ / ₁₅ n. an Sb]	-0.420	10 ⁻⁶¹
9	Na ₂ S ² / ₁ n. + Na ₃ SbS ₄ [¹ / ₁₄ n. an Sb]	-0.432	10 ⁻⁶¹
10	Sb ⁺⁺⁺ ¹ / ₁ n. (LE BLANC)	+0.743	10 ⁰

an Metall, infolge der geringen Dissoziation des Antimonsulfosalzes von dessen Konzentration fast unabhängig ist.

In der Vertikalkolumne III finden sich noch die außerordentlich kleinen Konzentrationen an g-Ionen Metall/Liter,¹ wie sich aus der NERNSTschen Formel ergeben.

Es geht aus denselben hervor, daß das Ammoniumsulfosalz des Antimons den geringsten Grad von Komplexität aufweist. Das Natriumsulfantimoniat ist von den betrachteten Salzen am stärksten komplex. (Versuch 9.)

Zinn.

In gleicher Weise untersuchte ich die Potentialwerte von Zinn gegen dieselben Lösungsmittel. Zinn hat im Gegensatz zu Antimon die Eigentümlichkeit, daß sich nur das höhere Sulfid (SnS_2) vollständig in Alkalimonosulfid auflöst unter Bildung von Stannisulfosalz (Me_2SnS_3). Trotzdem kann man mit der Existenz des Stannosulfosalzes in Schwefelalkalilösung bis zu einem gewissen Grade rechnen, da es nach PERKIN² möglich ist, Zinnsulfür in Natronhydrat zu lösen:



Nach kurzem Stehen scheidet sich aus der Lösung allerdings metallisches Zinn ab, doch rührt dies von der Zersetzung des Natriumstannits her:



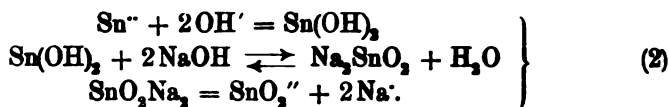
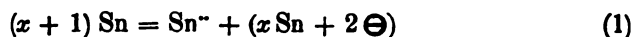
Löst man außerdem geringe Mengen Zinnoxidulsalz in überschüssiger Natronlauge auf und versetzt dann mit reinem Natriummonosulfid, so resultiert eine klare Lösung; bei größeren Mengen Zinn entsteht zwar eine schwarzbraune Trübung von Zinnsulfür. Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß 2-wertiges Zinn in Schwefelalkalilösung bei einem Überschuss von Natronhydrat bestehen kann. Es ist daher höchst wahrscheinlich, daß Zinn in Berührung mit einer Lösung von Natriumsulfid oder Stannisulfosalz in seiner Um-

¹ Bezüglich der Realitätsfrage so minimaler Größen sei auf den inzwischen stattgefundenen interessanten Meinungs-austausch zwischen HABER, BODLÄNDER, ABEIG und DANNEEL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10, Heft 27 und 33 verwiesen; vergl. ferner DOLEZALEK, Theorie d. Bleiakкумуляtors 1901, S. 25 u. 26.

² *Centrbld.* 1901 II, S. 175.

gebung Stannoionen erzeugt.¹ Auch bei der Elektrolyse einer Zinnsulfosalzlösung in Schwefelalkalilösung scheint bei Gegenwart von Cyankalium, also unter Ausschluss von Polysulfid, Stannosalz zu entstehen, was sich dadurch zu erkennen gibt, dass die durch Schwefelsäure nach Unterbrechung der Elektrolyse entstehende Fällung nicht hellgelb, sondern braungelb gefärbt ist.

Die Vorgänge beim Eintauchen des Zinns in eine Lösung von Alkali sind, analog den beim Antimon besprochenen, bei Luftabschluss und ohne Stromverbrauch:



Gleichung (1) stellt die Trennung der beiden Elektrizitäten dar, während die Gleichungen (2) die Sekundärreaktionen veranschaulichen.

Bei Anwendung von Schwefelalkali ändern sich diese Gleichungen derart, dass an Stelle von Sauerstoff Schwefel tritt.

Die nachstehende Tabelle (XV) enthält die mit Zinn gemessenen Potentialwerte.

Tabelle XV.

Potentialwerte von Zinn gegen alkalische Elektrolyte.

Nr.	Elektrolyt	Potential in Volt	Konzentr. von Sn'' c _{Sn''} in g-Ionen/Liter
1	(NH ₄) ₂ S ² / ₁ n. + (NH ₄) ₂ SnS ₃ [¹ / ₁₈ n. an Sn]	-0.287	10 ⁻¹¹
2	(NH ₄) ₂ S ² / ₁ n.	-0.244	10 ⁻¹¹
3	(NH ₄) ₂ S ² / ₁ n. + (NH ₄) ₂ SnS ₃ [gesättigt]	-0.268	10 ⁻¹²
4	NaSH ¹ / ₁ n.	-0.545	10 ⁻¹²
5	Na ₂ S ¹ / ₁ n. + Na ₂ SnS ₃ [¹ / ₁₈ n. an Sn]	-0.598	10 ⁻¹⁴
6	Na ₂ S ¹ / ₁ n.	-0.610	10 ⁻¹⁴
7	Na ₂ S ² / ₁ n.	-0.620	10 ⁻¹⁵
8	NaOH ¹ / ₁ n.	-0.654	10 ⁻¹⁶
9	Sn'' ¹ / ₁ n. (LE BLANC)	+0.085	10 ⁰

¹ Nach ELBS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10, 361 löst sich Zinn in Salzsäure anodisch vornehmlich als Stannoion.

Aus der Tabelle geht hervor, daß sich Zinn aus Natronhydratlösung am schwersten ausscheiden läßt, weniger schwer aus sehr konzentrierter Schwefelnatriumlösung, etwas leichter aus verdünnter sehr leicht aus einer Natriumsulphydratlösung und mit dem geringsten Energieaufwand aus einer Schwefelammoniumlösung. Der Unterschied zwischen den extremsten Fällen ergibt sich zu dem hohen Werte von 0.417 Volt. Er hat wiederum seinen Grund in dem verschiedenen Dissoziationsgrad der Zinnsalze in den genannten Lösungen. Das Zinnoxidulnatrium ist nur so stark gespalten, daß die Konzentration der Stannoionen 10^{-26} beträgt, während das Zinnsulfosalz in Schwefelammoniumlösung eine solche Dissoziation erfährt, daß die Konzentration des Stannoions 10^{-12} ausmacht. Ein kleiner Unterschied zwischen Stanno- und Stannisulfosalz kommt ebenfalls zum Ausdruck (vgl. Versuche 1 und 3); der Potentialunterschied ist 0.026 Volt.

In Übereinstimmung mit den angeführten Potentialwerten steht die schon besprochene Tatsache, daß man analytisch das Zinn nur aus dem Ammoniumsulfosalz in Schwefelammoniumlösung in brauchbarer Weise niederschlagen kann, und daß eine quantitative Abscheidung aus der Natriumsulphydratlösung durchführbar ist.¹

Antimon gegen Zinn.

Durch einen Vergleich der beiden letzten Tabellen ergibt sich die folgende. Sie enthält die Potentialdifferenzen von Antimon gegen Zinn in den betrachteten Lösungen, geordnet nach ihrer Größe.

Tabelle XVI.

Potentialdifferenzen von Antimon gegen Zinn in alkalischen Lösungen.

Nr.	Elektrolyt	Potentialdifferenz in Volt
1	NaOH $\frac{1}{1}$ n.	0.282
2	Na ₂ S $\frac{2}{1}$ n.	0.189
3	Na ₂ S $\frac{1}{1}$ n.	0.162
4	NaSH $\frac{1}{1}$ n.	0.098
5	(NH ₄) ₂ S $\frac{2}{1}$ n.	0.0007
6	Sb ⁺⁺⁺ $\frac{1}{1}$ n. Sn ⁺⁺ $\frac{1}{1}$ n.	0.658

¹ Siehe S. 368.

Die Tabelle zeigt deutlich, daß die Trennung beider Metalle am leichtesten aus der Lösung des Stibio- und Stannosalzes in Natronhydrat gelingen müßte, weniger gut aus der Lösung der Sulfosalze in konzentriertem Schwefelnatrium und noch schwieriger aus einer verdünnteren Natriumsulfidlösung. Unmöglich erscheint dieselbe nach Versuch 4 und 5 aus der Sulfosalzlösung in Natriumsulfhydrat oder gar in Schwefelammoniumlösung, aus welcher die beiden Metalle etwa bei derselben Spannung ausfallen müssen.

In der Tat benutzt KLAPPROTH¹ dieses Verhalten analytisch, um Antimon mit Zinn zusammen niederzuschlagen, während er in einer zweiten Probe das Antimon allein reduziert und die Zinnmenge als Differenz erhält, was indes kaum zu empfehlen ist. Leider ist die Natronhydratlösung des Natriumantimonits wegen der schwammigen Beschaffenheit² des herausfallenden Antimons nicht zu verwerten.

Da also Natriumsulfhydrat die Trennung erschwert, konzentriertes Schwefelnatrium hingegen begünstigt, so wird man jede unnötige Verdünnung vermeiden müssen, ein Schluss der mit den analytischen Erfahrungen übereinstimmt. Der von CLASSEN außerdem als notwendig erkannte Zusatz von Natronhydrat zum Elektrolyten erscheint ebenfalls voll berechtigt, da dasselbe an sich die Trennung erleichtert und außerdem das durch Hydrolyse entstehende Natriumsulfhydrat in seiner Konzentration auf ein Minimum zurückdrängt, wie aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[\text{NaOH}] \cdot [\text{NaSH}]}{[\text{Na}_2\text{S}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

ersichtlich ist.

Die Menge des zuzugebenden Natronhydrats kann bis auf 4 g erhöht werden. Bei noch größeren Mengen freien Natronhydrats fällt jedoch das Antimon nicht mehr zusammenhängend, sondern in spröden, leicht abspringenden Metallblättchen aus, wie sie entstehen, wenn man zusammenhängende Antimonniederschläge mit einer kleinen Bunsenflamme schwach erwärmt.

¹ Dissertation, S. 37.

² Vergl. S. 378.

Anhang.

Vergleich der elektrolytischen Bestimmung von Antimon mit der Trisulfidmethode.

Einleitendes.

Einige Monate nach meiner vorläufigen Publikation¹ über die Anwendung des Cyankaliums zur Antimonelektrolyse trat F. HENZ² mit einer Studie über die Trennung von Antimon und Zinn aus oxalsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervor.

Er behandelt bei dieser Gelegenheit gleichfalls die elektrolytische Bestimmung von Antimon und kommt zum Ergebnis, daß diese sonst so bequeme Methode stets um 1—2 mg zu hohe Resultate bei Metallmengen von etwa 0.1 g gegenüber der Bestimmung des Antimons als Trisulfid ergebe. HENZ zieht daraus den Schluß, das elektrolytisch gefällte Antimon sei nicht als rein zu betrachten, obgleich es ihm, gleich mir nicht gelang, darin Verunreinigungen nachzuweisen.

Schon vor längerer Zeit hatte ich gelegentlich einer Bestimmung von Antimon in Brechweinstein als Trisulfid dieses elektrolytisch in Antimon umgewandelt und dabei ebenfalls einen höheren Gehalt an Metall erhalten, als der Formel: Sb_2S_3 entspricht. Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen war dies Resultat zu erwarten, da nach diesen die Herstellung eines der Formel entsprechenden Trisulfids selbst unter allen Vorsichtsmaßregeln durch einen Erhitzungsprozefs nicht möglich ist.

Da HENZ³ indessen mit einem großen Aufwand an Experimenten die Richtigkeit der Trisulfidmethode nachzuweisen sucht, so erschien es der Mühe wert, durch Versuche zu entscheiden, ob die Trisulfidmethode wirklich der Antimonbestimmung durch Elektrolyse an Genauigkeit überlegen sei.⁴ Ich stellte diese Versuche auf Anregung von Herrn Geh. Rat. CLASSEN an.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 2048.

² *Z. anorg. Chem.* l. c.

³ l. c. S. 2—24.

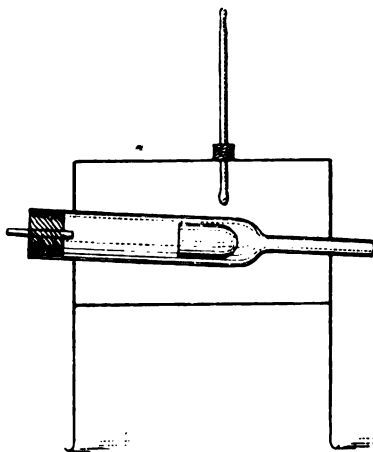
⁴ Während der Druckarbeiten erscheint eine Abhandlung von GUTHRIE u. BRUNNER, *Zeitschr. angew. Chem.* 1904, 1137, worin diese gleichfalls die Genauigkeit der Trisulfidmethode nachzuweisen suchen. Dieselbe kommt m. E. für die Beurteilung dieser Methode gar nicht in Betracht, was sich schon beim Durchlesen dieser Arbeit ergibt.

Experimentelles.

I. Voruntersuchung.

Zunächst nahm ich zwei Vergleichsversuche vor mit der zur Antimonelektrolyse bisher verwandten Lösung von Natriumsulfantimoniat, deren Gehalt durch mehrere Elektrolysen festgestellt war.

Eine abgewogene Menge dieser Lösung wurde in ein Becherglas ohne Verlust übergeführt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen gemäß der Vorschrift von HENZ mit Salzsäure¹ im Überschuss versetzt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und dabei zum Sieden erhitzt. Nach einer halben Stunde hatte sich der ausgeschiedene Niederschlag, ein Gemisch von Antimonpentasulfid, Trisulfid und Schwefel zusammengeballt und die überstehende Lösung war klar. Der Niederschlag wurde auf einen Gooch'schen Tiegel, der genau nach den ausführlichen Angaben von HENZ präpariert war, filtriert, mit warmem, essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, bis keine Salzsäurereaktion mehr auftrat.² Es wurde



hierauf noch einige Male mit kaltem Wasser nachgewaschen und schliesslich scharf abgesaugt, um möglichst wenig Wasser im Tiegel zurückzubehalten. Der noch feuchte Tiegel wurde alsdann in eine weite Röhre aus leichtschmelzbarem Glase gebracht (s. nebenstehende Skizze). Letztere konnte mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen auf einer Seite dicht verschlossen werden, durch dessen Durchbohrung ein Glasrohr hindurchging. Die zur Aufnahme dienende Röhre wurde nunmehr in einen Kupferkasten gebracht. Letzterer war genau nach den Angaben von HENZ³ hergestellt und mit Ausnahme des starken Kupferbodens im Inneren mit Asbest-

¹ l. c. S. 18.

² Das Filtrat wurde sorgfältig auf Antimon untersucht und frei davon befunden.

³ *Z. anorg. Chem.* 37, 10.

pappe ausgekleidet. Durch die in den Seitenwänden befindlichen Öffnungen wurde das Erhitzungsrohr hindurchgeführt, wie es der nebenstehende Vertikalschnitt veranschaulicht. Ein von oben eingeführtes Thermometer diente zur Beobachtung der Temperatur. Zunächst wurde sämtliche Luft aus dem Apparate durch trockenes und von Sauerstoff befreites Kohlendioxyd verdrängt.

Um festzustellen, ob das Kohlendioxyd wirklich frei von Sauerstoff sei, wurde eine gröfsere Menge Gas in einer mit Natronlauge gefüllten Gasbürette aufgefangen und untersucht. Während zwei Stunden sammelten sich nur 5 ccm an, die nach der Untersuchung nur aus Stickstoff bestanden. Hierauf wurde die Temperatur des Trockenschrankes auf 100—130° gebracht und solange auf dieser Temperaturhöhe gehalten, bis das Antimonsulfid kein Wasser mehr abgab. Die Temperatur wurde nunmehr auf 280—300° gesteigert. Nach sieben Stunden hatte das Sulfid, welches zur Gewichtsprüfung zweimal nach jedesmaligem Erkalten des Apparates herausgenommen wurde, annähernd Gewichtskonstanz erhalten. Das gewogene Antimontrisulfid war schwarzgrau. Es ergibt sich aus zwei Analysen folgender Vergleich mit der elektrolytischen Antimonbestimmung:

Tabelle XVII.

Nr.	Durch Elektrolyse gefundenes Sb	n. d. Trisulfidmethode gefundenes Sb	Trisulfidbestimmung gegen die Elektrolyse
1	0.3282 g	0.3248 g	— 3.9 mg
2	0.3068 „	0.3012 „	— 5.6 „

II. Darstellung des Antimonsulfids.

Nach dieser vorläufigen Feststellung erschien es mir zu einem einwandfreien Vergleich beider Methoden am besten, Antimontrisulfid unter genauer Einhaltung der von HENZ gegebenen und in dem beschriebenen Beispiel befolgten Vorschriften in gröfserer Menge herzustellen und von diesem Präparate sowohl Antimon- wie Schwefelbestimmungen auszuführen und der theoretischen Zusammensetzung von Antimontrisulfid gegenüberzustellen.

Dieser Weg erwies sich allerdings als recht zeitraubend und mühsam, da man bei einer Operation höchstens 3—4 g Trisulfid

aus dem gefällten Antimonsulfid herstellen kann. Der aus dem Sulfid abdestillierende Schwefel sammelt sich nämlich an den kälteren Stellen der Glasröhre an und führt bei zu großer Menge dazu, daß sich der engere Teil der Röhre verstopft und der Tiegel auch aus dem weiteren nicht mehr herauszunehmen ist.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Antimontrisulfids diente SCHLIPFESCHES Salz. Dasselbe war als chemisch rein bezogen, wurde jedoch durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt. Ich löste zu diesem Zwecke eine größere Menge des Salzes in einem Kolben unter Erwärmen in möglichst wenig Wasser auf, indem ich ständig reines Wasserstoffgas zum Fernhalten von Luft über die Flüssigkeit leitete. Die Lösung wurde schnell filtriert und das Filtrat in eine Kältemischung gebracht. Nach einiger Zeit kristallisiert das Salz als gelbweißer Kristallkuchen aus. Man entfernt die Mutterlauge und wiederholt die Kristallisation.

Zur Herstellung des Sulfidniederschlags wurde eine etwa drei bis vier Gramm Metall entsprechende Menge des Salzes in Wasser unter Zusatz von etwas reinem Natriumsulfid gelöst und, wenn erforderlich, durch Filtration in einen zirka 3 Liter fassenden Erlenmeyerkolben gebracht. Nach dem Verdünnen auf etwa 2 Liter wurde die Lösung mit Salzsäure genügend angesäuert und unter Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden erhitzt. Letzterer wurde durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Baryumsulfidwürfel gewonnen. Nach dem Absitzen wurde der Sulfidniederschlag auf ein Hartfilter gebracht und ausgewaschen. Um sämtliches Chlor zu entfernen, wurde derselbe vom Filter wiederum in eine Porzellanschale gespült und mit schwefelwasserstoffhaltiger warmer Essigsäure so oft digeriert und das Waschwasser dekantiert, bis die Chlorreaktion verschwand. Der Niederschlag wurde hierauf auf einem neuen Hartfilter gesammelt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, hierauf vom Filter heruntergenommen und im Vakuumexsikkator 12 Stunden über Natronhydratstücke gesetzt.

Das Antimonsulfid wurde hierauf in einem GOOCHSCHEN Tiegel ohne Asbestschicht gebracht und, wie oben ausgeführt, weiter behandelt. Als das Präparat bei fortgesetztem Erhitzen nur noch ganz geringe Mengen Schwefel abgab, wurde es in einem Achatmörser gut zerrieben und eine kleine Menge (0.3 g) in ein Porzellanschiffchen gebracht, während der Rest wieder in den GOOCHSCHEN Tiegel gelangte. Das Porzellanschiffchen mit Inhalt wurde gewogen und mit dem Tiegel weiter erhitzt, bis es nur noch eine Gewichtsabnahme

von weniger als einem Milligramm aufwies. Die letzte Gewichts-
differenz betrug verschiedentlich 0.6 mg. Ganz zum Verschwinden
konnte das Abnehmen des Gewichtes in keinem Falle gebracht
werden, wohl ein Zeichen dafür, daß das Trisulfid sich langsam
weiter zersetzt.

Auf die Beobachtung der Temperatur wurde besondere Sorgfalt
verwandt. Der von mir schliesslich benutzte Trockenschrank hatte
zwei Thermometerstutzen. Ein Thermometer wurde möglichst tief
durch den ersten Stutzen eingesenkt, während das zweite nur
in die obere Luftschicht des Trockenschrankes eintauchte. (Siehe
S. 404 stehende Skizze.) Die Temperaturdifferenz beider Ther-
mometer betrug selbst bei gleichmäßiger Erhitzung des ganzen
Bodens zirka 25°. Die Erwärmung wurde daher so reguliert, daß
das untere Thermometer höchstens 310° zeigte. Der Erhitzungs-
vorgang dauerte jedesmal 30 Stunden, wovon 4 Stunden auf die
Vertreibung des Wassers, 6 Stunden auf die Sublimation der Haupt-
menge des Schwefels entfallen, während der Rest der Zeit dazu
diente, das Trisulfid auf Gewichtskonstanz zu bringen. Die erhaltenen
Präparate wurden fein zerrieben und gut vermischt und hatten ein
grauschwarzes Aussehen.

III. Analyse des Antimonsulfids.

Untersuchung auf Oxydgehalt.

Um festzustellen, ob das erhaltene Trisulfid oxydhaltig sei,
wurde eine Probe in einem Porzellanschiffchen abgewogen und im
Schwefelwasserstoffstrom 1—2 Stunden auf 280—290° gebracht,
wodurch eventuell vorhandenes Oxyd quantitativ in Sulfid übergehen
muß. Eine Gewichtszunahme fand jedoch nicht statt:

Gewicht vorher:	12.3191
„ nachher:	12.3189
<hr/>	
Differenz:	0.0002.

Antimontrisulfid enthält theoretisch:

	28.58 % S
und	71.42 % Sb,

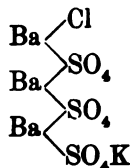
wenn man nach den Festsetzungen der internationalen Atomgewichts-
kommission 1903

S	= 32.06 und
Sb	= 120.20 annimmt.

Bestimmung des Schwefels.

Für die Bestimmung des Schwefelgehaltes, die nur recht schwierig in exakter Weise gelingt, liegen vier Methoden vor.

PETRICCIOLI und REUTER¹ oxydieren die bei der Analyse erhaltenen Gemische von Trisulfid, Pentasulfid und Schwefel durch Kaliumchlorat und Salpetersäure, dampfen mehrmals mit Salzsäure ein und entfernen das Antimon größtenteils durch Natriumkarbonat als Natriumantimoniat. Im Filtrate fallen sie nach Zusatz von Weinsäure und Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Diese Methode liefs sich von vornherein ausschalten, da SILBERBERGER² kürzlich von neuem gezeigt hat, dafs man bei Gegenwart von Kaliumsalzen stets zu hohe Werte erhält, da nach seinen Untersuchungen mit dem Baryumsulfat eine Verbindung von der Zusammensetzung:



ausfällt.

Natrium bildet nach SILBERBERGER zwar keine solche Verbindung, doch wird es nach meinen Erfahrungen mit dem Baryumsulfat als Chlorid niedergerissen. An diesem Übelstand scheiterten auch meine Versuche, das Antimontrisulfid in seiner Auflösung durch Natronhydrat mit Chlor³ zu oxydieren und in der oxydierten Lösung die Schwefelsäure zu bestimmen.

Die dritte von CLASSEN und BAUER⁴ zuerst angewandte Methode besteht darin, das Sulfid durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren und nach dem Ansäuern sofort die Schwefelsäure durch Chlorbaryum zu fällen.

Das letzte Verfahren endlich rührt ebenfalls von CLASSEN⁵ her und besteht darin, das Antimonsulfid durch Salzsäure in einem

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, 1179.

² *Monatshefte* 25 (1904), 234.

³ Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie, 2. Teil, S. 226. — *Journ. prakt. Chem.* 61 133.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21 (1888), 1061; vergl. RASCHIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18 (1885), 2743.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21. 1061.

geeigneten Apparate zu zersetzen und den Schwefelwasserstoff zu bestimmen.

Es sei vorausgeschickt, daß nur diese Methode übereinstimmende Werte ergab, gleichgültig, ob der Schwefelwasserstoff als Schwefelsäure gravimetrisch oder durch Jodlösung titrimetrisch bestimmt wurde.

Methode nach CLASSEN und BAUER.

Bei der Oxydation von Antimonsulfid durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd ($2\frac{1}{2}\%$), bildet sich nach den Untersuchungen von RASCHIG¹ Ammoniummetaantimoniat. Bei genügender Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds hinterbleibt nur ein ganz geringer Rückstand von Antimonsäure, der etwas Schwefel einschließt. Nach CLASSEN und BAUER² kann man nach beendeter Oxydation sofort mit Salzsäure ansäuern, und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällen.

Anfänglich versuchte ich das Antimontrisulfid ebenfalls mit $2\frac{1}{2}\%$ -prozentigem Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren, ohne indes alles in Lösung bringen zu können. Es blieb stets ein grauweißer Rückstand. Ich ging deshalb zur Anwendung von konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd über und konnte eine vollständige Oxydation erst durch 20 ccm des MERCKschen 30-prozentigen Präparates erzielen.³

Es wurde folgendermaßen verfahren: 0.3 g Trisulfid wurden in einem Jenaer Glas von etwa 800 ccm Inhalt mit 40 ccm 25-prozentigen Ammoniaks versetzt und unter Suspension des Antimontrisulfids vorsichtig Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben. Man erwärmt erst schwach unter Bewegen der Flüssigkeit, dann stärker, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat.⁴ Die Lösung war bis auf wenige Flocken von Antimonsäure klar. Diese gingen beim darauffolgenden Ansäuern mit Salzsäure glatt in Lösung. Hierbei scheidet sich zunächst Antimonsäure aus, die sich im Überschufs der Salzsäure wieder löst. Die heiße Lösung wurde sofort mit Chlorbaryum in geringem Überschufs versetzt und 12 Stunden zur Seite gestellt. Das Volumen der Flüssigkeit betrug 600—700 ccm. Die Resultate einiger Bestimmungen finden sich in folgender Tabelle:

¹ l. c.

² l. c.

³ Diese große Menge an dem Reagens ist wohl deshalb erforderlich, weil das kristallinische Antimonsulfid sehr wenig angriffsfähig ist.

⁴ Das Ammoniak ging bei der Oxydation partiell in Salpetersäure über.

Tabelle XVIII.

Nr.	Angew. Substanz	Gefundenes BaSO ₄	Prozentgehalt an S
1	0.3496	0.7054	27.72 %
2	0.3155	0.6261	27.27 „
3	0.2879	0.5786	27.61 „
4	0.2986	0.5985	28.01 „
5	0.2639	0.5259	27.38 „

Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte ist sehr schlecht und hat ihren Grund zweifellos in der erheblichen Löslichkeit des Baryumsulfats in Salzsäure und Salmiaklösung.¹

Von ersterer ist eine grössere Menge nötig, als bei der Baryumsulfatfällung zulässig ist, da die Antimonsäure in Lösung gehalten werden mufs. Die Filtrate der erhaltenen Niederschläge gaben nach längerem Stehen deutliche Nachfällungen, was mit der Annahme übereinstimmt, daß sich Baryumsulfat in der salzsauren Salmiaklösung gelöst habe.

Zusatz von Weinsäure und Verdünnen der erhaltenen Lösungen auf 1 $\frac{1}{2}$ Liter vor der Fällung mit Chlorbaryum hatten keinen Erfolg. Die Resultate erwiesen sich zum Teil als zu hoch, ohne Übereinstimmung miteinander zu zeigen. Zweifellos war bei Zusatz von Weinsäure Baryumtartrat und bei starker Verdünnung Antimonsäure mit ausgefallen. In den Versuchen 2 und 4 der folgenden Tabelle wurden 1—2 g Weinsäure zugegeben, im übrigen waren die Lösungen nur stark verdünnt.

Tabelle XIX.

Nr.	Angew. Substanz	Gefundenes BaSO ₄	Prozentgehalt an S
1	0.8090	0.6304	28.03 %
2	0.3201	0.6669	28.63 „
3	0.3194	0.6578	28.29 „
4	0.3012	0.6356	28.99 „

Zur Erlangung übereinstimmender Resultate mufs man demnach das Antimon nach der Oxydation erst aus der Lösung entfernen,

¹ FRESSENIUS u. HINZE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 35 (1896), 170. — RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* 8, 413.

bevor man die Baryumsulfatfällung vornimmt. Nach einigen erfolglosen Versuchen, das Antimon elektrolytisch abzuscheiden, kam nur noch in Betracht, dasselbe als Natriumantimoniat zu fällen. Die Oxydation des Antimonsulfids wurde wie früher durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd vorgenommen, jedoch nicht im Glasgefäße, sondern in einer Platinschale, die sich zur Vermeidung von Verlusten bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in einer hohen Porzellankasserole befand. Porzellanschale und Kasserole waren je mit einem Uhrglase bedeckt, bis die Sauerstoffentwicklung beendet war. Die Uhrgläser wurden hierauf nach dem Abspritzen entfernt und das Ammoniak auf dem Wasserbade abgedunstet. Die Lösung wurde alsdann aus der Platinschale in das Porzellengefäß gebracht und auf Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft, um die aus dem Ammoniak gebildete Salpetersäure zu entfernen. Der mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommene Rückstand wurde mit reinem Natriumkarbonat versetzt und schwach erwärmt, wodurch das Antimon größtenteils als Natriumpyroantimoniat ausfällt. Der Niederschlag wurde auf ein dichtes Filter gebracht und mit 2-prozentiger Chlornatriumlösung ausgewaschen, um die Bildung von kolloidaler Antimonsäure zu verhindern. Das Filtrat wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung gefällt. Das erhaltene Baryumsulfat hatte indessen ein zu hohes Gewicht, war natriumhaltig und nicht rein weiß, obgleich das Volumen der Lösung etwa 500 ccm betragen hatte. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle XX.

Nr.	Angew. Substanz	Gefundenes BaSO ₄	Prozentgehalt an S
1	0.8255	0.6754	28.51 %
2	0.8123	0.6548	28.81 „
3	0.2918	0.6057	28.52 „

Oxydation durch Chlor.

Infolge des Natriumgehalts der Baryumsulfats erwies sich, wie schon einleitend angedeutet wurde, auch das Verfahren als unbrauchbar, das Antimontrisulfid durch Chlor in Natronhydratlösung (4 g) zu oxydieren.

Die Oxydation geht sehr glatt bei mäßiger Temperatur vorstatten und wird zweckmäfsig in einem Absorptionskölbchen nach VOLHARD mit eingeschlifienem Gaseinleitungsrohr vorgenommen. Es bilden sich kleine gut ausgebildete Kristalle von Natriumpyroantimoniat. Nach beendigter Oxydation verdrängt man das Chlor zweckmäfsig durch Kohlendioxyd. Man filtrirt das Natriumantimoniat, dafs sich als frei von Schwefel erwies, ab und wäscht mit Chlornatriumlösung nach. Das Filtrat wurde in einer Schale auf Zusatz von Salzsäure vorsichtig eingedampft, aufgenommen und wieder verdampft, bis kein Chlor mehr entwich. Die salzsaure Lösung wurde alsdann auf 500—800 ccm Volumen gebracht und zur Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum versetzt. Die Niederschläge waren wie gesagt, natriumhaltig und ergaben die Werte:

Tabelle XXI.

Nr.	angewandte Substanz	gefundenes BaSO ₄	Prozentgehalt an S
1	0.3316	0.6777	28.09 %
2	0.2918	0.6033	28.41 „
		[0.5989]	[28.20]
3	0.2422	0.5110	28.98 „

Das Baryumsulfat in Veruch 2 wurde dreimal mit warmen schwach salzsäurehaltigem Wasser nach der Methode von BRÜGELMANN¹ extrahiert und ging dadurch im Gewicht um 4.4 mg zurück, entsprechend: 28.20% S. Der Extrakt enthielt Natrium und Spuren von Antimon.

Überführen des Sulfidschwefels in Schwefelwasserstoff.

Als allein brauchbar zur Schwefelbestimmung im Antimontrisulfid erwies sich von den aufgezählten Verfahren die Methode von CLASSEN², aus dem Antimonsulfid Schwefelwasserstoff in Freiheit zu setzen und diesen zu bestimmen.

Ich führte den Schwefelwasserstoff in der ersten Reihe von Versuchen nach dem Vorschlage CLASSENS durch Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd in Schwefelsäure über, welche als Baryumsulfat bestimmt wurde. In einer zweiten Reihe von Ver-

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 16 (1877), 22.

² l. c.

suchen wurde der entwickelte Schwefelwasserstoff jodometrisch bestimmt, ein Verfahren, das im hiesigen Laboratorium von ELIASBERG¹ zu gleichem Zwecke benutzt und dessen Genauigkeit später von FINKENER² im Jahre 1889 bestätigt wurde.

Letzterer hat bei dieser Gelegenheit auch nachgewiesen, daß die aus frisch gefälltem Schwefelantimon entwickelten Mengen Schwefelwasserstoff nicht in allen Fällen konstant sind, sondern mit der Fällungsweise des Sulfids variiren. Gegen die Schwefelbestimmung in geglühtem Trisulfid nach dieser Methode ist indessen kein Einwand erhoben worden, so daß deren Anwendung für meine Zwecke zulässig erschien.

Gravimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Die Zersetzung des Antimontrisulfids wird in dem bekannten CLASSENSCHEN Apparate mit aufgesetztem Kühler, dessen Kühlröhre geradlinig, nicht schlangenförmig gewunden ist, vorgenommen.³ Zur Auflösung des Sulfids diente eine eisenfreie Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 (20.24% HCl). Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs wurde in einer mit Glasperlen gefüllten Absorptionsröhre mit allen Vorsichtsmaßregeln⁴ vollzogen. Vor dem Zugeben der Salzsäure wurde die Luft aus dem Apparate durch Kohlendioxyd verdrängt, um jede Oxydation des Schwefelwasserstoffs schon in dem Kolben zu vermeiden. Die Absorptionsflüssigkeit wurde nach vollständigem Übertreiben des Schwefelwasserstoffs, wozu im ganzen etwa eine Stunde verwandt wurde, in einer 400 ccm fassenden Platinschale zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks vorsichtig eingedampft. Der Rückstand wurde mit 10 ccm verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit 1—2 ccm Alkohol zur Zerstörung eventuell gebildeten Persulfats erwärmt, auf 400 ccm aufgefüllt und hierin die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Vier Versuche ergaben die folgenden Schwefelgehalte in dem angewandten Trisulfid.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 320. *Ausgew. Methoden* I, S. 158.

² *Mittlg. d. Kgl. techn. Vers.-Anstalten Berlin* 7, 80.

³ Bei Anwendung des Corleiskolbens, der zur Schwefelbestimmung in Roheisen u. s. w. dient, dauert die vollständige Verdrängung so großer Schwefelwasserstoffmengen zweimal solange, wie in dem CLASSENSCHEN Kolben.

⁴ CLASSEN, *Ausgew. Methoden* I, S. 152.

Tabelle XXII.

Nr.	angew. Substanz	gefundenes BaSO ₄	Prozentgehalt an S	Bemerkungen
1	0.2956	0.5983	27.74 %	Vorversuch } 28.00 als Mittel
2	0.2644	0.5389	28.01 „	
3	0.2657	0.5417	28.01 „	
4	0.2852	0.5811	27.99 „	

Jodometrische Bestimmung.

Die jodometrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde folgendermaßen ausgeführt:

In einem Falle wurde das Gas in eine konzentrierte ($\frac{1}{10}$ -normale) Jodlösung, die sich in einem VOLHARDSchen Kölbchen befand, eingeleitet. An das erste Kölbchen schloß sich noch ein zweites ebenfalls mit Jodlösung gefülltes Kölbchen an und hieran ein mit Thiosulfatlösung¹ beschicktes, zur Vermeidung von Jodverlusten dienendes Absorptionsgefäß.

In dem ersten Gefäß waren beispielsweise:

- 70 ccm Jodlösung, in dem zweiten
- 50 „ „ und in dem letzten Kölbchen
- 50 „ Thiosulfatlösung.

In einer zweiten Bestimmung wurde das Schwefelwasserstoffgas nach ROSE² in eine sehr verdünnte Jodlösung eingeleitet (Versuche 3 und 4) und der Jodverbrauch wie oben festgestellt. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung von vier Versuchen.

Tabelle XXIII.

Nr.	angew. Substanz	Thios.-Lsg. ccm	Jodtiter d. Thios.-Lsg.	Jod g	Schwefel g	Prozentgehalt an S	Mittel
1	0.3024	52.68	0.01262	0.66482	0.08401	27.78 %	} 27.96
2	0.2820	49.40	0.01262	0.62343	0.07878	27.94 „	
3	0.2796	49.33	0.01262	0.62250	0.07867	28.14 „	
4	0.3227	55.12	0.01295	0.71392	0.09022	27.96 „	

¹ Die Zersetzung, die das Thiosulfat durch längeres Hindurchleiten von Kohlendioxyd erleiden kann, kam, wie ein besonderer Versuch erwies, nicht in Betracht.

² Lehrbuch d. analyt. Chemie, 6. Aufl., II, S. 478; FINKNER L. C. FINKNER benutzt als Meßflüssigkeit eine $\frac{1}{30}$ n. Jodlösung.

Bestimmung des Antimons.

Die elektrolytische Bestimmung des Antimons in dem erhaltenen Trisulfid wurde nach zweierlei Art vorgenommen. Einmal wurde eine abgewogene Menge desselben in Salzsäure gelöst, das Antimon als Sulfid gefällt, in Natriumsulfid gelöst und elektrolytisch unter den früher angegebenen Bedingungen abgeschieden.

Eine zweite Bestimmungsreihe wurde dadurch erhalten, daß das Sulfid sofort in reinem Natriumsulfid aufgelöst und der Elektrolyse unterworfen wurde.

Die Bestimmungen aus der salzsauren Lösung durch Fällung des Antimonsulfids und nachfolgender Elektrolyse ergaben:

Tabelle XXIV.

Nr.	angew. Substanz	gefundenes Sb	Prozentgehalt an Sb	Mittel
1	0.2644	0.1904	72.01	} 72.01
2	0.2956	0.2126	71.92	
3	0.2829	0.2040	72.11	

Es wurden hierzu die Lösungen verwandt, die bei den beschriebenen Schwefelbestimmungen resultieren.

Die aus dem Antimontrisulfid mit Schwefelnatrium sofort hergestellten Sulfosalzlösungen ergaben bei der Elektrolyse folgenden Gehalt an Antimon:

Tabelle XXV.

Nr.	angew. Sb	gefundenes Sb	Prozentgehalt an Sb	Mittel
1	0.3388	0.2445	72.17 %	} 72.04
2	0.3083	0.2217	71.91 „	

Ergebnis.

Nehmen wir das Mittel aus allen erhaltenen Werten, so hat das unter den Bedingungen der Trisulfidbestimmung des Antimons erhaltene Trisulfid die Zusammensetzung:

S	27.98%	statt : 28.58%	Differenz : = 0.60%
Sb	72.03%	„ 71.42%	„ = 0.61%
	<u>100.01</u>	<u>100.00</u>	

Das trotz aller Vorsichtsmafsregeln analytisch bei 280—310° erhaltene Antimontrisulfid entspricht demnach nicht der theoretischen Zusammensetzung. Hierdurch erklärt sich der zwischen den Resultaten der Elektrolyse und Trisulfidbestimmung bestehende Unterschied.

Die Frage, ob das Antimontrisulfid infolge der geringen Wärmetönung bei seiner Bildung, zwischen 280 und 310° schon eine partielle Dissoziation erfährt oder bei der Fällung des Sulfids durch Schwefelwasserstoff in geringer Menge ein Oxysulfid entsteht, das sich bei dem Glühprozefs nach Art der technischen Röstreaktion zu Metall umsetzt, bedarf einer weiteren Untersuchung.

Zusammenfassung.

Die Hauptresultate der vorliegenden Untersuchungen sind:

1. Die elektrolytische Reduktion von Zinn gelingt sehr leicht aus der Lösung des Zinnammoniumsulfosalzes, unter Anwendung einer zuvor verzinnten Platinkathode, bei Zusatz von Natriumsulfit zum Schwefelammonium und ergibt alsdann genaue Resultate. Es empfiehlt sich hierbei die Anwendung einer Platiniridiumanode.

2. Antimon läfst sich sowohl aus dem Sulfantimonit wie aus dem Sulfantimoniat in Schwefelnatriumlösung unter Zusatz von Cyankalium als reines Metall quantitativ abscheiden. Die Gegenwart von Polysulfiden vor der Elektrolyse ist ohne Belang, da deren Reduktion durch Cyankalium leicht gelingt. Eine Platiniridiumanode ist auch hier einer Platinanode vorzuziehen.

3. Das elektrochemische Äquivalent des Antimons in Sulfantimonit ist: $\frac{\text{Sb}}{3}$, in Sulfantimoniat: $\frac{\text{Sb}}{5}$. Fünfwertigkeit des Antimons begünstigt die Umkehr der Reaktion, während Dreiwertigkeit sie hinausschiebt.

4. Die Trennung von Antimon und Zinn gelingt aus Schwefelnatriumlösung, bei Zusatz von Cyankalium sowohl für 3-wertiges wie 5-wertiges Antimon. Die Lösung mufs mit Natriumsulfid bei 30° gesättigt sein und 2—4 g freies Natronhydrat enthalten. Die Temperatur darf 30°, die Spannung 1.1 Volt nicht überschreiten.

5. Ohne Cyankaliumzusatz läfst sich nur 3-wertiges Antimon von Zinn in exakter Weise elektrolytisch trennen. Der Elektrolyt mufs alsdann mit Schwefelnatrium bei 50° gesättigt sein. Die Spannung darf 0.9 Volt nicht überschreiten.

6. Natriumsulphydratlösung ist zur Trennung nicht geeignet, da die Potentiale von Antimon und Zinn gegen diese Lösung sich nur um ein Geringes unterscheiden.

7. Der von CLASSEN vorgeschlagene Zusatz von Natronhydrat bei der Trennung ist unbedingt erforderlich und bezweckt, die Hydrolyse des nicht hydratisierten Natriumsulfids auf ein Minimum herabzusetzen.

8. Die Trisulfidmethode des Antimons ergibt niedrigere Resultate als die Elektrolyse, da das dabei erhaltene Antimonsulfid nicht der Formel entspricht.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. CLASSEN meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für die mir bei diesen Untersuchungen jederzeit durch Rat und Tat erwiesene Unterstützung.

Auch Herrn Prof. Dr. BREDT, zeitweiligem Vertreter von Herrn Geheimrat CLASSEN, bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte freundliche Interesse sehr zu Dank verpflichtet.

Aachen, Elektrochem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule, im September 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1904.

Beiträge zur Kenntnis der Silikate IV.

Von

EDUARD JORDIS und E. H. KANTER.

In unseren früheren Mitteilungen¹ hatten wir die Darstellung und die Eigenschaften der merkwürdigerweise noch unbekanntem Erdalkalisilikate beschrieben. Dabei hatten sich sehr auffallende Dinge ergeben, besonders bei der Einwirkung von Erdalkalilaugen auf Kieselsäuren, die wasserärmer waren, als der Formel $H_2SiO_3 = SiO_2 \cdot H_2O$ entspricht. Auch die Behandlung der Silikate mit viel Wasser zeitigte verwickelte Ergebnisse. Eine genaue quantitative Nachprüfung erschien daher vorteilhaft, um eine möglichst gesicherte Grundlage zu schaffen für weitere Forschungen, bei denen das Verhalten der Laugen gegen Quarz untersucht werden sollte.

Bei dieser Nachprüfung wurde besondere Sorgfalt den quantitativen Analysen² gewidmet, welche in ausgezeichneter Weise von Herrn Dr. SCHAAR ROSENBERG ausgeführt wurden. Bei der Wichtigkeit, welche unsere Ergebnisse für die Forschung über Silikate besitzen, soll das ganze Material tabellarisch geordnet mitgeteilt werden.

I. Kontrolle der früheren Versuche.

a) Darstellung der Erdalkalisilikate.

Die Reagentien waren von KAHLBAUM bezogen worden. Das Kieselsäurehydrat ergab bei der Analyse:

$$\begin{array}{rcll} 0.7178 \text{ g} & = 0.1644 \text{ H}_2\text{O} & = \text{---} & = 22.91 \% = 1.271 \text{ Mol} = 1.002 \text{ Mol.} \\ 0.5536 \text{ g} & = 0.5500 \text{ SiO}_2 & = 99.36 \% & = 76.60 \% = 1.269 \text{ Mol} = 1.000 \text{ Mol.} \\ & = 0.0036 \text{ Fe}_2\text{O}_3 & = 0.66 \% & = 0.50 \% = 0.003 \text{ Mol} = 0.002 \text{ Mol.} \\ & & & \hline & & & 100.02 \% \quad 100.01 \% \end{array}$$

¹ *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 82—92. 148—153. 336—346.

² F. KEHRMANN zieht, *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 106, den falschen Schluß Kieselsäure sei im Moment der Abscheidung flüchtig. Der von ihm beobachtete Verlust an SiO_2 rührt daher, daß ihm die SiO_2 im Filtrat trotz Prüfung entging. Filtrate eines Silikataufschlusses mit Alkali und folgender Behandlung mit Salzsäure sind niemals frei von Kieselsäure. Experimentelle Belege werde ich später geben. (JORDIS.)

Es entsprach also noch gerade der Formel H_2SiO_3 , da zu beachten ist, daß stets etwas Kieselsäure zu wenig gefunden wird, während bei der Eisenbestimmung leicht etwas SiO_2 in den Niederschlag eingeht. Trotz des Eisengehaltes ist das Präparat ein sehr gutes; denn Eisen läßt sich, wenn es einmal in einer Kieselsäure drin ist, nur außerordentlich schwer entfernen. Man muß das Gel, aus dem ja das Hydrat bereitet wird, tage- bis wochenlang unter großem Kieselsäureverlust mit verdünnter Säure behandeln, ehe alles Eisen verschwindet. Alkali wurde nicht gefunden.

Baryum- und Strontiumhydroxyd wurden umkristallisiert; das Baryumpräparat enthielt aber, wie später erkannt wurde, Alkali, das erst nach wiederholter Kristallisation verschwand.

Der Kalk wurde bis zur Gewichtskonstanz im Platintiegel vor dem Gebläse geglüht,¹ gelöscht und ausgewaschen, um vorhandenen Alkalien und Salze zu entfernen. Mit dem Rest wurde Kalkwasser bereitet.

Wie früher beschrieben, wurden die Silikate bei Siedehitze in gewöhnlichen Glaskolben unter Kohlensäureabschluß mit kohlensäurefreiem Wasser bereitet. Statt des Rückfluschkühlers, bei dem der Gummistopfen stets eine unerwünschte Zugabe bildet, wurde mit Vorteil ein Innenkühler verwendet, eventuell noch ein Kühler außen um den Kolbenhals gelegt nach Art der LIEBIGSchen Kühler. Der Innenkühler bestand aus einem passenden Reagensglas mit zwei Glasröhren für die Wasserführung und war mit einem Stopfen, der noch ein Natronkalkrohr trug, in den Kolbenhals eingesetzt. Die Präparate wurden immer 4 Stunden gekocht, dann mit der Mutterlauge schnell auf eine Nutsche gebracht und scharf abgesaugt. Die oberen Schichten des Präparates wurden nun abgehoben und in den Exsikkator gestellt. Der Rest, der ungefähr die Hälfte der Masse ausmachte, wurde mit verdünntem Alkohol (1 : 1), dann mit absolutem Alkohol und mit Äther gewaschen und ebenfalls in den Exsikkator gesetzt.

Durch diese Behandlung wurde einerseits festgestellt, daß Alkohol und Äther die Silikate nicht verändert, andererseits entschieden, ob ein einheitlicher Körper vorlag, denn mit der Mutterlauge werden natürlich zuerst die feinsten Anteile auf die Nutsche

¹ Ist die Temperatur dabei nicht hoch genug, so nimmt der Tiegel an Gewicht zu: $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2!$ (J.)

gespült, kommen also unten hin und zu oberst die größeren. Liegt nun ein Gemisch vor, so zeigen die Analysen beider Teile entsprechende Differenzen. Dies einfache Mittel ist sehr empfehlenswert.

b) Analysengang.

Alle Analysen mit wenigen Ausnahmen wurden zur Kontrolle doppelt gemacht, jedes Präparat also viermal untersucht. Stimmt je die Parallelanalysen der einzelnen Schichten überein, so mußten Differenzen der Schichten untereinander ihren Grund im Präparat und nicht in Analysefehlern haben. Auch diese Maßregel hat sich sehr bewährt, zumal wenn die Differenzen klein sind.

Die Präparate blieben meist 24 Stunden im Exsikkator und wurden dann vor der Analyse mit dem Platinspatel durchgemischt, außer wenn ein uneinheitlicher Körper vermutet wurde. In diesen Fällen wurden gegen Ende der Arbeit von den ungemischten Körpern je zwei Proben entnommen und so zuweilen vier verschiedene Analysenresultate am selben Präparat gewonnen. Man erhält so eine gute Einsicht in die Natur der dargestellten Körper.

Die trocknen Präparate wurden in Platintiegeln bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Dies dauert zuweilen recht lange, da die letzten Spuren Wasser schwer fortgehen. Der gefundene Verlust wurde als Wasser notiert.

Ein Teil des Glührückstandes wurde zur Analyse ausgewogen. Bei dieser wurde in Porzellanschalen mit konzentrierter Salzsäure dreimal abgeraucht, 1 Stunde lang bei 110° im Trockenschrank gehalten, dann mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet und $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. In den Porzellanschalen setzt sich allmählich eine raue Schicht an, die nur Kieselsäure sein kann. Auch in Platinschalen zeigt sich die Erscheinung. Wägungen an letzteren haben ergeben, daß es sich hierbei um Bruchteile von Milligrammen handelt, welche keinen wesentlichen Fehler bedingen im Hinblick auf die anderen Mängel jeder Silikatanalyse. Platinschalen, die natürlich unbedingt vorzuziehen sind, standen nicht in genügender Menge zur Verfügung.

Nach der halben Stunde wurde der Bodenkörper mit heißem Wasser aufgenommen, sechsmal dekantiert, auf ein Filter mit 9 cm Durchmesser von SCHLEICHER und SCHÜLL (0.00011 g Asche) gespült und noch sechsmal mit heißem Wasser nachgewaschen. Das feuchte Filter kam in einen Platintiegel und wurde darin mit kleiner Flamme

getrocknet, mit gröfserer verkohlt, mit voller verascht. Ein Zerstäuben von Kieselsäure ist so ausgeschlossen, das leicht eintritt, wenn das Filter mit Inhalt vorher z. B. bei 110° getrocknet und dann erst verascht wird.

Das Baryum wurde im Filtrat heifs gefällt, 12 Stunden stehen gelassen, dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure kontrolliert und lege artis weiter behandelt.

Strontium wurde als Sulfat gefällt, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und nach 12 Stunden kontrolliert und wägefertig gestellt.

Kalk wurde heifs mit Ammonoxalat gefällt und 12 Stunden stehen gelassen, dann wurde heifs ausgewaschen und das feuchte Filter mit Inhalt, wie bei der Kieselsäure beschrieben, bis zur Gewichtskonstanz, schliesslich im Gebläse behandelt.

Der beschriebene Analysengang wurde genau eingehalten, so dafs die Resultate untereinander streng vergleichbar sind. Dies ist notwendig, weil jede Silikatanalyse konstante Fehler hat, z. B. besonders den, dafs etwas Kieselsäure gelöst bleibt und Eisen zum Teil mitgerissen wird u. s. w. Die Löslichkeit der Kieselsäure ist bei diesen reinen Silikaten nicht grofs, bei Gegenwart von Alkali kann sie aber beträchtliche Werte erreichen.¹

c) Ergebnisse der Untersuchung.

α) Baryumsilikate.

Wir hatten früher gefunden, dafs in konzentrierten Barytlaugen immer das Metasilikat entsteht, gleichgültig wie grofs der relative Überschufs an Baryt ist. Dies bestätigt die folgende Reihe von Analysen.

(Siehe Tabelle, S. 422.)

Laugenkonzentration: Nr. 1—14 = 2.2090 g BaO in 100 ccm; angewandt auf je 1.5 g SiO₂, bei 1—4, 5—8, 9—12 bzw. 1, 2, 3 mal 4.418 g BaO. Kochzeit 4 Stunden. Bei Nr. 13 und 14 ist Ba(OH)₂ vorher wiederholt umkristallisiert worden.

Aus diesen Analysen berechnen sich folgende Mittelwerte:

	1—4	5—8	8—12	1—12	mittl. Fehler
%	99.512	99.460	99.620	99.530	± 0.1496
Mol. BaO	1.0088	1.0313	1.0205	1.0218	± 0.0101
Mol. H ₂ O	1.1745	1.1870	1.1770	1.1710	± 0.0175

¹ Herr LUDWIG bearbeitet zurzeit unter meiner Leitung dies Gebiet. (J.)

gespült, kommen also unten hin und zu oberst die gröbereren. Liegt nun ein Gemisch vor, so zeigen die Analysen beider Teile entsprechende Differenzen. Dies einfache Mittel ist sehr empfehlenswert.

b) Analysengang.

Alle Analysen mit wenigen Ausnahmen wurden zur Kontrolle doppelt gemacht, jedes Präparat also viermal untersucht. Stimmt je die Parallelanalysen der einzelnen Schichten überein, so mußten Differenzen der Schichten untereinander ihren Grund im Präparat und nicht in Analysefehlern haben. Auch diese Maßregel hat sich sehr bewährt, zumal wenn die Differenzen klein sind.

Die Präparate blieben meist 24 Stunden im Exsikkator und wurden dann vor der Analyse mit dem Platinspatel durchgemischt, außer wenn ein uneinheitlicher Körper vermutet wurde. In diesen Fällen wurden gegen Ende der Arbeit von den ungemischten Körpern je zwei Proben entnommen und so zuweilen vier verschiedene Analysenresultate am selben Präparat gewonnen. Man erhält so eine gute Einsicht in die Natur der dargestellten Körper.

Die trocknen Präparate wurden in Platintiegeln bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Dies dauert zuweilen recht lange, da die letzten Spuren Wasser schwer fortgehen. Der gefundene Verlust wurde als Wasser notiert.

Ein Teil des Glührückstandes wurde zur Analyse ausgewogen. Bei dieser wurde in Porzellanschalen mit konzentrierter Salzsäure dreimal abgeraucht, 1 Stunde lang bei 110° im Trockenschrank gehalten, dann mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet und $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. In den Porzellanschalen setzt sich allmählich eine rauhe Schicht an, die nur Kieselsäure sein kann. Auch in Platinschalen zeigt sich die Erscheinung. Wägungen an letzteren haben ergeben, daß es sich hierbei um Bruchteile von Milligrammen handelt, welche keinen wesentlichen Fehler bedingen im Hinblick auf die anderen Mängel jeder Silikatanalyse. Platinschalen, die natürlich unbedingt vorzuziehen sind, standen nicht in genügender Menge zur Verfügung.

Nach der halben Stunde wurde der Bodenkörper mit heißem Wasser aufgenommen, sechsmal dekantiert, auf ein Filter mit 9 cm Durchmesser von SCHLEICHER und SCHÜLL (0.00011 g Asche) gespült und noch sechsmal mit heißem Wasser nachgewaschen. Das feuchte Filter kam in einen Platintiegel und wurde darin mit kleiner Flamme

getrocknet, mit gröfserer verkohlt, mit voller verascht. Ein Zerstäuben von Kieselsäure ist so ausgeschlossen, das leicht eintritt, wenn das Filter mit Inhalt vorher z. B. bei 110° getrocknet und dann erst verascht wird.

Das Baryum wurde im Filtrat heifs gefällt, 12 Stunden stehen gelassen, dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure kontrolliert und *lego artis* weiter behandelt.

Strontium wurde als Sulfat gefällt, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und nach 12 Stunden kontrolliert und wägefertig gestellt.

Kalk wurde heifs mit Ammonoxalat gefällt und 12 Stunden stehen gelassen, dann wurde heifs ausgewaschen und das feuchte Filter mit Inhalt, wie bei der Kieselsäure beschrieben, bis zur Gewichtskonstanz, schliesslich im Gebläse behandelt.

Der beschriebene Analysengang wurde genau eingehalten, so das die Resultate untereinander streng vergleichbar sind. Dies ist notwendig, weil jede Silikatanalyse konstante Fehler hat, z. B. besonders den, das etwas Kieselsäure gelöst bleibt und Eisen zum Teil mitgerissen wird u. s. w. Die Löslichkeit der Kieselsäure ist bei diesen reinen Silikaten nicht grofs, bei Gegenwart von Alkali kann sie aber beträchtliche Werte erreichen.¹

c) Ergebnisse der Untersuchung.

α) Barymsilikate.

Wir hatten früher gefunden, das in konzentrierten Barytlaugen immer das Metasilikat entsteht, gleichgültig wie grofs der relative Überschufs an Baryt ist. Dies bestätigt die folgende Reihe von Analysen.

(Siehe Tabelle, S. 422.)

Laugenkonzentration: Nr. 1—14 = 2.2090 g BaO in 100 ccm; angewandt auf je 1.5 g SiO₂, bei 1—4, 5—8, 9—12 bzw. 1, 2, 3 mal 4.418 g BaO. Kochzeit 4 Stunden. Bei Nr. 13 und 14 ist Ba(OH)₂ vorher wiederholt umkristallisiert worden.

Aus diesen Analysen berechnen sich folgende Mittelwerte:

	1—4	5—8	8—12	1—12	mittl. Fehler
%	99.512	99.460	99.620	99.530	± 0.1496
Mol. BaO	1.0088	1.0313	1.0205	1.0218	± 0.0101
Mol. H ₂ O	1.1745	1.1870	1.1770	1.1710	± 0.0175

¹ Herr LUDWIG bearbeitet zurzeit unter meiner Leitung dies Gebiet. (J.)

Nr.	Silikat angew.	Wasser			Gluhrückstand						Auf angew. Silikat			Sa % ganze Analyse	Auf 1 M. SiO ₂		
		g	%	Mol.	angew. g	gefund. BaSO ₄	BaO %	gef. g	SiO ₂ %	Sa %	BaO %	Mol.	SiO ₂ %		Mol.	BaO	H ₂ O
1	0.8190	0.0732	8.94	0.4960	0.7286	0.7984	71.55	0.2030	27.86	99.41	65.15	0.4247	25.37	0.4201	99.45	1.011	1.180
2	0.6532	0.0586	8.97	0.4978	0.4664	0.5068	71.41	0.1306	27.99	99.07	64.98	0.4286	25.48	0.4218	99.43	1.004	1.180
3 ¹	0.7224	0.0644	8.92	0.4948	0.6366	0.6944	71.66	0.1778	27.94	99.60	65.27	0.4255	25.44	0.4212	99.62	1.010	1.174
4 ¹	0.7126	0.0630	8.84	0.4905	0.6056	0.6600	71.60	0.1890	27.90	99.50	65.27	0.4255	25.44	0.4212	99.55	1.010	1.164
5	0.6616	0.0584	8.83	0.4898	0.5572	0.6096	71.86	0.1530	27.46	99.32	65.51	0.4271	25.02	0.4144	99.35	1.030	1.182
6	0.5626	0.0500	8.89	0.4932	0.4628	0.5070	71.99	0.1274	27.54	99.53	65.56	0.4276	25.08	0.4154	99.54	1.029	1.188
7 ¹	0.7946	0.0696	8.76	0.4974	0.6558	0.7189	72.02	0.1796	27.39	99.41	65.72	0.4285	25.00	0.4139	99.48	1.035	1.201
8 ¹	0.6234	0.0548	8.79	0.4877	0.5346	0.5854	71.96	0.1468	27.47	99.43	65.63	0.4279	25.05	0.4148	99.47	1.031	1.176
9	0.4630	0.0406	8.75	0.4854	0.4118	0.4524	72.19	0.1142	27.47	99.93	65.88	0.4294	25.31	0.4191	99.94	1.024	1.158
10	0.5554	0.0498	8.97	0.4975	0.4798	0.5238	71.74	0.1334	27.81	99.55	65.30	0.4257	25.31	0.4191	99.58	1.016	1.187
11 ¹	0.5244	0.0464	8.85	0.4910	0.4698	0.5134	71.80	0.1296	27.59	99.39	65.43	0.4266	25.15	0.4164	99.42	1.024	1.180
12 ¹	0.5662	0.0496	8.92	0.4948	0.4758	0.5196	71.76	0.1320	27.74	99.50	65.36	0.4261	25.27	0.4184	99.54	1.018	1.182
13	0.5208	0.0460	8.83	0.4901	0.4650	0.5096	71.99	0.1294	27.88	99.32	65.63	0.4279	25.37	0.4201	99.38	1.019	1.167
14 ¹	0.6242	0.0552	8.84	0.4907	0.5208	0.5704	71.96	0.1454	27.92	99.88	65.60	0.4277	25.45	0.4214	99.89	1.015	1.164

¹ = mit Alkohol und Äther behandelter Teil, untere Schicht in der Nutsche.

Mittelwert und mittlerer Fehler:

$$\begin{aligned} 99.530 &\pm 0.043 \% \\ 1.0218 &\pm 0.0029 \text{ Mol. BaO} \\ 1.1710 &\pm 0.0051 \text{ Mol. H}_2\text{O.} \end{aligned}$$

Die Differenz der Analysen gegen 100 beträgt im Durchschnitt:

$$- 0.47 \pm 0.043 \%$$

und rührt von einem Gehalt des Baryts an Alkali her, wie die zwei letzten Analysen zeigen, bei denen nach dem Umkristallisieren der Mittelwert hinaufging auf:

$$\begin{aligned} 99.86 &\pm 0.03 \% \\ 1.0170 &\pm 0.0020 \text{ Mol. BaO} \\ 1.1655 &\pm 0.0047 \text{ Mol. H}_2\text{O,} \end{aligned}$$

und die Differenz gegen 100 sank auf: $- 0.14 \pm 0.03 \%$.

Die Filtrate von der Barytfällung wurden bei diesen Analysen 13 und 14 eingedampft und nach dem Glühen erhalten Nr. 13 = 0.0140 g; Nr. 14 = 0.0126 g. Nun wurde mit Wasser aufgenommen und abgeraucht, wobei starke Schwefelsäuredämpfe erschienen, die erst nach fünfmaliger Behandlung ausblieben. Jetzt wurde nach dem Glühen gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Nr. 13} &= 0.0106 \text{ g} = 2.11 \% \text{ mit } 0.0016 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.34 \% \\ \text{Nr. 14} &= 0.0098 \text{ g} = 2.04 \text{ ,, ,, } 0.0020 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 0.38 \text{ ,,} \end{aligned}$$

In dem Fe_2O_3 ist eventuell Tonerde aus den Porzellanschalen enthalten, der Rest von 1.7% besteht aus Alkalisulfat, durchgelaufener Kieselsäure u. s. w. und enthält natürlich alle aus den Geräten und Lösungen aufgenommenen Verunreinigungen. Wie man sieht, ist deren Betrag durchaus nicht gering.

Aus den Analysen folgt, daß die steigende Barytmenge die Genauigkeit der Analyse nicht berührt; die molekularen Mengen Baryt im Silikat sind bei II etwas größer, als bei I und III, was in der Schwierigkeit bezw. Unmöglichkeit des Auswaschens seine Begründung findet; sie liegen auf Kieselsäure bezogen stets über 1.00, im Einklang damit, daß der Baryt weit genauer bestimmt werden kann als die Säure. Der Wassergehalt beträgt im Mittel 1.171 Mol. H_2O . Es ist nicht möglich über Schwefelsäure bis zu

bestimmtem Gehalt zu trocknen, da auch das letzte H_2O — kalt dargestellt hat das Metasilikat $6H_2O$ ¹ — langsam fortgeht. Die Zahlen stimmen aber in allen Versuchen gut überein, wenn man dafür sorgt, daß die Präparate vor der Analyse höchstens einige Tage im Exsikkator stehen.

Man ist demnach berechtigt dem Körper die Formel $BaSiO_3 \cdot H_2O$ zu geben.

β) Strontiumsilikate.

Aus fester Kieselsäure hatten wir früher mit Strontiumlaugen verschiedene Körper bekommen, die alle saurer waren, als dem Metasilikat entsprechen würde. Sie enthielten meist $\frac{1}{3}$ Mol. SrO auf 1 Mol. SiO_2 . Damals wurde der Kochzeit keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, die Körper waren verschieden lange, aber meistens unter einer Stunde behandelt worden. Diesmal wurden sie genau 4 Stunden gekocht.

Dabei setzte sich an den Wandungen des Kolbens ein Körper so fest an, daß er nicht herausgespült werden konnte. Man ließ ihn sich anreichern und zerschlug nach den 3 Darstellungen (Nr. 15 bis 24) den Kolben, um den Körper zu untersuchen. Er erwies sich als reicher an Kieselsäure, als das Präparat, das lose in der Flüssigkeit lag und genutscht werden konnte. Der Körper enthielt wieder $\frac{1}{3}$ Mol. SrO auf 1 Mol. SiO_2 . Die anfänglich gebildeten sauren Körper werden also scheinbar allmählich in andere übergeführt.²

Die Analysen ergaben folgendes:

(Siehe Tabelle, S. 425.)

Laugenkonzentration: 0.5199 g SrO in 100 ccm.

Kochzeit: 15—24 je 4 Stunden, 25 und 26 zusammen 12 Stunden.

Angewandt auf je 1.5 g SiO_2 , bei 15—18, 19—21, 22—24 bezw. 1, 2, 3 mal 2.8 g SrO.

Aus diesen Analysen berechnet sich:

	15—18	19—21	22—24	15—24	mittl. Fehler
%	99.753	99.703	99.78	99.746	± 0.033 %
Mol. SrO	0.5742	0.5990	0.6340	—	—
Mol. H_2O	0.8765	0.8034	0.7882	—	—

¹ VAN BEMMELN, *Z. anorg. Chem.* **36** (1904), 380—402.

² Auch darüber arbeitet Herr LUDEWIG. (J.)

	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
	0.2736	0.0318	11.62	0.6449	0.2224	0.1932	49.28	0.1122	50.44	99.72	43.56	0.4206	44.59	0.7382	99.77	0.5768	0.8945					
15	0.2948	0.0342	11.60	0.6437	0.2290	0.1994	49.42	0.1152	50.31	99.73	43.69	0.4218	44.48	0.7365	99.77	-0.5727	0.8740					
16	0.3204	0.0370	11.55	0.6409	0.2740	0.2386	49.41	0.1380	50.36	99.77	43.70	0.4219	44.54	0.7375	99.79	0.5720	0.8690					
17 ¹	0.3046	0.0354	11.62	0.6448	0.2618	0.2288	49.60	0.1316	50.27	99.87	43.73	0.4222	44.33	0.7340	99.68	0.5751	0.8784					
18 ¹	0.3642	0.0384	10.54	0.5851	0.3132	0.2788	50.52	0.1540	49.17	99.69	45.19	0.4362	43.98	0.7291	99.71	0.5989	0.8034					
19	0.3022	0.0322	10.65	0.5913	0.2592	0.2312	50.62	0.1376	49.23	99.85	45.23	0.4366	43.99	0.7285	99.87	0.5994	0.8117					
20	0.4026	0.0420	10.43	0.5789	0.3528	0.3134	50.41	0.1732	49.09	99.50	45.14	0.4358	43.96	0.7280	99.53	0.5987	0.7952					
21 ¹	0.4012	0.0404	10.07	0.5589	0.3484	0.3192	51.99	0.1668	47.87	99.86	46.76	0.4518	43.05	0.7129	99.88	0.6881	0.7889					
22	0.4408	0.0448	10.16	0.5639	0.3816	0.3504	52.11	0.1818	47.64	99.75	46.81	0.4520	42.81	0.7086	99.78	0.6869	0.7956					
23	0.4228	0.0426	10.08	0.5591	0.3714	0.3392	51.82	0.1776	47.82	99.74	46.60	0.4499	43.00	0.7120	99.68	0.6819	0.7852					
24 ¹	0.3932	0.0366	11.58	0.6428	0.2458	—	—	0.1592	64.77	—	—	—	—	—	—	—	—					
25	0.4362	0.0502	11.51	0.6386	0.3730	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
26																						

Z. anorg. Chem. Bd. 42.

Nr.	Angew.		Wasser		Glührückstand				Auf angew. Silikat				Auf 1 Ml. SiO ₂				
	g	Silikat	%	Mol.	angew. g	gef. CaO	% CaO	SiO ₂ gef. g	% SiO ₂	Sa %	CaO Mol.	% CaO	SiO ₂ Mol.	Sa % gesamte Analyse	CaO	H ₂ O	
27	0.1779	0.0324	18.22	1.011	0.1314	0.0494	37.59	0.0814	61.94	99.53	30.74	0.5479	50.65	0.8397	0.6539	1.205	
28	0.2178	0.0404	18.55	1.029	0.1158	0.0420	36.26	0.0792	63.22	99.48	29.54	0.5265	51.48	0.8525	0.6176	1.207	
29	0.2624	0.0484	18.44	1.023	0.0750	0.0244	36.70	0.1286	62.94	99.64	29.93	0.5385	51.34	0.8500	0.6277	1.204	
30 ²	0.2248	0.0446	19.85	1.101	0.1542	0.0578	37.48	0.0958	62.18	99.61	30.04	0.5355	49.99	0.8245	0.6494	1.336	
31 ²	0.2812	0.0550	19.56	1.085	0.1950	0.0732	37.54	0.1208	61.94	99.48	30.20	0.5388	49.88	0.8250	0.6524	1.315	
32	0.3022	0.0562	18.60	1.081	0.2376	0.0910	38.39	0.1454	61.20	99.59	31.25	0.5569	49.82	0.8249	0.6751	1.251	
33	0.2896	0.0556	19.20	1.065	0.2124	0.0812	38.23	0.1304	61.39	99.62	30.89	0.5507	49.61	0.8248	0.6524	1.261	
34 ²	0.3126	0.0598	19.13	1.061	0.2422	0.0908	37.49	0.1504	62.09	99.58	30.32	0.5404	50.21	0.8314	0.6500	1.276	
35 ²	0.3402	0.0642	18.87	1.047	0.2584	0.0964	37.31	0.1620	62.69	100.00	30.27	0.5395	50.87	0.8422	100.01	0.6480	1.248
36	0.3012	0.0556	18.46	1.024	0.2454	0.0905	37.18	0.1522	62.53	99.71	30.32	0.5404	50.99	0.8443	0.6400	1.214	
37	0.2886	0.0536	18.58	1.030	0.2224	0.0820	36.86	0.1394	62.67	99.58	30.01	0.5350	51.02	0.8448	0.6331	1.220	
38 ²	0.3102	0.0564	18.18	1.009	0.0938	0.0938	37.58	0.1548	62.00	99.58	30.75	0.5455	50.74	0.8401	0.6494	1.200	

¹ mit Alkohol behandelt. (—) = berechnete Werte.² mit Alkohol behandelt.

Der Mittelwert mit s. mittleren Fehler ist also: $99.746 \pm 0.010\%$
 Die Differenz gegen 100 im Mittel: -0.254 ± 0.010 „.

Der Körper enthält also fast $\frac{2}{3}$ Mol. SrO auf 1 Mol. SiO₂.
 Deutlich sieht man, wie mit der relativ steigenden Menge an Strontiumhydroxyd auch der molekulare Gehalt an Basis in dem Präparate zunimmt. Gleichzeitig damit sinkt der Wassergehalt, eine Erscheinung, die sehr häufig beobachtet wird. Der molekulare Wassergehalt liegt hier stets unter 1 Mol.

Dem Körper von der Kolbenwand war das Schicksal mißgünstig! Er verunglückte vor Beendigung der Analysen 25 und 26; doch gibt die SiO₂-Bestimmung genügende Aufklärung; der Strontiumgehalt ist hier aus der Differenz auf den Mittelwert berechnet.

II. Neue Versuche.

1. Kalksilikate.

Die Einwirkung von Kalkwasser auf feste Kieselsäure war noch nicht genauer studiert worden. Sie wurde nunmehr in ganz gleicher Weise, wie in den vorstehenden Versuchen durchgeführt. Dabei ergab sich folgende Zahlenreihe:

(Siehe Tabelle, S. 425.)

Laugenkonzentration: 1.2198 g CaO im Liter.

Angewandt auf je 1.5 g SiO₂ bei 27—31, 32—35, 36—38 bezw. 1, 2, 3 × 1.48 g CaO.

Kochzeit: je 4 Stunden.

Aus den Analysen berechnet sich:

	27—31	32—35	36—38	27—38	mittl. Fehler
%	99.672	99.760	99.684	99.704	± 0.129
Mol. CaO	0.6401	0.6564	0.6408	0.6457	—
Mol. H ₂ O	1.2534	1.2577	1.2113	1.2493	—

Der Mittelwert m. s. mittleren Fehler ist also: $99.704 \pm 0.037\%$

Die Differenz gegen 100 im Mittel: -0.296 ± 0.037 „.

Auch hier entsteht nicht das Metasilikat, sondern ein saurerer Körper mit ebenfalls fast $\frac{2}{3}$ Mol. CaO auf 1 Mol. SiO₂. Eine deutliche Veränderung mit der relativen Kalkmenge kann nicht

behauptet werden; die Verdünnung ist eben schon zu groß, um einen solchen Einfluss noch hervortreten zu lassen. Dagegen ist die mittlere in das Produkt eingetretene molekulare Kalkmenge, trotz der größeren Verdünnung der Kalklauge etwas größer als bei den Strontiumderivaten. Indessen sind die Körper nicht einheitlich wie die Differenzen in den Parallelanalysen zeigen, wenn sie auch offenbar einem gewissen Endwert zustreben.

Bildet man nun unter dem nötigen Vorbehalt aus den drei Versuchsreihen je einen Mittelwert, so erhält man (als Rechenformel geschrieben!) folgendes:

Ba-Reihe:	1.02	BaO.SiO ₂	·	1.17	H ₂ O
Sr- „	0.60	SrO.SiO ₂	·	0.82	H ₂ O
Ca- „	0.65	CaO.SiO ₂	·	1.25	H ₂ O.

Vorläufig läßt sich daraus weiter nichts ableiten.

Die Ergebnisse bestätigen vollkommen unsere früheren Angaben. Nie wird das Metasilikat überschritten. In starker Verdünnung wird es hydrolytisch zerlegt und bildet sich auch nur, wenn eine sehr reaktionsfähige Kieselsäure, wie im Gel, vorliegt. Die feste Säure ist das augenscheinlich nicht mehr; es sind Veränderungen mit ihr vorgegangen, die man als Polymerisationen auffassen kann, wie sie ja schon F. KOHLRAUSCH in Lösung¹ beobachtet hat und MENDELEJEFF unbedingt annimmt.² Solche Säure muß erst in eine einfache umgewandelt werden, ehe das Metasilikat entstehen kann. Diese Umwandlung ist stark von äußeren Umständen abhängig, wie Untersuchungen des einen von uns (J.) zeigen werden. Aus den bisherigen Mitteilungen erkennt man schon, daß eine genügende Konzentration der Erdalkalilauge und eine gewisse Zeit erforderlich ist. Kocht man also lange genug, so muß man sich immer mehr dem Metasilikat nähern, besonders wenn man für hinreichende Mengen Erdalkali in der Mutterlauge sorgt. Inzwischen aber entstehen mehr oder weniger Gemische verschiedener Art.

Auffallend ist der molekulare Wassergehalt, der beim Strontiumsilikat am kleinsten, beim Calciumsalz am größten ist. Da in der angewandten Kieselsäure selbst 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Kieselsäure vorhanden war, ist unter der Einwirkung der Strontiumlauge eine Entwässerung, unter der Baryt- und besonders der Kalk-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 783. Anm. 1.

² *Grundlagen der Chemie* 1892, S. 781.

lauge eine Wässerung eingetreten. Die Wirkung geht also dem Atomgewicht der Base nicht parallel.

Nun muß ja natürlich in den verdünnteren Strontium- und Kalklaugen Dissoziation und Hydrolyse zunehmen, weil nach erfolgter Reaktion der Überschufs an Erdalkali, den man in der Lösung behält, absolut immer kleiner wird. Man kann diesen Fehler kompensieren, indem man nach der Reaktion die Mutterlaugen abzieht, wieder mit Erdalkalihydroxyd sättigt und nun von neuem einwirken läßt,¹ oder aber ein gleichioniges Salz zusetzt, z. B. Baryumchlorid, Calciumacetat u. s. w. Im letzteren Falle ist aber zu befürchten, daß die Kieselsäure als amphoterer Körper gleichzeitig von dem Anion des Salzes aufnimmt und somit keine reinen Metasilikate entstehen.

Um dies zu entscheiden wurden Versuche angestellt:

2. Über die Reaktion zwischen Kieselsäure und Kalkwasser in $\frac{1}{2}$ mol CaCl_2 -Lösung.

Zu dem Zwecke wurde: 1. eine $\frac{1}{2}$ mol. Chlorcalciumlösung mit Kieselsäurehydrat gekocht als Leerversuch; 2. in eine $\frac{1}{2}$ mol. CaCl_2 -Lösung Kalkmilch eingetragen und die gesättigte Lauge klar abgehebert; 3. in einem Liter gesättigten Kalkwassers 1 Mol CaCl_2 gelöst, wobei eine starke Trübung entstand. Die Lauge 2 enthielt 1.0475 g CaO im Liter, Lauge 3 etwas mehr: 1.1158 g CaO . In allen 3 Lösungen wurde je 1.5 g SiO_2 eingetragen und 4 Stunden gekocht. In 2. waren 1.4665 g CaO in 3. dagegen 1.6212 g CaO zugegen. Die Ergebnisse der Analysen vereinigt die folgende Tabelle.

(Siehe Tabelle, S. 429.)

Die Mittelwerte, soweit man hier von solchen reden kann, sind nun und die Differenzen gegen 100 %:

1. 99.44 % und -0.56 %
2. 98.31 „ „ -1.69 „
3. 99.29 „ „ -0.61 „

Die Differenzen der Parallelanalysen zeigen, daß auch hier noch Gemenge vorliegen, die gegen 100 %, daß erhebliche Störungen durch Verunreinigungen eintraten. Unter diesen ist vor allem Chlor

¹ Diese Reaktionen studiert Herr LUDWIG in Erlangen. Auch Herr KANTER läßt in seinem Laboratorium in Cristow diese Verhältnisse untersuchen, namentlich an Portlandzement. (J.)

Nr.	Silikat		%		Mol	angew. g	CaO		SiO ₂		Sa %	CaO		SiO ₂		ganze Analyse		SiO ₂ Mol	
	g	g	g	g			gef. g	%	gef. g	%		gef. g	%	%	Mol	%	Mol	%	CaO
1	39	0.2040	0.0288	14.12	0.7884	0.1686	0.0066	3.91	0.1608	95.85	99.26	8.86	0.0599	81.89	1.856	99.87	0.0442	0.577	
	40	0.2862	0.0398	13.91	0.7716	0.2410	0.0102	4.23	0.2294	95.19	99.42	8.64	0.0649	81.96	1.857	99.51	0.0479	0.451	
2	41	0.3142	0.0674	21.45	1.191	0.2252	0.1016	45.10	0.1194	53.02	98.12	35.48	0.6816	41.65	0.6896	98.58	0.9158	1.716	
	42	0.2818	0.0610	21.65	1.201	0.2066	0.0988	47.82	0.1062	51.40	99.22	37.42	0.6670	40.27	0.6668	98.34	1.000	1.801	
	43	0.5732	0.1206	21.03	1.167	0.4170	0.1646	39.48	0.2368	56.79	96.27	31.18	0.5556	44.85	0.7427	97.06	0.7482	1.571	
3	44	0.4294	0.0988	23.00	1.277	0.3118	0.1400	44.89	0.1714	54.96	98.85	34.57	0.6162	42.03	0.7008	98.90	0.8792	1.821	
	45	0.6784	0.1584	23.42	1.299	0.4638	0.2022	43.60	0.2546	54.89	98.49	33.99	0.5953	42.05	0.6961	98.86	0.8551	1.866	
	46	0.3956	0.0704	17.79	0.9874	0.3216	0.1400	43.53	0.1788	55.60	99.13	35.80	0.6880	45.72	0.7570	99.13	0.8428	1.304	

BaO = 3 :
SiO₂

47	0.3086	0.0592	19.16	1.064	0.2104	0.1962	42.53	0.1208	57.41	99.94	84.38	0.2241	46.89	0.7683	99.95	0.2917	1.064
48	0.3156	0.0600	19.01	1.055	0.2232	0.1986	40.81	0.1318	59.05	99.86	83.05	0.2154	47.82	0.7918	99.88	0.2720	1.055
49	100 ccm Lauge	—	—	—	(2.2716)	3.4294	99.17	0.0186	0.82	99.99	—	0.6466	—	0.0186	—	47.68	—
50	0.3852	0.0758	19.68	1.091	0.2840	0.1952	45.15	0.1554	54.71	99.86	86.26	0.2364	48.94	0.7276	99.88	0.3249	1.501
51	0.3432	0.0660	19.23	1.067	0.2532	0.1690	43.86	0.1416	55.93	99.79	85.43	0.2310	45.17	0.7480	99.88	0.3088	1.394
52	100	—	—	—	(1.4796)	2.2264	93.88	0.0166	1.12	100.00	—	0.6446	—	0.0185	—	34.69	—
53	0.4096	0.1058	26.20	1.455	0.2518	0.2396	62.52	0.0938	37.25	99.77	46.14	0.3008	27.49	0.4552	99.83	0.6609	3.196
54	0.3514	0.0928	26.40	1.465	0.2324	0.2052	60.61	0.0872	39.20	99.81	44.62	0.2909	28.85	0.4777	99.87	0.6087	3.07
55	100	—	—	—	(0.0297)	0.0024	52.97	0.0014	47.02	99.99	—	0.8451	—	0.7785	—	0.4435	—
56	0.5362	0.1036	19.32	1.072	0.4082	0.1486	28.92	0.3098	75.90	99.32	19.30	0.1268	61.22	1.014	99.84	0.1244	1.057
57	0.4634	0.0880	19.41	1.076	0.3540	0.1212	22.50	0.2740	77.41	99.91	18.13	0.1182	62.88	1.033	99.92	0.1170	1.067
58	100	—	—	—	(0.2896)	0.4298	97.52	0.0072	2.49	100.01	—	0.6357	—	0.0312	—	15.45	—
59	0.3406	0.0688	20.19	1.120	0.2498	0.1094	29.49	0.1716	70.39	99.88	23.54	0.1585	56.18	0.9303	99.91	0.1650	1.205
60	0.2490	0.0500	20.08	1.114	0.1914	0.0908	31.18	0.1314	68.66	99.84	24.91	0.1624	54.87	0.9084	99.88	0.1787	1.227
61	100	—	—	—	(0.0442)	0.0384	57.09	0.0190	42.99	100.08	—	0.3721	—	0.7119	—	0.5228	—

Die eingeklammerten Werte sind berechnet.

zu nennen, das qualitativ in allen Präparaten nachgewiesen wurde. Das Anion geht also in der Tat in diese Verbindung mit ein.¹

Die Richtung, in welcher der Chlorcalciumzusatz wirkt, liegt klar zutage. Allein angewandt, gibt es 4% Kalk an die Kieselsäure ab und vermindert den Wassergehalt auf rund die Hälfte. Letzteres ist keine Wirkung etwa des höheren Siedepunktes der Flüssigkeit! Denn in der mit Ätzkalk gesättigten Lösung wurde der Wassergehalt um $\frac{3}{4}$ erhöht: hier ist auch das Metasilikat teilweise erreicht worden. In dem mit Chlorcalcium versetzten gesättigten Kalkwasser wurde zwar das Metasilikat noch nicht erreicht, aber es sind 24% Kalk mehr in das Silikat eingegangen, als im reinen Kalkwasser. Der Wassergehalt ist hier am höchsten, nämlich um zirka $\frac{4}{5}$ gesteigert.

Die Voraussetzungen hatten sich also durchaus bestätigt. Augenscheinlich ist die Silikatbildung aber auch von der Dauer der Einwirkung der Kalklaugen abhängig, denn je länger man kocht, um so mehr scheint man sich dem Metasilikat zu nähern. Dabei hängt der Wassergehalt der Präparate in merkwürdiger Weise mit dem Gehalt an Basis zusammen. Über Versuche, den Einfluss der Kochzeit festzustellen, wird demnächst berichtet werden.

3. Barytwasser und Kieselsäure in der Kälte.

Wir hatten Versuche angezeigt² zur Kontrolle der Angaben des Herrn W. WAHL,³ der aus gebeuteltem Quarz in der Kälte (Kellertemperatur) mit Barytwasser zentimeterlange Kristalle von $\text{BaSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben wollte.

Im Juni 1902 wurden 8 Jenenser Kolben in den Keller gestellt, von denen 5 mit KAHLBAUMSchem Kieselsäurehydrat und Barytwasser im molekularen Verhältnis $\text{BaO} : \text{SiO}_2 = 3, 2, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$, die anderen mit geglühter Säure bzw. Quarz beschickt worden waren. Die Kolben waren mit sorgfältig schellackierten Stopfen verschlossen und blieben bis Dezember 1903, also 18 Monate, ruhig stehen. Danach hatten sich in keinem Falle bemerkbare Kristalle gebildet, vielmehr enthielten die Flaschen nur einen feinen Bodenkörper. Die 5 genannten Präparate wurden mit folgendem Ergebnis quantitativ analysiert. (Siehe Tabelle, S. 429.)

¹ Durch Änderung der Versuchsbedingungen läßt sich dies vermeiden. (J.)

² l. c. S. 85.

³ *Zeitschr. f. Kristallogr.* 36 (1902), 156—160.

Der mittlere Analysenfehler ist = $\pm 0.04\%$.

Der Mittelwert = $99.879 \pm 0.013\%$

Die Differenz gegen 100 = $0.121 \pm 0.013\%$ „ .

Hier ist in keinem Falle das Metasilikat entstanden; die größte Barytmenge, die aufgenommen wurde, beträgt wieder $\frac{2}{3}$ Mol., ein Verhältnis, das in der Erdalkalireihe so oft erscheint. Daneben fand sich ja auch das Verhältnis $\frac{1}{3}$ SrO : 1SiO_2 , so daß der Schluss, daß eine Triokieselsäure $(\text{SiO}_2)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bestehe, in die 1 oder 2 Mol Basis eintreten, berechtigt erscheint. Diese Säure wäre demnach als $\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH})_3$ zu formulieren und würde entsprechend die Salze $\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot \text{O}_2\text{Sr}$ und $\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot (\text{O}_2\text{Ba})_2$ oder deren Anhydride bilden. Ihre Derivate liegen im Prehnit, Aluminium-Epidot, Natrolith, Orthoklas u. a. Mineralien vor. Natürlich ist ein direkter Beweis für diese Konstitution erst zu erbringen, wenn ein Lösungsmittel für die Verbindungen oder eine Molekulargewichtsbestimmungsart für feste Stoffe gefunden sein wird. Für Silikatschmelzen, die aber mit unseren Silikaten nicht direkt vergleichbar sind, hat J. H. L. Vogt¹ die Molekulargewichte bestimmt, darunter auch für solche Triokieselsäuresalze. Scheinbar tritt aber in Lösung die Polymerisierung des Anions ein, die in Schmelzen nicht beobachtet wird.

Beim Vergleich der Analysen fällt auf, daß der Barytgehalt der Präparate nicht mit dem Verhältnis BaO : SiO_2 in der Lauge geht, sondern bei BaO : $\text{SiO}_2 = 1$ zugleich mit dem Wassergehalt am größten war. Wie nun die Analysen der Laugen zeigen, sind bei BaO : $\text{SiO}_2 = 3$ und 2 gleiche Mengen Baryt gelöst gewesen und, wie die auf SiO_2 berechneten molekularen Mengen zeigen, war der Baryt stark im Überschufs. Dadurch mußte die Löslichkeit eines ev. Baryumsilikats stark herabgesetzt sein, wodurch natürlich auch die Reaktion behindert wurde, wenn nicht gar die Bildung einer Silikatschicht auf den Kieselsäurekörnern selbst erfolgte und sie einhüllte. Bei 1 : 1 dagegen ist in der Lauge sehr wenig Baryt vorhanden. Warum beim Verhältnis BaO : $\text{SiO}_2 = \frac{1}{2}$ nun wieder ein solcher Überschufs an Baryt in der Lauge gefunden wird, ist rätselhaft, steht aber im Einklang mit dem geringen erfolgten Umsatz von nur 0.12 BaO : 1SiO_2 . Die Mutterlauge des Verhältnisses 1 : 3 hat fast die gleiche Zusammensetzung, wie bei 1 : 1; beide Male ist BaO und SiO_2 im Verhältnis von rund 1 : 2 gelöst, d. h. es liegt

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 852—856 bes. 854.

ein Bisilikat vor, wie wir es schon früher¹ in den Lösungen gefunden hatten. Dem Reaktionsprodukt der Mischung 1 : 1 kann man die Formel: $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Si}_3\text{O}_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot (\text{O}_3\text{Ba})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zuteilen; auch dieser Körper wurde schon früher² mehrfach erhalten.

Die Beobachtung WAHLs konnten wir also nicht bestätigen, trotzdem unsere wasserhaltige Kieselsäure³ sicher reaktionsfähiger war, als der Quarz von WAHL. Will man solche Reaktionen in der Kälte beobachten, so muß man berücksichtigen, daß die Löslichkeit des Baryts von 20° bis 0° auf die Hälfte sinkt. Wir haben daher die entsprechende Verdünnung hergestellt.

Versuche größere Kristalle des Metasilikats derart zu erzielen daß es, heiß dargestellt, mit seiner Mutterlauge wiederholt digeriert und die Laugen dann der Winterkälte ausgesetzt wurden, führten auch nicht zum Ziel, da nur ganz kleine Kriställchen an der Kolbenwand entstanden. Nur in der ersten Lauge wuchs ein ca. 2 cm großes Kristallgebilde an der Wand heran, von farrenkrautartiger Struktur, täuschend ähnlich derjenigen, die man unter dem Mikroskop an den Erdalkalisilikaten bemerkt. Bei der Analyse wurden darin aber nur 0.71 % SiO_2 gefunden. In den Filtraten von der Barytfällung, die abgedampft worden waren, fanden sich 4 % Rückstand, bestehend aus Alkalisulfat und relativ viel Fe_2O_3 ; letzteres scheint sich in dem Kristall angereichert zu haben. Es ist bemerkenswert, daß diese Beimengungen die Kristallform des Baryumhydroxyds so sehr verändert haben. Die Sache wurde vorerst nicht weiter verfolgt.

Unsere Versuche haben also die früheren Beobachtungen durchaus bestätigt und wiederum gezeigt, wie sehr äußere Umstände die Ergebnisse beeinflussen. Es ist daher vollkommen aussichtslos, irgend welche Theorien über die Konstitution von Silikaten zu entwickeln, ehe Schritt für Schritt alle Voraussetzungen experimentell erprobt sind.

Die Versuche in der Kälte wird der eine von uns (J.), sobald ein entsprechend eingerichteter Thermostat zur Verfügung steht, fortsetzen. Die weitere Prüfung der Ergebnisse an den Kalksilikaten bildet den Gegenstand der nächsten Mitteilung.

¹ l. c. S. 339.

² l. c. S. 149.

³ Die Analyse derselben ging verloren. Sie enthielt aber weniger als ein Mol. H_2O .

Erlangen, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1904.

Über die Einwirkung des Sulfoeyankaliums auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen.

Von

JAR. MILBAUER.¹

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet das Verhalten des Sulfoeyankaliums zu einigen Metalloxyden bei höheren Temperaturen.

In der Literatur treffen wir blofs eine diesbezügliche Arbeit von WEINSCHENK² und zwar über die Einwirkung der Sulfoeyanammioniumlösung auf einige lösliche Metallsalze bei höherer Temperatur und höherem Drucke. Es entstehen hierbei kristallisierte Metallsulfide, wobei das Sulfoeyanammionium, vorerst wahrscheinlich sich in Sulfoeyanbarnid umlagernd, einer tiefen Zersetzung verfällt, so dafs Ammoniak, Schwefelwasserstoff und, wenn ein Metalloxydsalz zur Verwendung gelangt, auch Kohlendioxyd resultieren.

Sulfoeyankalium schien für meine Versuche geeigneter als das Ammoniumsalz zu sein, nachdem es viel beständiger ist, mithin die Reaktionen mit Metalloxyden nur in einer bestimmten Richtung verlaufen werden, und keine so tief einschneidenden Zersetzungsprodukte zu gewärtigen waren, wie bei Anwendung des Sulfoeyanammioniums.

Reines Sulfoeyankalium wurde aus dem käuflichen, „chemisch reinen“ durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem, 96%igen Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 100° C. erhalten. Die Aufbewahrung erfolgte im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure im Dunkelraume. Erst die zweite Fraktion beim nochmaligen Um-

¹ Vorgelegt der „Akademie císaře Františka Josefa I. pro vědy, slovesnost a umění“).

² *Zeitschr. f. Krystallogr.* 18, 1.

kristallisieren war reines Sulfoeyankalium. Anderweitig gereinigtes war nie 100%_{ig}.

Nur einmal umkristallisiertes, im Vakuum getrocknetes Salz enthielt Spuren von Ammoniumsalzen;¹ das durch Äther aus der Alkohollösung gefällte und hierauf im Vakuum geschmolzene enthielt stets Spuren von Cyankalium.

Ein als „chemisch reines“ Sulfoeyankalium von einer bekannten Firma bezogenes Präparat war feucht, enthielt etwas Ammoniumsalze und nur	81.63—89.26% _o KSCN.
Dasselbe, einmal aus Alkohol umkristallisiert und über Schwefelsäure getrocknet, enthielt	98.25% _o KSCN.
Dieses bis zur blauen Färbung geschmolzen	99.11% _o KSCN.
Dasselbe aus Alkohol kristallisiert und im Vakuum getrocknet	98.61% _o KSCN.
Einmal aus Alkohol kristallisiert und im Wasserstoff bei 100° getrocknet	98.90% _o KSCN.
Dasselbe umgeschmolzen	99.17% _o KSCN.
Aus Alkohollösung mit Äther gefällt . . .	97.76% _o KSCN.
Die zweite Fraktion des aus Alkohol kristallisierten und hierauf im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes	100.02% _o KSCN.

Das Sulfoeyankalium ist stark hygroskopisch, so daß die letzten Spuren von Wasser nur durch anhaltendes Trocknen im Vakuum entfernt werden können. Wurde das Salz im Vakuum umgeschmolzen, enthielt es stets Spuren von Cyankalium und enthielt bei 200° Schmelztemperatur 99.88%_o KSCN und 0.18%_o KCN. Nach Schmelzung bis zur eintretenden Blaufärbung, d. h. bei über 400° C., enthielt dasselbe 99.28%_o KSCN und 0.65%_o KCN.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß abermalige Umkristallisierung aus siedendem Alkohol und hierauf folgende Trocknung im Vakuum bei 100° C. das reinste Präparat liefert.

Der Schmelzpunkt des so dargestellten Sulfoeyankaliums erwies sich höher als sonst angegeben. POHL² führt als Schmelzpunkt 161.2° an. Meine Präparate ergaben den Schmelzpunkt zwischen 171—172°. Das reine Sulfoeyankalium schmilzt ruhig, bei 220°

¹ B. HIRSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1257, macht darauf aufmerksam, daß käufliches Sulfoeyankalium Spuren von Ammoniumsalzen enthalte.

² *Jahresb.* 1851, 59.

wird es dunkler, bei 300° braun, schäumt, erhält erst bei 405° einen Stich ins Blaue und wird, über diesen Punkt erhitzt, schnell indigoblau. Diese Erscheinung erklärt NÖLLNER¹ durch Zersetzung, GILES² durch Dissoziation des Sulfoeyankaliums. Auch ORLOW³ anerkennt diese Dissoziation und sieht in der Blaufärbung der Schmelze die blaue Modifikation des Schwefels, dessen Molekül eine ähnliche Konstitution wie dem Ozonmolekül — demnach S₃ — zukommen soll. Diese Frage soll den Gegenstand einer meinerseits schon begonnenen Studie bilden.

In den nachstehenden Versuchen führte ich die Schmelzung der Metalloxyde mit Sulfoeyankalium — je nach Umständen in Glas- resp. Porzellangefäßen — bei einer Minimaltemperatur von 200° C. und einer Maximaltemperatur von 1200° C. aus.

Sulfoeyankalium und Bleioxyd.

In einem Porzellantiegel wurden ca. 10 g Sulfoeyankalium über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis die Schmelze blau erschien, worauf nach und nach 2 g Bleioxyd zugefügt wurden. Die indigoblaue Färbung verschwand und kam erst nach vollendeter gleichmäßiger Verschmelzung des zugesetzten Bleioxyds und Schwärzung durch Schwefelblei wieder zum Vorschein.

Das am Boden des Tiegels angesammelte Schwefelblei, welches als solches durch die Analyse konstatiert wurde, liefs selbst unter dem Mikroskope keine kristallinische Struktur erkennen, desgleichen ein Präparat, welches durch Erhitzen bis auf 300° C. erzielt wurde.

Gefunden: Pb: 85.85%, S: 13.37%.

PbS erfordert: Pb: 86.58%, S: 13.42%.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Reaktion beginnt, wurde eine innige Mischung von fein verteiltem Sulfoeyankalium und Bleioxyd in einem mit Korkverschluss, durch den ein Thermometer bis in die Mischung reichte, versehenen Reagensrohre, das durch einen Kolben als Luftbad geschützt war, erhitzt. Bei 220° erfolgte rasch Schwärzung des Gemenges, also Beginn der Reaktion.

¹ *Jahresb.* 1856, 43; *Lieb. Ann.* 106, 20.

² *Chem. News* 83, 61.

³ *Chem. Centrbl.* 1901 II, 522.

Erst beim etwa $\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen in heller Rotglut wurden graublaue, mikroskopisch stark glänzende Kriställchen von Bleisulfid erzielt, ähnlich denjenigen, welche SCHNEIDER¹ durch Schmelzung von Schwefelblei mit kohlen-saurem Kali und Schwefel erhalten hat.

Um den Verlauf der Reaktion von Sulfo-cyan-kalium auf Bleioxyd näher kennen zu lernen, wurde eine Schmelzung in einer schwer schmelzbaren Glasröhre bei einer Temperatur von ca. 300° C. ausgeführt. Zur Verwendung kamen 3.3535 g reines Kaliumsulfocyanid und 4.8753 g Bleioxyd. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen und allmählicher Abkühlung wurde die Röhre geöffnet, mit Wasser ausgespült, das gebildete Bleisulfid filtriert, gewogen und zur Kontrolle analysiert. Im wässerigen Filtrate waren neben Spuren vom Kaliumsulfid überschüssiges Kaliumsulfocyanid und Kaliumcyanat enthalten.

Das so gewonnene Bleisulfid wog 5.2175 g, das Filtrat enthielt 1.762 g KCNO und 1.2268 g unzersetztes KCNS, außerdem Spuren von Sulfid und Cyanid.

Nach der Gleichung:



sollten 5.221 g PbS und 1.777 g KCNO entstehen, und 2.113 g Kaliumsulfocyanid in Reaktion treten.

Sulfo-cyan-kalium und Zinkoxyd.

Auch in diesem Falle wurde analog wie im vorhergehenden gearbeitet. In keinem wiederholt ausgeführten Versuche kam eine kristallinische Substanz zum Vorschein, stets wurde nur amorphes Zinksulfid erhalten.²

Gefunden: Zn: 67.38% I., — II., S: 32.92% I., 32.89% II.

Die Theorie für InS: Zn: 67.10%, S: 32.90%.

In der wässerigen Lösung der Reaktionsschmelze war bei schwachem Glühen Kaliumcyanat neben überschüssigem Sulfo-cyan-kalium enthalten. Bei höherer Glut bildete sich auch etwas Kaliumsulfid und Kaliumcyanid.

¹ Pogg. Ann. 25, 546.

² Das kristallisierte Zinkkaliumsulfid $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{S}_4$, welches PREIS, *Zprávy kr. uđ. společnosti nauk* 1877, 77, auch SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* 138, 311, seinerzeit beschrieben haben, wurde bei meiner Darstellungsweise nicht beobachtet.

Sulfocyankalium und Zinnoxid.

Beim allmählichen Eintragen kleiner Anteile Zinnoxid in schmelzendes Sulfocyankalium bei einer Temperatur, bei welcher das ebengenannte Salz sich blau färbt, bemerkt man eine starke Gasentwicklung; die Reaktion wird derart intensiv, daß das Oxyd nur langsam und immer erst dann zugefügt werden darf, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat und die Masse ruhig fließt. Nach Eintragung sämtlichen Zinnoxids wurde noch etwa eine Viertelstunde erhitzt und hierauf langsam erkalten gelassen. In der erhaltenen grauen Schmelze waren kleine, stahlgänzende, schuppige Kristalle erkennbar. Nach deren Isolierung mit Wasser erwiesen sich dieselben als Zinnsulfür SnS.

Gefunden: 78.58% Sn, 21.33% S;
SnS erfordert: 78.71% Sn, 21.29% S.

Der wässrige Auszug der erhaltenen Schmelze enthielt nur unbedeutende Mengen von Kaliumsulfostannat, Cyankalium neben überschüssigem Sulfocyankalium.

Die Reaktion erfolgt in zwei Phasen. Vorerst entsteht Zinnsulfür und hierauf erst Kaliumsulfostannat.

Die erste Phase verläuft bei niedrigerer Temperatur nach folgender Gleichung:



worauf bei höherer Temperatur die Reaktion erfolgt:



Dieser Reaktionsverlauf wurde durch quantitative Bestimmung bestätigt. Unter Anwendung von 0.5 g SnO₂ und 1.7 g KSCN und schließlichem, nach dem Eintragen des Oxyds, nach 10 Minuten andauerndem, mäßigem Erhitzen wurde in den Reaktionsprodukten gefunden:

Zinn:	kristallisiertes SnS	entsprach	0.147 g	SnO ₂
	,, K ₂ SnS ₃	im Filtrate	0.349 g	SnO ₂
			im ganzen	0.496 g SnO ₂
			in Arbeit genommen	0.5 g SnO ₂
			Differenz	0.004 g.

Schwefel:

im SnS gewogen (0.2279 g BaSO ₄) . . .	0.0313 g S
im Filtrat als K ₂ SnS ₃ — K ₂ S (1.5545 g BaSO ₄) . . .	0.2545 g S
.. .. als überschüssiges KSCN (2.0718 g BaSO ₄)	0.2838 g S
	im ganzen 0.5696 g S
	gegen 0.5551 g S
demnach Unterschied 0.0145 g S.	

Stickstoff: Derselbe war im Filtrat als Sulfocyanid und Cyan-
kalium enthalten und wurde nach der von mir seinerzeit angeführten
Methode¹ bestimmt:

Durch Kjeldahlisation wurde bestimmt	0.1617 g N
KCN (gefunden 0.156 g) und	
KCNS (gefunden 0.8633 g)	0.1581 g N
	Differenz 0.0036 g.

Bei wiederholtem Versuche ergaben sich ganz analoge Verhält-
nisse. Bei erhöhter Temperatur schreitet die Reaktion weiter fort,
verläuft schliesslich im Sinne der Gleichung b, und resultiert nur
Kaliumsulfostannat.

Zur Wägung gelangten auf 0.5 g Zinnoxid 10 g Sulfocyan-
kalium, welche Mischung — wie oben erwähnt — über einem gewöhnlichen
Brenner erwärmt, hierauf in dem vorerwärmten Rössler'schen² Ofen
erhitzt wurde. Nach $\frac{1}{2}$ stündiger scharfer Glut wurde der Ofen
geschlossen und allmählich erkalten gelassen. Das ursprünglich
gebildete Zinnsulfür ist in diesem Falle vollständig in Kaliumsulfos-
tannat übergegangen. In der Lösung waren unzersetztes Sulfo-
cyan-
kalium und Kaliumcyanid enthalten.

Ans diesen Resultaten erhellt zur Genüge, daß die Reaktion
wirklich in zwei Phasen nach den angeführten Gleichungen erfolgt.

Arsen- und Antimonoxyd lieferten unter denselben Umständen
leicht Doppelsulfide.

**Sulfocyan-
kalium und Kadmiumoxyd.**

Verfahren wurde wie bei den Versuchen mit Zinnoxid. Ge-
wonnen wurde amorphes Kadmiumsulfid in verschiedenen Farben-
abstufungen, rein gelb bis hellbraun. Obgleich die Schmelze wieder-

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 42, 77.

² Die Hitze im Ofen dieses Systemes erreicht bei gutem Luftzuge über
1200° und es gelingt im selben selbst Silber, besonders am Abend, wo der
Gasdruck größer, in Fluß zu bringen.

holt lange Zeit hindurch und in verschiedenem Verhältnis der reagierenden Stoffe erfolgte, konnte kristallisiertes Kadmiumsulfid nicht gewonnen werden.

Die Analyse des hellsten und dunkelsten Produktes ergab:

I. Cd: 77.88%, S: 22.65%; II. S: 22.30%.

CdS erfordert: Cd: 77.75%, S: 22.25%.

Die Reaktion nimmt einen analogen Verlauf, wie oben bei Blei- und Zinkoxyd angedeutet wurde. Es entstehen Kaliumcyanat und nur Spuren von Sulfid und Kaliumcyanid.

Bei mehreren Versuchen, bei welchen gewöhnliches feuchtes geschmolzenes und Kaliumsulfid enthaltendes Sulfocyanalkalium zur Anwendung gelangte, wurden neben dem amorphen Kadmiumsulfid in unbedeutender Menge stark perlmutterglänzende schuppenförmige Kristalle von hellgelber Farbe erhalten. Durch Dekantation wurden dieselben vom amorphen Sulfid getrennt und enthielten Kadmium, Kalium und Schwefel. Die Menge war jedoch so gering, daß eine quantitative Analyse derselben nicht vorgenommen werden konnte, es hat den Anschein, daß selbe identisch sind mit dem Kadmiumkaliumdoppelsulfid, das PREIS¹ und auch SCHNEIDER² seinerzeit in Form zitronengelber, glasglänzender Kristalle von der Zusammensetzung $K_2Cd_3S_4$ erhalten haben.

Sulfocyanalkalium und Manganoxyduloxyd.

Auf aus 2 g Mangankarbonat durch scharfes Glühen an der Luft gewonnenen Manganoxyduloxyd wurden 10 g geschmolzenes Sulfocyanalkalium verwendet. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Schmelzen im Muffelofen wurde grünes amorphes Mangansulfid erhalten.

Gefunden: Mn: 63.11%, S: 37.07%.

MnS erfordert: Mn: 63.17%, S: 36.83%.

Selbst erhöhte Glut im RÖSSLERSchen Ofen ergab keine Kristalle. (MOURLOT³ erhielt Kristalle aus amorphem MnS im elektrischen Ofen).

Im Verlaufe der wiederholt durchgeführten Versuche mit dem gewöhnlichen Kaliumsulfocyanid wurden einmal nach anhaltendem

¹ Zprávy kr. české společnosti nauk 1871, 77.

² Pogg. Ann. 138, 11.

³ Compt. rend. 121, 202.

und scharfem Glühen schön fleischfarbige Kristalle von Mangankaliumsulfid erhalten. Diese Kristalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol bei 100° C. getrocknet.

Gefunden: Mn: 44.38%, S: 20.81%, K: 34.43%.

$K_2Mn_3S_4$ erfordert: Mn: 44.41%, S: 21.07, K: 34.52%.

Mangankaliumsulfid derselben Zusammensetzung erhielten PREIS¹ und VÖLKER² als kristallinische, dunkelrote, leicht oxydable Masse. SCHNEIDER³ führt noch ein Sulfid von der Zusammensetzung $Na_2Mn_3S_4$ an; die Darstellung eines analogen Kaliumsalzes gelang ihm nicht. Bei dieser Gelegenheit sei das von PREIS⁴ angeführte Ammoniummangansulfid erwähnt, das bei Einwirkung von altem Ammoniumsulfid auf Lösungen von Mangansalzen entsteht und dessen Entstehungsbedingungen bis jetzt nicht völlig erschlossen sind.

Sulfocyankalium und Kupferoxyd.

Die Reaktion ist in diesem Falle sehr intensiv und entwickelt sich eine grosse Menge Gas. In dieser Hinsicht erinnert es an Zinnoxid; eine weitere Analogie zeigt auch das gebildete Produkt; es bildet sich nämlich im Anfang Kuprosulfid und erst in der Glut ein Doppelsulfid. Das gebildete Kuprosulfid wurde mit heissem Wasser, zum Schlusse mit Alkohol gewaschen, getrocknet und analysiert. Im Filtrat war Kaliumsulfid, unzersetztes Sulfocyankalium, aber kein Cyanid enthalten.

Gefunden: Cu: 80.18%, S: 20.22%.

Cu_2S erfordert: Cu: 79.87%, S: 20.13%.

Ein ähnliches Kuprosulfid wurde von WEINSCHENK (l. c.) dargestellt, durch Einwirkung von Sulfocyanammonium auf Kuprochlorid bei 180°. Ebenso ergab Kuprisulfat bei ähnlicher Behandlung Kuprosulfid.

Wird die auf oben angegebene Weise erhaltene Reaktionsmasse der Rotglut eine halbe Stunde ausgesetzt, entstehen deutliche mikroskopische, schwarze, stark metallglänzende Kristalle des Kuprokuprikaliumsulfids $K_2Cu_3S_6$.

¹ l. c.

² *Lieb. Ann.* 59, 35.

³ *Journ. prakt. Chem.* [2] 209; 10, 55.

⁴ l. c.

Die Analyse ergab: Cu: 65.11 %, S: 24.71 %, K: 10.27 %, $K_2Cu_8S_6$ erfordert: Cu: 65.27 %, S: 24.68 %, K: 10.05 %.

Dieses Sulfat ist identisch mit dem von SCHNEIDER¹ durch Schmelzung von Kupfer, Schwefel und Kaliumkarbonat in der Glühhitze erhaltenen Doppelsulfid.

In dem wässerigen Auszuge der Schmelze war neben überschüssigem Sulfoeyankalium auch Cyanid enthalten.

Die Reaktion verläuft ähnlich wie bei Zinnoxid.



Sulfoeyankalium und Molybdänoxyd.

2 g durch Glühen von Ammoniummolybdat erhaltenen Molybdänoxyds wurden allmählich 10 g geschmolzenen Sulfoeyankaliums eingetragen. Es erfolgte starke Gasentwicklung. Durch Auslaugen der Reaktionsschmelze mit Wasser wurden stahlfarbene Kristalle erhalten, deren Analyse folgende Resultate ergab: Mo: 60.52 %, S: 39.35. MoS_2 erfordert: Mo: 59.99 %, S: 40.01 %.

Im dunkelbraunen Filtrate waren neben Kaliumsulfomolybdat überschüssiges Sulfoeyankalium und eine bedeutende Menge von Cyankalium enthalten, beim Ansäuern erfolgte eine schwarzbraune Fällung, die nach erfolgter Filtration und Schwefelkohlenstoffextraktion die Zusammensetzung von MoS_2 ergab.

Gefunden: Mo: 49.85 %, S: 50.08 %; MoS_2 erfordert Mo: 49.99 %, S: 50.01 %.

Die erhaltenen stahlglänzenden Kristalle sind künstlicher Molybdänit. SCHULTEN² gelangte zu einem analogen Resultat durch Schmelzen eines Gemisches von Kaliumkarbonat, Schwefel und Molybdänoxyd.

Sulfoeyankalium und Wismutoxyd.

Wurden 2 Teile Wismutoxyd in 10 Teile geschmolzenen Sulfoeyankaliums eingetragen, erfolgte starke Reaktion und intensive Gasentwicklung, erhalten wurden mikroskopische Kristalle von Wismutsulfid.

Die Analyse derselben ergab: I. Bi: 80.84 %, S: 19.31; II. Bi: 80.86 %. Bi_2S_3 erfordert: Bi: 81.26 %, S: 18.34 %.

¹ *Pogg. Ann.* 138, 311.

² *Bull. Soc. Minéral.* 12, 527.

Durch scharfes einhalbstündiges Glühen in einem Muffelofen wurden schwarze winzige Nadeln und ein metallglänzender Regulus erhalten.

Dieser enthält: I. 80.56 % Bi, II. 81.05 % Bi gegen 81.26 % Bi in Bi_2S_3 .

Die erwähnten Nadeln erwiesen sich als Kaliumwismutsulfid, diese Analyse ergab:

Bi: 65.30 %, S: 22.41 %, K: 12.01 %.

$\text{Bi}_2\text{K}_2\text{S}_4$ erfordert: Bi: 65.33 %, S: 22.36 %, K: 12.31 %.

Dasselbe kristallisierte Doppelsulfid wurde von PREIS¹ und auch von SCHNEIDER² beschrieben und durch Schmelzung von Wismutpulver mit Kaliumkarbonat und Schwefel erhalten.

Sulfocyankalium und Chromoxyd.

Beim Eintragen von durch scharfes Glühen von Chromhydroxyd dargestellten Chromoxyd in schmelzendes Schwefelcyankalium und weiteres Erhitzen im Muffelofen wurden Kristalle erhalten, welche neben 0.9—5.31 % unlöslichen Rückstandes ($\text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$), 16.79 bis 18.78 % K, 36.28—37.80 % Cr und 40.84—44.16 % S enthielten. Die Analysenresultate führten zu keiner bestimmten Formel, was darauf zu deuten schien, daß zwei Verbindungen gleichzeitig entstanden, über welche die Analyse keine Aufklärung ergibt. Der mikroskopische Befund bestätigte diese Ansicht. Die Kristalle waren scheinbar Oktaeder, doch war ein Teil derselben stahlgrau, wogegen der andere einen Stich ins Grüne aufwies. Da der unlösliche Teil stets Chromoxyd enthielt, wurde an Stelle des auf obige Weise erhaltenen Chromoxyds ein reaktiveres Präparat durch Erhitzen von Ammoniumdichromat dargestellt und die Schmelzung mit einem größeren Überschufs von Sulfocyankalium und bei höherer Glut ausgeführt. Auf 1 g Chromoxyd kamen 10 g reinen Sulfocyanids zur Schmelze in einen mit Deckel gut verschlossenen Porzellantiegel, der in einen größeren Tontiegel gelegt war. Die Erhitzung dauerte eine halbe Stunde im glühenden Röstlerofen. Auf diese Weise wurden schöne kleine Kristalle erhalten, die sich im Mikroskop vollkommen gleichartig zeigten und beim Lösen in Königswasser keinen unlöslichen Rückstand hinterließen.

¹ Zprávy kr. české společnosti nauk. r. 1877.

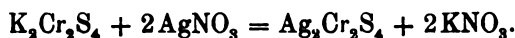
² Pogg. Ann. 136, 460.

Die Zusammensetzung ergab die Formel $K_2Cr_2S_4$:

	Gefunden:		$K_2Cr_2S_4$ erfordert:
	I.	II.	
K	25.37 %	25.14 %	25.16 %
Cr	33.34 „	33.57 „	33.54 „
S	40.92 „	41.02 „	41.30 „
	99.63 %	99.73 %	100.00 %

In der Literatur finden wir verschiedene Chromdoppelsulfide. Mit selbigen beschäftigten sich PRÆIS und KOVÁČ,¹ die das analoge Natriumsalz erzielten — das Kaliumsalz enthielt Sauerstoff und hatte die Zusammensetzung $K_2Cr_4OS_8$. SCHNEIDER² erhielt dasselbe Natriumsalz wie die oben genannten Autoren, das Kaliumsalz hatte jedoch die Zusammensetzung $K_2Cr_4S_7$ und bildete rötlich graue Kristalle und wurden durch Schmelzen eines Gemenges von 1 Teil Kalichromat mit 24 Teilen Kaliumkarbonat und 24 Teilen Schwefel erzielt. Sowohl im Kalium- als auch im Natriumsalze kann das Alkalimetall durch Wasserstoff substituiert werden, wodurch aus dem Kalisalz die freie Säure $H_2Cr_4S_7$, aus dem Natronsalz die Säure $H_2Cr_2S_4$ gewonnen wurden. Die Sulfochromatsreihe $R''Cr_2S_4$ ($R'' = In, Fe, Cr$ und Mn) verfolgte GRÖGER. Derselbe erhitzte in einem Glasrohre ein Gemenge der betreffenden Metallhydroxyde und Chromhydroxyd mit Schwefel in einem indifferenten Gase (CO_2 oder H).³

Das von mir erhaltene Kaliumsulfochromit $K_2Cr_2S_4$ ⁴ war bisher nicht bekannt. Es bildet kleine, metallglänzende, graugrüne Kristalle und ist selbst in heifser Salzsäure nicht löslich. In Königswasser löst es sich rasch, schwache Salpetersäure löst es in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen. Durch Glühen an der Luft oxydiert es sich allmählich unter Bildung von Schwefeldioxyd und Chromoxyd. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig und wenn es einmal getrocknet ist, oxydiert es selbst bei 130° nicht. Auf Silbernitrat reagiert es derart, dafs das Kalium durch Silber ersetzt wird nach der Gleichung:



¹ Zprávy kr. české společnosti nauk. r. 1878, 20./12.

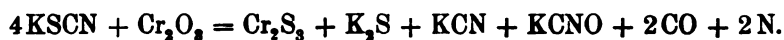
² Journ. prakt. Chem. [2] 56, 401; Pogg. Ann. 149, 381.

³ A. W. 81, 531; Monatsh. f. Chem. 1, 242; 2, 266.

⁴ Prof. Dr. F. SLAVÍK hatte die Gefälligkeit, die Substanz mikroskopisch zu untersuchen und gibt deren Form als $\Theta R R$ an.

Bei längerer Einwirkung erfolgt eine weitergehende Zersetzung und Oxydation zum löslichen Chromitsalz.

Um den Verlauf der Reaktion bei der Bildung des Chromkaliumsulfids näher kennen zu lernen, wurde in eine einerseits geschlossene Verbrennungsröhre aus Hartglas fein gepulvertes Chromoxyd (1 g) mit Sulfoeyankalium (10 g) gut verrührt, das Rohr am anderen Ende in eine Spitze ausgesogen und in einen kleinen ERLKENMEYERschen Ofen anfangs schwach, nach beendigter Gasentwicklung durch $\frac{1}{4}$ Stunde zur Rotglut erhitzt. Die in diesem Falle erhaltenen Kristalle waren im Gemisch von Kaliumsulfochromit mit Chromsulfid; bei niederer Glut ist letzteres amorph. Im wässrigen Auszuge des Reaktionsproduktes waren Kaliumcyanid, Kaliumcyanat und Kaliumsulfid neben unzersetztem Sulfoeyankalium. Die Reaktion dürfte folgendermaßen verlaufen:



Kalium- und Chromsulfid verbinden sich nun bei hinreichend gesteigerter Glut zu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Zur Darstellung dieses Doppelsulfids wurde ein Gemisch von 10 g Sulfoeyankalium und 1 g Chromoxyd in einen verschlossenen Tiegel im RÖSSLERschen Ofen eine halbe Stunde scharf erhitzt, gleichzeitig zur Kontrolle ein Tiegel mit bloßem Schwefelcyankalium (5 g). Die Abkühlung folgte sehr langsam.

Die Analyse der erhaltenen Kristalle des Chromdoppelsulfids ist bereits oben unter II. angeführt worden. Das zur Kontrolle erhitzte Sulfoeyankalium enthielt 99.91 % KSCN. Die Analyse des Reaktionsproduktes ergab, daß Kaliumsulfid in beträchtlicher Menge in der Lösung enthalten war und Cyanid sich in größerer Menge gebildet hat, als obiger Gleichung entspricht, daß derselbe jedoch äquivalent ist der gebildeten Kaliumsulfidmenge. Die Menge des entstandenen Cyanats und des erübrigenden Sulfoeyankaliums war geringer, als der Gleichung entsprechen würde. Zu ähnlichen Resultaten führten auch weitere Versuche.

So wurde gefunden bei Einwirkung von 1 g Cr_2O_3 auf 10 g KSCN: 0.1952 g KCNO, 5.427 g KSCN, 0.2291 g K_2S und 0.5525 g KCN.

Theoretisch sollten resultieren: 0.5329 g KCNO, 0.421 g KCN und kein K_2S .

Bringt man die theoretisch bestimmte Menge von Cyankalium von den wirklich gefundenen in Abrechnung, steht der Rest zum

gefundenen Sulfid in Verhältnis wie 1 : 1. Dies deutet eine weitere Reaktion des überschüssigen Sulfoeyankaliums und des Kaliumcyanats bei höheren Temperaturen an.

Um diese Mutmaßung zu kontrollieren, wurde ein inniges Gemenge von 1 g Sulfoeyankalium und 1 g Kaliumcyanat¹ in eine schwer schmelzbare an einem Ende geschlossene Röhre gebracht. Das andere Ende wurde zu einer starkwandigen Kapillare ausgezogen, das Gemenge unter gleichzeitiger Evakuierung bei 100° getrocknet, hierauf das Rohr in einen ERLKENMEYERSchen Ofen gelegt, dasselbe bis auf einige Millimeter Quecksilbersäule evakuiert, anfangs allmählich erhitzt, die gebildeten Gase abgesaugt, endlich scharf und solange geglüht, bis die Röhre zu erweichen begann; hierauf wurden die Flammen schwächer gestellt und nach einiger Zeit wieder schärfer erhitzt, welcher Vorgang mehrmals wiederholt wurde. Die Schmelze war rosenrot gefärbt und enthielt neben einer großen Menge Kaliumsulfocyanid und Kaliumcyanat, Kaliumsulfid und Kaliumcyanid. Die Analyse ergab die nachfolgende Zusammensetzung der Reaktionsschmelze:

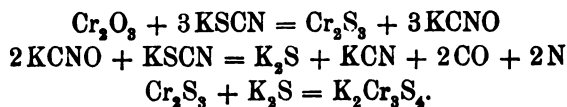
0.0718 g KSCN, 0.7938 g KCNO, 0.0292 g K₂S und 0.0195 g KCN.

Das Sulfid und Cyanid zeigt fast das molekulare Verhältnis 1 : 1. Diese Beobachtung läßt auf die Reaktion schließen:



welche bei Rotglut nur sehr allmählich verläuft.

Aus dem angeführten läßt sich der Schluss ziehen, daß bei richtigen Temperaturen und unter Bedingungen, bei welchen Kaliumsulfochromit entsteht, diese Reaktionen den nachfolgenden Verlauf nehmen:



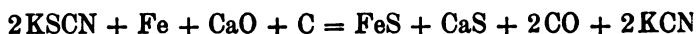
Sulfoeyankalium und Ferrioxyd.

In den achtziger Jahren, als MC. ARTHUR FORESTS Prozeß in der metallurgischen Praxis zur Extraktion von Gold mittels Kaliumcyanid Anwendung fand, erstand eine ganze Reihe von Patenten

¹ Die Darstellung erfolgte nach der vorzüglichen Anweisung von CH. BELL, *Chem. News* 32, 100, die später ERDMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2442, modifiziert hat.

zur Gewinnung desselben. Aus jener Zeit datiert auch die technische Bearbeitung von Sulfoeyankalium, um aus diesem durch Entziehung von Schwefel Cyankalium darzustellen.

So führen TSCHERNIAK und GÜNZBURG¹ an, daß durch Schmelzung nach der Gleichung:



Cyankalium gewonnen werden kann. Später fand TSCHERNIAK,² daß durch direkte Einwirkung von Ferrioxyd auf Sulfoeyankalium bei 400—500° Schwefeleisen und Cyankalium entstehen.

Bei den vom Verfasser dieser Abhandlung unternommenen Versuche entstanden in höherer Glut als 400° sowohl im RÖSSLERSchen Ofen, als auch in der Muffel neben Schwefeleisen Nadeln des schon bekannten Doppelsulfids $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$. In dem wässerigen Auszuge der Reaktionsschmelze war Cyankalium, das alsbald auf das gewonnene Produkt reagierte — so daß Ferrocyanalium und Schwefeleisen sich bildete —, weshalb es nötig war, das Produkt durch möglichst schnelles Auslaugen von den löslichen Anteilen zu trennen.

Die erwähnten Nadeln zeigten folgende Zusammensetzung:

	$\text{K}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ erfordert				
K	24.94 %	—	24.62 %	24.24 %	24.58 %
Fe	35.71 „	35.84 %	34.77 „	35.61 „	35.16 „
S	39.48 „	—	—	39.95 „	40.26 „
	100.13 %			99.80 %	100.00 %

Diese Verbindung beschrieb seinerzeit PREIS³ und enthielt derselbe leicht durch Schmelzung von 1 Teil Eisen (Ferrum limatrum) 5 Teile Pottasche und 5 Teile Schwefel. Dieselbe befindet sich auch unter den Nebenprodukten bei der Darstellung des gelben Blutlaugensalzes und des Kaliumsulfocyanids nach LIEBIG'Scher Methode. Später gelangte auch SCHNEIDER⁴ zu derselben Verbindung. Er leitet dieselbe von der hypothetischen Säure $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ ab, in der zwei Atome Wasserstoff resp. Kalium im Kaliumsalze durch zwei Atome Silber ersetzbar waren. In neuerer Zeit stellte derselbe Autor das analoge Natriumsalz dar, leitet es jedoch von FeS_2 ab

¹ D.R.P. 3199, 9./4. 1878.

² D.R.P. 89 694, 8./4. 1896.

³ Journ. prakt. Chem. 107, 10; Zprávy kr. č. spol. nauk. 1871, 77.

⁴ Pogg. Ann. 136, 460; 138, 299; Journ. prakt. Chem. 108, 141.

und verweist darauf, daß sein Verhalten gegen eine Silbernitratlösung von dem des Kaliumsalzes einigermaßen abweicht. Es werden nämlich nicht nur zwei Atome Natrium, sondern auch ein Atom Eisen durch Silber ersetzt, woraus sich die Annahme der Säure $H_4Fe^{IV}S_4$ ergeben würde. Es war demnach von Interesse auch das von mir durch Schmelzen von Sulfozyankalium mit Ferrioxyd erhaltene kristallisierte Produkt auf sein Verhalten zu Silbernitrat zu studieren, wobei gefunden wurde, daß dasselbe mit einer Silbernitratlösung folgendermaßen reagiert:



Diese Verbindung kann demnach von der Säure $H_2Fe_2S_4$ abgeleitet werden.

Sulfozyankalium und Nickel- resp. Kobaltoxyd.

2 g Oxyd wurden mit 10 g Sulfozyankalium $\frac{1}{2}$ Stunde in einer Muffel in Rotglut geschmolzen.

Bei Verwendung von Kobaltoxyd war das Reaktionsprodukt schwarz mit einem Stiche ins Rote, bei Nickel war der Überzug kantharidenglänzend. Durch Auslaugen mit Wasser erhielt die Masse ein kristallinisches Ansehen.¹ Nach dem Auswaschen mit Wasser, dann mit Alkohol und Trocknen bei 100° erwiesen sich die Substanzen in beiden Fällen als Doppelsulfide.

Die Analyse des erzielten Kobaltpräparats ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	$K_2Co_{11}S_{10}$
		0.30 % unl. in Königsw. (SiO_2)	
K	7.13 %	6.83 %	7.47 %
Co	62.54 „	62.40 „	61.94 „
S	30.01 „	30.26 „	30.59 „
	99.68 %	99.79 %	100.00 %

Das Nickelpräparat war folgendermaßen zusammengesetzt:

	I.	II.	III.	$K_2Ni_{11}S_{10}$ erfordert:
K	7.77 %	7.05 %	7.55 %	7.54 %
Ni	62.42 „	62.48 „	62.01 „	61.78 „
S	29.98 „	30.84 „	30.96 „	30.69 „
	100.17 %	100.37 %	100.52 %	100.00 %

¹ Im Mikroskope waren deutlich Splitter zu bemerken, die deutlich den Habitus eines Skelettes von Kristallen herrührend zeigten.

Die Kobaltverbindung ist schwarzgrün, die Nickelverbindung dunkelgrün. Beide sind metallglänzend, verändern sich durch Schwefelammonium selbst in der Hitze nicht, werden von Salzsäure nur langsam, von Königswasser in der Kälte allmählich, in der Wärme schnell gelöst. Fluorwasserstoff und Schwefelsäure bringen sie nur in der Wärme zur Lösung. Organische Säuren, Alkalilaugen, 12% ige Salzsäure zeigten keine Einwirkung. Beide Verbindungen reagierten noch mit Cyankalium, ebenso weder mit Silbernitrat und Kupfersulfat.

Das Nickeldoppelsulfid beschrieben PREIS (l. c.) auch SCHNEIDER¹ als grüne Tafeln von der Zusammensetzung $K_2Ni_2S_4$, es wurde durch Schmelzung eines Gemisches von Nickelsulfat, Ruß, Kaliumkarbonat und Schwefel dargestellt.

Das analoge Kobaltsalz ist bisher noch nicht dargestellt worden. Es hat den Anschein, daß außer diesen im Wasser unlöslichen Verbindungen noch im Wasser resp. in Schwefelammonium lösliche Doppelverbindungen existieren; es mögen diesbezüglich nur die Eigenschaften und die Löslichkeit des Nickelsulfids im Natriumpolysulfid in Erinnerung gebracht werden. Außerdem berichtet CHESNEAU,² daß die Verbindung Co_2S_7 , dargestellt aus Kobaltsalzen mittels Alkalipolysulfids, das in der Kälte mit Schwefel gesättigt worden war, im Überschufs des Fällungsmittels löslich sei. Das analoge Ni_2S_7 ist im Alkalimonosulfid löslich.

Sulfocyankalium und Uranoxyde.

Vorerst wurden 10 g nicht umkristallisiertes, allmählich geschmolzenes feuchtes Sulfocyankalium mit 2 g eines Gemenges von Uranoxyden, wie selbe durch Ausglühen von Uranylacetat gewonnen werden, eine halbe Stunde über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner geschmolzen, dabei war keine Reaktion bemerkbar. In der Muffel jedoch wurden nach $\frac{1}{2}$ stündigem starken Erhitzen und Auslaugung mit Wasser sehr schöne, schwarz schillernde, nadelförmige Kristalle erhalten, welche Uran, Schwefel und Sauerstoff enthielten und UO_2S waren.

¹ *Pogg. Ann.* 151, 437.

² *Compt. rend.* 123, 1066.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	UO ₂ S erfordert:
U	78.55 %	78.93 %	78.92 %
S	10.71 „	10.74 „	10.54 „
O ¹	10.74 „	10.33 „	10.54 „
	100.00 %	100.00 %	100.00 %

Doch gelang es nur zweimal diese Verbindung auf angegebene Weise darzustellen. Sonst resultierte nach dem Auslaugen der Reaktionsmasse bloß eine amorphe, olivengelbe, schwefelfreie Substanz. UO₂S bildet sich jedoch anstandslos, wenn dem Sulfoeyankalium noch Schwefel zugesetzt und heftig im RÖSSLERSchen Ofen geglüht wird. Nach einhalbstündigem scharfen Glühen eines Gemenges von: 12 Teile zweimal aus Alkohol umkristallisierten im Vakuum getrockneten und umgeschmolzenen Sulfoeyankalium.

3 Teile durch Glühen von Uranylacetat dargestellter Uranoxyde und 5 Teile Schwefelblumen wurden Kristalle¹ von UO₂S erhalten.

Die Analyse derselben ergab:

	I.	II.	III.
U	78.62 %	—	78.85 %
S	9.18 „	10.53 %	10.01 „
O ²	10.50 „	—	10.58 „
	1.00 „ (unlöslicher Anteil von SiO ₂)	—	0.46 „
	100.00 %		100.00 %

Es ist demnach diese Verbindung identisch mit der oben angeführten, es ist Uranoxysulfid, Uranylsulfid. Dasselbe oxydiert sich schnell mit Königswasser, sowie mit Salpetersäure. Behufs Analyse wird dasselbe am besten mit Bromwasser oxydiert. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es gegen Salzsäure recht beständig, in der Hitze löst es sich jedoch. Beim Glühen an der Luft sintert es zusammen, Schwefeldioxyd entweicht und hinterbleiben Pseudomorphosen von UO₂, die erst nach starkem Glühen im Sauerstoff U₃O₈ ergeben.

¹ Herr Prof. Dr. F. SLAVIK fand die Verbindung tetragonal. Doch waren die Kristalle derart winzig, daß eine Messung derselben nicht vorgenommen werden konnte.

² Aus der Differenz berechnet.

Prag, Chemisches Laboratorium der k. k. böhm. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1904.

Zwei neue Selenverbindungen: Uranylselenid und Kaliumchromiselenid.

Von

JAR. MILBAUER.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen, betreffend die Einwirkung der Metalloxyde auf Kaliumsulfocyanid in der Rotglut, gelangte ich zu zwei neuen, bisher nicht beschriebenen Schwefelverbindungen. Uranylsulfid und Kaliumsulfochromit.¹ Es war nicht ohne Interesse, in Erfahrung zu bringen, ob auch Selen und Tellur analoge Verbindungen bilden. Und wirklich gelang es Selenverbindungen dieser Art herzustellen.

Uranylselenid.

In einem gut verschlossenen Porzellantiegel wurde ein Gemenge von 7 Teilen Selen, 5 Teilen Kaliumcyanid und 1 Teil Uranoxyd (die durch Rösten von Uranylacetat erhalten wurden) gelinde geglüht, und darauf in einen größeren, gleichfalls geschlossenen Tontiegel auf eine Schicht von ausgeglühten Quarzsand gestellt und im RÖSSLERschen Ofen eine Stunde in lichter Rotglut erhalten. Nach dem Behandeln der erkalteten Reaktionsmasse mit ausgekochtem Wasser blieb eine schwarze, kristallinische, dem Uranylsulfid äußerlich ähnliche Masse ungelöst zurück. Nach dem Auswaschen mit ausgekochtem Wasser und Alkohol wurde das Präparat bis zum konstanten Gewicht im Trockenschranke bei 98° C. getrocknet.

Die erhaltenen Kristalle zeigen diese Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Theorie für UO_2Se
Se	22.54 %	22.50 %	22.80 %	22.56 %
U	68.03 „	67.90 „	68.92 „	68.31 „
O ²	9.43 „	9.40 „	8.28 „	9.13 „

¹ Z. anorg. Chem. 42, 433.

² Aus der Differenz.

Die analysierte Verbindung ist demnach das Oxyselenid des Urans, das Uranylselenid.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Substanz nach Zusatz von Natriumchlorid in Bromwasser gelöst, das Selen durch Schwefeldioxyd (II.) oder, was vorteilhafter ist, mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Dieses Sulfid wurde mittels Kaliumcyanid in Sulfoeyanid und Selenocyanid überführt, aus welchem nach Zersetzung durch Salzsäure Selen ausgeschieden und dieses zur Wägung gebracht wurde. Aus dem Filtrate wurde mit Ammoniak das Uran gefällt und die Sauerstoffmenge aus der Differenz berechnet.

Die Kristalle des Uranylselenids erweisen sich unter dem Mikroskop als metallglänzende, kurze, sechsseitige Prismen von schwarzer Farbe mit einem Stiche ins Rote. Das analoge Uranylsulfid ist schwarz mit einem Stiche ins Grüne. Uranylselenid löst sich leicht in kalter Salzsäure unter Entwicklung von Selenwasserstoff zu Uranylchlorid. Mit großer Heftigkeit reagiert dasselbe schon in der Kälte mit Salpetersäure, wobei anfangs Selen teilweise sich abscheidet und später allmählich sich oxydiert. Durch Wasser wird es nach längerer Zeit, wohl durch Einwirkung des in ihm gelösten Sauerstoffs langsam zersetzt, wobei sich die Lösung rot färbt. Verdünnte Alkalilaugen sind ohne Einwirkung auf dasselbe.

Das oben beschriebene Uranylselenid wurde bisher in der Literatur nicht erwähnt. REEB¹ macht darauf aufmerksam, daß die Uranverbindungen gegen Selenwasserstoff sich analog verhalten wie gegen Schwefelwasserstoff. In neuester Zeit beschrieb COLANI² das Uranselenid USe, das durch Glühen des Natriummanchlorids $UCl_2 \cdot NaCl$ im Selenwasserstoffstrom gebildet wurde.

Kaliumchromiselenid.

Bei der Darstellung desselben wurde ähnlich wie im vorhergehenden Falle vorgegangen. Zur Reaktion gelangten 5 Teile Selen, 5 Teile Kaliumcyanid und 1 Teil voluminösen Chromsesquioxids (erhalten durch Glühen von Ammoniumchromat). Das Glühen fand vorerst über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, dann im RÖSSLERSchen Ofen statt. Die gewonnene Schmelze ergab durch Behandlung mit ausgekochtem Wasser eine gelbrote Lösung und dunkelgrüne Kristalle.

¹ *Journ. Pharm.* [4] 9, 173.

² *Compt. rend.* 1903, 383.

Diese wurden schnell abfiltriert, mit gekochtem Wasser und schließ-
lich mit Alkohol gewaschen. Das gelbrote Filtrat enthielt außer
Selencyanid auch Kaliumselenid.

	I.	II.	Berechnet für $K_2Cr_2Se_4$
Se	63.70 %	63.20 %	63.44 %
Cr	21.24 „	22.00 „	20.85 „
K	15.30 „		15.71 „
	100.24 %	—	100.00 %

Diese Zusammensetzung weist, obgleich sie teilweise von der
Theorie abweicht, auf ein Kaliumchromiselenid $K_2Cr_2Se_4$ hin, das
Präparat dürfte wohl nicht vollständig rein sein.

Behufs Analyse wurde die Verbindung mittels Salpetersäure
oxydiert, der Überschufs derselben mit Ammoniak neutralisiert und
aus der schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Selen mittels
Schwefelwasserstoff gefällt, das Selensulfid in Kaliumcyanid gelöst,
hierauf durch Ansäuerung mit Salzsäure das Selen gefällt und dasselbe
gewogen; im Filtrate wurden auf gewöhnlichem Wege Chrom und
Kalium bestimmt.

Das Kaliumchromiselenid zeigt unter dem Mikroskope sechs-
seitige Kristalle. Vollkommen trocken ist es intensiv schwarz, in
Wassersuspension wird der Stich ins Grüne deutlich. Es löst sich
leicht in konzentrierter Salpetersäure, in Salzsäure ist es unlöslich.
Mit Silbernitrat verwandelt es sich in eine schwarze, schwammartige
Substanz, bestehend aus Silber, Selen und fast allem Chrom; ein
geringer Teil des letzteren und alles Kalium geht in Lösung über.
Kupfernitrat ist ohne Wirkung.

Das Chromsesquiselenid Cr_2Se_3 wurde von MOISSAN¹ beschrieben.
Dasselbe bildet eine schwarze, kristallinische Masse und wurde durch
Glühen von Chromchlorid oder Chromsesquioxyd im Selenwasserstoff-
strome oder in mit Wasserstoff oder Stickstoff verdünntem Selen-
dampfe erhalten.

Ein meinerseits in obiger Weise ausgeführter Versuch, durch
Schmelzung einer Mischung von Tellur, Kaliumcyanid und zugehöriger
Metalloxyde analoge Tellurverbindungen herzustellen, führte zu
keinem positiven Resultate.

¹ *Compt. rend.* 90, 817.

Prag, Chemisches Laboratorium der k. k. böhm. technischen Hochschule.

Beiträge zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren.

Unter Benutzung von Versuchen der Herren **FRANKE** und Dr. **GEIBEL**.

Von

F. W. KÜSTER.

Mit 2 Figuren im Text.

Es ist in letzter Zeit so vieles von berufenster Seite über das Schwefelsäurekontaktverfahren veröffentlicht worden, über seine theoretische Seite und noch mehr über die in der Technik in Betracht kommenden Fragen, daß es fast überflüssig erscheinen könnte, den Gegenstand noch weiter zu behandeln. Aber wenn man die schon sehr umfangreich gewordene Literatur durchsieht, was sehr erleichtert wird durch die ausgezeichnete und vollständige Bearbeitung des Gegenstandes im ersten Bande von **GEORG LUNGE** „Handbuch der Sodaindustrie“ (3. Auflage, [1903] Seite 882—1000), so findet man, daß hier doch noch Raum ist für so manche Arbeit, daß noch mancher Widerspruch zu lösen ist. So sollen denn auch in nachfolgender Arbeit, deren Hauptteil länger als 2 Jahre zurückliegt, eine Anzahl Versuche mitgeteilt werden, deren Resultate zum Teil allerdings nicht neu sind, da sie durch die zahlreichen Veröffentlichungen der neuesten Zeit vorweggenommen worden sind.

Zunächst soll die Apparatur beschrieben werden, die von Herrn Bergreferendar **FRANKE** auf das sorgfältigste und mit großem Geschick ausgearbeitet worden ist; denn diese Apparatur dürfte vielen Fachgenossen bei ähnlichen Arbeiten ebenso ausgezeichnete Dienste leisten, als uns.

Es sollte im Anschluß an die Verhältnisse der Technik mit strömenden Gemischen von Schwefeldioxyd und Sauerstoff gearbeitet werden. **LUNGE** und seine Mitarbeiter haben die Gas-

mischungen dadurch hergestellt, daß sie von beiden Gasen durch Gasuhren gemessene und möglichst konstant gehaltene Ströme zum direkten Verbrauch zusammenleiteten — eine Methode, die bei aller Sorgfalt und aller Experimentierkunst doch immer nur ein ungefähr richtiges und ungefähr konstantes Mischungsverhältnis ergeben kann; ein Umstand, aus dem sich vielleicht manche Widersprüche in den Resultaten jener Arbeiten erklären lassen.

Um nun einen lang anhaltenden, ganz gleichmäßigen Gasstrom ganz bestimmter Zusammensetzung anwenden zu können, mußte zunächst ein geeigneter Gasometer konstruiert werden, für den als Sperrflüssigkeit nur Quecksilber in Betracht kommen konnte.

Gasometer für Schwefeldioxyd und ähnliche wasserlösliche, Quecksilber nicht angreifende Gase.

Der aus Kupfer unter Anwendung von Hartlot angefertigte Gasometer von zirka $12\frac{1}{2}$ Liter Inhalt war nach Art der Glockengasometer konstruiert (Siehe Figur 1).

Die zylindrische, unten offene Glocke hatte reichlich 20 cm lichte Weite und 40 cm lichte Höhe. Die Decke war in der Mitte durch eine dicke, fest aufgelötete Kupferplatte verstärkt und in diese war eine etwa 1 m lange und etwa 1 cm dicke Eisenstange *S* geschraubt, an welcher die Glocke hing. Zur Überwindung des Auftriebes im Quecksilber wurde die Glocke nach Bedürfnis mit Bleigewichten *D, D* beschwert. Da die Glocke an der langen, schweren Eisenstange hing, so kam der Schwerpunkt des Systems so tief unter den Aufhängepunkt zu liegen, daß das Ganze, trotz des großen Auftriebes im Quecksilber doch sehr stabil war.

Der untere Teil des Gasometers bestand aus zwei konzentrisch angeordneten Zylindern aus 1 mm starkem Kupferblech, die so auf einen gemeinsamen Boden aufgelötet waren, daß der lichte Zwischenraum zwischen beiden Zylindern $\frac{1}{2}$ cm betrug. Durch sorgfältige Arbeit hatte es der Kupferschmied erreicht, daß sich der obere Zylinder ohne jede Klemmung in diesem engen Kreisring beliebig heben und senken und drehen ließe. Der äußere der beiden konzentrischen Zylinder war ein wenig höher als der innere, letzterer oben durch einen Boden mit zwei nach unten gerichteten Tuben geschlossen. Durch die Tuben waren, wie aus der Figur ersichtlich, mit Hilfe zweier Gummistopfen zwei Röhren *R*₁, *R*₂ eingesetzt, zur Zu- und Ableitung der Gase. Die Gummistopfen waren mit einer Schicht

Quecksilber bedeckt, um ihre Berührung mit dem Gase zu verhindern.

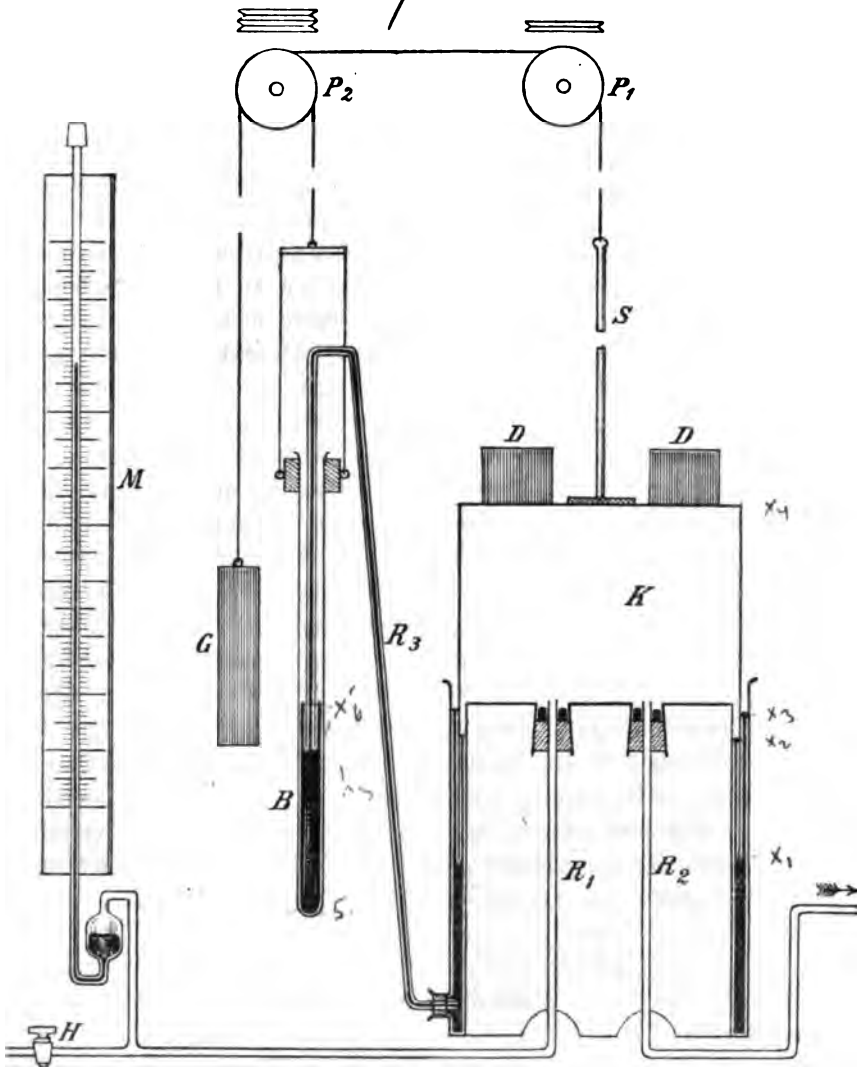


Fig. 1.

Gasometer aus Kupfer, Quecksilber als Sperrflüssigkeit, für konstanten Druck.

Der ringförmige Raum zwischen den beiden Kupferzylindern faßt etwa 1260 ccm oder 17 kg Quecksilber, eine im Vergleich zu dem abgesperrten Gasvolum geringe Menge. Von diesem Queck-

silber würden nun durch Hineindrücken der aus 1 mm dickem Kupferblech gearbeiteten beweglichen Glocke 252 ccm oder 3.4 kg verdrängt werden, wodurch die Glocke einen Auftrieb von 3.4 kg erlitt, welcher letzterer den im Gasometer herrschenden Druck kontinuierlich sehr stark verringern würde. Um nun diese störende Druckänderung zu beseitigen und gleichzeitig das verdrängte Quecksilber aufzunehmen, wurde mit dem Gasometer folgender Hilfsapparat verbunden.

Wie aus der Figur ersichtlich, wurde die Kupferglocke K getragen durch eine am oberen Ende der Eisenstange S befestigte Schnur, die über die zwei in die Laboratoriumsdecke geschraubte Rollen P_1 und P_2 ging. Am Ende der Schnur hing das Gegengewicht G . Das den Druck des Gases bestimmende Gewicht, mit welchem die Glocke K in das Quecksilber gedrückt wurde, war also gleich dem Gewicht der Glocke K samt Stange S , plus dem Gewicht der Druckgewichte D, D , vermindert um das Gewicht des Gegengewichtes G und um den variablen Auftrieb. Um nun diesen variablen Auftrieb ganz auszuschalten, hing an einer Schnur über die zweite Rolle T_2 das Balanciergewicht B , um dessen Gewicht das Gegengewicht kleiner, das auf das Gas drückenden Gesamtgewicht also größer wurde. Dieses Balanciergewicht bestand aus einer weiten, unten zusammengeschmolzenen Glasröhre, die mit Hilfe des umgelegten Randes und eines durchbohrten Korkes in der aus der Figur ersichtlichen Weise aufgehängt war. Die Röhre war in ihrem unteren Teile mit Quecksilber gefüllt, das in der ebenfalls aus der Figur ersichtlichen Weise durch einen Glasrohrheber mit der Quecksilberfüllung des Gasometers kommunizierte. Die Weite der hängenden Glasröhre war nun so gewählt, daß der lichte Querschnitt, vermindert um den Glasquerschnitt des eintauchenden Hebers, gleich war dem Querschnitt der kupfernen Wand des eintauchenden Kupferzylinders K , also etwa $6\frac{1}{4}$ qcm.¹

Durch diese einfache Anordnung ist nunsichtlich folgendes erreicht: drückt man die Glocke K um einen bestimmten Betrag in das Quecksilber hinein, so steigt das Gegengewicht G um dasselbe Stück, um dasselbe Stück fällt aber auch das Balanciergewicht B , in welches unter genauer Erhaltung des ursprünglichen Niveaus das von der

¹ Fehlt ein genau passendes Glasrohr, so wählt man ein etwas weiteres und korrigiert durch eingestellte dünne Glasstäbe. Wird bei sehr großem Gasometer der Heber R_2 so hoch, daß das Quecksilber abreißt, so wählt man das Rohr doppelt so weit und reduziert seine Bewegung durch eine lose Rolle auf die Hälfte. Das Prinzip bleibt also für alle Dimensionen anwendbar.

Glocke *K* verdrängte Quecksilber überfließt, so daß sich sein Gewicht genau um die Vermehrung des Auftriebes der Glocke *K* vermehrt. Das Gas bleibt also trotz des vermehrten Auftriebes unter unverändertem Druck. Die ganze Vorrichtung funktionierte so vorzüglich, daß im Laufe einer Entleerung des Gasometers vom höchsten bis zum tiefsten Glockenstande das mit hochsiedendem Petroleum gefüllte Manometer *M* keine größeren Schwankungen als 0.35 cm, das sind 0.02 cm Quecksilberdruck, anzeigte. Ein derartiger Gasometer erscheint deshalb sehr geeignet, Gasströme von unveränderter Geschwindigkeit zu erzeugen. Die bewegliche Glocke läßt sich sehr leicht durch richtige Verteilung der Gewichte *D*, *D* zentrieren, das Quecksilber spielt außerdem die Rolle eines wirkamen Schmiermittels, wenn Kupfer an Kupfer stößt.

Heizungsvorrichtung für das Kontaktrohr.

Zum Heizen des Kontaktrohres diente ein elektrischer horizontaler Röhrenofen von HERÆUS. Das der ganzen Länge nach bewickelte Rohr war bei 30 mm lichter Weite 80 cm lang. Als Stromquelle diente teils die Akkumulatorenbatterie des Institutes, teils die Lichtleitung der elektrischen Zentrale von 110 Volt, wobei aber die Akkumulatorenbatterie stets als Pufferbatterie parallel geschaltet wurde, so daß Spannungsänderungen in der Lichtleitung nicht ins Gewicht fielen. Die Temperaturen konnten deshalb mit großer Genauigkeit konstant gehalten werden. Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines LE CHATELIERSCHEN Pyrometers, das ständig im Ofen blieb. Es zeigte sich, daß die Temperatur des an beiden Enden dicht mit Asbest verstopften Rohres vom 10. bis zum 70. cm, also über eine Strecke von 60 cm, vollständig konstant war. Für die Versuche wurde deshalb nur diese konstante Strecke, meist sogar eine noch kürzere Strecke, etwa vom 15. bis zum 65. cm, benutzt. Die konstante Temperatur liefs sich durchschnittlich $\frac{3}{4}$ Stunden nach dem Anheizen erreichen; um schneller zum Ziel zu kommen, ist es zweckmäfsig, den Strom anfangsetwas stärker anzulassen, als schließlich erforderlich, weil sich dann der Ofen schneller durchwärmt.

Die Kontaktrohre wurden aus extra schwer schmelzbarem Jenerser Verbrennungsrohr großer Dicke hergestellt. Vor dem Gasgebläse waren diese nicht weich zu bekommen, geschweige denn zu be-

arbeiten. Hier leistete uns eine sehr große BARTELSsche Petroleumgebläselampe, die bei 4 Atmosphären Überdruck arbeitet, ausgezeichnete Dienste. In der $\frac{3}{4}$ m langen Stichflamme dieser Lampe wird auch die widerspenstigste SCHORTTSche Verbrennungsröhre in kurzer Zeit fließend weich.

Das aus dem Gasometer die Gase zuführende Rohr R_2 war mit den Trockenrohren zusammengeschmolzen, das Kontaktrohr war mit dem letzten Trockenrohr und mit der Absorptionsschlange durch Quecksilberschlüsse verbunden, so daß Kautschukverbindungen ganz vermieden waren. Die Gase kamen also nur mit Kupfer, Quecksilber, Glas, den Trockenmitteln und der Kontaktmasse in Berührung. Bei einigen Versuchen wurden die Gase vor dem Eintritt in das Kontaktrohr noch über eine lange Schicht echtes Blattgold filtriert, um die Spuren des bei Zimmertemperatur verdampften Quecksilbers fortzunehmen. Da sich eine Wirkung dieser Filtration aber nicht bemerkbar machte, konnte sie bei den anderen Versuchen unterbleiben. Zum Absorbieren der Gase zwecks quantitativer Analyse diente in bekannter Weise eine mit Jod-Jodkaliumlösung gefüllte Glasschlange. Es ist bekannt, daß bei der Absorption schwefeltrioxydhaltiger Gase Schwierigkeiten entstehen. Man absorbiert in der Technik mit zirka 97 prozentiger Schwefelsäure, die erfahrungsgemäß das Schwefeltrioxyd am vollständigsten aus dem Gasstrom fortnimmt. Man sollte aber erwarten, daß reines Wasser das Schwefeltrioxyd am allerenergischsten und vollständigsten aufnimmt. Zur Lösung dieses übrigens nur scheinbaren Widerspruches hat man verschiedene, z. T. recht gekünstelte Erklärungen versucht. Es ist zwar richtig, daß die bestabsorbierende Säure auch in mancherlei anderer Hinsicht ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, z. B. in bezug auf die Dichte, die Gesamtdampfspannung und dergleichen, jedoch erklärt das nicht, daß hier nun auch die absorbierende Kraft für Schwefeltrioxyd besonders groß sein müßte. Auch die von SACKUR¹ gegebene Erklärung kann nicht befriedigen, da es einerseits mehr wie unwahrscheinlich ist, daß die Bildung des polymeren Trioxyds mit genügender Geschwindigkeit erfolgt, und da andererseits, wie man sich leicht überzeugen kann, der Verlust an Trioxyd nicht dadurch zustande kommt, daß polymeres Trioxyd durch die Absorptionsapparate hindurchgeht, sondern ein äußerst feiner, schwer niederzuschlagender Nebel von fertiger Schwefel-

¹ Vergl. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1902, 81.

säure. Der ganze scheinbare Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung ist also lediglich entstanden durch eine nicht genügend exakte Beschreibung der Tatsachen: die konzentrierte (97—98 prozentige) Schwefelsäure absorbiert das dampfförmige Schwefeltrioxyd praktisch vollkommen, ohne daß über dieser starken Säure aus Mangel an Wasserdampf Nebel (Tröpfchen) von Schwefelsäure entstehen könnten. Verdünntere Schwefelsäuren (und Wasser) absorbieren zwar das dampfförmige Schwefeltrioxyd noch vollständiger, jedoch enthält der Dampfraum über diesen verdünnteren Absorptionsäuren schon genügend Wasserdampf, so daß schon im Dampfraum feinste Tröpfchen von Schwefelsäure (beladen mit Trioxyd) entstehen, die dann mechanisch durch eine große Anzahl von Waschflaschen gerissen werden können, wie das ja auch von Nebeln von Salzsäure, Salmiak u. s. w. bekannt ist. Es erklärt diese Auffassung auch die bekannte Tatsache, daß das Schwefeltrioxyd am schwersten „absorbierbar“ ist, wenn es sehr rasch abgekühlt wurde. Die entstehenden Nebel fallen dann eben noch feiner und deshalb schwerer absetzbar aus, als bei langsamer Kühlung, gerade so, wie schnell entstandene Niederschläge feiner ausfallen, als langsam entstandene¹.

I. Versuche mit Vanadiumpentoxyd.

Die Anwendung von Vanadiumpentoxyd als Kontaktmasse für die Herstellung von Schwefeltrioxyd ist der Firma E. DE HAËN in Hannover-List patentiert worden. Wir stellten uns die Kontaktmasse dadurch her, daß wir Asbest mit heißgesättigter Lösung von Ammoniumvanadinat tränkten, trockneten und bei Luftzutritt glühten. Um den Asbest noch mehr mit Vanadiumpentoxyd zu beladen, wurde diese Operation noch mehrmals wiederholt. Das Kontaktrohr reichte im Ofen von 10—70 cm, war aber nur von 15—65 cm, also 50 cm lang, mit der Kontaktmasse gefüllt. Von 0—10 und von 70—80 cm war das Rohr leer und kapillar, so daß das Gasgemisch diese Zone inkonstanter Temperatur verhältnismäßig schnell und nur in Berührung mit Glas passierte. Man kann deshalb annehmen, daß es in das Absorptionsgefäß gelangt mit der Zusammensetzung, die es bei der abgelesenen Temperatur im Kontakt- raume erhalten hat, da nach Versuchen Verschiedener² in Glas selbst

¹ Die Idee zu dieser Erklärung verdanke ich meinem Freunde A. THIEL.

² Z. B. G. LUNGE und K. REINHARDT, *Zeitschr. angew. Chem.* 1904.

noch bei 700° so gut wie keine Bildung oder Zersetzung von Schwefeltrioxyd stattfindet.

Die Gemische von Sauerstoff und Schwefeltrioxyd wurden dadurch bereitet, daß in den ganz entleerten Gasometer bei konstantem, geringem Druck zunächst bis zu einer Marke reines, trockenes Schwefeldioxyd, dann bis zu einer anderen Marke reiner, trockener Sauerstoff geleitet wurde. Nach vollständiger Mischung der Gase über Nacht wurde die Zusammensetzung des Gasgemisches durch eine sorgfältige Gasanalyse nochmals kontrolliert. Das Schwefeldioxyd wurde durch Eintropfen von Sulfitlauge in Schwefelsäure entwickelt, das aus Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoffgas wurde nach längerem Aufbewahren über Wasser dem Sauerstoffgasometer entnommen.

Zunächst wurden nun Versuche über den

Einfluss der Feuchtigkeit

angestellt, und zwar bei 450° mit einem Gasstrom von 1.93 ccm in der Minute. Das Kontaktrohr war schon für eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen mit schwefelsäuretrocknen Gasen benutzt, wobei sich für 450° und 1.93 ccm Gas pro Minute eine Ausbeute von 84.3% ergeben hatte. Um die Masse „lufttrocken“ zu machen, wurde 36 Stunden lang bei Zimmertemperatur ungetrocknete Luft darüber geleitet, dann bei 450° die Versuche mit schwefelsäuretrocknen Gasen begonnen. Die Schwefeltrioxyddämpfe traten erst nach einiger Zeit auf, die durchgegangenen Gase wurden nach je zwei Stunden analysiert. Als die Schwefeltrioxydbildung konstant geworden war, wurde nach 14 Stunden mit phosphorpenoxydtrocknem Gase bei unveränderter Temperatur und Geschwindigkeit weitergearbeitet. Die Resultate sind hierunter zusammengestellt:

(S. Tabelle, S. 9.)

Wie aus diesen Zahlen klar ersichtlich hervorgeht, noch besser aber aus der graphischen Darstellung in Figur 2, ist die Kontaktsubstanz in lufttrockenem Zustande sehr wenig wirksam, und auch in schwefelsäuretrocknem Gasstrom auf 450° erhitzt, nimmt sie erst nach 6—8 Stunden ihre normale Wirksamkeit an, deren Konstanz bis zur 14. Stunde durch die Versuche nachgewiesen ist. Sowie nun aber das Phosphorpenoxydrohr eingeschaltet wird, fällt die

Nr.	Stunden	% SO ₃	
1	0—2	52.3	} fortschreitende Trocknung mit H ₂ SO ₄
2	2—4	73.8	
3	4—6	80.6	
4	6—8	83.9	
5	8—10	84.2	
6	10—12	84.0	
7	12—14	84.1	
8	14—16	70.9	} fortschreitende Trocknung mit P ₂ O ₅
9	20—22	68.0	
10	22—24	67.5	} Trocknung mit H ₂ SO ₄
11	nach Wochen	84.0	

Schwefeltrioxydbildung rapid ab, bald jedoch wird die Abnahme sehr langsam, ohne nach 8 Stunden zum Stillstande gekommen zu

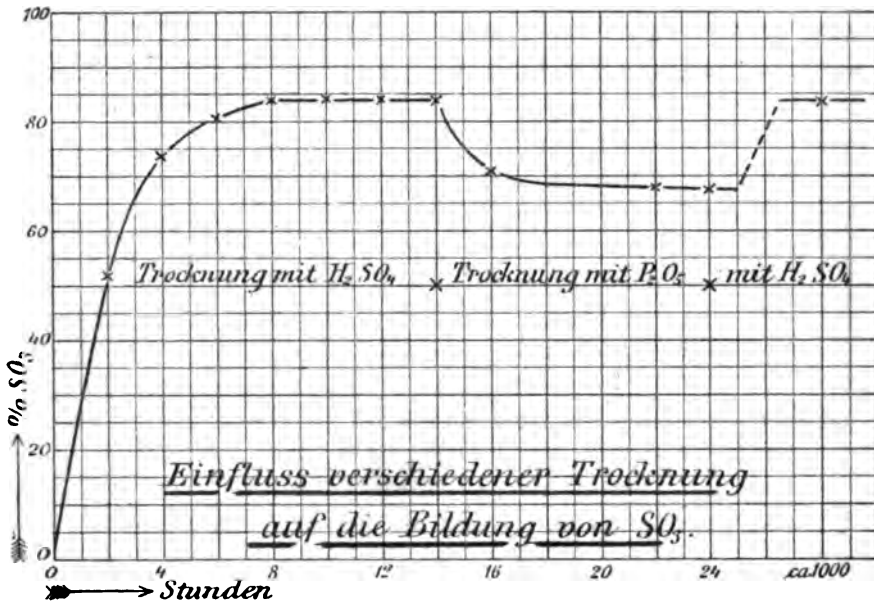


Fig. 2.

sein. Es ist deshalb möglich, dass nach sehr langer Zeit, bei absoluter Trocknung, die Schwefeltrioxydbildung praktisch ganz aufhört, so dass auch die Verbrennung des Schwefeldioxyds im Sauerstoff zu den merkwürdigen Reaktionen gehören würde, die bei gänzlichem Ausschlusse des Wassers nicht verlaufen.

Mit der unverändert im Rohr verbleibenden Kontaktmasse wurden nun mit verschiedenen Trocknungsgraden und verschieden starken Gasströmen bei den verschiedensten Temperaturen, bis 800°, ununterbrochen wochenlang Versuche durchgeführt, dann wurden wieder Versuche unter den oben angegebenen Bedingungen angestellt, und sofort ergab sich wieder die für diese Bedingungen normale Ausbeute von 84.0%. Es ist das ein Zeichen dafür, wie unveränderlich das Vanadiumpentoxyd im Vergleich zu vielen anderen Kontaktmassen ist, z. B. im Vergleich zum Eisenoxyd, das, wie sich weiter unten zeigen wird, häufig und ganz unvermittelt seine Wirksamkeit einstellt, ohne dafs sich sagen liefse, warum.

Vorstehende Versuche zeigen, dafs die Ausbeute bei Trocknung mit Phosphorpentoxyd bedeutend zurückbleibt gegen die Ausbeute bei Trocknung mit Schwefelsäure. Man darf hieraus bekanntlich nicht schliessen, dafs die Änderung (weitere Trocknung) des Katalysators das Gleichgewicht verschoben hätte, vielmehr ist die Änderung der Ausbeute lediglich auf eine Änderung der Geschwindigkeit zurückzuführen. Die folgenden Versuche beweisen das, sie beweisen aber auch, dafs die oben angeführten Ausbeuten sämtlich noch nicht den Gleichgewichten entsprachen.

Als ein schwefelsäuretrockener Gasstrom von ca. 1 ccm in der Minute bei 450° zur Anwendung gelangte, ergaben mehrere Versuche hintereinander Ausbeuten von 99.6%. Durch Einschaltung des Phosphorpentoxydrohres fielen nun aber die Ausbeuten sofort auf 70.1; 70.0 und 70.0%. Jetzt wurde der Strom auf ca. 0.2 ccm Gas in der Minute verlangsamt, und sofort erschienen die Ausbeuten 99.6; 99.6, 99.6%. Der verlangsamende Einfluss der stärkeren Trocknung war also durch die Verlängerung der Berührungszeit des Gases mit der Kontaktmasse kompensiert. Die Zahl 99.6 erschien bei verschiedenen kleinsten Stromgeschwindigkeiten und verschiedener Trocknung immer wieder, sie darf also als dem wirklichen Gleichgewicht entsprechend angesehen werden.

Die Gleichgewichtskonstante für diese Temperatur von 450°, K_{450} , läfst sich in bekannter Weise wie folgt berechnen. Die Mischung enthielt 33.33% SO_2 und 66.67% O_2 . Setzen sich $x\%$ SO_2 um, so ist

$$\frac{(33.33 - x)^2 \cdot \left(66.67 - \frac{x}{2}\right)}{x^2} = K_{450}$$

Hierin ist $x = 33.33 \cdot 99.6 : 100 = 33.2$, woraus sich $K_{450} = 0.0007678$ berechnet.

Da KNIETSCHE mit Gasen von (? durchschnittlich) 7% SO_2 ; 10% O_2 und 83% N_2 arbeitete, so mußte seine Ausbeute beim Gleichgewicht wegen des geringeren Sauerstoffüberschusses und wegen der starken Verdünnung mit Stickstoff bei gleicher Temperatur bedeutend kleiner ausfallen. Es ist nämlich

$$\frac{(7 - x)^2 \cdot \left(10 - \frac{x}{2}\right)}{x^3} = 0.0007678,$$

woraus $x = 6.925$ oder $6.925 \cdot 100 : 7 = 98.9\%$ folgt. KNIETSCHE fand tatsächlich durchschnittlich eine Umsetzung von 98%¹.

Geschwindigkeit der Katalyse durch Vanadiumpentoxyd.

Alle weiterhin aufgeführten Versuche beziehen sich auf das schwefelsäuretrockene Gasgemisch aus 1 Volum Schwefeldioxyd und 2 Volumen Sauerstoff.

Schon vorläufige Versuche hatten gezeigt, daß das Vanadiumpentoxyd zu den träge reagierenden Katalysatoren gehört, die nur bei langer Berührung mit dem Gasgemisch letzteres bis zum Gleichgewicht umsetzen. Die folgende bei 450° ausgeführte Versuchsreihe belegt dies; die Geschwindigkeit des Gasstromes ist angegeben durch die Zahl von ccm Gas, welche in der Minute die Kontaktmasse passierten, daneben findet sich die Zeitdauer der Einwirkung in Minuten und in Prozenten die entstandene Menge Schwefeltrioxyd:

Geschwindigkeit des Gases	Zeit in Minut.	Ausbeute % SO_3	$K_s \times 10^5$	Geschwindigkeit des Gases	Zeit in Minut.	Ausbeute % SO_3	$K_s \times 10^5$
6.30	11.9	57.6	5.70	1.44	52.1	87.9	7.74
3.51	21.4	72.9	6.54	1.00	75.0	99.2	—
2.83	26.5	77.1	6.71	0.44	170	99.2	—
1.99	37.7	83.7	7.20	<0.4	>200	99.2	—
1.93	38.9	84.1	7.34				

Das Gleichgewicht wurde hier also erst mit 99.2% (bei einer früheren Versuchsreihe mit 99.6%) erreicht, wenn das Gasgemisch

¹ Ber deutsch. chem. Ges. 1901, 4098.

etwa 75 Minuten lang mit der Kontaktmasse in Berührung war. KNIETSCH arbeitete, laut freundlicher, brieflicher Mitteilung, mit einem etwa doppelt so großen Reaktionsraum, den ein Gasstrom von 300 ccm in der Minute schon im Zustande des Gleichgewichtes verließ. Platin führe den Gleichgewichtszustand bei 450° also schon im Laufe einer halben Minute herbei: eine außerordentliche Überlegenheit des Platins im Vergleich zum Vanadiumpendoxyd, das 150 mal so lange braucht (?).

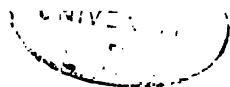
In der 4. Spalte obiger Tabelle sind die Geschwindigkeitskonstanten K_3 für die Versuche berechnet, unter der Voraussetzung, daß es sich um eine Reaktion dritter Ordnung handelt.¹ Die Werte zeigen eine recht gute Konstanz bis zu einem hohen Betrage der Umsetzung. Die Beobachtung, daß die Werte mit fortschreitender Reaktion langsam steigen, haben BODLÄNDER und KÖPPEN ebenfalls gemacht. Für die letzten Versuche mit den langsamsten Gasströmen jedoch nehmen die Konstanten ganz unmögliche Werte an, wie denn überhaupt die Versuche mit diesen langsamsten Gasströmen kein Vertrauen verdienen. Sie scheinen durch ziemlich konstante Fehlerquellen stark entstellt zu sein, und zwar in dem Sinne, daß die Umsetzungen zu hoch ausfallen.

Die umgekehrte Erscheinung tritt bei den Versuchsreihen ein, die bei höheren Temperaturen, oberhalb 600° durchgeführt werden. Hier werden die Ausbeuten bei langsamen Strömen mit abnehmender Stromstärke immer kleiner, was wohl daher kommt, daß der Asbest und das Glas, wie auch andere beobachtet haben, bei diesen Temperaturen reichlich Schwefeltrioxyd binden, was um so mehr ins Gewicht fällt, je langsamer der Gasstrom ist. Deshalb kommt man bei diesen Temperaturen dem Gleichgewicht mit den raschen Strömen näher, wir haben jedoch keine Garantie, ob unsere Resultate auch bei den raschesten Strömen, die wir verwendeten (20 ccm in der Minute) schon dem Gleichgewichte entsprechen, da uns die Fehlerquelle erst bekannt wurde, nachdem die Versuche abgebrochen waren.

In der folgenden Tabelle sind nun die Werte zusammengestellt, welche wir nach Berücksichtigung beobachteter Fehlerquellen nach unseren Resultaten als die Gleichgewichte bei den fraglichen Temperaturen ansehen.

Bei 350° und auch noch bei 400° konnten Gleichgewichte auch

¹ Vergl. BODLÄNDER und KÖPPEN, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1908, 563.



Temperatur	Gasstrom ccm : Min.	% SO ₂ gef.	% SO ₂ ber.
350°	0.5	(22.7)	—
400	0.4	(46.5)	—
450	1	99.2	99.2
550	10	95.5	95.1
650	8	86.6	85.2
700	20	76.6	77.4
750	18	?56.7	67.6
800	25	?42.6	57.7

nicht angenähert erreicht werden, obwohl nur Ströme von 0.5 resp. 0.4 ccm in der Minute durch das Rohr gingen. Es waren trotz der Einwirkungszeit von 150 resp. 200 Minuten nur 22.7 resp. 46.5% des Schwefeldioxyds oxydiert worden, während Platin bei diesen Temperaturen nach KNIETSCH die Oxydation schon in $\frac{1}{2}$ Minute zu Ende führt.

Um unsere Resultate nun mit denen von KNIETSCH vergleichen zu können, sind aus den Kurven des letzteren in der oben angeführten Weise die Umsetzungsbeträge für unser Gasgemisch nach dem Konzentrationswirkungsgesetze berechnet und in Rubrik 4 eingetragen. Wie ersichtlich ergibt sich für die Temperaturen von 450° bis 750° eine über Erwarten gute Übereinstimmung, während die beiden letzten berechneten Zahlen viel größer sind, als die, welche wir fanden. Wir trauen aber den beiden von uns gefundenen Zahlen nicht, weil dieselben stark entstellt sein können durch die Absorption von Schwefeltrioxyd durch Asbest und Glas.

II. Versuche mit Eisenoxyd.

Die Versuche mit Eisenoxyd als Katalysator für die Schwefeltrioxydbildung wurden veranlaßt durch die Mitteilungen, welche G. LUNGE und G. P. POLLITT über den Gegenstand gemacht haben.¹ Auf Grund theoretischer Überlegungen mußten wir nämlich annehmen, daß die genannten Autoren weder mit dem reinen, noch mit dem arsenhaltigen Eisenoxyd das Gleichgewicht auch nur angenähert erreicht hatten, weil die verwendeten Gasströme für das nur sehr träge reagierende Eisenoxyd noch viel zu rasche waren.

¹ *Z. angew. Chem.* 1902, Heft 43.
Z. anorg. Chem. Bd. 42.

Einige vorläufige Versuche belehrten uns denn auch sehr bald, daß erst äußerst langsame Ströme konstant bleibende Ausbeuten ergeben.

Als Katalysator diente uns Eisenoxyd, das aus reinem Eisen-
vitriol hergestellt wurde. Das Salz wurde zunächst entwässert
und dann im elektrischen Ofen viele Stunden lang im Strome
trockener Luft auf 600° erhitzt. Die so bereitete Masse zeigte eine
sehr konstante Wirksamkeit. Das für die Versuche mit Eisenoxyd
benutzte Gasgemisch bestand aus 66.67 Vol. Schwefeldioxyd und
33.33 Vol. Sauerstoff, die Temperatur war $605^{\circ} \pm 4^{\circ}$ C. Maximale
Werte wurden erst erhalten, als die Gasströme so langsam wurden,
daß das Gasgemisch etwa 5 Stunden lang mit der Kontaktmasse in
Berührung blieb, dann blieben aber auch die Ausbeuten bei noch
stärkerer Verlangsamung des Gasstromes konstant, so daß die hier
erhaltenen Werte als dem Gleichgewicht entsprechend angesehen
werden durften. Es wurde z. B. in einer Versuchsreihe gefunden:

Temperatur	Gasstrom cem : Min.	Reaktions- dauer in Min.	% SO ₂ gef.	% SO ₂ ber.
609	0.16	312	79.5	78.6
602	0.13	385	79.8	78.6
602	0.10	500	78.3	78.6

Das Mittel der Versuche ist 79.2% SO₂, während KNIETSCH
mit einem Gemisch von 7 Vol. SO₂; 10 Vol. O₂ und 83 Vol. N₂
bei 605° genau 79% SO₂ enthielt, woraus sich durch Umrechnung
auf unser stöchiometrisches Gasgemisch und 605° 78.6% SO₂ er-
ergeben: eine ausgezeichnete Übereinstimmung, woraus mit Sicher-
heit zu schliessen ist, daß KNIETSCH mit Platin, wir mit Vanadium-
pentoxyd und auch mit Eisenoxyd das Gleichgewicht wirklich er-
reicht hatten. Die Zahlen von LUNGE und POLLITT einerseits, sowie
die von LUNGE und REINHARDT andererseits bleiben trotz größeren
Sauerstoffüberschusses weit hinter obigen zurück, was sich da-
raus erklärt, daß diese Autoren Gasströme anwandten, die für die
geringe katalytische Wirksamkeit des Eisenoxyds noch viel zu stark
waren, die beobachteten Werte waren deshalb noch weit vom Gleich-
gewichte entfernt.

Für einige weitere Versuche verwendeten wir als Kontaktmasse
Bimsstein, der mit konzentrierter Eisenvitriollösung getränkt, ge-
trocknet und geglüht war. Unter den obigen Bedingungen, wo uns

reines Eisenoxyd 79% Ausbeute gegeben hatte, lieferte uns dieses auf Bimsstein erzeugte Eisenoxyd aber nur 13 bis 15% Ausbeute, vermutlich, weil das Eisenoxyd mit dem Bimsstein Silikate gebildet hatte. Besonders interessierte uns nun in Hinblick auf Mitteilungen LUNGES der Einfluß eines Arsengehaltes auf die katalytische Kraft des Eisenoxyds. Wir sublimierten deshalb durch ein Eisenoxyd-kontaktrohr normaler Wirksamkeit bei 600° sehr langsam 1 g Arsen-trioxyd, wobei letzteres fast vollständig im Rohr zurückgehalten wurde. Das Rohr gab unter den beim reinen Eisenoxyd eingehaltenen Bedingungen in 5 Versuchen die Ausbeuten 11.60%; 40.74%; 63.77%; 63.97%; 63.09%. Ein genau ebenso hergestelltes neues Kontaktrohr gab in 6 Versuchen nacheinander 42.7%; 53.1%; 63.5%; 62.9%; 63.3%; 63.1%. Also in beiden Fällen war die Kontaktmasse durch das Hineinsublimieren des Arsens anfangs sehr stark verdorben, erholte sich aber allmählig, vermutlich in dem Maße, als das Arsen in das Innere des Eisenoxyds wanderte, erlangte aber in keinem Falle die Wirksamkeit des reinen Eisenoxyds auch nur annähernd wieder, vielleicht deshalb, weil die Beschaffenheit der Oberfläche durch die Einwirkung des Arsens unvorteilhaft verändert worden war.

Wir beluden nun, nach dem Vorbilde LUNGES, Eisenoxyd noch weit stärker dadurch mit Arsen, daß wir Eisenoxyd sehr guter Wirksamkeit mit seinem halben Gewicht an Arsen-trioxyd im Einschmelzrohr 2 Stunden lang im elektrischen Ofen auf 600° erhitzen. Tagelang mit dieser Kontaktmasse unter obigen Bedingungen fortgesetzte Versuche ergaben nur minimale, sich nicht steigernde Ausbeuten: 2.6%; 1.7%; 1.5% u.s.w., so daß wir zu dem Schlusse kommen, Arsen wirkte auf unsere Kontaktmasse stets schädlich, und zwar um so schädlicher, je mehr davon vorhanden war. Daß auch Kiesabbrände durch Aufnahme von Arsen in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt werden, haben LUNGE und REINHARDT¹ inzwischen mitgeteilt, jedoch findet das hier lange nicht in dem Maße statt, wie bei dem aus Eisenvitriol gewonnenem Eisenoxyd. Es muß überhaupt betont werden, daß sich Eisenoxyde verschiedener Herkunft außerordentlich verschieden verhalten können, geradeso wie blankes und platinirtes Platin, was bei Vergleich der Resultate verschiedener Beobachter sehr zu beachten ist.

Veranlaßt durch eine Angabe LUNGES wurde weiter ein Rohr

¹ *Z. angew. Chem.* 1904, Heft 31.

zur einen Hälfte mit wirksamem, reinem Eisenoxyd, zur anderen Hälfte mit dem durch Arsen gänzlich verdorbenen Eisenoxyd beschickt. Hierdurch wurde der Gasstrom so geleitet, daß er erst das reine Eisenoxyd passierte, dann das arsenhaltige. Wie wir nicht anders erwartet hatten, waren die Ausbeuten so, als ob das reine Eisenoxyd allein im Robre gewesen wäre, d. h. das Mischungsverhältnis der Gase, was durch das reine Eisenoxyd hergestellt war, war durch das unwirksame, arsenhaltige Eisenoxyd nicht wieder verändert worden.

Unsere letzte Versuchsreihe erstreckte sich nun auf den Einfluß der Feuchtigkeit bei der Schwefeltrioxydbildung durch Eisenoxyd, da auch hier Widersprüche vorliegen. Daß das Eisenoxyd sehr an Wirksamkeit einbüßt, wenn es durch Liegen an der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, hat LUNGE festgestellt, und wir konnten diese Angabe nur bestätigen. Wenn man aber bei 600° feuchte Luft durch das Rohr leitet, macht sich ein nachteiliger Einfluß nicht geltend, indem dann schwefelsäuretrockne Gase sofort normale Werte geben. Andererseits muß man das bei gewöhnlicher Temperatur feucht gewordene Oxyd erst sehr lange mit schwefelsäuretrocknen Gasen behandeln, ehe die Schädigung ganz beseitigt ist.

E. J. RUSSELL und N. SMITH¹ geben an, daß bei sehr intensivem Trocknen der Gase mit Phosphorpenoxyd die Schwefeltrioxydbildung mit verschiedenen Katalysatoren, darunter auch mit Eisenoxyd, mehr und mehr zurückgehe — eine Angabe, die LUNGE und REINHARDT bezüglich des Eisenoxyds nicht bestätigt fanden. Unsere Versuche ergaben jedoch, daß Trocknen mit Phosphorpenoxyd die Ausbeute an Schwefeltrioxyd sofort vermindert, bis sie nach Verlauf mehrer Tage auf etwa den halben Betrag zurückgegangen war. Kurzes Durchleiten feuchter Gase erhöhte die Wirksamkeit des Eisenoxyds sofort wieder.

Am Schlusse unserer Mitteilung angelangt, wollen wir noch erwähnen, daß das Eisenoxyd inbezug auf seine katalytische Wirksamkeit gegen undefinierbare Einflüsse sehr empfindlich ist. So ereignete es sich mehrfach, daß ein Kontaktrohr bester Wirksamkeit plötzlich den Dienst versagte, ohne daß der Grund aufgefunden werden konnte und ohne daß es gelang, die Masse wieder wirksam zu machen.

Wir können die Ergebnisse unserer Untersuchung kurz zusammenfassen wie folgt:

¹ *Journ. Chem. Soc.* 1900, 340.

1. Platin, Vanadiumpentoxyd und Eisenoxyd ergeben für gleiche Temperaturen dieselben Gleichgewichte zwischen Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Schwefeltrioxyd.

2. Das Platin ist von den drei genannten Katalysatoren der bei weitem wirksamste, der einzige, der in technisch in Betracht kommender Zeit die Gleichgewichte zu erreichen gestattet.

3. Wasser beeinflusst die katalytische Wirksamkeit von Eisenoxyd und Vanadinpentoxyd sehr stark, derart, daß es für beide Katalysatoren ein Optimum der Trocknung gibt. Dieses Optimum ist definiert durch den Trocknungsgrad, welchen man durch die gewöhnliche konzentrierte, reine Schwefelsäure des Handels erreicht.

4. Eisenoxyd ist ein gegen mechanische und chemische Einflüsse recht empfindlicher Katalysator, der namentlich auch durch steigende Mengen von Arsen mehr und mehr vergiftet wird. Vanadiumpentoxyd zeigt eine scheinbar unbegrenzt lange unverändert bleibende Wirksamkeit.

Clausthal im Harz, Oktober 1904.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1904.

Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 40, 41, 42.

Autorenregister.

B.

Békétoff, N., Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzmischen 40, 355.

Benmelen, J. M. van, Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, Vulkanischen und Laterit-Böden 42, 265.

— Die Absorption von Wasser durch Ton 42, 314.

Biltz, Wilhelm und Clinch J. A., Notizen über Acetylacetonate 40, 218.

Bonsdorff, W., Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks und Silbers 41, 132.

Bredig, G. und Epstein, F., Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung 42, 340.

Browne, A. W., s. Dennis, L. M.

C.

Castoro, N., Zur Darstellung kolloidaler Metalle 41, 126.

Christomanos, H. C., Neue Methode zur Darstellung von Phosphortribromid 41, 276.

— Quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen 41, 305.

Clenahan, F. M. Mc, Die Konstitution des wasserhaltigen Thallichlorids 42, 100.

— siehe Gooch, F. A.

Clinch, J. A., siehe Biltz, Wilhelm.

Cox, Alvin J., Über basische Quecksilbersalze 40, 146.

D.

Davidsohn, I., siehe Rosenheim, A.

Dennis, L. M. u. Browne, A. W., Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride 40, 68.

Duschak, L. H., s. Hulett, G. A.

E.

Epstein, F., siehe Bredig, G.

Euler, H., Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs 41, 93.

F.

- Fischer, Arthur, Über die elektrolitische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhang über die Trisulfidmethode des Antimons 42, 362.
Fischer, H. W., Studien über Metallhydroxyde I 40, 39.
Forster, William, siehe Mc Cay Le Roy, W.

G.

- Geibel, W., siehe Küster, F. W.
Gerassimoff, D. G., Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden 42, 326.
Gooch, F. A. u. Clenahan, F. M., Das Verhalten typischer wasserhaltiger Chloride beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure 40, 24.
Groschuff, E., Saure Nitrate 40, 1.
Grossmann, Hermann u. Krämer, Hans, Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- u. Wolframsäure mit organischen Säuren 41, 43.
Grüters, M., siehe Küster, F. W.
Guertler, W., Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid u. Boraten im Schmelzfluß 40, 225.
— Über Entglasung 40, 268.
— Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid 40, 337.
— siehe auch Tammann, G.
Gutbier, A., Notiz, betreffend eine Reaktion d. Ferrocyanalkiums 41, 61.
— Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quantitativen Bestimmung von Selen und Tellur 41, 448.
— Über kolloidales Tellur 42, 177.
— Metzner, G. und Lohmann, J., Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens 41, 291.

Gutbier, A. u. Lohmann, J., Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure.

Erste Mitteilung: Über die Lichtempfindlichkeit des Schwefelselens 42, 325.

— und Resenscheck, F., Untersuchungen über das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse und über eine neue Modifikation des kolloidalen Tellurs 40, 264.

— Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Tellur 42, 174.

— und Wagenknecht, W., Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Tellursäure 40, 260.

H.

Haber, F., und Oordt, G. van, Über Berylliumverbindungen 40, 465.

— und Tolłoczko, St., Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff u. über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen 41, 407.

Hausmann, J., Über Niederschlagsbildungen in Gallerten 40, 110.

Herz, W. u. Koch, M., Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen I 41, 351.

Heteren, W. J. van, Die Zinnamalgame 42, 129.

Hoitsema, C., Die Dichte von Goldkupfer- und Goldsilberlegierungen 41, 63.

Hulett, G. A. und Duschak, L. H., Chlor in dem mittels Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat 40, 196.

J.

Jahn, Stephan, Beiträge zur Kenntnis des Ozons 42, 203.

Jordis, E. und Kanter, E. H., Beiträge zur Kenntnis der Silikate IV. 42, 418.

- Jüptner, H. v., Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen 40, 61.
— Über die Bedeutung d. Koeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie 40, 65.
— Zur Kenntnis der freien Bildungsenergie 42, 235.

K.

- Kanter, E. H., siehe Jordis, E.
Kasanetzky, P., siehe Melikoff, P.
Koch, M., siehe Herz, W.
Koppel, J., Stabilitäts- und Löslichkeitsverhältnisse d. Cerosulfathydrate 41, 377.
Krämer, H., siehe Grossmann, Hermann.
Kremann, R., siehe Küster, F. W.
Kunschert, F., Untersuchung komplexer Zinksalze 41, 337.
— Untersuchungen von Lösungen des Kupfers in Cyankalium 41, 359.
Kurnakow, N. S., Eine neue Form des Registrierpyrometers 42, 184.
Küster, F. W., Beiträge zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren 42, 453.
— Über die Darstellung von reinem Natriumhydroxyd für den Laboratoriumsgebrauch 41, 474.
— und Kremann, R., Über die Hydrate der Salpetersäure 41, 1.
— Grüters, M. und Geibel, W., Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen 42, 225.

L.

- Lohmann, J., siehe Gutbier, A.
Lucas, Richard, Gleichgewichte zwischen Silbersalzen 41, 193.

M.

- Mc Cay Le Roy, W. und Forster, William, Über die Trisulfoxyarsensäure 41, 452.

- Margosches, B. M., Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats 41, 68.
Marino, L., Über Iridiumssequisulfat und seine Alaune 42, 213.
Maxson, R. N., Die Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen 40, 254.
Medway, H. E., Material und Form der rotierenden Kathode 42, 110.
— Weitere Untersuchungen über die rotierende Kathode 42, 114.
Melikoff, P. und Kasanetzky, P., Über die Konstitution der Fluorvanadinverbindungen 41, 442.
Metzner, G., siehe Gutbier, A.
Meyer, R. J., Die Reindarstellung der Certerden mit Hilfe ihrer Alkalidoppel-Karbonate 41, 97.
Milbauer, Jar., Über die Einwirkung des Sulfozyankaliums auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen 42, 433.
— Zwei neue Selenverbindungen: Uranyl u. Kaliumchromiselinid 42, 450.

O.

- Oordt, G. van, siehe Haber, F.

P.

- Parsons, C. L., Gleichgewicht im System $\text{BeO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 42, 250.
— Revision des Atomgewichtes von Beryllium 40, 400.

R.

- Resenscheck, F., s. Gutbier, A.
Rohland, Paul, Über die Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfats in kolloidalen Medien 40, 182.
— Über das Faulen der Tone 41, 325.
Rosenheim, A. und Davidsohn, L., Über die Bildung von Komplexsalzen bei Thiosäuren, Die thioglycolsauren Salze 41, 231.

Ruer, Rudolf, Über das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats 42, 87.

Russ, Franz, Über Tonerdehydrat 41, 216.

S.

Schüller, A., Zur Kenntnis der Natriumamalgame 40, 385.

Siemens, A., Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzennder Metalle aus ihren Salzlösungen 41, 249.

Sjollema, B., Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege 42, 127.

Skrabal, A., Zur Kinetik der Permanganat-Oxalsäure-Reaktion 42, 1.

— Über Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse 42, 60.

T.

Tammann, G., Über den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts I 40, 54.

Tammann, G. und Guertler, W., Über die Legierungen des Kobalts und Nickels 42, 253.

Thiel, A., Studien über das Indium, I. Abhandlung 40, 280.

Thomsen, Julius, Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen 40, 185.

Tolloczko, St., siehe Haber, F.

Traube, J., Die Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- u. Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente 40, 372.

W.

Waegner, A., Über das Neodymoxyd 42, 118.

Wagenknecht, W., s. Gutbier, A.

Wittorff, N. v., Das Schmelzpunkt-diagramm der Gemische von N_2O_4 und NO 41, 85.

Wöhler, Lothar, Die Oxyde des Platins 40, 423.

Sachregister.

A.

- Abscheidung von Metallen hoher Lösungstension durch Elektrolyse ihrer in Aceton gelösten Salze 41, 270.
- Absorption von Wasser durch Ton 42, 314.
- Acetonwassergemenge, Löslichkeitsbestimmungen 41, 315.
- Acetylacetonate, Additionsverbindungen 40, 222.
— Molekulargewichtsbestimmungen 40, 221.
- Achtbasische Salpetersäure 41, 12.
- Additionsverbindungen von Acetylacetonaten 40, 222.
- Adiabatische Reaktionskinetik 42, 341.
- Affinität, der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden 42, 329.
- Alaune, des Iridiums sesquisulfats 42, 213.
- Alkalidoppelcarbonate der Ceriterden 41, 99.
- Alkalimetalle, Einwirkung des SO_2 -Anhydrids auf die Salze der — 42, 330.
— Einwirkung des CO_2 -Anhydrids auf die Salze der — 42, 337.
- Alkalinische Basen im Verwitterungssilikat 42, 283.
- Alkalioxyde, Affinität zu verschiedenen Anhydriden 42, 329.
- Alkalische Erden. Schmelzpunkte der Mischungen der — mit Borsäureanhydrid 40, 337.
- Alkalivanadate. Einwirkung des CO_2 -Anhydrids auf — 42, 338.
- Alkalivanadate, Einwirkung des SO_2 -Anhydrids auf — 42, 336.
- Alkaliwolframate Einwirkung des CO_2 -Anhydrids auf — 42, 337.
— Einwirkung des SO_2 -Anhydrids auf — 42, 384.
- Aluminiumchlorid, wasserhaltiges — 40, 28.
- Ammoniakhydroxyde, Beiträge z. Kenntnis der komplexen — des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks und Silbers 41, 132.
- Ammoniumdinitrat 40, 3.
- Ammoniumhydroxyd, Einwirkung auf Arsenpentasulfid 41, 470.
- Ammoniumnitrat, Löslichkeit des — in Salpetersäure 40, 5.
— Verhalten gegen Wasser 40, 7.
- Ammoniumtrinitrat 40, 2.
- Anhydride, Einwirkung des CO_2 -Anhydrids auf die Natronsalze der — Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 und TiO_2 42, 339.
— Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen — 42, 329.
- Antimon, Elektrolytische Trennung von Zinn 42, 388.
— Die elektrolytische Reduktion aus dem Sulfosalze 42, 372.
— Das elektromotorische Verhalten gegen alkalische und sulfalkalische Lösungen 42, 396.
— Über die elektrolytische Bestimmung von — und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen 42, 363.

Antimon, Vergleich der elektrolytischen Bestimmung mit der Trisulfidmethode 42, 403.
Antimonsulfid, Analyse 42, 407.
— Darstellung 42, 405.
Arsenpentasulfid, Einwirkung auf Magnesiumoxyd 41, 453.
— Einwirkung auf: Baryumkarbonat 41, 470.
— — Ammoniumhydroxyd 41 470.
— — Natriumhydroxyd 41, 471.
Atomgewichtrevision, von Beryllium 40, 400.
Ätznatron, Elektrolyse des festen 41, 411.
Austausch, bei Halogensalzgemischen 40, 355.

B.

Baryumkarbonat, Einwirkung auf Arsenpentasulfid 41, 470.
Baryumchlorid, Elektrolyse von reinem 41, 423.
— wasserhaltiges 40, 27.
Baryumhydroxyd, Löslichkeitsbest. in Acetonwassergemengen 41, 320.
Baryumoxyd, Schmelzpkte. der Mischungen mit Borsäureanhydrid 40, 343.
Baryumsilikate, 42, 421.
Baryumsulfat, Chlor in dem mittelst Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat 40, 196.
Baryumtrinitrid 40, 97.
Basen, alkalische im Verwitterungssilicat 42, 283.
Basische Berylliumsulfate 42, 256.
Basische Quecksilbersalze 40, 146.
Bernsteinsäure, Löslichkeitsbest. in Acetonwassergemengen 41, 320.
Beryllium, Revision des Atomgewichtes 40, 400.
Berylliumacetat, Eigenschaften u. Analyse 40 418.
Berylliumacetylacetonat, Eigenschaften u. Analyse 40, 412.
Berylliumhydroxyd, Darstellung von reinem 40, 465.

Berylliumsulfate, basische 42, 256.
Berylliumsulfatanhydrid 42, 253.
Berylliumsulfatdihydrat 42, 253.
Berylliumsulfatheptahydrat 42, 254.
Berylliumsulfattetrahydrat 42, 252.
Berylliumverbindungen, Über — 40, 465.
Bildungsenergie, Freie, einiger techn. wichtigen Reaktionen 40, 61.
— Zur Kenntnis der freien 42, 235.
Borate, Über die Grenzen der Mischbarkeit von — u. Borsäureanhydrid im Schmelzfluß 40, 225.
Borsäure, Löslichkeitsbest. in Acetonwassergemengen 41, 319.
Borsäureanhydrid, Über die Grenzen der Mischbarkeit von — u. Boraten im Schmelzfluß 40, 225.
— Mischbarkeit von — im Schmelzfluß mit — Magnesiumoxyd 40, 236.
— — Kobaltoxydul 40, 239.
— — Nickeloxydul 40, 240.
— — Oxyden des Eisens 40, 241.
— — Kupferoxyd 40, 241.
— — Zinkoxyd 40, 242.
— — Kadmiumoxyd 40, 242.
— — Baryumoxyd 40, 243.
— — Calciumoxyd 40, 243.
— — Strontium 40, 243.
— — Oxyden des Mangans 40, 244.
— — Ceroxyd 40, 246.
— — Neodymoxyd 40, 247.
— — Praseodymoxyd 40, 247.
— — Lanthanoxyd 40, 247.
— — Samariumoxyd 40, 247.
— — Gadoliniumoxyd 40, 247.
Borsäureanhydrid, Schmelzpunkte der Mischungen v. — mit Baryumoxyd 40, 343.
— — Strontiumoxyd 40, 346.
— — Calciumoxyd 40, 349.

C.

Calciumoxyd, Schmelzpunkte der Mischung mit Borsäureanhydrid 40, 349.

Calciumsulfat, Reaktionsfähigkeit in kolloidalen Medien 40, 183.
Calciumtrisulfoxyarsenat, tertiäres 41, 463.
Cer, Nachweis u. Entfernung geringer Mengen mit Kaliumkarbonat 41, 110.
Ceriterden, Reindarstellung mit Hilfe ihrer Alkalidoppelkarbonate 41, 97.
Ceroalkalikkarbonate 41, 103.
Cerosulfatanhydrid 41, 382.
Cerosulfatdodekahydrat 41, 382.
— Löslichkeit 41, 392.
Cerosulfatenneahydrat 41, 383.
Cerosulfathexahydrat 41, 386.
Cerosulfat, Hydrate 41, 382.
Cerosulfathydrate, Stabilitätsverhältnisse 41, 400.
Cerosulfatoktohydrat 41, 385.
Cerosulfatoktohydrat 41, 385.
Cerosulfatpentahydrat 41, 386.
Cerosulfattetrahydrat 41, 388.
Chlor in dem mittelst Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat 40, 196.
Chloride, typische, wasserhaltige, Verhalten beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure 40, 24.
Chlorwasserstoffsäure, Verhalten typischer wasserhaltiger Chloride beim Erhitzen in 40, 24.
Chromchlorid, Löslichkeit des Chromhydroxyd in 40, 43.
Chromhydroxyd, Auflösung in Laugen 40, 39.
— Löslichkeit in Chromchlorid 40, 43.
Cyankalium, Lösung des Zinks in — 41, 348.
— Untersuchungen von Lösungen des Kupfers in — 41, 359.

D.

Danielketten, Feste 41, 432.
Dichte, von Goldkupfer- und Goldsilberlegierungen 41, 63.
Dreibasische Salpetersäure 41, 18.
Druck, Einfluß auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts 40, 54.

E.

Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- u. Molekularräume 40, 372.
Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Tellur 42, 174.
— von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd 40, 260.
Eisenoxyd, im Boden 42, 290.
— Versuche mit — beim Schwefelsäurekontaktverfahren 42, 465.
— Wassergehalt des 42, 296.
Elektrochemie, des Indiums 40, 332.
Elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen 41, 407.
Elektrolyse von Indium 40, 334.
— Verhalten der Tellursäure bei der — 40, 264.
— festen Ätznatrons 41, 411.
— von reinem Baryumchlorid 41, 423.
Elektrolytische Abscheidung wasserersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen 41, 249.
— Bestimmung, Über die — von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen 42, 363.
— Reduktion des Antimons aus dem Sulfosalze 42, 372.
— Trennung von Antimon u. Zinn 42, 388.
— Zersetzung, Gegenkräfte bei der — 41, 425.
Elektromotorisches Verhalten, von Antimon u. Zinn gegen alkalische und sulfalkalische Lösungen 42, 396.
— des Indiums 40, 333.
— der Zinnamalgame 42, 137.
Energie, Freie, Bedeutung des Koeffizienten *B* im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie 40, 65.
Entglasung, Über — 40, 268.
— von Kuprimetaborat 40, 271.
— von Kobaltopyroborat 40, 272.
— von Manganobiborat 40, 272.
— von Natriummetasilikat 40, 273.

- Erstarrungskurve, Betrachtungen über die Gestalt der — der Zinnamalgame von 0,04—100 Atomprozent Zinn 42, 150.
Erstarrungstemperaturen von Salpetersäure 41, 21.
— Abflachung der Maxima der Kurve 41, 34.

F.

- Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen 40, 254.
Ferrocyankalium, Notiz, betreffend eine Reaktion des — 41, 61.
Fluorvanadinverbindungen, Konstitution der — 41, 443.

G.

- Gallerten, Niederschlagsbildung in — 40, 110.
Gasometer für SO_2 und ähnliche Gase 42, 454.
Gefrierpunktserniedrigung des Monohydrats der Salpetersäure durch Pikrinsäure 41, 41.
— des Trihydrats der Salpetersäure durch Essigsäure 41, 42.
Gefrierkurve Wasser-Salpetersäure 41, 19.
Gegenkräfte bei der elektrolytischen Zersetzung 41, 425.
Gele, Struktur von Niederschlägen in — 40, 110.
Geschwindigkeit, Beziehung der Geschw. der Niederschlagsbildung zur Wanderungs-Geschwindigkeit 40, 128.
— der chemischen Selbsterhitzung 42, 341.
Gleichgewichte zwischen Silbersalzen 41, 193.
Gleichgewicht im System $\text{BeO}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 42, 250.
Gold, Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung des — in kleinen Mengen 40, 254.

- Goldkupfer 41, 64.
Goldkupferlegierungen, Dichte 41, 63.
Goldlösungen, Verhalten konzentrierter — 41, 129.
Goldsilber 41, 66.
Goldsilberlegierungen, Dichte 41, 63.
Goldsol, Herstellung — 41, 127.
Graue Modifikation des Zinns, Rolle der — in den Amalgamen 42, 154. 160.

H.

- Halogensalzgemische, Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch 40, 355.
Heterogene Systeme, Über Reaktionsgeschwindigkeit von — 40, 143.
Hydrate des Cerosulfats 41, 382.
— des Platinhydroxyds 40, 430.
— der Salpetersäure 41, 1.
Hydrazinchlorhydrat, Reduktion von Selendioxyd mit — 41, 297.
Hydrazinhydrat, Reduktion von Selendioxyd mit — 41, 295.
Hydrazinsulfat, Reduktion von Selendioxyd mit — 41, 297.
Hydroperoxyd, Einwirkung des — auf das Tellur 42, 174.
— Einwirkung von — auf Telluridioxyd 40, 260.
Hydrosole, Herstellung der — von Palladium, Osmium und Ruthenium 41, 131.
Hydroxylaminchlorhydrat, Reduktion von Selendioxyd mit — 41, 299.
Hydroxylionenmessungen 41, 173.

I. J.

- Indium, Analyse von Halogenverbindungen des — 40, 307.
— Atomgewichtsbestimmungen 40, 296.

Indium, Darstellung von reinem Metall 40, 286.

- Elektrochemie des — 40, 332.
- Elektrolyse des — 40, 334.
- Elektromotorisches Verhalten des — 40, 333.
- Halogenverbindungen des — 40, 327.
- Leitfähigkeit 40, 332.
- Neue Beiträge zur Kenntnis des — und seiner Verbindungen 40, 320.
- Physiologisches über — 40, 335.
- Studien über — 40, 280.
- Synthese von Halogenverbindungen 40, 303.
- Überführung des — in das Trijodid 40, 305.
- Überführung von Jodid in Chlorid 40, 306.
- Umwandlung des — in das Dichlorid 40, 303.
- Umwandlung des — in das Trichlorid 40, 304.

Indiumhydroxyd 40, 322.

Indiumoxyd 40, 322.

Indiumsulfid 40, 324.

Jodwasserstoffsäure, Reduktion von Selendioxyd mit — 41, 300.

Iridium-Ammonium-Alaun 42, 221.

Iridium-Cäsium-Alaun 42, 217.

Iridium-Kalium-Alaun 42, 220.

Iridium-Rubidium-Alaun 42, 219.

Iridiumsesequisulfat, Darstellung des — 42, 214.

Iridiumsesequisulfat, Über das — und seine Alaune 42, 213.

Iridium-Thallium-Alaun 42, 222.

K.

Kadmium, Komplexe Ammoniumhydroxyde des — 41, 132.

Kadmiumhydroxyd, Löslichkeitsversuche von — in Ammoniak 41, 187.

Kalisilikate 42, 420.

Kaliumbaryumtrisulfoxyarsenat 41, 469.

Kaliumchlorid, Löslichkeitsbest. in Aceton-Wassergemengen 41, 317.

Kaliumchromiselenid 42, 451.

Kaliumdinitrat 40, 8.

Kaliumnitrat 40, 7.

— Freiwillige Kristallisation und Kristallisationsgeschwindigkeit 40, 16.

— Löslichkeit in Salpetersäure 40, 10.

Kaliumnitrate, Saure — 40, 7.

— Verhalten gegen Wasser 40, 11.

Kaliumpermanganat, Löslichkeitsbestimmung in Aceton-Wassergemengen 41, 315.

Kaliumtrisulfoxyarsenat, Terärs — 41, 468.

Kathode, Rotierende, Material und Form der — 42, 110.

— Weitere Untersuchungen über — 42, 114.

Kresolsäure, Reaktion mit Kalkwasser 42, 428.

Kinetik der Permanganat-Oxalsäure-Reaktion 42, 1.

Kobalt, Über die Legierungen des — und Nickels 42, 353.

Kobaltopyroborat, Entglasung des — 40, 272.

Kobaltoxydul, Mischbarkeit mit Borsäureanhydrid im Schmelzfluss 40, 239.

Koeffizient B, Bedeutung im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie 40, 65.

Kohlensäure, Über die Reduktion der gebundenen festen — zu Kohlenstoff 41, 407.

Kohlensäureanhydrid, Einwirkung auf die Salze der Alkalimetalle 42, 337.

Kolloidale Metalle, Darstellung 41, 126.

Kolloidales Tellur 42, 177.

Komplexe Oxalate 41, 44.

Komplexe Salze der Oxyssäure 41, 49.

Komplexsalze, Bildung von — bei Thiosäuren 41, 231.

Komplexverbindungen, Über einige — der Molybdän- u. Wolframsäure mit organischen Säuren 41, 43.

Komplexe Zinksalze, Untersuchung — 41, 337.

Konstitution des neutralen Zirkonsulfats 42, 87.
— des Verwitterungssilikats 42, 299.
— des wasserhaltigen Thallchlorids 42, 100.
— des Zirkonsulfats 42, 94.
— Über die — der Fluorvanadinverbindungen 41, 442.
Kontraktion von Wasser-Salpetersäuregemischen beim Abkühlen 41, 32.
Konzentrationsketten, Versuche mit — von Kupfer- und Nickelhydroxyd in Ammoniak 41, 140.
— Versuche mit — von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak 41, 141.
Konzentration, Bestimmung der — der festen Zinnamalgame 42, 134.
Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumnitrats 40, 16.
Kristallisation, Freiwillige — des Kaliumnitrats 40, 16.
Kupfer, Komplexe Ammoniakhydroxyde des — 41, 192.
— Untersuchungen von Lösungen des — in Cyankalium 41, 359.
Kupferhydroxyd, Löslichkeitsversuche von — in Ammoniak 41, 180.
— Lösung des — in Laugen 40, 40.
Kuprimetaborat, Entglasung des — 40, 271.

L

Lanthan, Reindarstellung 41, 108.
Lanthanalkalibarbonate 41, 101.
Lateritböden 42, 273.
Laugen, Auflösung von Chromhydroxyd in — 40, 39.
Legierungen, des Kobalts und Nickels 42, 353.
Leitfähigkeit des Indiums 40, 332.
— Messungen der — von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak 41, 166.
— Messungen der — von Kupferhydroxyd in Ammoniak 41, 146.
— Messungen der — von Zinkhydroxyd in Ammoniak 41, 169.

Leitfähigkeit von Salpetersäure-Wassergemischen 41, 29.
— Versuche von — mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + NH_3 41, 154.
— Versuche von — mit Kupfersulfat-Ammoniaklösungen 41, 162.
— Versuche von — mit Nickelhydroxyd-Ammoniaklösungen 41, 164.
Leitfähigkeitsmessungen, Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch — 42, 225.
Lichtempfindlichkeit, des Schwefelselens 42, 325.
Lithiumtrinitrid 40, 97.
Löslichkeit des Verwitterungssilikats in Salzsäure 42, 287.
— Über — in Lösungsmittelgemengen 41, 315.
— des Ammoniumnitrats in Salpetersäure 40, 5.
— des Ammonium- bzw. Kaliumnitrats u. der sauren Salze in Salpetersäure u. der Trinitrate in Wasser 40, 19.
— Bestimmung des — in Acetonwassergemengen von Kaliumpermanganat 41, 315.
— — Kaliumchlorid 41, 317.
— — Natriumchlorid 41, 318.
— — Quecksilberchlorid 41, 319.
— — Borsäure 41, 319.
— — Bernsteinsäure 41, 320.
— — Baryumhydroxyd 41, 320.
— — Rohrzucker 41, 321.
— des Cerosulfatdodekahydrats 41, 392.
— des Chromhydroxyd in Chromchlorid 40, 43.
Löslichkeit des Kaliumnitrats in Salpetersäure 40, 10.
Löslichkeitsversuche v. Kadmiumhydroxyd in Ammoniak 41, 187.
— v. Kupferhydroxyd in Ammoniak 41, 180.
— v. Nickelhydroxyd in Ammoniak 41, 185.
— v. Zinkhydroxyd in Ammoniak 41, 188.

M.

Magnesiumchlorid, wasserhaltiges 40, 28.
Magnesiumoxyd, Einwirkung von — auf Arsenpentasulfid 41, 453.
— Mischbarkeit von — mit Borsäureanhydrid im Schmelzfluß 40, 236.
Manganisalz-Oxalsäure, Reaktion 42, 6.
Manganobiborat, Entglasung des 40, 272.
Mangansuperoxyd-Oxalsäure, Reaktion 42, 49.
Merkurisalze 40, 149.
Merkurosalze 40, 174.
Messungen von Hydroxylionen 41, 173.
Metalle, Darstellung kolloidaler — 41, 126.
Metallhydroxyde, Studien über — 40, 39.
Mischbarkeit, Grenzen der — von Borsäureanhydrid u. Boraten im Schmelzfluß 40, 225.
Molekulargewichtsbestimmungen von Acetylacetonate 40, 221.
Molybdänsäure, Komplexverbindungen der — mit organ. Säuren 41, 43.

N.

Natriumamalgame, Zur Kenntnis der — 40, 385.
Natriumamid, Darstellung von Natriumtrinitrid aus — 40, 90.
Natriumamid, Darstellung 40, 82.
Natriumchlorid, Löslichkeitsbest. in Acetonwassergemengen 41, 318.
Natriumhydroxyd, Darstellung von reinem — für den Laboratoriumsgebrauch 41, 474.
— Einwirkung des — auf Arsenpentasulfid 41, 471.
— Lösung des Zinks in — 41, 343.
Natriummetasilicat, Entglasung 40, 273.

Natriummonosulfid, Darstellung und das Verhalten seiner Lösungen 42, 384.
Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat 41, 462.
Natriumtrinitrid, Darstellung aus Natriumamid 40, 90.
Natriumtrisulfoxyarsenat, tertiäres 41, 454.
Neodymalkalikonate 41, 105.
Neodymoxyd, 42, 118.
Neutralisationspunkt, Festlegung durch Leitfähigkeitsmessungen 42, 225.
Nickel, komplexe Ammoniakhydroxyde des — 41, 132.
— Elektrisches Potential des — 41, 93.
— Über die Legierungen des Kobalts und — 42, 353.
Nickelhydroxyd, Löslichkeitsversuche von — in Ammoniak 41, 185.
Niederschläge, Struktur von — in Gelen 40, 110.
Niederschlagsbildung in Gallerten 40, 110.
— Beziehung zur Wanderungsgeschwindigkeit 40, 128.
Nitrate, Saure 40, 1.

O.

Organische Verbindungen, Verbrennungswärme 40, 185.
Orthosalpetersäure 41, 6.
Osmium, Herstellung des Hydrosols von — 41, 131.
Oxalate, komplexe 41, 44.
Oxalsäure, Manganisalz-Reaktion 42, 6.
— Mansuperoxyd-Reaktion 42, 49.
— Permanganat-Reaktion, Zur Kritik der — 42, 1.
Oxydationsprozesse, Über die Primäroxydtheorie der — 42, 60.
Oxyde des Platins 40, 423.
Oxysäuren, komplexe Salze 41, 49.
Ozon, Beiträge zur Kenntnis des — 42, 203.

P.

- Palladium, Herstellung des Hydro-
sols 41, 181.
Perchlorat, Reduktion auf nassem
Wege 42, 127.
Permanganatoxalsäure-Reaktion.
Kinetik 42, 1.
Phosphor, quantitative Bestimmung
in Lösungen 41, 303.
Phosphorige Säure, Verwendbar-
keit zur quantitativ. Bestimmung v.
Selen u. Tellur 41, 448.
Phosphortribromid, Neue Methode
zur Darstellung 41, 276.
Plastizität, Die — des Lateritbodens
42, 298.
Platindioxyd 40, 430.
— Hydrate 40, 430.
Platinoxyde 40, 423.
Platinoxydul 40, 456.
Platinsesquioxyd 40, 453.
Platinsol, Herstellung von — 41, 130.
Platintetroxyd 40, 450.
Potential, Elektrisches — des Nickels
und Tellurs 41, 39.
Potentialuntersuchungen von
Zinkhydroxyd in Ammoniak 41, 142.
Praseodym, Reindarstellung des —
41, 112.
Praseodymalkalikonate 41,
104.
Praseodymsuperoxyd 41, 112.
Primäroxydtheorie, Über die —
der Oxydationsprozesse 42, 60.

Q.

- Quecksilberchlorid, Löslichkeits-
bestimmung in Acetonwasserge-
mengen 41, 319.
Quecksilbersalze, basische 40, 146.
— — Methode zur Analyse 40, 148.

R.

- Reaktion, Mangansalzoxalsäure 42, 6.
— Mangansuperoxydoxalsäure 42, 49.
Reaktionsfähigkeit des Calcium-
sulfats in kolloidalen Medien 40, 182.

Z. anorg. Chem. Bd. 42.

- Reaktionsgeschwindigkeiten v.
heterogenen Systemen 40, 143.
Reaktionskinetik, adiabatische 42,
341.
Reduktion, elektrolytische, des Anti-
mons aus dem Sulfosalze 42, 372.
— Gebundener fester Kohlensäure zu
Kohlenstoff 41 407.
— von Perchlorat auf nassem Wege
42, 127.
Registrierpyrometer, Neue Form
des — 42, 184.
Reibungskoeffizienten verdünnter
Salpetersäure 41, 13.
Rohrzucker, Löslichkeitsbest. in
Acetonwassergemengen 41, 321.
Rotierende Kathode Material und
Form 42, 110.
— Weitere Untersuchungen über die
— 42, 114.
Ruthenium, Herstellung des Hydro-
sols 41, 131.

S.

- Salpetersäure, achtbasische 41, 12.
— Kontraktion von Salpetersäure-
wassergemischen beim Abkühlen 41,
32.
— dreibasische 41, 18.
— Erstarrungstemperatur 41, 21.
— Leitfähigkeit v. Wassergemischen
41, 29.
— Löslichkeit des Ammoniumnitrats
in — 40, 5.
Salpetersäure, Löslichkeit des Ka-
liumnitrats in 40, 10.
— Reibungskoeffizienten verd. — 41, 13.
Salpetersäuremonohydrat, Gefrier-
punktserniedrigung des — durch
Pikrinsäure 41, 41.
Salpetersäuretrihydrat, Gefrier-
punktserniedrigung des — durch
Essigsäure 41, 42.
Salpetersäure, Über die Hydrate
der — 41, 1.
— Verdampfungsrückstand v. — 41, 11.
— vierbasische 41, 18.
— Wasser Gefrierkurve 41, 19.

- Salzsäure, Löslichkeit des Verwitterungssilikats in — 42, 287.
- Saure Nitrate 40, 1.
- Saure Kaliumnitrate 40, 7.
- Schmelzkurve der Zinnamalgame 42, 130.
- Schmelzpunkt, Einfluß des Druckes auf den Schmelzpkt. des Zinns und des Wismuts 40, 54.
- Über die — der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid 40, 337.
- Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO 41, 85.
- Schwefelsäureanhydrid, Einwirkung des — auf die Salze der Alkalimetalle 42, 330.
- Schwefelsäure - Kontaktverfahren, Beiträge zum — 42, 453.
- Schwefelselen, Über die Lichtempfindlichkeit des — 42, 325.
- Schwefelwasserstoff, Über die Einwirkung des — auf selenige Säure 42, 325.
- Gravimetrische Bestimmung 42, 413.
- Jodometrische Bestimmung 42, 414.
- Überführung des Sulfid-Schwefels in — 42, 412.
- Schweflige Säure, Reduktion von Selendioxyd mit — 41, 298.
- Selbsterhitzung, Geschwindigkeit der chemischen — 42, 341.
- chemische. Der Wendepunkt der Zeittemperaturkurven bei der — 42, 248.
- Selen, Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quantitat. Best. von — 41, 448.
- Selen, Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des — 41 291.
- Selendioxyd, Reduktion mit Hydrazinhydrat 41, 295.
- — Hydrazinchlorhydrat 41, 297.
- — Hydrazinsulfat 41, 297.
- — Schweflige Säure und deren Na und Ammonsalze 41, 298.
- — Hydroxylaminchlorhydrat 41, 299.
- Selendioxyd, Reduktion mit Jodwasserstoffsäure 41, 300.
- — Unterphosphorige Säure 41, 301.
- Selenige Säure, Über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf — 42, 325.
- Selenverbindungen, Zwei neue — Uranyl u. Kaliumchromiselinid 42, 455.
- Silbermonochromat, Beiträge z. Kenntnis von — 41, 68.
- Verhalten von — gegen einige anorganische Agenzien 41, 73.
- Versch. Darstellungsmethoden 41, 69.
- Silbersalze, Gleichgewichte zwischen — 41, 193.
- Silbertrinitrid 40, 99.
- Silikate, Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der — in Ton-, Vulkanische- und Lateritböden 42, 266.
- Beiträge zur Kenntnis der — 42, 418.
- Stabilitätsverhältnisse der Cero-sulfathydrate 41, 400.
- Stickstoffdioxyd, Schmelzpunktdiagramm der Gemische des — und Stickstoffoxyd 41, 85.
- Stickstoffoxyd, Schmelzpunktdiagramm des — und Stickstoffdioxyd 41, 85.
- Stickstoffwasserstoffsäure 40, 68.
- Anorganische Verbindungen der — u. Methoden zu ihrer Darstellung 40, 75.
- Darstellung von — 40, 69.
- Eigenschaften u. Reaktionen 40, 77.
- Methode z. Nachweis von — 40, 99.
- Untersuchung der Methode v. Wislicenus zur Darstellung v. — 40, 82.
- Strontiumsilikate 42, 424.
- Strontiumoxyd, Schmelzpunkt der Mischung von — mit Borsäureanhydrid 40, 346.
- Struktur von Niederschlägen in Gelen 40, 110.
- Sulfoeyankalium, Über die Ein-des — auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen 42, 433.

Systematik der Elemente, Gedanken über — 40, 372.
Systeme, heterogene. Über Reaktionsgeschwindigkeiten v. — 40, 143.

T.

Tellur, Einwirkung von Hydroperoxyd 42, 174.
— Elektrisches Potential 41, 93.
— Kolloidales — 42, 177.
— — Über eine neue Modifikation des — 40, 264.
— Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quant. Best. von — 41, 448.
Tellurdioxyd, Einwirkung v. Hydroperoxyd 40, 260.
Tellursäure, Untersuchung über das Verhalten der — bei der Elektrolyse 40, 264.
— Neues Verfahren zur Darstellung 40, 260.
Tetrachlorkohlenstoff, Zirkonacetylaceton in — 40, 221.
Thallichlorid, wasserhaltiges, Konstitution des — 42, 100.
Thioglykolsäure Salze 41, 231.
Thiosäuren, Bildung von Komplexsalzen bei — 41, 231.
Ton, Absorption von Wasser 42, 314.
— Über das Faulen des — 41, 325.
Tonerdehydrat, Über — 41, 216.
Trinitride, Anorganische — 40, 68.
— — Eigenschaften und Reaktionen 40, 77.
— — Methode zum Nachweis von — 40, 99.
— — Zusammensetzung 40, 97.
Trisulfoxyarsensäure, Über die — 41, 452.

U.

Überführungsuntersuchungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak 41, 142.
Unterphosphorige Säure, Reduktion von Selendioxyd mit — 41, 301.

Uranoacetylaceton 40, 220.
Uranylacetylaceton 40, 221.
Uranylselenid 42, 450.

V.

Vanadinpentoxyd, Versuche mit — beim Schwefelsäurekontaktverfahren 42, 459.
Veränderungen, Elektrochemische, bei festen Stoffen 41, 407.
Verbindungen, Anorganische, der Stickstoffwasserstoffsäure 40, 75.
— Organische, Über die Verbrennungswärme von — 40, 185.
Verbrennungswärme, von organischen Verbindungen 40, 185.
Verdampfen von Salpetersäure 41, 10.
Verwitterungsprodukte, Beiträge zur Kenntnis der — der Silikate in Ton-, Vulkanischen- und Laterit-Böden 42, 266.
Verwitterungsprozefs, 42, 302.
Verwitterungssilikat, Die Konstitution 42, 299.
— Die alkalischen Basen im — 42, 283.
— Das Wasser im — 42, 284.
— Der lösliche Teil des — 42, 286.
— Die Löslichkeit des — in Salzsäure 42, 287.
Vierbasische Salpetersäure 41, 18.
Volumetrische Bestimmung, Fehlergrenze bei der — kleiner Goldmengen 40, 254.
Vulkanische Böden 42, 270.

W.

Wanderungsgeschwindigkeit, Beziehung derselben zur Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung 40, 128.
Wasser, Absorption von — durch Ton 42, 314.
— Das — im Verwitterungssilikat 42, 284.
Wismut, Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns u. des Wismuts 40, 54.
Wolframsäure, Komplexverbindungen der — mit organischen Säuren 41, 43.

Z.

- Zink, Komplexe Ammoniakhydroxyde 41, 132.
— Lösung in Cyankalium 41, 348.
— — in Natriumhydroxyd 41, 343.
Zinkhydroxyd, Löslichkeitsversuche von — in Ammoniak 41, 188.
Zinksalze, komplexe — Untersuchung von — 41, 337.
Zinn, Das elektromotorische Verhalten von Antimon und Zinn gegen alkalische und sulfalkalische Lösungen 42, 396.
— Die graue Modifikation 42, 160.
— Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts 40, 54.
— Elektrolytische Trennung von Antimon 42, 388.
— Rolle der grauen Modifikation des — in den Amalgamen 42, 154.
— Über die elektrolytische Bestimmung von Antimon und — aus ihren Sulfosalzlösungen 42, 363.
Zinnamalgame, Die — 42, 129.
Zinnamalgame, Bestimmung der Konzentration der festen — 42, 134.
— Betrachtungen über die Gestalt der Erstarrungskurve der — von 0.04—100 Atomprozent Zinn 42, 150.
— Elektromotorisches Verhalten der — 42, 137.
— Erscheinungen beim Abkühlen der — 42, 167.
Zirkonacetylaceton 40, 218.
Zirkonchloridlösungen, Verhalten frisch bereiteter — gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak 42, 89.
Zirkonoxychloridlösungen, Verhalten frisch bereiteter — gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von neutralen Alkalisalzen 42, 92.
Zirkonsalze, Über das Verhalten einiger — 42, 87.
Zirkonsulfat, Konstitution 42, 94.
— neutrales, Konstitution 42, 87.
— Verhalten einer Lösung von — gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak 42, 90.







RETURN CHEMISTRY LIBRARY

TO →

100 Hildebrand Hall

642-3753

LOAN PERIOD 1

2

3

7 DAYS

4

ONE DAY USE

5

6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

