



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 3 959 069



CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Accession 93790 *Class*





Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

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

herausgegeben von

Richard Lorenz

in Zürich

und

F. W. Küster

in Clausthal.

Dreiundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1900.

727

CHEMISTRY
LIBRARY

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 31. Januar 1900.

	Seite
WL. VON KOWALEVSKY, Über wässrige Zinnchloridlösung. Mit 4 Figuren im Text	1
F. W. KÜSTER und THIEL, Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze. (Mitgeteilt von A. THIEL.) Mit 1 Figur im Text	25
ARTHUR ROSENHEIM und ITZIG, Über komplexe Palladiumsalze	28
WALTHER HEMPEL und VON HAASY, Über die Darstellung von amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten. Mit 1 Figur im Text	32
HANS SCHUMANN, Über die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak	43
FRANZ FESSEL, Über jodometrische Säurebestimmung	66
F. W. KÜSTER und F. CROTOGINO, Über das Potential der Jodelektrode. (Mitgeteilt von F. CROTOGINO)	87

Heft 2.

Ausgegeben am 20. Februar 1900.

RICHARD LORENZ, Über die Elektrolyse geschmolzener Salze. Mit 4 Figuren im Text	97
J. M. VAN BEMMELN, Die Absorption von HCl und KCl aus wässriger Lösung durch kolloidales Zinnoxid. Unter Mitwirkung von Dr. E. A. KLOBBE. Mit 2 Figuren	111
K. A. HOFMANN und E. C. MARBURG, Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen	126
F. W. CLARKE und GEORGE STEIGER, Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Analcim und Leucit.	135
MARTHA AUSTIN, Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarsenates der Analyse	146
PHILIP E. BROWNING, Die Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat	155
F. FORSTER und F. JORRE, Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma. Mit 3 Figuren im Text	158

	Seite
GEORG W. A. KAHLBAUM, Notiz über den Schmelzpunkt des Lithiums	220
W. HERZ, Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak	222

Heft 3.

Ausgegeben am 31. März 1900.

E. MAWBOW, Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von Kupfer- hydroxyd in Kalilauge	233
R. ABECC und W. HERZ, Die analytische Trennung und Erkennung der Säuren	236
A. MIOLATI, Über Rhodanatokobaltiake	240
THEODORE WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER, Revision des Atomgewichtes von Eisen	245
A. HELFENSTEIN, Über die Anwendung des FARADAY'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze	255

Heft 4.

Ausgegeben am 4. Mai 1900.

J. M. VAN BEMMELN, Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. Mit 4 Figuren im Text	321
P. WALDEN, Über einige zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbindungen	373
MORITZ ECKARDT und EDMUND GRAEFE, Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums. (Vorläufige Mitteilung)	378
THEODORE WILLIAM RICHARDS, Über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen; eine Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen	388

Heft 5.

Ausgegeben am 18. Mai 1900.

R. RATHKE, Robert Wilhelm Bunsen	393
N. S. KURNAKOW, Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle . .	439

Referate.

Referate	89, 228, 317, 391
Bücherschau	95



Über wässrige Zinnchloridlösung.

Von

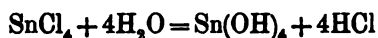
WL. VON KOWALEVSKY.

Mit 4 Figuren im Text.

Über die Natur des Zinntetrachlorids und insbesondere seiner wässrigen Lösungen ist trotz mannichfacher Beobachtungen noch nichts mit Sicherheit bekannt, was ein auf zielbewußten physikalisch-chemischen Messungen fußendes Urteil gestattete.

Ich wurde durch Herrn Prof. Dr. ABEGG veranlaßt, das physikalisch-chemische Studium der wässrigen SnCl_4 -Lösungen zu unternehmen, nachdem Herr Prof. Dr. LORENZ durch vorläufige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösungen die interessante Tatsache festgestellt hatte, daß die fraglichen Lösungen im allgemeinen gar keine Gleichgewichtszustände repräsentieren, sondern in einer mit der Zeit mehr oder weniger schnellen Veränderung begriffen seien, deren Gleichgewichtsendzustand unter Umständen Monate und Jahre zu seiner Ausbildung erfordern kann.

Die langsame Reaktion zwischen Zinnchlorid und Wasser, welche man a. priori als eine Hydrolyse nach der Formel



anzusprechen geneigt sein wird — denn Zinnchloridlösungen gelten als identisch einem Gemisch von Zinnsäure und Salzsäure¹ —, diese langsame Reaktion beansprucht ein besonderes Interesse deshalb, weil sie ganz im Gegensatz zu allen anderen anorganischen Reaktionen nicht unmeßbar schnell verläuft, so daß der Schluß² gestattet

¹ Siehe DAMMER, *Handbuch* II, 1, 663.

² Nach ABEGG: „Das Verhältnis von anorganischer und organischer Chemie aus physikalisch-chemischem Gesichtspunkt“; Antrittsvorlesung, Breslau 1899 (Göttingen, VANDENHOECK & RUPRECHT); sowie ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* (1899) 20, 495.

erscheint, daß die diese Reaktion bedingenden Ionen in äußerst geringer Menge vorhanden seien. Gestützt wird diese Annahme einer minimalen Ionenspaltung des SnCl_4 durch die Erfahrung, daß weder reines Zinnchlorid — wie schon bekannt —, noch auch seine wässrigen Lösungen, ehe die Hydrolyse merklich eingetreten, nach meinen Beobachtungen irgend eine meßbare Leitfähigkeit zeigen. Auch das dielektrische Verhalten des reinen SnCl_4 spricht hierfür, welches in Göttingen von Herrn Dr. SKITZ auf Veranlassung von Herrn Prof. ABEGG geprüft wurde, indem es eine Dielektrizitätskonstante zwischen 2 und 3 ergab,¹ und nur eine Leitfähigkeit von der minimalen Größenordnung derjenigen des Benzols zeigte.

Diese mangelnde Leitfähigkeit der unzersetzten SnCl_4 -Lösungen im Gegensatz zu dem gut leitenden Produkte HCl der Hydrolyse ergab eine erste Prüfungsmethode für die Messung der vor sich gehenden Reaktion, aus deren Geschwindigkeit man hoffen durfte, über ihre Ordnung, d. h. die Anzahl der reagierenden Molekeln, und somit den Reaktionsmechanismus Aufschluß zu erhalten, einen Aufschluß, der um so verlockender erschien, als an der Reaktion ein Kolloid, die Zinnsäure, beteiligt ist, und über die aktive Masse von Kolloiden noch nichts bekannt ist.

Es wurde also zunächst die Zunahme der

Leitfähigkeit von SnCl_4 -Lösungen

mit der Zeit untersucht.

Die von Herrn Prof. LORENZ mir gütigst zur Verfügung gestellten Messungen hatten ihn bereits zu folgenden zwei Erfahrungen geführt:

1. „Die Änderung der Leitfähigkeit ist um so grösser, je konzentrierter die Lösung ist“; dagegen ist

2. „die Geschwindigkeit der Änderung der Leitfähigkeit um so grösser, je verdünnter die Lösung ist“.

Satz 1 ergibt sich aus 2 als wahrscheinliche Folge, wenn man annimmt, daß bei verdünnteren Lösungen vom Mischen des SnCl_4 und H_2O an bis zum Beginn der Leitfähigkeitsmessung bereits der größte Teil der Reaktion vorüber ist.

Die folgenden Versuche wurden mit Lösungen angestellt, die aus Wasser und einem zwischen 112—114° fraktionierten SnCl_4 dargestellt wurden. Geringer Wasserzusatz bildet leicht schmelzbare

¹ Nach mündlicher Mitteilung.

Hydrate, von denen solche bis $9\text{H}_2\text{O}$ bekannt sind. Dieselben leiten in flüssigem Zustande den elektrischen Strom nicht, und scheinen in meßbaren Zeiträumen keine hydrolytische Zersetzung zu erleiden. Erst bei größeren Wassermengen beginnt die Hydrolyse merkliche Geschwindigkeiten anzunehmen.

Die in folgender Tabelle I angeführten Versuche zeigen gleichzeitig den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitszunahme, indem von jeder Lösung ein Teil bei 18° , ein anderer bei 50° gehalten wurde. Zur Leitfähigkeitsmessung wurden auch die Proben der auf 50° gehaltenen Lösungen auf 18° abgekühlt, so daß die Leitfähigkeiten beider Teile direkt vergleichbar sind. Bei dem langsamen Reaktionsverlauf bedingt die kurze Abkühlungszeit der 50° -Lösungen keine merkliche Entstellung des Reaktionsbildes. In der Tabelle sind als K_0 die sofort nach dem Mischen beobachteten Leitfähigkeiten angeführt. Die im Verlauf der Reaktion sich ergebenden Leitfähigkeiten sind unter den bei dieser Reaktion herrschenden Temperaturen tabelliert. Alle Leitfähigkeiten, hier wie im folgenden, sind in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ berechnet¹

Tabelle I.

1 ccm SnCl_4 + 100 ccm H_2O .			2.5 ccm SnCl_4 + 100 ccm H_2O .		
Std.	$K_0 = 0.0888$		Std.	$K_0 = 0.1482$	
	18°	50°		18°	50°
24	0.0948	0.1025	24	0.182	0.226
48	0.101	0.1045	48	0.196	0.236
72	0.1025	0.1045	72	0.203	0.238
120	0.10255	0.1045	96	0.210	0.240
288	0.103	0.1045	120	0.211	0.241
			408	0.224	0.243

5 ccm SnCl_4 + 100 ccm H_2O .		
Std.	$K_0 = 0.136$	
	18°	50°
24	0.178	0.278
48	0.195	0.290
72	0.215	0.308
96	0.220	0.309
120	0.227	0.310
480	0.250	0.340

¹ Vergl. KOHLBAUSCH und HOLBORN: „Leitvermögen etc.“ (Leipzig 1898).

Bewiesen der Reaktionsgeschwindigkeit folgt aus diesen Versuchen in Bestätigung der Erfahrungen von Prof. Loasz die bewundernswürdige Wirkung der Verdünnung, sowie die, wie zu erwarten, geringe Wirkung der Temperaturerhöhung. Nach einer weiteren wichtigen Schluss über den Temperatureinfluss gestattet die folgende Tabelle II und Kurvenzeichnung, die den Vergleich einer 0.328-moln. SnCl_4 -Lösung (5.537 g in 100 ccm) bei Zimmertemperatur Kurve I, 50° (Kurve II, und 100° (Kurve III, bietet

Tabelle II.

0.328 mol SnCl_4 , 5.537 g in 100 ccm. $K_1 = 0.1284$.

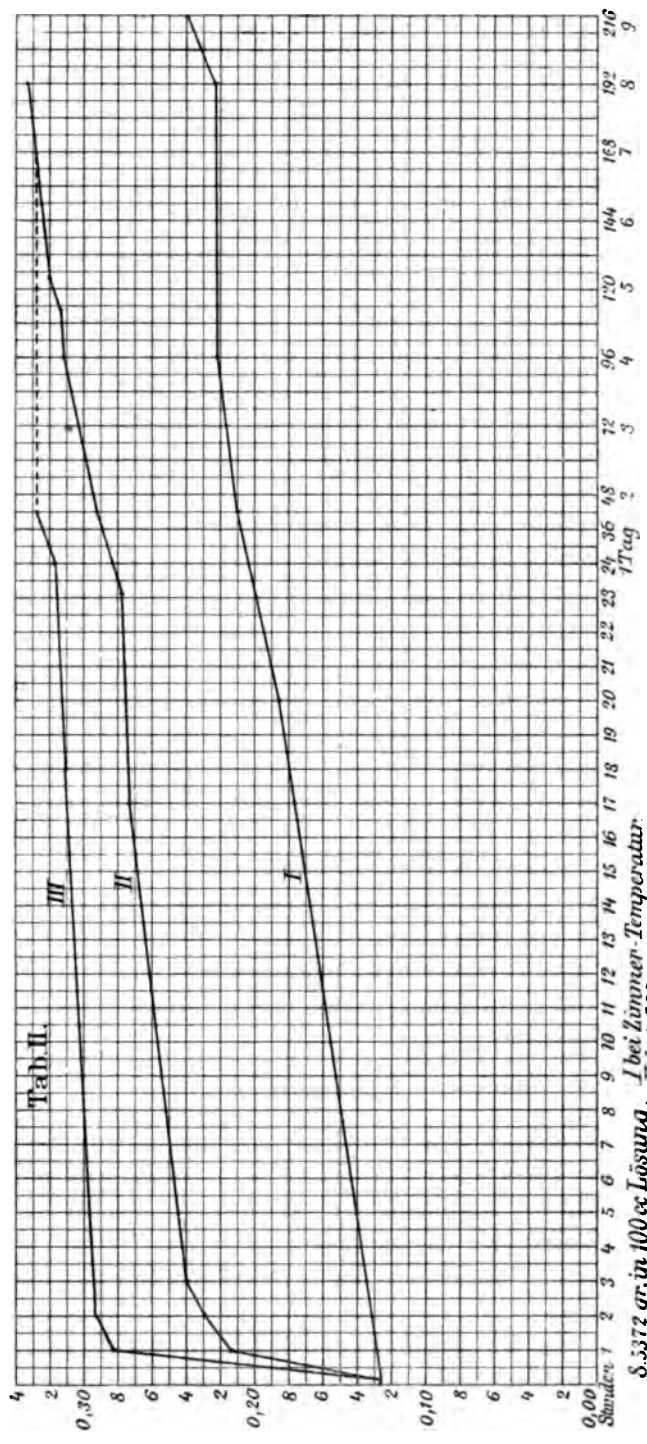
Std.	15°	Std.	50°	Std.	100°
		1	0.2125	1	0.282
		2	0.229	2	0.293
		3	0.241		
20	0.198	17	0.274	15	0.311
		23	0.277	24	0.316
		25	0.285		
42	0.219	40	0.292	42	0.326
		58	0.308	50	0.328
96	0.220	96	0.312		
		112	0.314		
		124	0.320		
		150	0.326		
		166	0.328		
192	0.221 (?)	190	0.332		
216	0.241				

(Kurventabelle II siehe S. 5.)

Man bemerkt zunächst in dem Anfang der Kurven den großen Einfluß der Temperatur, und sieht, daß die Lösung bei 100° innerhalb 2 Tagen den Endzustand der Reaktion erreicht hat, während ein solcher Endzustand bei 50° noch nach 8 Tagen nicht vorhanden ist. Die Leitfähigkeit dieser letzteren Lösung ist aber trotz noch nicht erreichtem Grenzzustande bereits höher als die dem Endzustande bei 100° entsprechende. Daraus läßt sich folgern:

Der Endzustand der Reaktion von SnCl_4 mit H_2O bei 100° ist nicht derjenige der völligen Umwandlung in $\text{Sn}(\text{OH})_4$ und HCl , sondern die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht zwischen $\text{SnCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$.

Dieses Gleichgewicht wird durch Temperaturänderung in dem Sinne verschoben, daß bei höherer Temperatur die

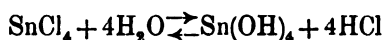


Hydrolyse weniger weit geht, als bei tieferer, d. h. im Gleichgewicht bei höherer Temperatur mehr SnCl_4 , bei tieferer mehr HCl vorhanden ist.

Nach einem bekannten Grundsatz der Thermodynamik ist die Wärmetönung derart, daß die durch Temperaturerhöhung verursachte Reaktion eine Wärmeabsorption zur Folge hat; da das bei höherer Temperatur bestehende Gleichgewicht mehr SnCl_4 enthält, so geht bei Temperatursteigerung die Reaktion $\text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ vor sich und ist die wärmeabsorbierende, oder umgekehrt: die Hydrolyse des SnCl_4 muß eine positive Wärmetönung besitzen. Die Erfahrung hat dies längst als richtig bestätigt, so daß man umgekehrt aus der bekannten Wärmetönung den gefundenen Sinn der Verschiebung des Gleichgewichts hätte voraussagen können.

Der Endzustand der Lösung von Tabelle II für 18° liegt nach dem eben gesagten zweifellos noch jenseits dessen für 50° ; ein Blick auf die Kurven lehrt, daß derselbe zu seiner Ausbildung eine enorme Zeit beansprucht, weshalb es auch nicht gelang, denselben zu konstatieren. Bei 100° bildete die Lösung sofort einen Niederschlag, bei 50° erschien ein solcher nach einigen Stunden, während bei 18° während der Beobachtungszeit die Lösung klar blieb. Daraus muß man schließen, daß die Koagulation der zuerst kolloidgelösten Zinnsäure nicht allein von ihrer Konzentration in der Lösung abhängt, sondern auch von der Temperatur, so daß durch deren Erhöhung das Ausfallen befördert wird.

Es wurde nun zunächst versucht, aus den Reaktionsgeschwindigkeiten einen Schluß auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen, und es wurde versuchsweise zur Berechnung die vereinfachende Annahme gemacht, daß in der im obigen zwar als umkehrbar (unvollständig) ermittelten Reaktion



die Gegenreaktion zwischen Zinnsäure und Salzsäure vernachlässigt werden dürfe. Diese Vernachlässigung ist natürlich um so weniger statthaft, je weniger vollständig die Reaktion ist, je mehr SnCl_4 also unverändert bleibt und im Gleichgewicht vorhanden ist, denn sie entspricht in aller Strenge nur der vollständigen Reaktion im Sinne obiger Gleichung.

Wie weit die besagte Annahme zutrifft, würde also aus der Kenntnis der SnCl_4 -Konzentration im Gleichgewicht ohne weiteres

hervorgehen, wir werden jedoch später sehen, daß gerade die Ermittlung der Gleichgewichts-Konzentrationen hier von erheblicher Schwierigkeit ist. Es könnte daher umgekehrt der unter obiger Annahme errechnete Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient k durch seine mehr oder minder groÙe Konstanz zeigen, ob die Reaktion der Vollständigkeit mehr oder minder nahe ist. Sei nämlich die Anfangskonzentration von SnCl_4 gleich a , gemessen durch die Differenz der Leitfähigkeiten im Gleichgewicht und beim Anfang, ihre durch die Leitfähigkeitszunahme in t Stunden gemessene Verminderung x , und nimmt man, was mit Annäherung zutrifft,¹ die aktive Masse des Wassers bei nicht zu hohen SnCl_4 -Konzentrationen als konstant an, so muß

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = \text{konst.}$$

sein, denn es ändert sich nur die Konzentration der SnCl_4 -Molekeln, was einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Daß diese Formel auch für unvollständige Reaktionen anwendbar ist, wenn der Gleichgewichtszustand nur dem Ende einigermaßen nahe liegt, zeigt ihre Brauchbarkeit zur Darstellung der Katalyse der Ester durch Säuren,² die auch nicht ganz vollständig verläuft.

Zur Berechnung wurde folgende Versuchsreihe, Tabelle III, ausgeführt.

(Siehe Tabelle III auf S. 8.)

Für K_∞ ist der nach 3000 Stunden erreichte Leitfähigkeitswert angenommen, obwohl die Reaktion jedenfalls noch nicht völlig das Gleichgewicht erreicht hatte.³

¹ Nach NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) 11, 345 und *Theoret. Chem.* (2. Aufl. 1898) S. 480 und 596 ist die aktive Masse des Wassers als Lösungsmittel seinem Dampfdruck proportional, und dessen Erniedrigung ist für 1 n.-Lösung (ein gelöstes Mol) ca. 2% gegen reines Wasser; allerdings kommt nach obiger Reaktionsgleichung die Masse des Wassers in die 4. Potenz, wenn 4 Mol. H_2O reagieren, und durch die entstehende dissoziierte HCl wird der Dampfdruck stärker erniedrigt, woraus sich die Gültigkeitsgrenzen der gemachten Annahme entnehmen lassen.

² OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* (1883) 28, 449 u. *Lehrb. d. allg. Chem.* II, 2, 205. Lpzg. 1896.

³ Der wahre Grenzwert K_x bei Zimmertemperatur müÙte $K > 0.365$ (cf. S. 11) sein.

Tabelle III.

SnCl₄ 0.433-norm. bei Zimmertemperatur.

Reaktionsdauer <i>t</i> in Stunden	Spez. Leitfähigkeit <i>K</i>	$\Delta K/\Delta t$ 10 ⁴	Normalität an HCl ¹	$\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{K_\infty - K_1}{K_\infty - K_2} \cdot 10^4$
0	0.1348	104	0.815	
0.25	0.1374	104		
0.50	0.1400	88		
0.75	0.1422	80	0.382	
1.0	0.1442	52		280 (von $t_1=0$; bis $t_2=1$)
1.25	0.1455	40	0.342	
1.50	0.1465	160?		
1.75	0.1505	19		
4	0.1547	46	0.372	
4.5	0.157	27		
6	0.161	21	0.392	109 ($t_1=1$; $t_2=6$)
16	0.1820	16		
20	0.1885	15	0.509	76 ($t_1=6$; $t_2=20$)
22	0.1915	10		
47	0.2175	0.8		
311	0.2375	2	0.769	
376	0.2510	0.3		
568	0.2560	0.2	0.836	
894	0.2650	0.8		
1278	0.2680	0.2	0.88	
1847	0.2780	0.1	0.917	5 ($t_1=20$; $t_2=1847$)
3000	(K_∞) 0.2880		0.955	

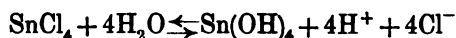
(S. Kurve III.)

Aus dem Gang der Werte $\Delta K/\Delta t$ ist ersichtlich, daß der Reaktionsverlauf kein sehr regelmässiger war, was teils auf Beobachtungsfehlern, teils auch auf Temperaturschwankungen beruhen mag. Deshalb wurden die Reaktionskoeffizienten auch nur zwischen den Zeiten 0, 1, 6, 20 und 1847 Stunden berechnet. Da diese Koeffi-

¹ Die HCl-Konzentration ist unter der Annahme berechnet, daß die Leitfähigkeit der Lösung ausschließlich von Salzsäure herrühre, ohne Berücksichtigung einer möglichen Komplexsäurebildung (etwa H₂SnCl₆), sowie der das Lösungsmittel ändernden fremden Stoffe: Einflüsse, die sicher vorhanden sind und sämtlich verringern auf die Leitfähigkeit wirken, so daß die wirklich zersetzte SnCl₄-Menge jedenfalls grösser ist, also ¹/₄ der so berechneten HCl entspricht. Die Zahlen sollen also nur über die Größenordnung des Zersetzungsgrades orientieren. Über die wirkliche HCl-Konzentration vergl. S. 20.

zienten, wie man sieht, nicht einmal von konstanter Größenordnung sind, so ist damit erwiesen, daß die der Koeffizientenberechnung zu Grunde liegenden Annahmen hier ausgeschlossen sind. Der Gleichgewichtszustand enthält also noch erhebliche Mengen von unverändertem SnCl_4 .

Da nach der Gleichung



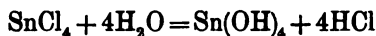
aus 1 Mol SnCl_4 , 4 Mol HCl oder 8 Mol H^+ und Cl^- Ionen entstehen (vollständige Dissoziation der Einfachheit wegen vorausgesetzt), so wäre zu untersuchen, ob eine der Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2 \cdot (4x)^4$$

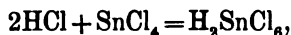
oder

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2 \cdot (8x)^8$$

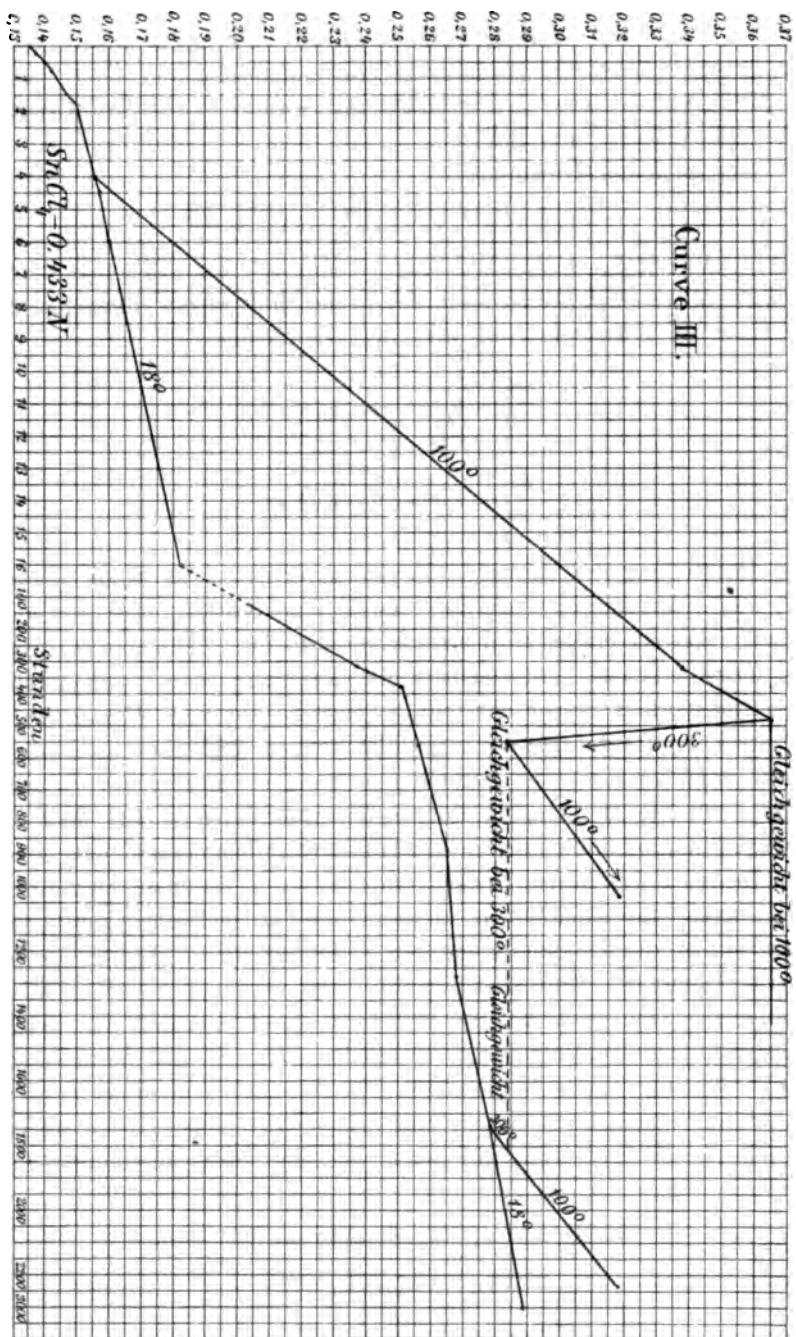
zur Darstellung des zeitlichen Reaktionsverlaufs brauchbar ist, wobei noch vorausgesetzt ist, daß das Kolloid Sn(OH)_4 sich mit konstanter, aktiver Masse an der Reaktion beteiligt. Daß eine derartige die Gegenreaktion berücksichtigende Gleichung den beobachteten Reaktionsverlauf besser darstellt, ist bereits aus den Werten $\Delta x/\Delta t$ zu ersehen; die Integrale dieser Gleichungen sind aber so kompliziert, daß sie nicht zur Berechnung geeignet erscheinen, es zeigt aber auch die Berechnung mittels der Quotienten $\Delta x/\Delta t$ statt der Differentialquotienten dx/dt in den Differentialgleichungen, daß keine von beiden Formeln den Reaktionsverlauf exakt darzustellen vermag, wenn auch eine Annäherung an den Gang der Beobachtungen unverkennbar ist, die bei Benutzung der 8. Potenz von x besser als bei der 4. Potenz ist. Eine ausreichende Übereinstimmung würde jedoch erst durch eine noch höhere x -Potenz erzielt werden, für welche eine rationelle Deutung nicht vorhanden ist. Es soll deshalb von der Anführung dieser Rechnungen hier Abstand genommen werden; es sei nur darauf hingewiesen, daß der offenbar komplizierte Mechanismus dieser Hydrolyse auf einer Bildung von Komplexmolekeln beruhen könnte, indem z. B.:



und



worüber weiter unten die Rede sein soll.



Mit der Lösung der Tabelle III im Stadium der Leitfähigkeit 0.1547 (4 Stunden) wurden noch folgende Versuche angestellt:

Zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes wurde ein Teil dieser Lösung in Einschmelzröhren auf 100° erhitzt, die Leitfähigkeit änderte sich (bei 18° gemessen) nach

	336	480	stündigem Erhitzen
auf	0.336	0.365	

und blieb dann merklich konstant; betrachtet man wiederum die gesamte Leitfähigkeit als von unbeeinflusster HCl herrührend, so würde dieser Gleichgewichtszustand bei 100° entsprechen

HCl 1.314, Sn(OH)₄ 0.329, SnCl₄ 0.104-norm.

Eine weitere Quantität der Lösung in diesem Gleichgewichtszustande wurde einer erneuten Erhitzung auf 300° unterworfen, wobei die Leitfähigkeit (18°) von 0.365 nach 72 Stunden auf 0.284 gesunken war, was unter den obigen Voraussetzungen berechnet den Konzentrationen

HCl 0.938, Sn(OH)₄ 0.235, SnCl₄ 0.198-norm.

entsprechen würde.

Jedenfalls ist ersichtlich, und stimmt mit den früheren Schlüssen und Beobachtungen (S. 4—6) überein, daß in der That das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen eine minder weitgehende Zersetzung des SnCl₄ erfordert, als bei tieferen, und daß beim Erhitzen eine Rückbildung von SnCl₄ bis zum neuen Gleichgewicht thatsächlich erfolgt.

Dementsprechend nahm beim nochmaligen Erhitzen der Lösung des 300°-Gleichgewichts auf 100° die Leitfähigkeit nach 480 Stunden wieder auf 0.3185 zu, näherte sich also wieder sehr merklich dem früheren 100°-Gleichgewichtszustand.¹

Der vorher erreichte 300°-Zustand wurde überdies noch durch Erhitzen einer Quantität der ursprünglichen Lösung im Stadium nach 47 Stunden (Leitfähigkeit 0.2175) ebenfalls erzielt. Alle diese Versuche beweisen, daß es sich um ausgesprochene, von zwei Seiten erreichbare, und mit der Temperatur in hohem Mafse verschiebbare Gleichgewichtszustände handelt.

¹ Daß dieser nicht völlig erreicht wurde, dürfte von der Alkaliabgabe der Einschlußröhre nach so langem Erhitzen herrühren.

erscheint, daß die diese Reaktion bedingenden Ionen in äußerst geringer Menge vorhanden seien. Gestützt wird diese Annahme einer minimalen Ionenspaltung des SnCl_4 durch die Erfahrung, daß weder reines Zinnchlorid — wie schon bekannt —, noch auch seine wässrigen Lösungen, ehe die Hydrolyse merklich eingetreten, nach meinen Beobachtungen irgend eine meßbare Leitfähigkeit zeigen. Auch das dielektrische Verhalten des reinen SnCl_4 spricht hierfür, welches in Göttingen von Herrn Dr. SERTZ auf Veranlassung von Herrn Prof. ABEGG geprüft wurde, indem es eine Dielektrizitätskonstante zwischen 2 und 3 ergab,¹ und nur eine Leitfähigkeit von der minimalen Größenordnung derjenigen des Benzols zeigte.

Diese mangelnde Leitfähigkeit der unzersetzten SnCl_4 -Lösungen im Gegensatz zu dem gut leitenden Produkte HCl der Hydrolyse ergab eine erste Prüfungsmethode für die Messung der vor sich gehenden Reaktion, aus deren Geschwindigkeit man hoffen durfte, über ihre Ordnung, d. h. die Anzahl der reagierenden Molekeln, und somit den Reaktionsmechanismus Aufschluß zu erhalten, einen Aufschluß, der um so verlockender erschien, als an der Reaktion ein Kolloid, die Zinnsäure, beteiligt ist, und über die aktive Masse von Kolloiden noch nichts bekannt ist.

Es wurde also zunächst die Zunahme der

Leitfähigkeit von SnCl_4 -Lösungen

mit der Zeit untersucht.

Die von Herrn Prof. LORENZ mir gütigst zur Verfügung gestellten Messungen hatten ihn bereits zu folgenden zwei Erfahrungen geführt:

1. „Die Änderung der Leitfähigkeit ist um so grösser, je konzentrierter die Lösung ist“; dagegen ist

2. „die Geschwindigkeit der Änderung der Leitfähigkeit um so grösser, je verdünnter die Lösung ist“.

Satz 1 ergibt sich aus 2 als wahrscheinliche Folge, wenn man annimmt, daß bei verdünnteren Lösungen vom Mischen des SnCl_4 und H_2O an bis zum Beginn der Leitfähigkeitsmessung bereits der größte Teil der Reaktion vorüber ist.

Die folgenden Versuche wurden mit Lösungen angestellt, die aus Wasser und einem zwischen 112—114° fraktionierten SnCl_4 dargestellt wurden. Geringer Wasserzusatz bildet leicht schmelzbare

¹ Nach mündlicher Mitteilung.

Hydrate, von denen solche bis $9\text{H}_2\text{O}$ bekannt sind. Dieselben leiten in flüssigem Zustande den elektrischen Strom nicht, und scheinen in meßbaren Zeiträumen keine hydrolytische Zersetzung zu erleiden. Erst bei größeren Wassermengen beginnt die Hydrolyse merkliche Geschwindigkeiten anzunehmen.

Die in folgender Tabelle I angeführten Versuche zeigen gleichzeitig den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitszunahme, indem von jeder Lösung ein Teil bei 18° , ein anderer bei 50° gehalten wurde. Zur Leitfähigkeitsmessung wurden auch die Proben der auf 50° gehaltenen Lösungen auf 18° abgekühlt, so daß die Leitfähigkeiten beider Teile direkt vergleichbar sind. Bei dem langsamen Reaktionsverlauf bedingt die kurze Abkühlungszeit der 50° -Lösungen keine merkliche Entstellung des Reaktionsbildes. In der Tabelle sind als K_0 die sofort nach dem Mischen beobachteten Leitfähigkeiten angeführt. Die im Verlauf der Reaktion sich ergebenden Leitfähigkeiten sind unter den bei dieser Reaktion herrschenden Temperaturen tabelliert. Alle Leitfähigkeiten, hier wie im folgenden, sind in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ berechnet¹

Tabelle I.

1 ccm $\text{SnCl}_4 + 100$ ccm H_2O .			2.5 ccm $\text{SnCl}_4 + 100$ ccm H_2O .		
Std.	$K_0 = 0.0888$		Std.	$K_0 = 0.1432$	
	18°	50°		18°	50°
24	0.0948	0.1025	24	0.182	0.226
48	0.101	0.1045	48	0.196	0.236
72	0.1025	0.1045	72	0.203	0.238
120	0.10255	0.1045	96	0.210	0.240
288	0.103	0.1045	120	0.211	0.241
			408	0.224	0.243

5 ccm $\text{SnCl}_4 + 100$ ccm H_2O .		
Std.	$K_0 = 0.136$	
	18°	50°
24	0.178	0.278
48	0.195	0.290
72	0.215	0.308
96	0.220	0.309
120	0.227	0.310
480	0.250	0.340

¹ Vergl. KOHLRAUSCH und HOLBORN: „Leitvermögen etc.“ (Leipzig 1898).

konstatiert werden. Dagegen ist die Leitfähigkeit gegen die der verwendeten HCl-Konzentration ganz erheblich verkleinert, was sich auf folgende Einflüsse zurückführen könnte:

Erstens können nach der Gleichung $2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{SnCl}_4 = (\text{H}^+)_2(\text{SnCl}_6)^{--}$ aus 4 Ionen (2H^+ , 2Cl^-) nur 3 Ionen (2H^+ , SnCl_6^{--}) entstehen, welche die Elektrizität leiten, zweitens wandert wahrscheinlich das eine komplexe Anion (SnCl_6) langsamer als jedes der einfachen Cl^- -Ionen, und drittens bewegen sich die Ionen in einem Nichelektrolyten (SnCl_4 und $\text{Sn}(\text{OH})_4$) enthaltenden, also stärker widerstehenden Medium als Wasser.

Die plötzliche grofse Verschlechterung des Leitvermögens kann nicht wohl einem anderen Grunde, als einer solchen Komplexbildung zugeschrieben werden.

Um hierüber weiteren Aufschluß zu gewinnen, wurde das entsprechende, komplexe Salz des Natriums in Lösung untersucht, da nach bekannten Erfahrungen zu erwarten war, dafs der Zerfall des komplexen Ions in einem Salz geringer als bei der Säure sei.¹

Setzt man SnCl_4 zu einer gesättigten NaCl-Lösung, so scheidet sich ein Teil des NaCl ab, während alles Sn in Lösung bleibt.²

Tabelle VI.

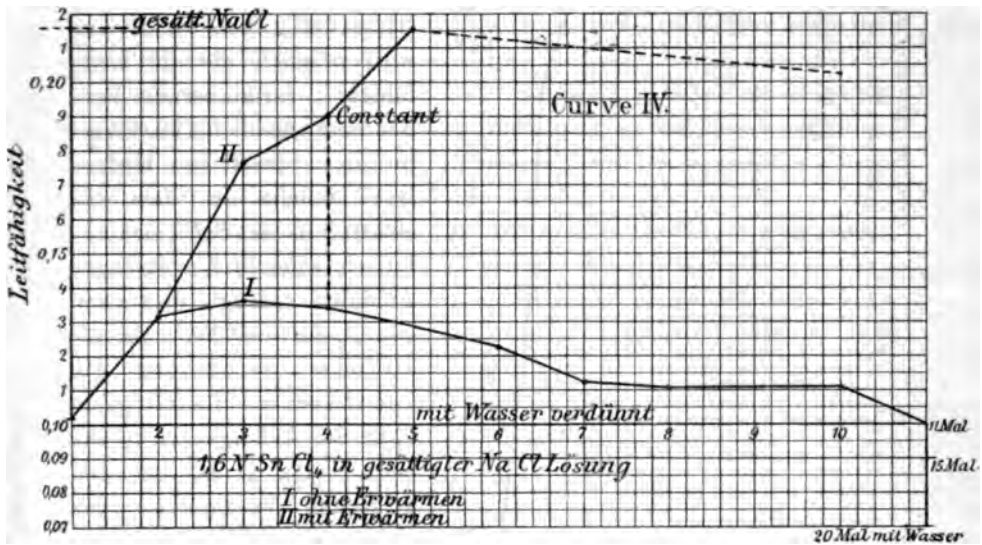
(1) Gesättigte NaCl-Lösung ($K=0.216$) + 1.6-n. SnCl_4 ($K=0.102$).²
Verdünt auf das n-fache Volum mit Wasser.

n =	K gleich nach Mischung	K nach längerem Erhitzen
1	0.102	0.102
2	0.132	0.132
3	0.137	0.177
4	0.134	0.190
5	0.129	0.216
6	0.123	—
7	0.112	—
8	0.1105	—
10	0.1105	0.2025
	0.101	—
15	0.090	—
20	0.070	—

¹ Über die Gründe hierfür siehe ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* 20, 453; insbes. 480.

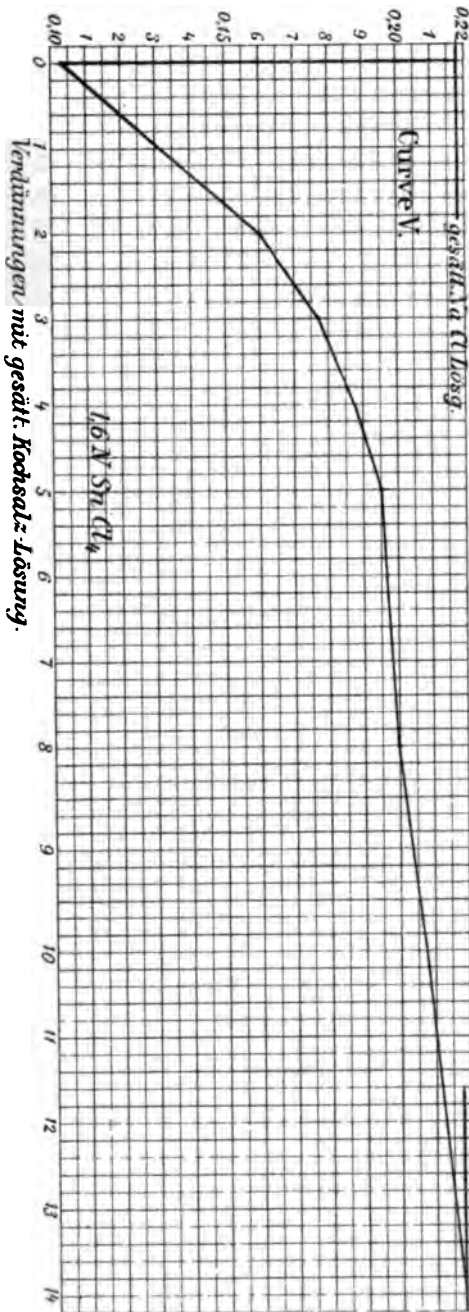
² 100 ccm einer mit NaCl gesättigten Lösung bei 18° enthalten neben 18.5 g $\text{SnCl}_4=0.71$ -norm. nur 23.4 g NaCl=4-norm., neben 4.16 g $\text{SnCl}_4=1.6$ -norm. nur noch 16.6 g NaCl=2.84-norm.; während eine SnCl_4 -freie gesättigte Lösung 31.7 g=5.42-norm. NaCl enthält. Die Analysen der Lösungen wurden durch Ausfällen und Auswaschen des NaCl mit Alkohol erhalten.

Diese an NaCl gesättigte Sn-haltige Lösung zeigt beim Verdünnen mit gesättigter NaCl-Lösung kein Anzeichen von Hydrolyse, sondern eine regelmäßige Annäherung des Leitvermögens an das der gesättigten NaCl-Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser dagegen äußert sich die Hydrolyse in sehr auffälliger Weise durch ein rapides Ansteigen der spezifischen Leitfähigkeit, die derart wirkt, daß eine 5fach verdünnte Lösung mehr als das doppelte Leitvermögen der Ausgangslösung besitzt, und die etwa 11fach verdünnte noch dieselbe Leitfähigkeit, wie die erste zeigt. Die vorstehende Tabelle VI erhält diese Beobachtungen.



(2) Lösung wie (1), verdünnt mit gesättigter NaCl-Lösung.

n =	K gleich nach Mischung	K nach längerem Erhitzen
1	0.102	—
2	0.160	—
3	0.1775	—
4	0.188	—
5	0.195	—
6	0.196	—
8	0.200	—
10	0.207	—
∞	0.216	—



Während die Verdün-
 nungen der NaCl + SnCl₄-
 Lösung mittels gesättigter
 NaCl-Lösung (2) die Leit-
 fähigkeit von dem Anfangs-
 wert $K=0.102$ ganz regel-
 mäßig, und wie zu erwarten,
 demjenigen der verdünnten
 Flüssigkeit $K=0.216$ zu-
 führen, macht sich eine ab-
 norme Wirkung beim Wasser
 (1) auffällig bemerkbar: es
 wird nämlich die die Leit-
 fähigkeit vermindern-
 de Verdünnung erheblich über-
 kompensiert durch eine Hydro-
 lyse, welche aus dem an-
 elektrolitischen SnCl₄ elektro-
 lytisch leitende Zersetzungs-
 produkte erzeugt, und zwar
 soweit, daß erst bei mehr als
 10 facher Verdünnung die
 spezifische Leitfähigkeit
 unter den Anfangswert herab-
 geht. Da z. B. bei der
 10 fachen Verdünnung der
 ursprünglichen Lösung in der
 Volumeinheit nur noch $\frac{1}{10}$
 des zuerst vorhandenen NaCl
 vorhanden ist, so müssen
 die übrigen $\frac{9}{10}$ der anfäng-
 lichen Leitfähigkeit von den
 hydrolytischen Produkten,
 also wesentlich der Salzsäure
 herrühren. Man kann sich
 von den Verhältnissen folgende
 Vorstellung bilden, bei wel-
 cher die von den Vorgängen
 nicht berührten Na⁺-Ionen außer Betracht bleiben können.

1. 2Cl^- -Ionen bilden mit SnCl_4 komplexe, zweiwertige Ionen $[\text{SnCl}_6]^{--}$, deren Existenz durch das Bestehen der festen Salze (z. B. Na_2SnCl_6) bewiesen wird.

Da für diese Komplexionbildung offenbar die Gleichung gilt:



so muß gemäß dem GULDBERG-WAAGE'schen Gesetze eine Gleichgewichtsbedingung bestehen, welche die Konzentrationen c dieser drei Stoffe in die Beziehung

$$c_{\text{SnCl}_6^{--}} = k \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot c_{\text{SnCl}_4} \quad \text{oder} \quad \frac{c_{\text{SnCl}_6^{--}}}{c_{\text{SnCl}_4}} = k \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 \quad (1)$$

bringt, worin k eine Konstante bedeutet.

Die Beziehung besagt also, daß die pro Molekel SnCl_4 gebildete Quantität von Komplexionen SnCl_6^{--} proportional dem Quadrat der Cl^- -Ionenkonzentration ist.

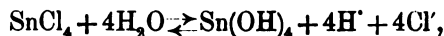
Bei Abnahme der Cl^- -Konzentration (bei Wasserverdünnung) nimmt also die Spaltung der Komplexe in SnCl_4 und 2Cl^- rapide zu.

Die Leitfähigkeitsverschlechterung von NaCl -Lösungen durch SnCl_4 -Zusatz ist demnach bedingt

a) durch teilweise Bildung eines weniger beweglichen Komplexions (SnCl_6^{--}) aus zwei beweglicheren Ionen Cl^- ,

b) durch die Änderung des Mediums, welche durch das im Gleichgewicht freie, nicht im Komplex befindliche SnCl_4 herbeigeführt wird.

2. Das beim Verdünnen freiwerdende SnCl_4 unterliegt der Hydrolyse, wahrscheinlich nach der Gleichung



welche die Gleichgewichtsbedingungen ergibt:

$$c_{\text{SnCl}_4} = k' \cdot c_{\text{Sn}(\text{OH})_4} \cdot c_{\text{H}^+}^4 \cdot c_{\text{Cl}^-}^4, \quad (2)$$

da $c_{\text{H}_2\text{O}}$ als nahe konstant gelten darf.

Diese Gleichung zeigt, daß die Hydrolyse des SnCl_4 mit der Abnahme der Cl^- -Konzentration rapide zunimmt.

Eliminieren wir aus (1) und (2) das für die Leitfähigkeit nur sekundär (cf. 1. b) in Betracht kommende SnCl_4 , so wird

$$c_{\text{SnCl}_6^{--}} = K \cdot c_{\text{Sn}(\text{OH})_4} \cdot c_{\text{H}^+}^4 \cdot c_{\text{Cl}^-}^6. \quad (3)$$

Berücksichtigt man nun, daß die Konzentrationen gleich Mol/Volum, also umgekehrt proportional dem Volum v sind, so zeigt Gleichung (3), daß — die Konzentration der Zinnsäure als Niederschlag, oder Kolloid gelöst, konstant angenommen — die Kon-

zentration der Komplexionen SnCl_6 umgekehrt proportional der 10. Potenz der Verdünnung v ist, was zunächst qualitativ den aus der Leitfähigkeitszunahme hervorgehenden ungeheuren Fortschritt der Hydrolyse bei Verdünnung zu erklären geeignet ist.

Um die vorstehenden Gleichungen nun quantitativ zu bestätigen, ist es notwendig, sich über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des Gleichgewichts Kenntnis zu verschaffen. Versuche dazu sind im folgenden begonnen worden.

Da die Leitfähigkeiten günstigsten Falles über die Konzentrationen der Ionen Aufschluss geben können, wozu aber die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten und deren Beeinflussung durch die vorhandenen anelektrolytischen Molekeln (SnCl_4 und $\text{Sn}(\text{OH})_4$) bekannt sein müßten, was nicht der Fall und auch schwer zu erreichen ist, so schien es zunächst von Wert, durch Gefrierpunktserniedrigungen die Gesamtzahl der Molekeln (einschließlich der Ionen) zu ermitteln, und ferner die Konzentrationen möglichst vieler der einzelnen Molekel- resp. Ionengattungen durch spezielle Methoden festzustellen. So wurde vorläufig über die Konzentration der H^+ -Ionen durch Methylacetatkatalyse Aufschluss gesucht.

Es ergab:

0.433-n. SnCl_4 -Lösung (siehe Tabelle III) im Stadium 16-stündiger Zersetzung, $K=0.182$, scheinbar = 0.471-n.HCl, Gefrierpunktserniedrigung gegen Wasser $\Delta=3.43^\circ$.

Rechnet man mit dem scheinbaren HCl-Gehalt (der sich aus der Leitfähigkeit für reine HCl berechnet ergibt), so erniedrigt

0.471-n. HCl¹ um 1.743°;
an anderen Molekeln enthält die Lösung:

$$\text{SnCl}_4 \quad 0.433 - \frac{1}{4} \cdot 0.471 = 0.315;$$

für das SnCl_4 würde also die Erniedrigung $0.315 \cdot 1.85^\circ = 0.584^\circ$;
zusammen für SnCl_4 und HCl also 2.33°.

Die Differenz von 1.1° gegen die wirklich beobachtete Gefrierpunktserniedrigung müßte also auf Rechnung der 0.118 Mol. $\text{Sn}(\text{OH})_4$ kommen, was offenbar unmöglich ist, da dieselbe als Kolloid jedenfalls garnicht merklich zur Gefrierpunktserniedrigung beiträgt.

Die jedenfalls vorhandene Komplex-Ionenbildung ist hier garnicht in Rechnung gezogen, sie würde offenbar noch geringere Depressionen verlangen, also noch weniger mit dem Experiment

¹ Nach ROLOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 18, 575.

vereinbar sein; man darf also zunächst vermuten, daß in diesen verhältnismäßig verdünnten Lösungen die Bildung von Komplex-Ionen in sehr geringer Menge erfolgt.

Wir rechnen also weiter mit der Annahme, daß im wesentlichen die Hydrolyse aus SnCl_4 nur HCl und $\text{Sn}(\text{OH})_4$ bildet, von denen letzteres als Kolloid auf die Gefrierpunkte nicht erniedrigend wirkt. Wir machen nun die weitere plausible Annahme, daß die beobachtete Leitfähigkeit zwar lediglich von HCl herrührt, jedoch durch die anwesenden Nichtelektrolyte auf $\frac{1}{x}$ des für reine HCl gültigen Wertes vermindert ist; dann würde in der eben betrachteten Lösung die Normalität der HCl statt 0.471 zu $x \cdot 0.471$ zu veranschlagen sein, und die Gefrierpunktsdepression von

$$3.43^\circ = \underbrace{1.743^\circ \cdot x}_{\text{HCl}} + \underbrace{\left(0.433 + \frac{x \cdot 0.471}{4}\right) \cdot 1.85^\circ}_{\text{SnCl}_4}$$

sich berechnen; hieraus läßt sich x berechnen, und ergibt sich zu 1.34, d. h. also die in der hydrolysierten SnCl_4 -Lösung befindliche HCl müßte um 34% schlechter leiten als reine HCl von gleicher Konzentration.

Man muß nun voraussetzen, daß in den weiteren Zersetzungsstadien derselben SnCl_4 -Lösung annähernd dieselbe Beeinflussung der HCl -Leitfähigkeit vorhanden sei; dies läßt sich durch analoge Berechnung einer Gefrierpunktsdepression in einem weiteren Stadium dieser SnCl_4 -Lösung prüfen. Es war nämlich nach 47-stündiger Hydrolyse (siehe Tabelle III), $K=0.2175$, für die scheinbare 0.577-n. HCl $\Delta=3.96^\circ$ bestimmt worden. Es müßte demnach

$$3.96^\circ = \underbrace{2.125^\circ \cdot x}_{\text{HCl}^1} + \underbrace{\left(0.433 - \frac{x \cdot 0.577}{4}\right) \cdot 1.85^\circ}_{\text{SnCl}_4}$$

Hieraus wird $x=1.32$, also in bester Übereinstimmung mit dem vorher gefundenen 1.34.

Man darf also mit ziemlicher Sicherheit die mit dem Mittelwert 1.33 multiplizierten HCl -Konzentrationen, wie sie die Leitfähigkeiten der 0.433-n. SnCl_4 -Lösung, als HCl in reinem Wasser be-

¹ Interpoliert aus den Werten von ROLOFF, l. c. S. 576.

rechnet, ergeben, als die wahren HCl-Konzentrationen annehmen Derselbe Wert 1.33 ergibt sich natürlich auch, wenn man die Differenz beider obiger Gefrierpunkte $3.96^{\circ} - 3.43 = 0.53$ als durch die HCl-Zunahme bedingt betrachtet: da die molekulare Erniedrigung von HCl $= 2 \cdot 1.85^{\circ} = 3.7^{\circ}$ ist, so entsprechen 0.53° Depression $\frac{0.53^{\circ}}{3.7^{\circ}} = 0.143$ Mol HCl, während die Leitfähigkeit nur $0.577 - 0.471 = 0.106$ Mol anzuzeigen scheint. $\frac{0.143}{0.106} = 1.35$.

Aus der Übereinstimmung der gefundenen Faktoren dürfen wir den für die weitere Erforschung wichtigen Schluss ziehen, daß äquivalente Mengen von SnCl_4 und $\text{Sn}(\text{OH})_4$ die Leitfähigkeit in gleichem Masse beeinflussen, und zwar im vorliegenden Falle, für 0.433 Mol Sn in Lösung, eine Verminderung der Leitfähigkeit auf das $\frac{1}{1.33} = 0.75$ fache hervorbringen. Es ist von Interesse, diese Leitfähigkeitsbeeinflussung mit den Daten von ARRHENIUS¹ zu vergleichen: Um die Anzahl Volumprocente SnCl_4 einer 0.433-n. SnCl_4 -Lösung zu ermitteln, die also 69.6 g SnCl_4 im Liter, also etwa 7 g in 100 ccm enthält, ist die Kontraktion beim Mischen von SnCl_4 und H_2O strenggenommen zu berücksichtigen, da dieselbe bei ca. 7%-Lösung jedoch weniger als 2% des Volums beträgt, so darf mit der gleichen Unsicherheit der Volumgehalt der 0.433-n. SnCl_4 -Lösung $= 6.96 \cdot 0.448$ ccm $= 3.12$ ccm in 100 ccm der Lösung gesetzt werden ($0.448 =$ Volum von 1 g SnCl_4).² Unsere Lösung enthält demnach 3.1 Vol.-Prozent. Bezeichnet man, wie ARRHENIUS, mit α den spezifischen Koeffizienten des Nichtleiters, welcher bei x Volumprozentgehalt desselben die Leitfähigkeit K des Elektrolyten durch diejenige K_0 des Nichtleiter-freien Elektrolyten

$$K = K_0(1 - \alpha \cdot x)$$

darstellt, so haben wir $\frac{K}{K_0} = 1 - \alpha \cdot x$ hier $0.75 = 1 - 3.1\alpha$ zu setzen, woraus

$$\alpha = 0.080$$

folgt.

Diese Zahl ist im Vergleich zu den von ARRHENIUS für die verschiedensten organischen Nichtleiterzusätze gefundenen α -Werten

¹ ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 9, 487.

² Siehe DAMMER, *Handbuch* II, 1, 664.

auffallend groß; dieselben sind alle nahezu gleich 0.016, also würde SnCl_4 etwa 5fach so stark erniedrigend auf die Leitfähigkeit wirken. Die Annahme, diese starke Erniedrigung auf Komplex-Ionenbildung zu schieben, führt jedoch, wie oben gezeigt, bei den Gefrierpunktsbeobachtungen auf Unwahrscheinlichkeiten.

Vermittelt des gefundenen Faktors 1.33 berechnet sich aus Tabelle III die nach 3000-stündiger Hydrolyse erreichte HCl-Konzentration zu $1.33 \cdot 0.955 = 1.27$ -normal, während aus 0.4334-n. SnCl_4 bei völliger Hydrolyse 1.73-n. HCl entstehen würde. Das Gleichgewicht der Hydrolyse ergibt sich also auch hieraus — übereinstimmend mit den anderweitigen Befunden — als beträchtlich entfernt von vollständiger Zersetzung des SnCl_4 .

Zur Feststellung der H^+ -Ionenkonzentration in den verschiedenen SnCl_4 -haltigen Lösungen wurden die Geschwindigkeiten von Methylacetatkatalysen gemessen. Diese Messungen können selbst dann zur H^+ -Ionenanalyse Verwendung finden, wenn deren Konzentration im Laufe der Hydrolyse variiert, es muß nur die Geschwindigkeit der Hydrolyse gering gegen diejenige der Katalyse sein,¹ so daß die Änderung der H^+ -Konzentration während des Verlaufs der Katalyse annähernd vernachlässigt werden kann.

Die folgenden Versuche wurden derart angestellt, daß einer bekannten Menge der Lösung wenig ($< 5\%$) Methylacetat zugesetzt (um das Medium durch den Zusatz nicht wesentlich zu ändern), und durch Titration die Zunahme des Säuretitors mit der Zeit ermittelt wurde.²

Die Geschwindigkeitskonstante für die bekannte (=1.44-norm.) H^+ -Konzentration³ einer 2.22-norm. HCl wurde in einem Parallelversuch, wie die anderen bei 20° , ermittelt, sie ergab sich zu 0.0048.

¹ Falls das Gesetz der Hydrolysegeschwindigkeit, also die Variation der H^+ -Ionen mit der Zeit bekannt wäre, so könnte natürlich die Katalyse auch für schnell sich hydrolysierende SnCl_4 -Lösungen mit Einsetzung der variablen H^+ -Konzentration berechnet werden.

² Bei der Titration erhält man außer der dem Ester entstammenden Essigsäure, sowohl die freie, wie die in SnCl_4 vorhandene HCl.

³ Die H^+ -Konzentration 1.44 dieser HCl-Lösung ist aus der Leitfähigkeit (siehe KOHLRAUSCH und HOLBORN, l. c.) berechnet; da aber in so hochkonzentrierten Lösungen wegen geringeren Reibungswiderstandes Ionenkonzentration und Leitfähigkeit höchst wahrscheinlich nicht mehr proportional sind, so ist 1.44 als ein oberer Grenzwert zu betrachten.

Da die Versuche nicht auf grofse Genauigkeit Anspruch machen wollen, sondern über die H'-Konzentrationen nur annähernden Aufschluß verschaffen sollten, so werden sie im folgenden nicht explicite wiedergegeben, sondern nur der Mittelwert k der Katalysierungskonstante angeführt, sowie unter H' die als $\frac{1.44 k}{0.0048}$ berechnete Konzentration der H'-Ionen.

Die Katalysierungskonstanten k sind $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, worin die Katalysierungsdauer t in Minuten, \log der dekadische Logarithmus, a die zersetzbare, x die nach t Minuten zersetzte Menge Methylacetat bedeutet.

Tabelle VII.

	k	H'	H'_{max.}	
2.22-n. HCl ($K=0.555$)	0.0048	1.44	—	
0.433-n. SnCl ₄ ($K=0.288$) (Tabelle III)	0.0020	0.61	1.73	(1)
0.0864-n. SnCl ₄ ($K=0.106$)	0.0011	0.33	0.35	(2)
2.451-n. HCl + 0.366-n. SnCl ₄ ($K=0.483$) (Tabelle V)	0.0035	1.05	(1.5 + 1.46 =) 2.96	(3)
1.019-n. NaCl + 1.1-n. SnCl ₄ ($K=0.224$)	0.0040	1.2	4.4	(4)
$\frac{1}{10}$ (1.6-n. SnCl ₄ in gesättigter NaCl) = 0.28-n. NaCl + 0.16-n. SnCl ₄ $K=0.1105$ (Tabelle VI)	0.0010	0.30	0.64	(5)
$\frac{1}{1}$ (1.6-n. SnCl ₄ in gesättigter NaCl) = 2.8-n. NaCl + 1.6-n. SnCl ₄ ($K=0.102$) (Tabelle VI)	0.0002	0.06	6.4	(6)

Nimmt man die aus SnCl₄ entstehende HCl — was für eine Annäherungsrechnung genügt — als vollständig dissoziiert an, so berechnen sich für vollständige Hydrolyse die unter H'_{max.} bezeichneten maximalen, möglichen H'-Konzentrationen. Der Vergleich dieser und der nach den Ergebnissen der Katalysen wirklich vorhandenen H'-Ionen lehrt zunächst [(1) und (2)], daß in verdünnten SnCl₄-Lösungen die Hydrolyse relativ weiter geht, als in konzentrierten, ferner [(3), (4), (5), (6)], daß die Hydrolyse durch überschüssige Cl'-Ionen zurückgedrängt wird, und zwar um so mehr, je größer das Verhältnis Cl:Sn wird, wie nach Gleichung (2) S. 18 zu erwarten ist.

Ein sehr merkwürdiges Ergebnis liefert (3): Die H^+ -Konzentration erscheint hier derartig gering, wie sie nach der angewandten HCl garnicht sein könnte; denn selbst wenn $SnCl_4$ garnicht hydrolysiert würde, müfste die H^+ -Konzentration die der 2.45-norm. HCl entsprechende, d. i. 1.5-norm. sein: sie findet sich erheblich geringer, nämlich 1.05-norm. Die Annahme, dafs sich die Komplexsäure H_2SnCl_6 gebildet habe, ist nicht ausreichend, denn erstens blieben dann immer noch 1.7 Mol. HCl frei, deren H^+ -Ionenkonzentration die gesamte beobachtete erreichen müfste, und zweitens ist nicht einmal anzunehmen, dafs die Komplexsäure völlig undissoziiert sei, vielmehr ist dieselbe als stark dissoziiert vorauszusetzen, da ihr Anion nach **ABEGG** und **BODLÄNDER**¹ stärker elektroaffin als Cl^- sein mufs.

Man wird also zu der nicht unwahrscheinlichen Annahme gedrängt, dafs die anwesenden Nichtelektrolyte die Dissoziation der Säure stark vermindern, es müfste sonst — was für die Brauchbarkeit der Katalyse zur Feststellung der H^+ -Konzentration in unseren Systemen verhängnisvoll wäre — die Katalysierungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von $SnCl_4$ oder $Sn(OH)_4$ sehr erheblich von der in anderen Lösungen verschieden, und zwar verlangsamt verlaufen.

Die vorliegenden Untersuchungen bieten zur Entscheidung dieser Fragen noch keine sichere Handhabe, so dafs die angestrebte vollständige Kenntnis der Konstitution der $SnCl_4$ -Lösungen noch bei weitem nicht erreicht ist.

Ich glaubte dennoch die bisher erhaltenen Ergebnisse in dieser Richtung schon jetzt veröffentlichen zu dürfen, weil mich äufsere Umstände für einige Zeit an der beabsichtigten Fortsetzung dieser Untersuchung verhindern, und mehr noch, weil doch immerhin einiges Neue und, wie ich hoffen darf, nicht Uninteressante über das Wesen der $SnCl_4$ -Lösung sich ergeben hat.

Es ist der Nachweis erbracht, dafs $SnCl_4$ in Wasser einer zeitlich bequem mefsbaren Hydrolyse unterliegt; dafs diese Hydrolyse zu einem Gleichgewichtszustande zwischen $SnCl_4$, $Sn(OH)_4$, HCl , H_2SnCl_6 und H_2O führt; dafs dieses Gleichgewicht sich mit der Temperatur in einem Sinne verschiebt, welcher aus der Lösungs-, resp. Hydrolysewärmetonung thermodynamisch sich voraussehen liefs; dagegen haben die Konzentrationsbestimmungsversuche der einzelnen am Gleichgewicht beteiligten Molekelgattungen mittels Gefrierpunktniedrigungen und Methylacetatkatalyse noch nicht zu

¹ **ABEGG** und **BODLÄNDER**, *Zeitschr. anorg. Chem.* (1899) **20**, 475.

sicheren Ergebnissen geführt. Auch die Auffindung von Lösungen, deren Leitfähigkeit durch Verdünnung bis zum 11 fachen Volumen nicht abnimmt, bei geringeren Verdünnungen sogar bis aufs Doppelte ansteigt, dürfte nicht ohne Interesse sein.

Diese Arbeit wurde im Sommersemester 1898 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen auf Anregung von Herrn Professor ABEGG begonnen, und im Sommer 1899 im chemischen Institut der Universität Breslau unter der Leitung desselben beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor ABEGG, für die mir jederzeit, sowohl in Göttingen, wie in Breslau zuteil gewordene Hilfe meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen. Auch den Direktoren der beiden Institute, Herrn Professor Dr. NERNST und Geheimrat Professor Dr. LADENBURG, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Breslau und St. Petersburg, November 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1899.

Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze.

Von

F. W. KÜSTER und A. THIEL.

(Mitgeteilt von A. THIEL.)

Mit 1 Figur im Text.

In einer Arbeit „Über Gleichgewichterscheinungen bei Fällungsreaktionen“¹ hat der Eine von uns das Ergebnis eingehender Untersuchungen mitgeteilt über die gemischten Niederschläge, welche bei teilweiser Fällung von zugleich Chlorkalium und Bromkalium enthaltenden Lösungen mit Silbernitrat ausfallen.

Es hatte sich ergeben, daß bei solchen Fällungen der Niederschlag stets gleichzeitig Bromsilber und Chlorsilber enthält, und zwar nimmt bei wachsendem Gehalte der Lösung an Bromkalium die Menge des Bromsilbers im Niederschlage ebenfalls zu, in der Weise, daß das Verhältnis $\frac{\text{AgBr}}{\text{AgCl}} : \frac{\text{KBr}}{\text{KCl}}$ in ganz regelmäßiger Weise langsam wächst, während der Niederschlag alle Stufen von Chlorsilber mit Spuren von Bromsilber bis zu fast reinem Bromsilber durchläuft.

Es lag nahe, im Anschlusse an diese interessanten Resultate u. a. die Löslichkeit der gemischten Halogensilberniederschläge zu untersuchen, was in der genannten Arbeit bereits in Aussicht gestellt wurde.²

Als geeignetes Hilfsmittel wählten wir die Messung der Potentiale, die Silber in den mit jenen Niederschlägen im Gleichgewichte stehenden Lösungen zeigt. Die zu erwartenden Resultate verdienen auch noch deshalb besonderes Interesse, weil über „gemischte umkehrbare Elektroden zweiter Art“ bislang noch garnichts bekannt war.

Indem genauere Angaben über die Ausführung dieser Messungen einer späteren, ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben, sollen hier nur kurz die Resultate einer Versuchsreihe wiedergegeben werden.

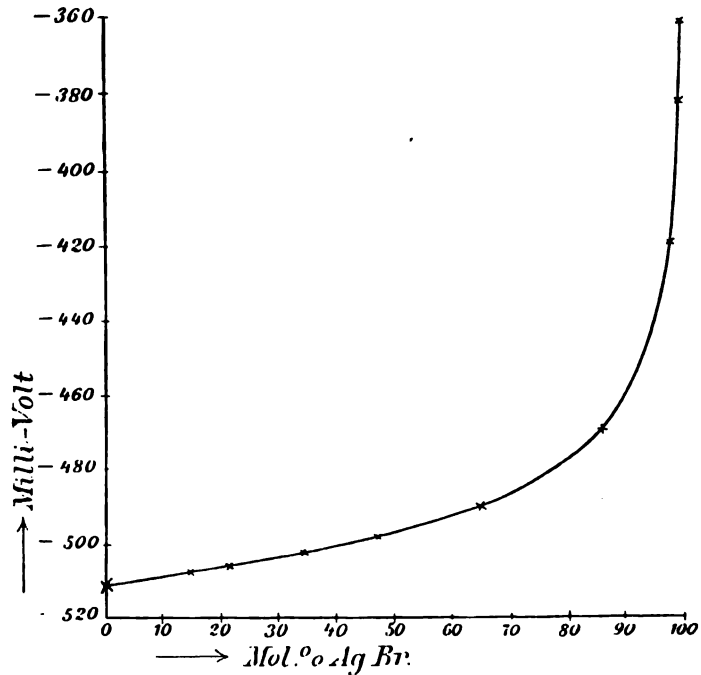
¹ *Z. anorg. Chem.* **19**, 81—96.

² l. c. S. 94.

Chlorbromsilberelektroden gaben in normalen Chlorbromkaliumlösungen folgende Potentiale:¹

Mol. % AgBr	Mol. % KBr	Milli-Volt
0.00	0.000	-510.0
7.32	0.0274	-508.7
14.4	0.056	-507.0
21.3	0.086	-506.0
34.5	0.155	-502.0
46.5	0.226	-497.1
62.1	0.371	-489.8
86.2	1.140	-470.1
98.4	9.023	-420.0
99.6	39.007	-382.5
100.00	100.000	-362.0

In der Spalte „Mol. % AgBr“ ist die Zusammensetzung des Niederschlages angegeben, mit welchem der Brom- und Chlorkalium



¹ Gemessen wurde gegen die Normalelektrode (Hg | HgCl in *n*-KCl) bei 25°, deren Potential mit -0.5600 Volt in Rechnung gesetzt wurde.

enthaltende Elektrolyt im Gleichgewicht steht, mit welchem die Elektroden auch zum Teil formiert waren. Die Spalte „Mol. % KBr“ giebt die Zusammensetzung der normalen Halogenkaliumlösung wieder.

Die Kurve läßt den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Niederschlages (Abscissen) und dem Potential der Elektrode (Ordinaten) leicht übersehen.

Eine Ergänzung der erhaltenen Resultate durch Messung von Zersetzungsspannungen, sowie die Ausdehnung der Untersuchung auf das System Bromsilber. — Jodsilber u. s. w. ist bereits im Gange. Wir hoffen bald ausführlich darüber berichten zu können.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, November 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1899.

Über komplexe Palladiumsalze.

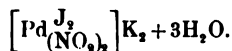
Von

ARTHUR ROSENHEIM und HERRMANN ITZIG.

Bei Fortsetzung früherer Versuche über komplexe Palladiumsalze¹ wurden die folgenden bisher noch unbekanntes schön charakterisierten Verbindungen erhalten. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung vollständig schon bekannten Salzen des zweiwertigen Platins, und es läßt sich mit Bestimmtheit voraussagen, daß ebenso wie beim Platin² auch hier die betreffenden Verbindungsklassen noch zahlreiche andere leicht isolierbare Individuen umfassen müssen.

Kaliumpalladiumjodonitrit.

Eine konzentrierte wässrige Kaliumnitritlösung löst bei Wasserbadtemperatur große Mengen von Palladiumjodür auf. Die vollständig abgesättigte tiefrote Lösung ergibt beim Stehen über Schwefelsäure eine reiche Ausbeute von purpurroten, prismatischen Nadeln, die an der Luft ziemlich schnell verwittern. Die Analyse³ des Körpers führte zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
K ₂ = 78	13.38 %	13.14 %
Pd = 106	18.18 „	18.54 18.67 %
J ₂ = 253	43.40 „	43.61 %
(NO ₂) ₂ = 92	15.78 „	15.90 15.69 %
(H ₂ O) ₃ = 54	9.26 „	—

583

¹ A. ROSENHEIM und TH. MAASS, *Z. anorg. Chem.* 18, 331.

² Vergl. VÉZES, *Ann. Chim. Phys.* 29, 145—215.

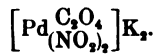
³ Palladium wurde durch alkalische Formalinlösung gefällt und nach vorsichtigem Glühen im Wasserstoffstrom zur Wägung gebracht. Salpetrige Säure wurde durch Einwirkung von schwefelsaurer Harnstofflösung im Stickstoff umgesetzt und dieser im Eudiometer gemessen. Jod wurde im Filtrat der Palladiumbestimmung als Jodsilber gefällt. Zur Kalibestimmung wurde Palladium durch Schwefelwasserstoff entfernt und dann Kaliumsulfat zur Wägung gebracht.

Das Salz entspricht vollständig den zuerst von NILSON¹ erhaltenen Platojodonitriten, nur dafs der Komplex der Palladiumverbindung wesentlich unbeständiger ist. Die wässerige Lösung des Salzes trübt sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell, bei 0° langsamer durch Abscheidung von Palladiumjodür. Schwache Säuren führen dieselbe Zersetzung sofort herbei. Schwefelwasserstoff fällt Palladiumsulfid.

Ein analoges Kaliumpalladiumchloronitrit hat VEZES² in dichroitischen, gelbbraunen Krystallen erhalten.

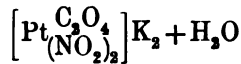
Kaliumpalladiumoxalatonitrit.

Eine gewogene Menge von Kaliumpalladiumnitrit $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur mit der auf 1 Mol. berechneten Menge Oxalsäure behandelt. Nach reichlicher Entwicklung von salpetriger Säure scheidet sich aus der erkalteten Lösung ein in schönen gelben Nadeln krystallisierendes Salz aus. Die in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser dagegen leicht lösliche Verbindung wird durch Umkrystallisieren gereinigt. Ihre Analyse führt zu der Formel:



	Berechnet:	Erhalten:
$\text{K}_2 = 78$	21.48 %	21.15 %
$\text{Pd} = 106$	29.12 „	28.72 „
$\text{C}_2\text{O}_4 = 88$	24.18 „	24.62 „
$(\text{NO}_2)_2 = 92$	25.27 „	25.37 25.18 %
364		

Auch hier hat VEZES³ eine analoge Platinverbindung



beschrieben.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11, 879.

² *Compt. rend.* 115, 111—113.

³ *Bull. Soc. Chim.* [3] 21, 143.

Ammoniumpalladiumtrichlorosulfit.

Eine konzentrierte Lösung von neutralem Ammoniumsulfid löst Ammoniumpalladiumchlorür $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ mit tieferer Farbe auf. Eine fast vollständig abgesättigte Lösung liefert beim Stehen über Schwefelsäure feuerrote, grofse, durchsichtige Krystalle einer leicht löslichen, komplexen Verbindung, deren Analyse folgende Resultate ergab:



	Berechnet:	Erhalten:
$(\text{NH}_4)_2 = 54$	14.07 %	14.05 14.17 %
Pd = 106	29.31 „	28.95 28.93 „
$\text{Cl}_2 = 106.5$	29.60 „	29.73 %
S = 32	8.88 „	8.67 „
$\text{O}_2 = 48$	13.32 „	—
$\text{H}_2\text{O} = 18$	4.82 „	—
364.5		

Analoge Platinverbindungen liegen in verschiedenen, von BIRNBAUM¹ dargestellten Salzen vor.

Herr Dr. A. SACHS in Breslau hat auf Veranlassung von Herrn Prof. HINTZE² im mineralogischen Universitätsinstitute dieses Salz krystallographisch untersucht, und hat die folgenden Beobachtungen gemacht.

Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch.

Axenverhältnis: $a : c = 1 : 0.8923$.

Beobachtete Formen: $m = (10\bar{1}0)$ $R = (51\bar{1}6)$.

Winkeltabelle.

Sämtliche Messungen mußten als Schimmermessungen ausgeführt werden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$R : R = (51\bar{1}6) : (\bar{6}516) =$	$73^\circ 32$	74° appr.
$R : m = (51\bar{1}6) : (10\bar{1}0) =$	$46^\circ 57$	$46^\circ 25$.
$R : m = (51\bar{1}6) : (01\bar{1}0) =$	—	$*64^\circ 15$.
$R : m = (51\bar{1}6) : (1\bar{1}00) =$	$75^\circ 38$	$75^\circ 45$.

Die dunkelfeuerroten, durchsichtigen Krystalle sind gestreckt nach der Vertikalen und meist tafelig nach einer Prismenfläche ausgebildet.

¹ *Lieb. Ann.* 152, 142.

² Die Verf. sind den beiden Herren zum besten Danke verpflichtet.

Spaltbar nach dem als Krystallfläche nicht auftretenden Prisma zweiter Ordnung. Doppelbrechung stark und positiv.

Lebhaft pleochroitisch; der ordentliche Strahl rötlichgelb, der außerordentliche dunkelkarminrot. Letzterer wird so stark absorbiert, daß bei einem Prisma von $30^{\circ} 53'$ bei gelbem Licht nur das Bild des ordentlichen Strahles wahrgenommen werden konnte. Brechungsquotient $w=1.6430$ für Natriumlicht.

Berlin N., Wissenschaftl.-chemisches Laboratorium, 27. November 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1899.

Über die Darstellung von amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten.

Von

WALTHER HEMPEL und VON HAASY.¹

Mit 1 Figur im Text.

Sehr viele Schlacken, die bei hüttenmännischen Prozessen auftreten, haben die Eigentümlichkeit, beim Zusammenkommen mit flüssigem oder dampfförmigem Wasser Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Diese Eigenschaft ist durch die gewöhnliche Annahme, daß diese Produkte Schwefelcalcium enthalten, nicht zu erklären, da dieses ein in Wasser unlöslicher und durch Wasser nicht zerlegbarer Körper ist, wie die Untersuchungen über das Verhalten der Sodarückstände des LE-BLANC-Verfahrens gelehrt haben.

Von dem Gedanken ausgehend, daß möglicherweise Sulfosilikate in den Schlacken enthalten sein könnten, wurde eine Untersuchung unternommen, um diese bis jetzt noch nicht bekannten Verbindungen darzustellen. Hierbei war es nötig, die Darstellungsmethoden des amorphen Siliciums und des Siliciumsulfids einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Es stellte sich dabei heraus, daß die in der Litteratur angegebenen Methoden zur Darstellung des amorphen Siliciums der Natur der Versuchsanordnung nach entweder nur in sehr kleinem Maßstabe ausgeführt werden können oder schlechte Ausbeute ergeben.

BERZELIUS giebt an, daß man Silicium darstellen kann, indem man Chlorsilicium oder Fluorsilicium über in einem Glasrohr erhitztes Kalium leitet oder indem man ein Gemisch von Kieselfluorkalium und metallisches Kalium in einem Eisenrohre erhitzt. Alle 3 Methoden eignen sich nicht für die Darstellung größerer Mengen von Silicium.

¹ Diese Arbeit ist ein Auszug der Inaugural-Dissertation des Dr. VON HAASY an der Universität Rostock.

Nach WÖHLER stellt man Silicium dar, indem man in einen glühenden eisernen Tiegel ein Gemisch von Kieselfluornatrium, Kochsalz und Natrium einträgt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt zur Entfernung des Natriumfluorids wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und das so gewonnene Silicium zuletzt noch mit wässriger Flusssäure behandelt. Das Verfahren leidet an dem Übelstand, daß das Natrium mit dem Kieselfluornatrium nicht innig genug gemischt werden kann und nach Beendigung der Reaktion gewöhnlich ein beträchtlicher Teil des reduzierten Siliciums verbrennt.

Nach GATTERMANN glüht man ein Gemisch von Quarzsand mit Magnesiumpulver. CL. WINKLER hat gezeigt, daß es zweckmäßiger ist, entweder dem Reaktionsgemisch etwas Magnesia zuzusetzen oder den Quarzsand in Überschuß zu nehmen, um die Bildung von Siliciummagnesium zu vermeiden.

Aus dem Reaktionsprodukt kann Silicium durch Umschmelzen mit Zink direkt krystallinisch erhalten werden oder aber es wird behufs Entfernung von Mg und MgO in konzentrierte Salzsäure eingetragen und der Rückstand mit Flusssäure gereinigt.

Die Reinigung des reduzierten Siliciums ist jedoch wegen des Überschusses an Quarzsand sehr schwierig; die Ausbeuten sind gering.

WARREN leitet Fluorsilicium über erhitztes Magnesium, wodurch Silicium und Fluormagnesium gebildet wird. Das Verfahren giebt schlechte Ausbeuten, da das Fluormagnesium zu schwer schmelzbar ist.

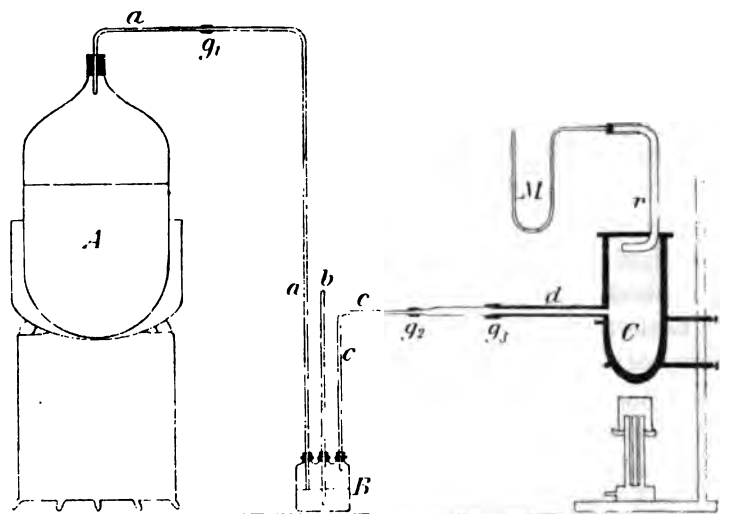
Mannigfache Versuche, um die vorgeschlagenen Methoden zu verbessern, führten schließlich zu dem im nachfolgenden beschriebenen Verfahren, welches gestattet, mit Leichtigkeit größere Mengen von Silicium darzustellen.

Als Grundlage diente die schon von ST. CLAIRE-DEVILLE vorgeschlagene Reaktion von Fluorsilicium auf Natrium. Es ist dieselbe besonders geeignet, da sich Fluorsilicium leicht darstellen läßt und das Natrium billig und leicht schmelzbar ist.

Vorversuche lehrten, daß die Reaktion zwischen Fluorsilicium und Natrium bei einer Temperatur von 400—500° gut vor sich geht. Die Reaktion ist dabei so heftig, daß der Apparat eine Einrichtung haben muß, die verhindert, daß durch das Verschwinden des Fluorsiliciums eingesogene Luft mit dem Natrium in Berührung kommen kann. Zu diesem Zweck führt man die Reaktion am besten

in einem tiefen gußeisernen Tiegel aus, von der Einrichtung, wie Figur zeigt.

Als Fluorsiliciumentwickler dient ein Glasballon *A* oder ein gußeiserner Topf mit aufgeschliffenem Deckel von 5—6 Litern Inhalt, welcher in einem Sandbade auf einem gewöhnlichen Gasofen steht. Zur Entwicklung des Fluorsiliciums wird am besten ein Gemisch von 750 g Flußspat, 1125 g getrocknetem weissen Sand und 1500 g roher konzentrierter Schwefelsäure verwendet. Diese



Mischung giebt einen starken Gasstrom. Man ist nur genötigt, am Anfange das Sandbad etwas anzuwärmen, dann bleibt die Entwicklung 3—4 Stunden nahezu konstant. Von *A* gelangt das Gas durch die Glasröhre *a* in die WOLFF'sche Flasche *B*. In *B* ist nur so viel Schwefelsäure, daß *a* ganz wenig in dieselbe hineinragt. *b* ist Druckmesser, um eine während der Operation eingetretene Verstopfung oder Undichtigkeit anzuzeigen. Aus der WOLFF'schen Flasche geht das Fluorsilicium durch die rechtwinklig gebogene Glasröhre weiter in den Eisentiegel *C*. Der Tiegel ist 21 cm hoch und hat 8 cm oberen inneren Durchmesser. 12 cm über dem Boden ist ein Eisenrohr *c* eingeschraubt. In dem Deckel desselben befindet sich ein doppelt gebogenes Eisenrohr.

Die Dimensionen des Tiegels gestatten gerade, das Reaktionsgemisch von 100 g Natrium Ausgangsmaterial zu fassen. Das in den Tiegel eingeschraubte fingerdicke Eisenrohr *d* hat eine Länge

von 18 cm. Dieselbe ist so ausprobiert, daß beim Erhitzen des Tiegels *C* die am Ende der Röhre angebrachte Gummiverbindung g_3 nicht mehr Gefahr läuft, anzubrennen.

Die Länge des in den Deckel eingeschraubten Eisenrohres *r* bis zum rechten Winkel ist 21 cm. Der innere Durchmesser dieser Röhre beträgt 1.2 cm.

Im Manometer *M*, das aus einer gewöhnlichen, nicht zu engen, U-förmig gebogenen Glasröhre besteht, befindet sich als Sperrflüssigkeit Petroleum, welches über Natrium gestanden hat; aber nur so viel, daß gerade der hydraulische Abschluß erreicht ist.

Bei g_1 , g_2 , g_3 sind Gummiverbindungen, um die Zusammenstellung des Apparates zu erleichtern.

Ist der Apparat so zusammengesetzt, wie ihn die Figur andeutet, so bringt man in den Ballon *A* die gewogene Menge Schwefelsäure und dann erst das gut durchgearbeitete Gemenge von Flußspat und Sand, weil anderenfalls das Gemisch von Sand und Flußspat an den Ballonwänden ankleben würde. Nach dem Eintragen desselben wird der Ballon einige Male kräftig durchgeschüttelt und mit der WOULEFF'schen Flasche in Verbindung gebracht. Die Gasentwicklung beginnt sofort und wird durch Anwärmen zu einer lebhaften gesteigert. Zu gleicher Zeit erhitzt man mit einem Bunsenvierbrenner den Eisentiegel *C* mit aufgesetztem Deckel, aber noch ohne Sperrflüssigkeit im Manometer, um die Eisengefäße ganz trocken zu bekommen. Sobald sich weiße Dämpfe im Manometer zeigen, bringt man die Sperrflüssigkeit in dasselbe und wartet, bis die Dämpfe ganz dicht austreten. Inzwischen ist der Tiegel *C* so heiß, daß er am Boden schwach glüht. Ist dieser Punkt erreicht, so hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von den vorher abgewogenen 100 g Natrium ein Stückchen von ungefähr 1 g rasch hinein und schließt wieder. Nach ungefähr 1—2 Minuten zeigt das Manometer Unterdruck. Nun muß man warten, bis sich wieder Überdruck einstellt und beim Manometer dichte weiße Dämpfe austreten. Dann wirft man wieder ein Stückchen Natrium hinein u. s. w. Je voller der Tiegel, um so länger dauert es, bis Reaktion eintritt, so daß man im ganzen zur Umsetzung von 100 g Natrium vom ersten Einwurf an gerechnet rund 3 Stunden braucht.

Nach dem letzten Eintragen wird im Fluorsiliciumstrom erkalten gelassen, bis der Tiegel *C* Zimmertemperatur angenommen hat, was 2—3 Stunden dauert. Aus dem kalten Tiegel stößt man das dunkelbraun aussehende, stark nach Fluorsilicium riechende,

poröse Réaktionsgemisch mit einem Steinmeißel heraus, pulvert es rasch ganz grob in einer Porzellanreibschale und bringt es in eine trockene, vorher gewogene Büchse.

Wenn die Darstellung in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt wird, so hat man nicht im mindesten unter dem Fluorsiliciumgeruch zu leiden.

Der Gasballon kann 3—4 mal benutzt werden, wenn er sofort nach beendigtem Versuch mit Wasser gereinigt wird.

Andernfalls erstarrt die Masse, so daß sie später nicht mehr entfernt werden kann. Gußeiserne Töpfe lassen sich zu einer sehr großen Anzahl von Operationen verwenden, ohne daß sie schadhafte werden.

Das so erhaltene Reaktionsgemisch ist aber nicht, wie DEVILLE annimmt, ein Gemenge von Silicium und Fluornatrium, sondern enthält neben diesem sehr große Mengen von Na_2SiF_6 , da NaF ein sehr gutes Absorptionsmittel für SiF_4 ist. Dieser Umstand ist die Ursache, daß es nicht möglich ist, direkt aus dem Reaktionsgemisch durch Kochen mit Wasser oder Säuren Silicium darzustellen. Das Kieselfluornatrium ist ein so sehr schwer löslicher Körper, so daß bei dieser Art das Reinigungsverfahren immer enorm große Mengen von Silicium oxydiert werden, so daß die Ausbeuten ganz unbefriedigende sind. Ebenso ist es unmöglich, aus diesem Produkt durch Erhitzen und Überleiten von Chlor Chlorsilicium darzustellen.

Nach sehr vielfachen Versuchen, die zu keinem Resultat führten, zeigte es sich, daß die einfachste Methode, um aus diesem Reaktionsgemisch das Silicium zu gewinnen, darin besteht, daß man es mit so viel Natrium und Aluminium zusammenschmilzt, daß das Natrium gerade genügt, um das vorhandene Na_2SiF_6 zu NaF und Si umzusetzen und das Aluminium ausreicht, um die Gesamtmenge des Siliciums zu lösen. Während bei dem WÖHLER'schen Schmelzprozesse, wo nur Na_2SiF_6 und Na zusammenschmolzen wird, erhebliche Mengen des gebildeten Siliciums verbrennen, ist dies bei diesem Schmelzprozesse nicht der Fall, da die Masse große Quantitäten von NaF enthält und nur relativ wenig Si beim Schmelzen zu reduzieren ist.

Die Reaktion wird zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt:

Zunächst berechnet man, wie viel Natrium zur Zersetzung des absorbierten SiF_4 dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden muß. Ein Eisentiegel von den im Vorhergehenden angegebenen Dimensionen faßt bequem das aus 100 g Natrium gebildete Reaktions-

gemisch. Das was das Reaktionsgemisch mehr als 213 g wiegt, muß als SiFl_4 in Rechnung gesetzt werden.

Will man reaktionsfähiges, amorphes Silicium darstellen, so wählt man die Menge des anzuwendenden Aluminiums so, daß die Silicium-Aluminiumlegierung 15 bis höchstens 16.5% Si erhält. Macht man die Legierung höherprozentig an Siliciumgehalt, so wird viel krystallisiertes Silicium gebildet, was weniger leicht reagiert. Das Aluminium wird am besten in Form ganz kleiner Schnitzel aus Aluminiumblech angewendet. Diese werden mit der gewogenen Menge Natrium, was ebenfalls in kleine Stückchen geschnitten ist und sich aus dem gefundenen SiFl_4 -Gehalt der Reaktionsmasse berechnet, gemischt und die so vorbereitete Masse portionsweise in einen hellrotglühenden hessischen Tiegel gebracht, in welchem sich schon eine kleine Menge von geschmolzenem Aluminium befindet.

Den Ofen füllt man so weit mit Holzkohlen und Koks an, daß der Tiegel bis zum oberen Rand sich in der Glut befindet.

Zum Eintragen hebt man auf kurze Zeit den Deckel, wirft von dem Gemisch einen Blechlöffel voll hinein, schließt wieder rasch und wartet, bis die Reaktion, die man deutlich hören kann, vorüber ist, bevor man die nächste Portion hineinbringt u. s. w. Wenn das gesamte Gemisch sich im Tiegel befindet, deckt man den Ofen gut zu, legt event. noch etwas Koks nach und wartet, bis die Temperatur so weit gestiegen ist, daß große Natriumflammen aus dem Tiegel herausbrennen. Dann wird derselbe mit Hilfe einer großen Zange aus dem Ofen herausgehoben, einige Male vorsichtig auf den Boden aufgeklopft, um die Trennung der metallischen Masse von der Schlacke zu vervollständigen, und erkalten gelassen. Die dünnflüssige Schlacke ist sowohl während des Schmelzprozesses als auch beim Erkalten ein Schutz gegen das Verbrennen von Silicium.

Nach dem Erkalten muß der Tiegel zerschlagen und der Regulus sorgfältigst mechanisch von der anhaftenden Schlacke getrennt werden, was keine Schwierigkeit bietet. Den Regulus löst man in Salzsäure (2 Volumteile Wasser auf 1 Volumteil konzentrierter Salzsäure; bei stärkerer Konzentration wird die Wasserstoffentwicklung zu heftig), das Aluminium geht in Lösung und das Silicium bleibt zurück. Dasselbe wird abgesaugt und noch einmal mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, hierauf wieder abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, und bei 130° getrocknet. Das auf diese Art dargestellte Silicium besitzt graublau-weiße Farbe. Sein Kieselsäuregehalt schwankt zwischen 3 und 4%.

Will man das Silicium ganz rein haben, so braucht man es nur mit Flufssäure abzurauchen, wobei allerdings auch wieder etwas Silicium verloren geht.

Die Ausbeute schwankt zwischen 90—95% an Silicium, welches noch 3—4% SiO_2 enthält.

Durch das Abrauchen mit Flufssäure geht die Farbe von bleigrau in braun über und die Ausbeute verringert sich auf 60—62% der theoretischen.

Es ist so möglich, ein sehr stark reaktionsfähiges Silicium herzustellen, welches schon beim gelinden Erhitzen in der Luft zu Kieselsäure verbrennt.

Durch Zusammenschmelzen relativ größerer Mengen von Silicium mit weniger Aluminium gelang es, eine Legierung der beiden Elemente herzustellen, die 22.5% Silicium enthielt; das daraus gewonnene Silicium war aber weniger reaktionsfähig. Die Gesamtausbeute an Silicium betrug nur 50%. Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß das Silicium genau wie der Kohlenstoff im Eisen ebenfalls in mehreren Modifikationen in seinen Legierungen mit Aluminium auftritt.

Um die beiden so erhaltenen Modifikationen des Siliciums auf ihre Reaktionsfähigkeit zu prüfen, wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher dieselben anfangen, im Chlorstrom zu verbrennen.

In einer Verbrennungsröhre wurden zwei Porzellanschiffchen gebracht, von denen das eine mit dem aus 16.5% igem, das andere mit aus 22.5% igem Aluminiumsiliciumlegierung erhaltenen Silicium gefüllt war. Zwischen beiden Schiffchen war ein Thermometer so angebracht, daß es auf der dick mit Magnesia belegten Eisenblechröhre, welche zur Unterstützung des Glasrohres diente, dicht neben der Verbrennungsröhre stand. Dann wurde Chlor über das Silicium geleitet und die Röhre erhitzt. Hierbei zeigte sich, daß das amorphe Silicium aus der 16.5% igen Legierung bei 280° zu brennen anfing, während das krystallinische sich erst bei 340—350° entzündet. Vergleichende Versuche, wo einmal das erhaltene Silicium im Wasserstoffstrom, das andere Mal einfach in Luft bei 150° getrocknet wurde, lehrten ferner, daß bei dieser Temperatur durch Luft keine Oxydation zu Kieselsäure erfolgt. Hingegen zeigte sich, daß Flufssäure nicht nur die beigemischte Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigt, sondern auch das Silicium unter Bildung von Fluorsilicium und Siliciumwasserstoff sehr erheblich angreift.

Zum Zweck der Analyse des erhaltenen Siliciums verfährt man

am besten in der Weise, daß man es im Chlorstrom erhitzt und den Teil wiegt, der nicht als SiCl_4 verflüchtigt werden kann.

Darstellung des Siliciumsulfids.

FREMY gibt an, daß beim Glühen eines Gemisches von Kohle und Kieselsäure in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas Siliciumsulfid gebildet wird.

PIERRE stellt zunächst Siliciumchlorhydrosulfid, SiCl_3SH , aus Siliciumchlorid und Schwefelwasserstoff dar, welches bei der Destillation in Schwefel und Schwefelsilicium zerfällt.

SABATIER leitet Schwefelwasserstoff über weißglühendes krystallisiertes Silicium.

BERZELIUS verbrennt Silicium in Schwefeldampf bei Weißglut.

Unsere Versuche lehrten, daß alle 3 Methoden in der Form, wie sie in der Litteratur angegeben sind, keine oder sehr schlechte Ausbeuten gaben.

Die Methoden von FREMY, PIERRE und SABATIER halten wir für sehr unzweckmäsig; vielfach abgeänderte Versuche haben schließlich dazu geführt, einen Weg zu finden, auf welchem man durch direkte Vereinigung des Schwefels und Siliciums Schwefelsilicium leicht darstellen kann. Derselbe besteht darin, daß man amorphes, reaktionsfähiges Silicium, möglichst innig mit der 3 fachen Menge Schwefel gemischt, in einem hessischen Tiegel bei 150° zusammenschmilzt und die so erhaltene Masse in einen auf Rotglut erhitzten hessischen Tiegel, auf welchen mittels Wasserglas und Braunstein ein weites Porzellanrohr angekittet ist, portionenweise einträgt. Eine Minute nach dem Eintragen erfolgt dann unter deutlich hörbarer Reaktion die Vereinigung der Bestandteile. Erfolgt die Reaktion sofort, so ist die Temperatur zu hoch; man muß sie dann erniedrigen.

Nach vollendetem Eintragen wird die Temperatur etwas erhöht zum Zweck der Trennung des überschüssigen Schwefels von dem gebildeten Schwefelsilicium. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse ergibt sich eine zusammengeschmolzene Masse von SiS_2 , auf welcher in scharf getrennter Schicht der Schwefel sitzt, so daß er leicht mechanisch getrennt werden kann. Das so dargestellte Siliciumsulfid ist 92—95%ig mit einer Ausbeute von 80—90% des angewendeten Siliciums. Die Verunreinigungen bestehen aus unverbundenem Silicium und Kieselsäure, die wahrscheinlich zum größten Teil aus dem Tiegelmaterial stammt. Aus diesem Rohsiliciumsulfid

kann leicht chemisch reines Siliciumsulfid dargestellt werden durch Sublimation bei heller Rotglut unter vermindertem Druck in einer Porzellanröhre. Zu diesem Zweck bringt man das Produkt in eine auf der einen Seite geschlossenen Porzellanröhre, die man auf der anderen Seite mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versieht. In die eine Bohrung des Stopfens steckt man ein knieförmig gebogenes langes Glasrohr, welches man in Quecksilber taucht, in die andere eine Glasröhre, welche, durch dazwischen gelegte Chlorcalciumröhren getrennt, mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Bei einem Druck von 60 mm Quecksilbersäule erfolgt dann beim Erhitzen die Sublimation ohne Schwierigkeiten.

Nach dem Erkalten der Röhre findet sich das SiS_2 in schönen langen, weissen Nadeln, scharf getrennt von einem orangeroten Körper, der aus SiS besteht, und dem nichtflüchtigen Si und SiO_2 .

Darstellung von Siliciumchlorid.

Vielfache Versuche lehrten, dass von allen vorgeschlagenen Methoden das direkte Erhitzen amorphen Siliciums im Chlorstrom die besten Ausbeuten liefert. Die Vereinigung erfolgt bei mäfsiger Rotglut sehr leicht; es wurden Ausbeuten von etwa 98% erhalten.

Die GATTERMANN'sche Methode hat sich trotz ihrer Einfachheit nicht als zweckmäfsig erwiesen, da die Ausbeuten trotz sorgfältiger Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen unbefriedigend sind.

Darstellung von Sulfosilikaten.

WÖHLER hat eine Sulfokieselsäure von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{Si}_4\text{S}_6$ dargestellt. Die Ortho- und Metasulfokieselsäuren und deren Salze sind völlig unbekannt.

Eine grosse Zahl fehlgeschlagener Versuche führte schliesslich zur Darstellung des Na_2SiS_3 in der Weise, dass man zuerst durch Zusammenschmelzen von metallischem Natrium mit Schwefel in einem mit kieselsäurefreier Kohle ausgekleideten hessischen Tiegel reines Schwefelnatrium darstellt und dieses dann mit der quantitativen Menge SiS_2 in einem Porzellantiegel durch Zusammenschmelzen zur Vereinigung bringt.

Die Kohlenauskleidung der Tiegel wird in der Weise hergestellt, dass man Holzkohlenpulver mit Stärkekleister zu einem steifen Brei anrührt und damit die Innenseite der Tiegel mit einer etwa 3 mm dicken Schicht überzieht. Hierauf werden die Tiegel bei

110—120° getrocknet, mit kleinen Holzkohlenstücken angefüllt und geschlossen zur Rotglut erhitzt. Die so hergerichteten Tiegel zeigen eine Menge Löcher in der Auskleidung. Um diese zu füllen, gießt man in den Tiegel eine konzentrierte Lösung von Zucker und stellt dieselben in Exsiccatoren, die man so lange evacuirt, bis in der Zuckerlösung keine Luftblasen mehr aufsteigen. Dann wird die Lösung ausgegossen, der Tiegel nochmals getrocknet und geglüht.

Die Analyse des so dargestellten metasulfokieselsauren Natrons ergab:

	I	II
S als H ₂ S mit HCl entwickelbar	51.2	46.2
S als solcher ausgeschieden	4.2	9.06
Si " " " "	16.1	16.08
Na " " " "	28.4	28.47
	99.9	99.81

Es ist eine braunschwarze Masse, die beim Übergießen mit Wasser in heftigster Weise Schwefelwasserstoff entwickelt; dabei löst sich die Masse vollständig in Wasser. Die so erhaltene Lösung entwickelt auf Zusatz von Säuren keinen Schwefelwasserstoff mehr.

In ganz gleicher Weise wurde versucht, die Sulfosilikate des Magnesiums, Aluminiums und Eisens darzustellen, wobei sich herausstellte, daß diese Verbindungen, entsprechend deren Karbonaten, durch Glühen in SiS₂ und zurückbleibendes Schwefelmetall zerlegt werden können. Führt man die Versuche in kieselsäurehaltigen Gefäßen aus, so erhält man stark mit Kieselsäure verunreinigte Produkte.

Quantitative Untersuchung von schwefelhaltigen Silikaten, Schlacken u. s. w. auf ihren Gehalt an Sulfosilikaten.

Bringt man Sulfosilikate mit Chlor zusammen, so beobachtet man schon in der Kälte eine sehr starke Einwirkung. Unter starker Wärmeentwicklung entstehen weißer Nebel von Chlorschwefel und Siliciumchlorid. Es ist hierdurch ein Weg gegeben, um Silikate auf ihren Gehalt an Sulfosilikaten zu untersuchen. Zu diesem Zwecke bringt man dieselben in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, welche mit geeigneten, mit verdünnter Salzsäure gefüllten Vorlagen versehen sind.

Über die fraglichen Substanzen wird zuerst in der Kälte, später bei Rotglut Chlor geleitet, die in den Vorlagen ausgeschiedene

Kieselsäure wird in gewöhnlicher Weise aufgesammelt und nach dem Glühen durch Verflüchtigung mit Flußsäure bestimmt.

Ein Blindversuch ergab, daß bei den Manipulationen an sich keine Spur von Kieselsäure zu erhalten war.

Auf vorstehend beschriebene Weise wurden der Reihe nach behandelt:

1. Ultramarin (vorher scharf getrocknet).

3 g Substanz lieferten 3.4 mg SiO_2 , dies entspricht 5.21 mg SiS_2 oder 0.174% SiS_2 .

2. Hochofenschlacke aus Kladno.

Bei dieser wie auch bei den folgenden Substanzen mußte wegen des Wassergehaltes, welches durch oberflächliche Zersetzung der Silikate in chemisch gebundener Form vorhanden ist, zuerst durch mäßiges Erhitzen in trockenem HCl-Strom getrocknet werden.

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 4.2 mg SiO_2 ; dies entspricht 6.47 mg SiS_2 oder 0.043% SiS_2 .

3. Älterer Lavastrom vom Vesuv.

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 0.7 mg SiO_2 ; dies entspricht 1.073 mg SiS_2 oder 0.007% SiS_2 .

4. Hochofenschlacke (sehr stark CaS-haltig).

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 0.9 mg SiO_2 ; dies entspricht 1.38 mg SiS_2 oder 0.009% SiS_2 .

5. Kupferspurstein.

5 g Substanz lieferten viel Wasser und 2.5 mg SiO_2 ; dies entspricht 5.37 mg SiS_2 oder 0.107% SiS_2 .

6. Hochofenschlacke aus Cainsdorf.

15 g Substanz lieferten viel Wasser und 10.5 mg SiO_2 ; dies entspricht 15.64 mg SiS_2 oder 0.104% SiS_2 .

Wenn diese Versuche auch nicht einwandfrei sind, so lassen sie es doch wahrscheinlich erscheinen, daß das Ultramarin, die Lava vom Vesuv und viele Schlacken Sulfosilikate enthalten.

Es ist wahrscheinlich, daß das Auftreten mancher Schwefelquellen in der Natur durch die Zersetzung von sulfosilikathaltigen Gesteinen hervorgerufen wird.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1899.

Über die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak.

Von

Dr. phil. HANS SCHUMANN.

Zuerst hat DÖBEREINER einer Verbindung Erwähnung gethan¹, welche bei der Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak entsteht. Er bezeichnet diese Verbindung als wasserfreies, schwefligsaures Ammoniak, bemerkt indessen weiter nichts von ihr, als dafs sie eine hellbraune, „starre Materie“ sei, welche sich durch die kleinste Menge Wasser in farbloses, schwefligsaures Ammoniak verwandelt.

Späterhin veröffentlichte HEINRICH ROSE eine Reihe von Arbeiten² über die Einwirkungsprodukte von trockenem Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak, und zwar unter dem gemeinsamen Titel: „Über das wasserfreie schweflichtsaure Ammoniak“.

In der ersten Arbeit, welche HEINRICH ROSE über das soeben angeführte Thema publizierte, behauptete er, dafs die oben erwähnten Gase sich nach zwei verschiedenen Volumverhältnissen mit einem festen Körper verbinden, wenn beide, von anhaftender Feuchtigkeit möglichst vollkommen befreit, auf einander einwirken. Immer erhielt er eine schmierige Masse von rötlich gelber Farbe. Verwendete er aber Ammoniak im Überschufs und kühlte er während der Einwirkung der beiden Gase auf einander das Darstellungsgefafs ab, so setzten sich an den Wandungen desselben rote, sternförmige Krystalle an.

¹ SCHWEIGER'S *Jahrb. d. Chem. u. Phys.* 47, S. 120. — J. BERZELIUS *Jahresber. über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*, 7. Jahrgang S. 151.

² *Pogg. Ann.* 33, 235; 42, 415; 61, 397.

ROSE will konstatiert haben, dafs sich in diesem Falle zwei Volumina Ammoniak mit einem Volumen Schwefeldioxyd verbunden hatten. Er fand jedoch öfters, dafs nach vollendeter Reaktion noch gasförmiges Ammoniak vorhanden war, dafs also bei der Kondensation weniger als zwei Volumina Ammoniak verbraucht worden waren. Liefs ROSE dagegen überschüssiges trockenes Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak einwirken, so verbanden sich gleich grofse Volumina beider Gase mit einander.

Die von genanntem Autor in dieser Arbeit konstatierte Tatsache, dafs trockenes Schwefeldioxyd und trockenes Ammoniak nach zwei verschiedenen Volumenverhältnissen sich mit einander verbinden können, hat denselben merkwürdigerweise nicht veranlafst, beide Verbindungen getrennt von einander zu untersuchen, und es läfst sich jetzt nicht mehr bestimmt feststellen, mit welcher der beiden Verbindungen er weitere Versuche angestellt hat.

ROSE giebt im ferneren Verlauf seiner Arbeit eine beträchtliche Menge qualitativer Reaktionen an, die sich mit der wässerigen Lösung der von ihm als „wasserfreies, schweflichtsaures Ammoniak“ gekennzeichneten Verbindung anstellen lassen. Auf Grund derselben nahm ROSE an, dafs die „schweflichte“ Säure in dem „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniak“ eine isomere Modifikation der gewöhnlichen „schweflichten“ Säure sei, weil dieselbe durch das Einwirken der verschiedensten Reagentien und auch beim längeren Stehen der wässerigen Lösung mehr oder weniger vollständig in Schwefelsäure und unterschweflige Säure gespalten werde, was bei der gewöhnlichen „schweflichten“ Säure nicht der Fall sei.

Auch in der 1835 erschienenen III. Auflage von J. J. BERZELIUS' Lehrbuch der Chemie wird in Band IV Seite 210 in der Anmerkung einer Verbindung Erwähnung gethan, welche durch die gegenseitige Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak entsteht. Betreffende Verbindung wird als eine hellgelbe, nicht krystallinische Masse geschildert, die durch Wasser sofort in schwefligsaures Ammoniak verwandelt werde. Irgend welche näheren Angaben über die qualitativen Eigenschaften dieser gelben Verbindung fehlen vollständig.

Die zweite Arbeit,¹ welche HEINRICH ROSE über den oben erwähnten Gegenstand veröffentlichte, enthält einige nähere Angaben über die Art und Weise, wie er die Kondensation der beiden

¹ *Pogg. Ann.* 42, 415.

trockenen Gase bewirkte. Zu diesem Zweck liefs der Autor dieselben in ein gut getrocknetes, geräumiges Gefäfs treten und kühlte letzteres während des Zuleitens der beiden Gase gut ab. Er teilt ferner in dieser Arbeit mit, dafs er bei der Darstellung seines „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ stets einen grofsen Überschufs von trockenem Ammoniak auf trockenes Schwefeldioxyd einwirken liefs. Das auf diese Weise von ihm gewonnene „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ war immer ein krystallinischer Körper von gelblicher Farbe.

Weiterhin dementiert ROSE in dieser Arbeit seine frühere Behauptung, dafs sich trockenes Ammoniak und trockenes Schwefeldioxyd in zwei verschiedenen Verhältnissen verbinden könnten. Er stellte dagegen fest, dafs die beiden schon öfters erwähnten Gase sich nach gleichen Volumenverhältnissen zu einem festen Körper verbinden, mochte nun Schwefeldioxyd oder Ammoniak im Überschufs vorhanden sein. Ferner überzeugte sich der Autor, dafs bei der Darstellung der Überschufs des einen oder anderen Gases keinen Einflufs hatte auf die Eigenschaften des entstehenden „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“, insbesondere nicht auf das Aussehen desselben und auch nicht auf sein Verhalten gegen Reagentien.

Alles dies zusammen bestärkte ROSE in dem Gedanken, dafs sich beim Zusammentritt von trockenem Schwefeldioxyd und trockenem Ammoniak nur ein einziger Körper bilden könnte und dafs derselbe aus gleich grofsen Volumina beider Gase entstände.

Vor der Publikation der eben besprochenen Arbeit HEINRICH ROSE's hatte FORCHHAMMER eine Arbeit¹ veröffentlicht, in der er seine Ansichten über die Einwirkungsprodukte von trockenem Ammoniak auf trockenes Schwefeldioxyd äufserte. FORCHHAMMER behauptet in derselben, dafs bei der Vereinigung der beiden Gase im trockenen Zustande eine weifse und eine gelbe Verbindung entsteht. Die erstere sei wasserhaltiges, schwefelsaures Ammoniak, die letztere ein Schwefelamid. Diese Behauptung und auch verschiedene andere, welche die erstere rechtfertigen sollten, sind von ROSE in seiner zweiten Arbeit widerlegt worden. ROSE hat auch niemals einen weifsen Körper bekommen können, wenn er die beiden schon verschiedentlich genannten Gase im trockenen Zustand auf einander wirken liefs, sondern stets nur einen Körper von gelber Farbe. Derselbe ging allerdings sehr schnell in eine

¹ *Compt. rend.* 4, 395.

weise Verbindung über, wenn er nicht vollständig vor der Einwirkung von Feuchtigkeit sowohl während der Darstellung als auch bei der Aufbewahrung geschützt wurde.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung der zuletzt besprochenen Arbeit ROSE's über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ wurde die Trithionsäure durch LANGLOIS entdeckt. Die Entdeckung dieser Säure war die Veranlassung zu einer weiteren Publikation ROSE's über die schon des öfteren erwähnte Verbindung.

In derselben teilt er mit, daß beim Lösen des „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ in Wasser schwefelsaures und trithionsaures „Ammoniumoxyd“ sich zu bilden schienen. Die Säure des letztgenannten Salzes zerfiel dann höchstwahrscheinlich bei der Behandlung mit gewissen Reagentien in Schwefelsäure und Thioschwefelsäure, bezw. in Schwefelsäure, Schwefel und „schweflichte“ Säure.

Die Thatsache, daß es ROSE gelungen ist, in der wässerigen Lösung des „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ Trithionsäure nachzuweisen, scheint ihn veranlaßt zu haben, seine in der ersten und zweiten Arbeit aufgestellte Behauptung, daß in dieser Verbindung eine isomere Modifikation der gewöhnlichen „schweflichten“ Säure vorliege, fallen zu lassen, wenigstens erwähnt er in der dritten Arbeit nichts mehr davon.

J. BERZELIUS referiert verschiedentlich¹ über die soeben besprochenen Arbeiten ROSE's. Er bringt in all diesen Referaten nichts Neues und erklärt sich mit den Ansichten, die ROSE in seinen einzelnen Arbeiten über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ entwickelt, völlig einverstanden.

ROSE hat die quantitativen Untersuchungen dieser Verbindung nur auf volumetrischem Wege ausgeführt. Hin und wieder finden sich in den von ihm soeben besprochenen Arbeiten auch gewichtsanalytische Angaben. Dieselben beziehen sich aber nicht auf die quantitative Zusammensetzung seines „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“, sondern auf die Thatsache, daß die schweflige Säure in der wässerigen Lösung des oben genannten Ammoniaksalzes mehr oder weniger vollständig in Thioschwefelsäure und Schwefelsäure (die genannten Säuren natürlich an Ammoniak gebunden) übergeht.

Er konstatierte dies, indem er quantitativ den Silbergehalt von

¹ J. BERZELIUS, *Jahresber.* 15, 167; 18, 172. -- *Jahresber.* 25, 262.

Niederschlägen bestimmte, die sich beim Kochen der wässerigen Lösung seines „wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks“ mit Silbernitrat gebildet hatten. Er fand dieselben immer zu reich an Silber, weil, wie er selbst angiebt, dem Schwefelsilber, welches durch das „unterschwefligsaure Ammoniak“ gefällt wurde, metallisches Silber beigemischt war. Letzteres wurde durch noch vorhandenes „schweflichtsaures Ammoniak“ ausgeschieden.

Dies sind im großen und ganzen die Thatsachen, die H. ROSE in seinen einzelnen Arbeiten über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ konstatiert hat, bzw. konstatiert zu haben glaubt.

Nachdem mir die Aufgabe gestellt worden war, die Einwirkungsprodukte von trockenem Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen, war es wohl das Nächstliegende für mich, die Angaben ROSE's einer Nachprüfung zu unterziehen.

Dazu veranlaßten mich verschiedene Gründe. So hat H. ROSE, wie weiter oben erwähnt worden ist, in seiner ersten Arbeit mitgeteilt, daß er als Einwirkungsprodukt von überschüssigem, trockenem Ammoniak auf trockenes Schwefeldioxyd rote, sternförmige Krystalle erhielt, während er in seiner zweiten Arbeit die resultierende Verbindung als eine krystallinische Masse von gelber Farbe schildert. An keiner Stelle der zitierten ROSE'schen Arbeiten wird auf diese widersprechenden Thatsachen eingegangen, bzw. eine Erklärung derselben versucht.

Die Nachprüfung erstreckte sich ferner auf die quantitative Untersuchung der nach genanntem Autor bei der Vereinigung von trockenem Schwefeldioxyd und trockenem Ammoniak entstehenden Verbindung. Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Ammoniak in derselben hat ROSE nur auf volumetrischem Wege ausgeführt, indem er gemessene Volumina beider Grade zusammenzutreten ließ und dann das Volumen des nicht kondensierten Gases bestimmte. Dagegen suchte ich die Zusammensetzung der oben erwähnten Verbindung gewichts-, bzw. maßanalytisch festzustellen, worauf ich weiter unten eingehen werde. Es veranlaßten mich zu dieser Nachprüfung der quantitativen Angaben ROSE's einige Bemerkungen desselben, die besagen, daß er bei der Bestimmung des nach erfolgter Kondensation restierenden Gasvolumens Schwierigkeiten gehabt hätte. Die Art derselben schildert er ausführlich in seiner zweiten Arbeit¹ über das „wasserfreie, schweflichtsaure

¹ *Pogg. Ann.* 42, 417—418 (Anmerkung).

Ammoniak“; er giebt denselben Schuld, daß seine quantitativen Resultate nicht immer so ausgefallen seien, wie er gewünscht hätte.

Bevor ich auf meine eigenen Versuche eingehe, ist es vielleicht nicht unangebracht, wenn ich eine kurze Beschreibung der Methoden gebe, welche ich beim Trocknen der zu verwendenden Gase und Gefäße angewandt habe.

Es ist natürlich von größter Wichtigkeit, daß man mit wirklich trockenen Gasen arbeitet. Um dies zu erreichen, liefs ich das Schwefeldioxyd, welches durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupferspäne dargestellt wurde, erst durch drei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte WOLFF'sche Flaschen und dann durch zwei mit Phosphorpentoxyd angefüllte Trockenröhren streichen. Das aus konzentrierter Ammoniaklösung entwickelte Ammoniak leitete ich zu dem gleichen Zweck durch sechs große Trockentürme, welche mit kleinen Stücken von frisch ausgeglühtem Calciumoxyd angefüllt waren.

Die soeben beschriebenen Vorrichtungen zum Trocknen der beiden Gase kann man einige Male benützen, dann macht sich aber eine Neufüllung wenigstens der mit Schwefelsäure gefüllten Trockenflaschen, bezw. der drei ersten Kalktürme nötig.

Bei der Darstellung der weiter unten zu besprechenden Verbindungen NH_3SO_2 und $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ ist ferner darauf zu achten, daß immer Schwefeldioxyd resp. Ammoniak im Überschufs vorhanden ist, widrigenfalls man nicht einen einheitlichen Körper, sondern rötlichgelbe Massen von wechselnder Zusammensetzung erhält. Um den Zutritt des Ammoniakgases kontrollieren zu können, leitete ich dasselbe, bevor es in das Darstellungsgefäß eintrat, durch Chloroform, welches über frisch ausgeglühtem Calciumoxyd getrocknet worden war. Eine eingeschaltete Klemmschraube ermöglichte eine bequeme Regulierung des Gasstromes.

Zuerst liefs ich die beiden Gase unter trockenem Benzol aufeinander einwirken. Schon nach kurzer Zeit verwarf ich diese Methode der Darstellung und ging, da ich mir bessere Erfolge versprach, zu der folgenden über. Ich liefs die Kondensation der beiden Gase über Quecksilber in einem sorgfältig getrockneten, weithalsigen Glase von ungefähr 400 ccm Inhalt vor sich gehen. Vor dem Einbringen in das Darstellungsgefäß wurde das Quecksilber auf ungefähr 150° erwärmt und dadurch vollständig von anhaftender Feuchtigkeit befreit. Um das Verstopfen der Gasleitungsröhren zu vermeiden, mündete die eine derselben stets unter

Quecksilber; durch die andere trat das überschüssige Gas in lebhaftem Strome ein und verhinderte dadurch ein Festsetzen von gebildeter Substanz an der Rohrmündung.

Durch die unternommene Nachprüfung der Angaben Rose's über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ konnte vorerst konstatiert werden, daß die Behauptung des Autors, es sei gleichgültig, ob man bei der Darstellung des wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ überschüssiges, trockenes Ammoniak oder überschüssiges, trockenes Schwefeldioxyd verwendet, den Thatsachen widerspricht. Arbeitet man nämlich mit überschüssigem Schwefeldioxyd, so resultiert ein kanariengelber krystallinischer Körper; verwendet man dagegen bei der Darstellung überschüssiges Ammoniak, so erhält man dunkelrote Krystalle oder harte, rote Stücke. Bei der quantitativen Untersuchung zeigt sich, daß der gelben Verbindung die empirische Formel NH_3SO_2 , der roten dagegen die empirische Formel $(\text{NH}_3)\text{SO}_2$ zuzuschreiben ist.

Ich will jetzt auf die nähere Beschreibung der beiden auf diese Weise erhaltenen Verbindungen eingehen.

Man läßt am besten das überschüssige, trockene Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak in einem Gefäß einwirken, welches man während der Kondensation der beiden Gase auf ungefähr 0° abkühlt, wodurch das Krystallisieren der entstehenden gelben Verbindung von der Zusammensetzung NH_3SO_2 erleichtert wird. Unterläßt man die Kühlung, so würde durch die Wärme, welche bei der Vereinigung der beiden Gase frei wird, der entstandene Körper teilweise zersetzt werden. Man muß ferner sehr darauf achten, daß man das gebildete gelbe, krystallinische Pulver vollständig vor der Einwirkung von Feuchtigkeit schützt. Dasselbe ist nämlich äußerst hygroskopisch und schon die geringste Menge Feuchtigkeit bedingt eine Zersetzung desselben, indem es ziemlich schnell in ein weißes Pulver von wechselnder Zusammensetzung übergeht. Die auf die oben beschriebene Weise erhaltene gelbe, krystallinische Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und in allen Flüssigkeiten, die Wasser, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten. Die wässrige Lösung ist farblos und reagiert schwach sauer. Auf Säurezusatz entweicht aus ihr Schwefeldioxyd, ohne daß sich Schwefel abscheidet. Kocht man aber die mit Säure versetzte Lösung, so erfolgt schon nach ganz kurzer Zeit Schwefelabscheidung. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man eine wässrige Lösung der Substanz, welche einige Tage gestanden hat, ansäuert. In der frisch

bereiteten, wässrigen Lösung sind neben Ammoniumsalzen folgende Säuren nachweisbar: Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Trithionsäure, Pentathionsäure.

Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Ammoniak in der soeben besprochenen Verbindung führte ich auf folgende Art und Weise aus: Die in einem Wäggläschen abgewogene Substanz wurde in verdünntem Bromwasser gelöst, welches etwas Salzsäure enthielt. Das überschüssige Brom wurde darauf durch Erhitzen verjagt und die gebildete Schwefelsäure mittels Chlorbaryum ausgefällt. Das vorhandene Ammoniak wurde aus dem Filtrat durch Zusatz von Kalilauge ausgetrieben und auf mafsanalytischem Wege mittels Normal-Salzsäure bestimmt.

Nimmt man die Formel der gelb gefärbten Verbindung zu NH_3SO_2 an, so berechnet sich der Gehalt

an SO_2 zu 79 %; an NH_3 zu 21 %		
Gefunden wurde:		
79.1	78.4	78.7 % SO_2
20.76	20.97	20.6 „ NH_3

Läßt man dagegen überschüssiges, trockenes Ammoniak auf trockenes Schwefeldioxyd einwirken, so kondensieren sich die beiden Gase, wie schon oben erwähnt worden ist, nicht zu einer gelben, sondern zu einer roten Verbindung. Kühlt man während der Darstellung derselben das Gefäß, in welchem man die beiden trockenen Gase zusammentreten läßt, auf -5° bis -7° ab, so erhält man die Verbindung in harten, roten Stücken, manchmal auch in roten, warzig anschießenden Krystallkonglomeraten. Verabsäumt man dagegen das Kühlen, so resultiert eine zähe, rote, schmierige Masse von wechselnder Zusammensetzung.

Nicht allein durch die chemische Zusammensetzung und die Farbe unterscheidet sich die rote Verbindung von der weiter oben besprochenen gelben, sondern auch bezüglich ihres Verhaltens gegen Feuchtigkeit. Während die gelbe Verbindung äußerst hygroskopisch war, ist es die rote weit weniger. Letztere hielt sich beim Stehen an der Luft, wenn dieselbe nicht zu feucht war, einige Zeitlang unverändert und zersetzte sich nur langsam, indem sie nach und nach in ein weißes, bröckliches Pulver überging. Die rotgefärbte Verbindung war in Wasser unter Ammoniakentwicklung leicht löslich, wenn auch nicht so leicht wie der oben besprochene gelbe Körper. Es trat dagegen äußerst schnelle, man könnte fast sagen momentane Lösung ein, wenn man gelinde erwärmte. Merkwürdiger-

weise hielt sich die rote Farbe der Verbindung sogar eine kurze Zeitlang unverändert unter Wasser.

Die wässerige Lösung der frisch bereiteten, roten Verbindung ist gelblich gefärbt und reagiert ganz schwach alkalisch. Auf Zusatz von Säuren färbt sie sich karmoisinrot; aber schon nach sehr Zeit verschwindet diese Rotfärbung wieder. Der Säurezusatz verursacht keine Schwefelabscheidung; dieselbe tritt erst beim Erwärmen ein.

Versucht man in analoger Weise die soeben geschilderte Rotfärbung in der wässerigen Lösung der oben besprochenen gelben Verbindung hervorzurufen, so bleibt sie aus. Wässerige Lösungen der frisch bereiteten roten Substanz wurden, nachdem in ihnen durch Säurezusatz Rotfärbung hervorgerufen worden war, mit Schwefelkohlenstoff, bezw. mit Äthyläther oder Chloroform ausgeschüttelt. In keinem Falle ging die Rotfärbung in das Ausschüttelungsmittel über, auch verdampften dieselben, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Beim Stehen der wässerigen Lösung der roten Verbindung verschwindet nach ungefähr 12 Stunden die gelbliche Farbe derselben. Die Rotfärbung mit Säuren tritt auch nach 48stündigem Stehen der wässerigen, farblosen Lösung noch ein, dann aber nicht mehr. Läßt man die wässerige Lösung der roten Verbindung einige Zeit über Quecksilber stehen, so fängt die metallisch glänzende Oberfläche des letzteren bald an, sich zu verändern. Sie wird weniger glänzend bis trübe und bekommt einen schwach rötlichen Schimmer. Filtriert man vom Quecksilber ab und leitet man in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so wird schwarzes Schwefelquecksilber abgeschieden.

In der wässerigen Lösung der frisch bereiteten roten Verbindung lassen sich ganz dieselben Säuren wie in derjenigen der oben besprochenen gelben Verbindung nachweisen. Das Vorhandensein von Ammoniumsalzen läßt sich auch konstatieren.

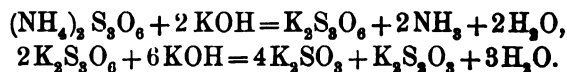
Bei der quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Schwefeldioxyd wurde in ganz analoger Weise verfahren, wie bei der weiter oben erwähnten gelben Verbindung. Die quantitative Analyse ergab, daß sich zwei Mol. Ammoniak mit einem Mol. Schwefeldioxyd verbunden hatten, daß also die rote Verbindung die Zusammensetzung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ hat.

Berechnet:		Gefunden:	
34.7 % NH_3	34.33	34.43	34.58 % NH_3
65.3 „ SO_2	65.45	65.5	65.34 „ SO_2

Schon oben erwähnte ich, daß ROSE in seiner ersten Arbeit über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ eine beträchtliche Menge qualitativer Reaktionen angiebt, die sich mit der wässerigen Lösung dieses Salzes anstellen lassen. Es sind dies im großen ganzen Reaktionen, welche auf die Anwesenheit von Ammoniumsalzen der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure schließen lassen. Ich kann diese Reaktionen alle bestätigen. Sie treten sowohl in der wässerigen Lösung der Verbindung NH_3SO_2 ein, als auch in der von $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$. Nur eine von ROSE angegebene Reaktion blieb in beiden Lösungen aus. Es ist die folgende:

Kochte ROSE die frisch bereitete, nicht zu konzentrierte, wässrige Lösung seines „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ mit überschüssiger Kalilauge so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, liefs er darauf vollständig erkalten und säuerte er dann die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure an, so entwickelte sich Schwefeldioxyd, ohne daß sich Schwefel abschied.

Dagegen konnte ich, nachdem ich in ganz analoger Weise wie ROSE verfahren war, beim Ansäuern mit Salzsäure stets Schwefelabscheidung konstatieren. Es ist dies auch leicht erklärlich. Das in der wässerigen Lösung beider Verbindungen enthaltene trithionsaure Ammonium wird nämlich durch Kochen mit Kalilauge unter Entweichen von Ammoniak in trithionsaures Kalium und dieses dann weiter durch überschüssiges Kaliumhydroxyd¹ in sekundäres Kaliumsulfid und sekundäres Kaliumhyposulfid übergeführt, und zwar nach folgenden Umsetzungsgleichungen:



Das entstandene sekundäre Kaliumhyposulfid wird dann durch die zugefügte überschüssige Chlorwasserstoffsäure in bekannter Weise unter Schwefelabscheidung zersetzt.

Wie weiter oben näher beschrieben worden ist, liefs ich bei der Darstellung der beiden soeben besprochenen Verbindungen trockenes Ammoniak und trockenes Schwefeldioxyd über Quecksilber sich kondensieren. Dabei war es nicht zu vermeiden, daß sich metallisches Quecksilber in feinsten Tröpfchen der gebildeten Substanz beimischte. Löste man dann die gewogene Substanz zur

¹ *Ann. Chim. Phys.* 28, 451.

Ausführung einer quantitativen Analyse, wie schon oben angegeben worden ist, in salzsäurehaltigem Bromwasser, so wurde durch letzteres allermeistens auch die der Substanz beigemischten sehr geringen Quecksilbermengen in Lösung gebracht. Dieselben wurden nach der altbekannten Weise mit Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid abgeschieden und gewogen. Das gefundene Schwefelquecksilber wurde auf metallisches Quecksilber umgerechnet und von dem Gewicht der verwendeten Substanz in Abzug gebracht.

Die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, daß bei der Kondensation der beiden schon oft erwähnten Gase sich etwas Schwefelstickstoff gebildet haben könnte. Da letztere Verbindung in siedendem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich ist, wurde sowohl die gelbe Verbindung als auch die rote am Rückflusskühler mit reinem, trockenem, ohne Rückstand verdampfendem Schwefelkohlenstoff einige Zeit lang ausgekocht. Der angewandte Schwefelkohlenstoff wurde nach der bekannten Methode durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und etwas gepulvertem Quecksilberchlorid gereinigt. Daraufhin liefs ich denselben unter öfterem Umschütteln ungefähr 24 Stunden über frisch ausgeglühtem Calciumoxyd stehen und destillierte ihn dann von letzterem ab. Der auf diese Weise gewonnene Schwefelkohlenstoff verdampft, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen und hält sich beim Aufbewahren in einer gut verschlossenen Flasche längere Zeit wasserfrei.

Um das Kühlrohr des LIEBIG'schen Kühlers so gut als möglich von anhaftender Feuchtigkeit zu befreien, wurde dasselbe zuerst mit heißem Wasser gereinigt und dann mit Alkohol resp. Äther nachgespült. Nach dem Abtropfen der Spülflüssigkeiten setzte ich das Kühlrohr mit einer längeren Trockenröhre, welche mit frisch ausgeglühtem Calciumoxyd beschickt war, in Verbindung. So liefs ich das Kühlrohr zwei bis drei Tage stehen; nach Verlauf dieser Zeit war dasselbe trocken und der in dasselbe destillierende Schwefelkohlenstoff blieb wasserfrei.

Der zum Auskochen der Verbindung NH_3SO_3 und $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3$ verwendete Schwefelkohlenstoff hinterliefs in beiden Fällen beim Verdampfen zur Trockne keinen Rückstand, und war folglich die Anwesenheit von Schwefelstickstoff ausgeschlossen. Es hatte sich dabei aber folgendes gezeigt. Beim Kochen der gelben Verbindung NH_3SO_3 mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler entwich aus letzterem Ammoniak. Zu gleicher Zeit sublimierte in den Kühler ein dunkelroter, deutlich krystallinischer Körper, welcher sich an

Wandungen des Kühlrohres festsetzte. Um denselben einer qualitativen und quantitativen Untersuchung unterziehen zu können, war es nötig, die erhaltenen Kryställchen möglichst vollständig von dem anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu befreien. Es war dies nicht ganz leicht zu erreichen. Am besten gelang es mir, wenn ich erst Wasser von ungefähr 0° , dann von $30-35^{\circ}$ und schliesslich solches von Zimmertemperatur durch den Kühler laufen liess. Die Verwendung von kaltem Wasser hatte den Zweck, dass das Sublimat sich auf einen möglichst kleinen Raum absetzte und nicht auf das ganze Kühlrohr verteilte. Die sublimierten, kleinen, roten Kryställchen hafteten ziemlich fest an den Gaswandungen des Kühlrohres und mussten mechanisch daraus entfernt werden. Dieselben zeigten sich äusserst hygroskopisch, namentlich wenn sie noch Spuren von Schwefelkohlenstoff enthielten. Sie lösten sich sehr leicht in Wasser zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, die schwach sauer reagierte. In der wässrigen Lösung der frisch bereiteten Substanz waren neben Ammoniumsalzen wieder dieselben Säuren nachweisbar wie in den wässrigen Lösungen der schon besprochenen Verbindungen. Auch Rotfärbung auf Zusatz von Säuren trat ein. Ebenso wie bei der Verbindung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3$ ging dieselbe beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Äthyläther bezüglich Chloroform nicht in diese Flüssigkeit über; sie verschwand aus der wässrigen Lösung nach wenigen Sekunden.

Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Ammoniak in dieser Verbindung wurde in analoger Weise ausgeführt wie bei den schon besprochenen Körpern und ergab sich die Zusammensetzung der in den Kühler sublimierten roten Verbindung zu $(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)_3$.

Berechnet:	Gefunden:		
73.9 % SO_2	73.5;	73.56;	73.62 % SO_2
26.1 „ NH_3	25.7;	25.62;	25.5 „ SH_3

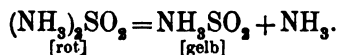
Wie man sieht, stimmen die gefundenen Prozentzahlen mit den berechneten nicht sehr gut überein. Der Grund hierfür liegt in dem äusserst hygroskopischen Verhalten der untersuchten Substanz.

Die bei der Darstellung der soeben besprochenen Verbindung im Schwefelkohlenstoff zurückgebliebene Substanz zeigte sich vollständig zersetzt. Ihre Farbe war keine einheitliche mehr; auch war sie nur unter reichlicher Schwefelabscheidung in Wasser löslich.

Kochte man die rote Verbindung von der Zusammensetzung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ am Rückfluskkühler mit Schwefelkohlenstoff aus, so ent-

wich auch Ammoniak aus dem Kühlrohr; aber das Auftreten eines Sublimats analog dem soeben besprochenen konnte nicht konstatiert werden. Die rote Verbindung wurde nach dem Auskochen am Rückflusskühler so gut als möglich von dem verwendeten Schwefelkohlenstoff befreit und dann in einen Exsiccator über frisch ausgeglühten Ätzkalk gebracht. Schon nach kurzer Zeit fing die rote Substanz an, sich unter Ammoniakabgabe gelb zu färben. Nach ungefähr 6stündigem Stehen war die Gelbfärbung eine durchgängige, namentlich wenn die einzelnen größeren Stücke vor dem Einbringen in den Exsiccator etwas zerkleinert worden waren.

Es lag sehr nahe, aus diesen Vorgängen zu folgern, daß bei denselben die rote Verbindung unter Ammoniakentwicklung in die schon besprochene gelbe Verbindung übergegangen war, und zwar nach folgender einfachen Umsetzungsgleichung:



Leider war es mir unmöglich, die der entstandenen Substanz anhaftenden geringen Schwefelkohlenstoffmengen vollständig zu entfernen, und konnte ich daher die oben angegebene Folgerung nicht durch quantitative Untersuchungen verifizieren.

Die auf die eben geschilderte Weise entstandene gelbe Substanz verhielt sich qualitativ ebenso, wie die weiter oben besprochene gelbe Verbindung von der Zusammensetzung NH_3SO_2 .

Nach einer von A. MICHAELIS und O. STORBECK im Jahre 1893 veröffentlichten Arbeit¹ entstehen bei der Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf primäre, aliphatische Amine ganz analog zusammengesetzte Verbindungen wie bei der Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak. Die allgemeine Zusammensetzung derselben ist nach genannten Autoren: $(\text{NH}_2\text{R})\text{SO}_2$ und $(\text{NH}_2\text{R}')_2\text{SO}_2$. Letztere Körper sind aber nur dann existenzfähig, wenn R' ein Alkyl ist, welches mindestens 4 Kohlenstoffatome im Molekül besitzt. Die Verbindungen $(\text{NH}_2\text{R}')\text{SO}_2$ geben beim Aufbewahren im Exsiccator oder beim Liegen an der Luft leicht Schwefeldioxyd ab, und es resultieren dann Verbindungen von der Zusammensetzung $(\text{NH}_2\text{R}')_2\text{SO}_2$.

Analoge Versuche, die mit der Verbindung NH_3SO_2 angestellt wurden, verliefen resultatlos. Wurde dieselbe im Exsiccator längere

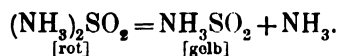
¹ *Ann. Chem.* 274, 192.

Zeit sich selbst überlassen, so veränderte sie sich überhaupt nicht. Liegen an der Luft konnte aber nicht zu der vermuteten intramolekularen Abspaltung von Schwefeldioxyd führen, da die betreffende Verbindung an der Luft, wie schon oben erwähnt worden ist, Wasser anzieht und sich zersetzt. Um den Austritt von Schwefeldioxyd zu veranlassen, wurde die gelbe Verbindung daraufhin auf ungefähr 85° erwärmt. Ohne zu schmelzen oder zu sublimieren, zersetzte sich die verwendete Substanz bei der angegebenen Temperatur unter Schwefeldioxydabgabe. Diese Zersetzung trat aber auch schon bei niedrigerer Temperatur ein. Nach dem Erhitzen war die betreffende Substanz nur unter mehr oder weniger starker Schwefelabscheidung in Wasser löslich.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß die Verbindung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ unter Ammoniakabgabe in die Verbindung NH_3SO_2 übergehen könnte, wurden mit derselben einige Versuche angestellt, die dies bezweckten.

Längeres Aufbewahren im Exsiccator führte nicht zu dem gewünschten Resultat, da sich dabei die betreffende Verbindung überhaupt nicht veränderte. Erwärmte man dieselbe aber, so fing sie bei ungefähr 65° an zu schmelzen. Dabei ging die rote Substanz unter Ammoniakentwicklung nach und nach in eine gelbe Masse über, die aber nur unter starker Schwefelabscheidung in Wasser löslich war, ein Zeichen, daß kein einheitlicher Körper mehr vorlag, namentlich da die erwähnte Schwefelabscheidung bald mehr, bald weniger reichlich ausfiel.

Immerhin könnte man vielleicht aus dem soeben geschilderten Vorgang schließen, daß durch Wärme die Umwandlung der roten Verbindung in die oben besprochene gelbe Verbindung unter Ammoniakentwicklung vor sich gehen kann, und zwar nach folgender einfachen Umsetzungsleichung:



Dabei findet aber leider durch die Wärme auch eine Zersetzung des entstandenen NH_3SO_2 statt und macht eine quantitative Verfolgung des Vorganges zur Unmöglichkeit. Wurde die Verbindung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ stärker erhitzt, z. B. über der freien Flamme in einem längeren Reagenscylinder, so setzte sich, nachdem der Körper zu einer gelben Masse geschmolzen war, an den kälteren Teilen des Röhrchens ein orangerotes Sublimat an, welches aber auch nur

unter Schwefelabscheidung in Wasser löslich war. Die Verbindung sublimierte nicht vollständig und löste sich der Rückstand ebenfalls nur unter Schwefelabscheidung in Wasser.

Es wurden ferner Versuche angestellt, durch die konstatiert werden sollte, ob trockenes Schwefeldioxyd auf Kaliumamid (NH_3K) in analoger Weise einwirkt wie auf trockenes Ammoniak. Das Kaliumamid wurde nach den Angaben von M. BAUMERT und H. LANDOLT¹ dargestellt. Aus dem Glaskölbchen, welches zur Bereitung des Kaliumamids verwendet worden war, wurde durch trockenen Wasserstoff das überschüssige Ammoniak vertrieben und dann in dasselbe trockenes Schwefeldioxyd eingeleitet. Irgend welche chemische Einwirkung des letzteren auf das Kaliumamid konnte nicht konstatiert werden. Daraufhin wurde versucht, flüssiges Schwefeldioxyd auf Kaliumamid einwirken zu lassen. Auch diese Versuche verliefen resultatlos. Erhitzte man dagegen das Kaliumamid, während trockenes Schwefeldioxyd fortwährend zugeleitet wurde, so erfolgte bei ungefähr 200° eine äußerst lebhafte Reaktion, welche in wenigen Sekunden beendet war. Sie ging unter intensiver Wärmeentwicklung und meist unter Feuererscheinung vor sich. Die plötzlich eintretende, bedeutende Temperaturerhöhung hatte oft zur Folge, daß das Gefäß, in welchem man die Reaktion vor sich gehen liefs, zersprang, wenn nicht ein gut gekühlter Hartglaskolben verwendet worden war. Die soeben geschilderte, heftige Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kaliumamid war der Grund, daß ein Teil des letzteren zersetzt wurde. Unter diesen Zersetzungsprodukten war immer Ammoniak vorhanden, das mit dem eingeleiteten, trockenen Schwefeldioxyd in Reaktion trat. Die Produkte derselben setzten sich teilweise in Form eines gelblichroten Sublimats an den kälteren Partien des Darstellungsgefäßes ab, teilweise wurden sie auch aus demselben herausgeschleudert. Sie bestanden aus einem wechselnden Gemenge der Verbindungen $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ und NH_3SO_2 . Am Boden des verwendeten Hartglaskolbens, wo sich das Kaliumamid befand, waren nach der Einwirkung des Schwefeldioxyds neben unverändertem und zersetztem Kaliumamid rotgelbe Partien zu bemerken, die mechanisch von dem übrigen getrennt wurden. Bei der qualitativen Prüfung zeigte sich, daß in den erwähnten rotgelben Massen Kalium, Ammoniak und Schwefeldioxyd nachweisbar waren. Die quantitative Analyse ergab aber, daß die

¹ *Ann. Chem.* 111, 1.

betreffende rotgelbe Verbindung keine konstante Zusammensetzung besaß; immer war viel Kalium und Schwefeldioxyd vorhanden, meist aber nur wenig Ammoniak.

Schon weiter oben habe ich einer Arbeit¹ von MICHAELIS und STORBECK Erwähnung gethan, in der die genannten Autoren über die Verbindungen berichten, welche sie erhielten, wenn sie trockenes Schwefeldioxyd auf aliphatische Amine einwirken ließen. Zu diesem Zwecke leiteten sie in eine ätherische Lösung des betreffenden Amins sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd, bis der Geruch der verwendeten Base vollständig verschwunden war. Es schied sich dabei sofort ein weißes Pulver aus, welches sie mit wasserfreiem Äther wuschen, im Exsiccator trockneten und dann einer quantitativen Untersuchung unterwarfen.

Das entstandene weiße Pulver zeigte sich sehr hygroskopisch, wenn Äthylamin bezw. Propylamin verwendet worden war. Letztere Eigenschaft trat mehr und mehr zurück bei Verwendung von Monaminen, deren Alkyle kohlenstoffreicher waren wie die der oben erwähnten Amine.

Die quantitativen Untersuchungen der erhaltenen Verbindungen scheinen die genannten Autoren auf die Bestimmung des Schwefeldioxyds beschränkt zu haben, wenigstens finden sich in der ganzen Arbeit immer nur prozentuale Angaben des gefundenen resp. berechneten Schwefelgehaltes. Aus diesen Analysen ergab sich, daß bei der Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Monamine sich ein Molekül Schwefeldioxyd mit einem Molekül Monamin zu RNH_2SO_2 verbindet.

Ich unterwarf diese Angaben einer Nachprüfung. Dazu veranlaßten mich verschiedene Gründe. Bei Beginn meiner Arbeit über die Einwirkungsprodukte von trockenem Schwefeldioxyd auf trockenes Ammoniak hatte ich zuerst versucht, die beiden Gase in ätherischer Lösung auf einander einwirken zu lassen. Der verwendete Äther war mittels metallischen Natriums vollständig entwässert worden. Bei der geschilderten Versuchsanordnung erhielt ich immer ein weißes, krystallinisches Pulver, dem geringe Mengen eines gelblichen oder rötlichen Körpers beigemischt waren, je nachdem ich mit überschüssigem Schwefeldioxyd oder mit überschüssigem Ammoniak gearbeitet hatte. Das erhaltene weiße, krystallinische Pulver wurde durch Absaugen vom Äther getrennt, mit wasserfreiem

¹ *Ann. Chem.* 274, 192.

Äther gewaschen, bis die beigemengten, gefärbten Massen auch weiß geworden waren, und dann im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei der quantitativen Analyse zeigte sich, daß das erhaltene, weiße, krystallinische Pulver entweder primäres oder sekundäres Ammoniumsulfid war, je nachdem bei der Darstellung überschüssiges Schwefeldioxyd oder überschüssiges Ammoniak verwendet worden war. Die Bildung der erwähnten beiden Salze ist aber nur möglich, wenn bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak Wasser zugegen ist. — Ich überzeugte mich, daß das Umgießen von wasserfreiem Äther aus einem Gefäß in ein anderes oder auch kurz andauernde Berührung desselben mit der Luft den wasserfreien Äther wieder wasserhaltig macht. Die aufgenommenen Wassermengen sind natürlich sehr gering, waren aber genügend, die Isolierung der Verbindungen NH_3SO_2 und $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$, in auch nur annähernd reinem Zustande, zu verhindern. Wenn ich ferner die gelbe Verbindung NH_3SO_2 , welche, wie ich schon mitgeteilt habe, äußerst hygroskopisch ist, in einem trockenen Gefäß mit wasserfreiem Äther übergoss, so ging sie in wenigen Sekunden in ein weißes Pulver über.

Ich glaubte, aus all diesem vermuten zu müssen, daß analoge Erscheinungen auch eine Rolle gespielt hätten bei der praktischen Ausführung des experimentellen Teiles der erwähnten Arbeit von MICHAELIS und STORBECK, und dies veranlaßte mich, wie schon erwähnt, zu einer Nachprüfung der Angaben der beiden Autoren.

Was das Experimentelle bei diesen Versuchen betrifft, so ist folgendes zu bemerken. Die Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf die wasserfreie Aminbase wurde direkt im Wäggläschen vorgenommen. Das Einbringen der Base in das Wäggläschen und das Zuleiten des trockenen Schwefeldioxyds muß schnell hinter einander erfolgen, um das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft durch die Base möglichst zu verhindern.

Liefs ich nun in einem Wäggläschen bei einer Temperatur von ungefähr -6° auf wasserfreies Monoäthylamin trockenes Schwefeldioxyd einwirken, so begann sich schon nach wenigen Minuten eine gelbe, blätterig krystallinische Masse zu bilden. Es wurde so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis der Geruch der Base vollständig verschwunden war, dann das überschüssige Schwefeldioxyd durch trockenen Wasserstoff verjagt und die entstandene krystallinische Verbindung einer quantitativen Analyse unterworfen. Dieselbe

wurde in ganz analoger Weise ausgeführt wie bei den besprochenen Verbindungen.

Es ist dabei aber darauf zu achten, daß man die Base aus nicht zu verdünnter Lösung mittels Alkalihydroxyd ausscheidet, widrigenfalls auch stundenlanges Kochen kaum genügt, die angewandte Aminbase vollständig auszutreiben. Es ergab sich aus der quantitativen Analyse, daß ein Molekül Monoäthylamin sich mit einem Molekül Schwefeldioxyd verbunden hatte, der Verbindung also folgende empirische Formel zuzuschreiben war: $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$.

Die entsprechenden Prozentzahlen sind folgende:

Berechnet:	Gefunden:
58.72 % SO_2 ,	58.9 %; 58.54 % SO_2 ,
41.28 „ $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$,	40.7 „ 40.6 „ $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Der gefundene Gehalt an $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ stimmt mit dem berechneten, wie man aus den angegebenen Zahlen sieht, nicht gut überein. Dies hat wohl darin seinen Grund, daß es kaum gelingt, die Aminbase in das Wäggläschen einzugießen, ohne daß dieselbe Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

In Wasser lösten sich die erhaltenen gelben, schuppigen Kristalle mit der größten Leichtigkeit auf. Die resultierende Lösung war farblos und reagierte schwach sauer. In derselben waren, wie in den wässrigen Lösungen der weiter oben besprochenen Verbindungen, folgende Säuren neben der Aminbase nachweisbar: Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Trithionsäure und Pentathionsäure.

Ich möchte hier noch eine kurze Anzahl von Versuchen erwähnen, die ich angestellt habe, um zu konstatieren, ob trockenes Schwefeldioxyd in analoger Weise auch auf wasserfreie sekundäre bzw. tertiäre Amine einwirkt, und zwar verwendete ich zu diesen Versuchen wasserfreies Dimethylamin resp. Trimethylamin. Da diese beiden Verbindungen ziemlich niedrige Siedepunkte haben (+ 7° resp. + 3.5°), wurden dieselben und das zu verwendende Wäggläschen, wenn zugänglich, im Freien unter 0° abgekühlt und auch im Freien bei niedriger Temperatur die Base in das Wäggläschen eingebracht. Auf diese Weise wurde ein Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft bzw. ein Beschlagen des Wäggläschens mit derselben nach dem Ausbringen aus dem Exsiccator fast vollständig vermieden. Liefs ich nun in ganz derselben Weise wie bei der soeben geschilderten Verbindung trockenes Schwefel-

dioxyd bei ungefähr -6° auf die erwähnten Amine einwirken, so begann sich schon nach wenigen Minuten in beiden Fällen eine gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit zu bilden, die sehr leicht beweglich war und welche nach und nach immer mehr und mehr zunahm. Es war mir nicht möglich, die entstandenen Flüssigkeiten auf konstantes Gewicht zu bringen, da sie schon während der kurzen Zeit des Wägens anfangen, sich zu zersetzen und dadurch ihr Gewicht nicht unbedeutend zu vermindern. Die erhaltenen gelb gefärbten Flüssigkeiten lösten sich mit größter Leichtigkeit in Wasser. Die dadurch entstandenen Lösungen reagierten schwach sauer; in ihnen waren aber im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen der schon beschriebenen Verbindungen neben der Aminbase nur Schwefelsäure, schweflige Säure und Thioschwefelsäure nachweisbar.

Einen Versuch mit positivem Erfolg will ich noch anführen. Es ist der folgende:

Nachdem ich ungefähr eine Stunde lang trockenes Schwefeldioxyd bei -6° auf wasserfreies Dimethylamin hatte einwirken lassen, sistierte ich den Zutritt des erwähnten Gases und leitete bei 0° ungefähr eine halbe Stunde lang trockene, von Kohlensäure befreite Luft über die gebildete Flüssigkeit, um das überschüssige Schwefeldioxyd zu verjagen. Das Wäggläschen mit der entstandenen gelben, leicht beweglichen Flüssigkeit brachte ich darauf in einen Exsiccator über konzentrierte Schwefelsäure und stellte denselben bei einer Temperatur von ungefähr -3° eine Stunde lang ins Freie. Nach Verlauf dieser Zeit war die Flüssigkeit ziemlich dickflüssig geworden und es zeigte sich in ihr minimale Krystallbildung. Das Gewicht dieser Flüssigkeit wurde auf einer im Freien stehenden Wage bei einer Temperatur von -3° festgestellt und war nach wie vor nicht konstant; jedoch war die Gewichtsabnahme während des Wägens eine bedeutend geringere, als beim Wägen bei Zimmertemperatur. Ich liefs nun die betreffende Flüssigkeit im Exsiccator 60 Stunden lang stehen, und zwar bei einer Temperatur, welche zwischen -7° und $+6^{\circ}$ geschwankt hatte. Nach Verlauf dieser Zeit war die gelbe Flüssigkeit vollständig in eine gelbe, blättrig krystallinische Masse übergegangen, deren Gewicht bei -1° konstant war. In dem Exsiccator, in welchem die Krystallisation vor sich gegangen war, befand sich eine schwache Schwefeldioxydatmosphäre. Die quantitative Untersuchung der erhaltenen Krystalle wurde in ganz analoger Weise wie bei den weiter oben beschriebenen Verbindungen ausgeführt. Dieselbe ergab, dafs sich ein Mol.

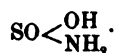
Dimethylamin mit einem Mol. Schwefeldioxyd verbunden hatte, das also den erhaltenen Krystallen folgende empirische Formel zuzuschreiben war: $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$.

Berechnet:	Gefunden:
58.72 % SO_2	58.9 % SO_2
41.28 % $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	40.75 % $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$

Leider zwang mich der Eintritt der wärmeren Jahreszeit, die soeben geschilderten Versuche vorzeitig abzubrechen, und ist es mir daher z. Zt. nicht möglich, die Angaben über die einzelnen zuletzt beschriebenen Verbindungen zu vervollständigen.

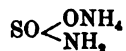
Über die Konstitution der von HEINRICH ROSE dargestellten Verbindung NH_3SO_2 hat zuerst MILLON¹ Spekulationen angestellt. Dieselben lassen sich aber mit den heutigen Ansichten über die Konstitution chemischer Verbindungen absolut nicht mehr in Einklang bringen.

Späterhin hat HUGO SCHIFF² eine Konstitutionsformel für die Verbindung NH_3SO_2 vorgeschlagen. In der betreffenden Arbeit greift er auf die Arbeit HEINR. ROSE's zurück und giebt in derselben der Verbindung NH_3SO_2 , dem ROSE'schen „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniak“, folgende Formel:



Für die so formulierte Verbindung bringt er den Namen „Thionaminsäure“ in Vorschlag. In dem von DAMMER herausgegebenen „Handbuch der anorganischen Chemie“³ wird für diese Säure auch der Name: „Amidosulfinsäure“ aufgeführt.

Die rotgefärbte Verbindung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$, von welcher HUGO SCHIFF irrtümlicherweise annimmt, das sie von HEINRICH ROSE dargestellt worden sei, formuliert ersterer Autor als das Ammoniumsalz der Thionaminsäure, nämlich folgendermaßen:



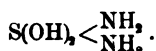
und nennt dieselbe: „Ammoniumthionamat“.

¹ *Ann. Chim. Phys.* **69**, 89.

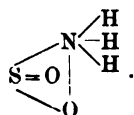
² *Ann. Chem.* **140**, 126.

³ Bd. II. 1, 73.

Diesen von HUGO SCHIFF vorgeschlagenen Konstitutionsformeln stimmt A. MICHAELIS¹ bei, wenigstens formuliert er die von ihm dargestellten Phenylderivate der Thionaminsäure in analoger Weise. Für die phenylierte Verbindung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ ist nach MICHAELIS noch eine zweite Formel in Betracht zu ziehen, nämlich die eines hydroxylierten Harnstoffes. Darnach könnte man die Verbindung $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ auch folgendermaßen formulieren:



Eine betaartige Konstitution für die Verbindung NH_3SO_2 wäre vielleicht auch noch in Betracht zu ziehen und würde man dann der genannten Verbindung folgende Formel zuzuschreiben haben:

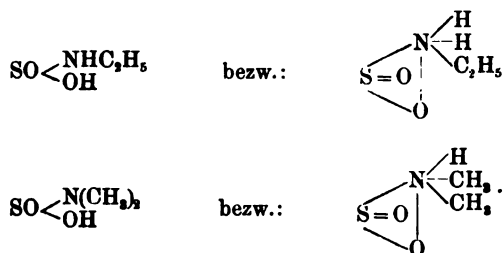


Was die Verbindung $(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)_3$ anbelangt, so könnte für dieselbe folgende Konstitutionsformel in Vorschlag gebracht werden:



Darnach wäre diese Verbindung also aufzufassen als das tertiäre Ammoniumsalz der im freien Zustande noch nicht bekannten Nitrilosulfinsäure, einem Analogon der Nitrilosulfonsäure $(\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3)$.

Entsprechende Konstitutionsformeln kommen natürlich auch den besprochenen Verbindungen $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$ und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ zu, nämlich diese:

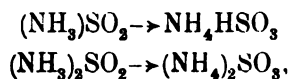


Es ist leider bis jetzt noch nicht möglich, die Richtigkeit einer der soeben angeführten Konstitutionsformeln durch physikalische

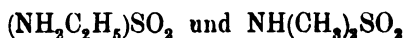
¹ Berichte 24, 749.

Methoden zu stützen. Der Hauptgrund dafür ist, daß sich die besprochenen Verbindungen nicht als solche in Wasser resp. in anderen Lösungsmitteln lösen, sondern daß der Lösungsvorgang sofort weitgehende Zersetzungen in Ammoniumsalze verschiedener Säuren mit sich bringt. Die Namen dieser Säuren sind schon des öfteren angeführt worden; es sind die folgenden: Schwefelsäure, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Trithionsäure, Pentathionsäure.

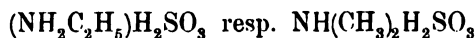
Nochmals sei hervorgehoben, daß die Reaktionen auf die genannten Säuren nur dann alle eintreten, wenn frisch bereitete Lösungen der unmittelbar vorher dargestellten Verbindungen verwendet werden. Es ist zu verwundern, daß sich beim Lösen der Verbindungen NH_3SO_2 , $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$, $(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NHSO}_2$ in Wasser nicht die entsprechenden Ammoniumsalze, nämlich aus:



daß sich ferner nicht aus den Verbindungen



die Salze:

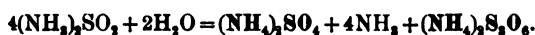


bilden, sondern daß Ammoniumsalze resp. Salze der verwendeten Aminbasen mit den schon oft erwähnten fünf Säuren entstehen. BERZELIUS behauptet allerdings,¹ daß die Verbindung NH_3SO_2 durch Wasser in „schwefligsaures Ammoniak“ verwandelt werde; diese Behauptung muß aber als unbegründet zurückgewiesen werden. Vielleicht ließen sich dieser Widerspruch, sowie der Widerspruch gegen die Resultate von MICHAELIS (vergl. S. 59) durch die Annahme erklären, daß bei Gegenwart von wärmeaufnehmenden Flüssigkeiten einfache Moleküle wie NH_3SO_2 entstehen, während bei Abwesenheit solcher Kühlmittel Polymerisation unter Bildung gefärbter Derivate eintritt. Ich beabsichtige dieser Frage noch näher zu treten.

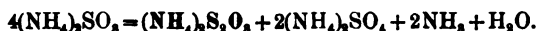
Es erübrigt vielleicht noch die Umsetzungsgleichungen zu formulieren, nach welchen sich die einzelnen Säuren in den wässrigen Lösungen der besprochenen Verbindungen bilden können. Der Einfachheit halber soll dies nur für die Verbindungen NH_3SO_2 und $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ ausgeführt werden:

¹ J. BERZELIUS' *Lehrb. d. Chem.* III. Aufl., 4, 210 Anmerkng.

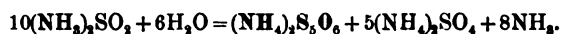
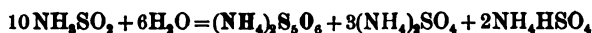
Schwefelsäure und Trithionsäure:



Schweflige Säure und Thioschwefelsäure:

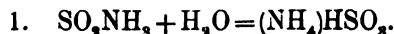


Pentathionsäure.

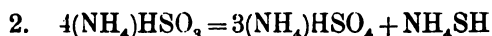


Der Ammoniakentwicklung beim Lösen der Verbindung $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2$ in Wasser, wie sie in diesen Umsetzungsgleichungen zum Ausdruck kommt, habe ich schon bei der speziellen Besprechung dieser Verbindung Erwähnung gethan. Den Mechanismus all dieser Umsetzungen, z. B. bei der Verbindung NH_2SO_2 , könnte man sich vielleicht folgendermaßen erklären:

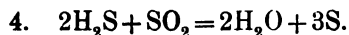
Beim Lösen in Wasser bildet sich zuerst primäres Ammoniumsulfat:



Dasselbe setzt sich weiterhin um in ein primäres Ammoniumsulfat und Ammoniumsulfhydrat resp. in sekundäres Ammoniumsulfat und Schwefelwasserstoff:

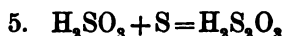


Der nach dieser Gleichung entstehende Schwefelwasserstoff war merkwürdigerweise nie nachweisbar. Er setzt sich, wie man wohl annehmen kann, mit vorhandenem Schwefeldioxyd in Wasser und freien Schwefel um:

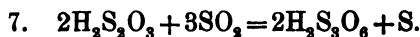


Letzterer gelangt jedoch, wenigstens in den frisch bereiteten, wässrigen Lösungen, nie zur Abscheidung, sondern scheint sich

sofort an weiteren Umsetzungen, wie nachstehende Formeln zeigen sollen, zu beteiligen. In diesen Formeln werde ich, um die Übersicht zu erleichtern, nicht mehr die Ammoniumsalze der einzelnen Säuren anführen, sondern die Formeln der freien Säuren selbst. Das Auftreten von schwefliger Säure bezüglich von primärem Ammoniumsulfid ist durch Formel 1 wahrscheinlich gemacht. Auf dasselbe könnte der nach Formel 4 entstehende Schwefel unter Bildung von Thioschwefelsäure resp. Trithionsäure einwirken:

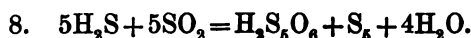


Die Bildung von Trithionsäure wäre aber auch noch auf andere Weise möglich, wenn man nämlich annimmt, daß in der wässerigen Lösung des Salzes freies Schwefeldioxyd auf Thioschwefelsäure gemäß folgender Umsetzungsgleichung einwirkt:



Schließlich wäre noch das Vorhandensein von Pentathionsäure theoretisch zu erklären.

Man könnte die Entstehung derselben zurückführen auf eine Einwirkung des nach Gleichung 3 gebildeten Schwefelwasserstoffes auf freies Schwefeldioxyd und dieselbe folgendermaßen formulieren:



Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. MÆDICUS, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit im technologischen Institut der Universität Würzburg entstanden ist, für die mir bei der Ausführung allezeit durch Rat und That gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Würzburg, Technol. Institut der Universität, 1899.

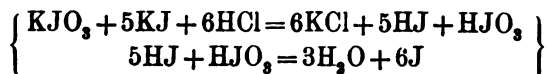
Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1899.

Über jodometrische Säurebestimmung.

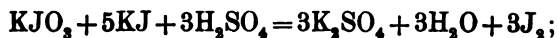
Von

Dr. phil. FRANZ FESSEL.

Wenn man zu einer Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat Salzsäure zufliessen läßt, so wird — unter intermediärer Bildung von freier Jodsäure und Jodwasserstoffsäure — Jod in Freiheit gesetzt nach der Gleichung:



Wendet man Schwefelsäure an, so hat man:

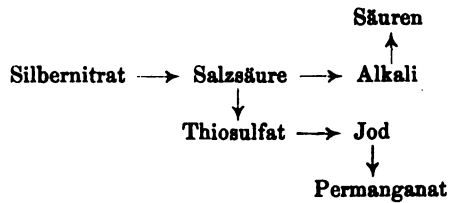


es wird demnach eine der angewandten Säuremenge äquivalente Menge Jod freigemacht.

Diese Umsetzung benutzend, könnte man also den Gehalt einer Säure auf jodometrischem Wege bestimmen. Jeder Kubikcentimeter einer zur Bindung des freigewordenen Jods verbrauchten Normalthiosulfatlösung muß dann — einem Milligrammatom Jod (125.9 mg) entsprechend — ein Milligrammäquivalent der betreffenden Säure anzeigen.

Indem man diese Umsetzung als Bindeglied zwischen Jodometrie und Acidimetrie benutzt, kann man nun, wie Professor MEDICUS vorschlägt, beim Einstellen der Lösungen auf den Normaltiter von einem Urmaß ausgehend — z. B. nach GAY LUSSAC von Silber — die sämtlichen Maßflüssigkeiten, soweit ihr Titer nicht ein nur empirisches Maß darstellt, auf einander einstellen, statt wie

bisher die jodometrischen und acidimetrischen Flüssigkeiten in zwei getrennten Gruppen zu halten. Man hätte also die Reihenfolge:



Außerdem empfiehlt sich die Methode überhaupt zur Bestimmung freier Mineralsäuren, da sie im Vergleich mit der Alkalimetrie weitaus genauere Resultate liefert.

Die Methode ist zwar schon länger bekannt und in der Litteratur mehrfach erwähnt, hat sich aber trotz ihrer großen Vorzüge bis jetzt nicht allgemein einzuführen vermocht.

Soweit ich aus der mir zu Gebote gestandenen Litteratur ersehen konnte, hat C. v. THAN die Benutzung von Jodat zur Kontrolle des Titors von Jodlösungen zuerst vorgeschlagen. W. PILLITZ brachte hierüber ein ausführliches Referat in der „Würzburger Chemischen Gesellschaft“,¹ das dann auch in die „Zeitschrift für analyt. Chemie“² überging. THAN benützt das saure Jodat: $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$; seine Methode ist jedoch etwas umständlich, da sehr verdünnte Lösungen von Thiosulfat — 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf 10 Liter H_2O — angewendet werden.

In neuerer Zeit hat MEINECKE³ unter Zugrundelegung der erwähnten Arbeit in ausführlicher Weise das Bijodat⁴ als Urmals für die Jodometrie empfohlen. Auf diese Arbeit wird im Verlauf dieser Auseinandersetzungen noch mehrfach hinzuweisen sein. Zur Bestimmung von Säuren, insbesondere zur Titrierung von kleinen Säuremengen empfiehlt KJELDAHL⁵ die Methode (mit KJO_3) sehr:

„Die Methode ist alt, scheint aber halb in Vergessenheit geraten, und zwar mit Unrecht, weil sie gewiss in Bezug auf Genauigkeit und leichte Ausführbarkeit Bedeutendes leistet.“ Ferner haben über die

¹ VI. Ber. chem. Ges. Würzburg 1876/77, S. 6 nach: *Mittlg. d. k. ungar. naturw. Ges.* 1880, 1, 67.

² *Zeitschr. anal. Chem.* (1877) 16, 477.

³ *Chem. Ztg.* 1895, 1.

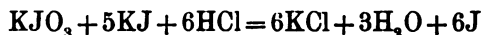
⁴ $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ setzt sich mit Säuren in ähnlicher Weise wie KJO_3 um: $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3 + 10\text{KJ} + 11\text{HCl} = 11\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{J}$

⁵ *Zeitschr. anal. Chem.* 22, 377. Vgl. auch *Rep. anal. Chem.* 3, 267.

Methode gearbeitet FURRY¹ und GRÖGER.² Auch die freie Jodsäure wurde in neuester Zeit „zur titrimetrischen Bestimmung von löslichen Jodverbindungen“ von RIEGLER³ vorgeschlagen; die Methode — Ausschütteln mit Petroläther — ist aber sehr umständlich.

Es war nun meine Aufgabe, die Brauchbarkeit der Methode, sowie ihre Beeinflussung durch einige Nebenumstände, wie sie die praktische Ausführung der Titration mit sich bringen kann, zu untersuchen. Allgemein ist die Ausführung der Titration so, daß man der zu analysierenden Säurelösung Kaliumjodat und Kaliumjodid zugefügt und das freigewordene Jod durch Thiosulfat bestimmt. Es könnten also von Einfluß auf den Verlauf der Umsetzung werden: Überschüssige Säure, Überschufs oder Mangel an Jodid oder Jodat, Temperatur, Anwesenheit fremder Salze, Konzentration, Einfluß des Kohlendioxyds der Luft. Es seien zunächst die ersten beiden Fälle besprochen; die letzteren werden bei den Angaben über die praktische Ausführung der Titration zu erwähnen sein.

Für die in folgendem angeführten Versuche benutzte ich durchgehend die $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen, die — bei KJO_3 und KJ — durch genauestes Abwägen der betreffenden reinen Körper dargestellt waren. Ich versuchte zuerst den Verlauf der Umsetzung bei den durch die Gleichung



verlangten Mengenverhältnissen zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden die nach der Gleichung erforderlichen molekularen Mengen zusammengegeben und das frei gewordene Jod, sowie das gebildete Chlorid quantitativ bestimmt. Aus der Mischung von 2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumjodat, 10 ccm = Jodid und 12 ccm = Salzsäure müßte nach der Theorie soviel Jod in Freiheit gesetzt werden, als dem Jodgehalt von 12 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung entspricht — das Jod bleibt in Lösung, weil genügend Kaliumchlorid zugegen ist — und es müßte soviel Kaliumchlorid gebildet werden, als dem Gehalt von 12 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm Kaliumchloridlösung entspricht.⁴ Bestimmt wurde das frei gewordene Jod durch Thiosulfat und in Parallelversuchen das Chlorid teils gewichtsanalytisch als Chlorsilber,

¹ *Amer. Chem. Journ.* 6, 341; cf. Referat in *B. B.* XVIII, 8, 126.

² *Zeitschr. angew. Chem.* (1890) 12, 13.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 1896, 305—308.

⁴ Benutzt sind die Atomgewichte nach OSTWALD: O = 16.

teils maßanalytisch durch Silberlösung, nachdem das Jod aus der Lösung durch Chloroform event. Schwefelkohlenstoff, und diese wieder durch Auskochen entfernt worden waren. Ich erhielt folgende Werte:

Tabelle I.

Versuch	Freies Jod		Chlorid		Chlor		
	Theorie	Gefunden	Theorie	Gefunden	Theor.	Gef.	
1	12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung = 0,1522 Jod	12.02 ccm = 0.1525 Jod	Maßanalytisch	12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung = 0.0895 KCl	0.0425	0.0442	
2	"	12.01 ccm = 0.1524 Jod		"	12.30 ccm = 0.0917 KCl	0.0425	0.0436
3	"	12.01 ccm = 0.1524 Jod		"	12.35 ccm = 0.0921 KCl	0.0425	0.0437
4	"	12.02 ccm = 0.1525 Jod	Gewichts- analytisch	0.1719 AgCl	0.1717 AgCl	0.0425	0.04245
5	"	12.02 ccm = 0.1525 Jod		"	0.1719 AgCl	0.0425	0.0425

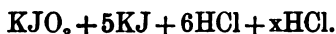
Die gefundenen Werte stimmen, wie man sieht, gut mit der Theorie.

Es war nun festzustellen, ob die Umsetzung auch dann glatt verläuft, wenn die Reagentien in beliebiger Menge zugegeben werden; hiervon hängt natürlich die allgemeine Anwendbarkeit der Methode hauptsächlich ab. Folgende fünf Fälle ergeben sich dabei:

1. Überschufs von Säure = Mangel an Jodid und Jodat,
2. Überschufs von Jodat,
3. Mangel an Jodat,
4. Überschufs von Jodid und
5. Mangel an Jodid.

Bedeutendere Fehlerquellen bei der praktischen Benutzung der Methode ergeben sich in Fall 3 und 5, jedoch zeigen die dabei auftretenden Begleiterscheinungen den Fehler selbst an, der sonach leicht zu korrigieren und bei einer zweiten Titration zu vermeiden ist. Der fünfte Fall hat sich, wie unten ausgeführt wird, in theoretischer Hinsicht interessant erwiesen. Die unter 2 und 4 angeführten Fälle bedeuten nur einen Vorteil bezüglich der Genauigkeit der Titration. Nachfolgend die Ergebnisse der darüber angestellten Versuche.

1. Überschufs von Säure:



Bei der eigentlichen jodometrischen Säuretitration könnte dieser Fall nur so eintreten, daß man zu wenig Jodid und Jodat im Verhältnis zur anwesenden Säure zusetzt. Das wird wohl in der Praxis selten vorkommen, da die zur Titration gebrachten Säuremengen schon aus Rücksicht auf die Genauigkeit gewöhnlich nicht groß sind. Ein in dieser Hinsicht begangener Fehler liesse sich jedoch leicht durch die saure Reaktion der restierenden Flüssigkeit feststellen.

Anders liegt die Sache, wenn man die Methode zur Bestimmung von Jodid in saurer Lösung benutzen will, indem man eine Lösung von Kaliumjodat von bekanntem Gehalt zusetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. Hier kann sich, wie aus den angefügten Versuchsreihen zu ersehen, eine — wenn auch nicht sehr große — Beeinflussung des Resultats ergeben, wenn der Säureüberschufs ein großer ist. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die angegebenen Mengen $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung gemischt, das frei gewordene Jod durch Thiosulfat und die überschüssige Säure durch Alkali und Lakmus bestimmt wurde. Letzteres geschah teils in Parallelversuchen nach Entfernung des Jods, teils direkt in der mit Thiosulfat titrierten Lösung, ohne daß sich in letzterem Fall eine Beeinflussung durch das anwesende Tetrathionat ergab.

Das Resultat der Versuche ist folgendes:

Tabelle II.

Nr.	Angewendete Mengen in ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung von			Freigewordenes Jod = verbrauchtes Thiosulfat in ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung		Überschüssige freie Säure = verbrauchtes Alkali in ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Lösung	
	KJO ₃	KJ	HCl	Theorie	Gefunden	Theorie	Gefunden
1	2	10	12	12	12.01	—	—
2	2	10	12	12	12.00	—	—
3	2	10	14	12	11.85	2	2.30
4	2	10	15	12	11.96	3	3.20
5	2	10	15	12	11.94	3	3.15
6	2	10	16	12	11.83	4	4.25
7	2	10	18	12	11.87	6	6.10
8	2	10	21	12	11.95	9	9.30
9	2	10	22	12	11.90	10	10.50
10	2	10	26	12	11.92	14	14.25
11	2	10	30	12	11.89	18	18.60
12	2	10	50	12	11.93	38	38.45

Die Zahlen zeigen, daß durch überschüssige freie Säure der Verlauf der Umsetzung nur wenig beeinflusst wird. Im allgemeinen findet man etwas weniger freies Jod und mehr freie Säure, als der Theorie entspricht. Wird stärkere Säure verwendet, so findet man die Jodzahl noch etwas niedriger, wie aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen ist; läßt man nach dem Mischen der Flüssigkeiten diese einige Zeit stehen und titriert dann, so ist die Jodzahl noch weiter gesunken. Jedoch liefs sich eine regelmäßige Abnahme der Jodzahl nicht feststellen. Zu den angeführten Versuchen wurde 21%ige Säure verwendet; nur in 3* und 4* wurde konzentrierte (38%ige) Säure zugegeben.

Tabelle III.

Nr.	Angewandte Menge in ccm von 1/10-norm.			Jod		Verflossene Zeit zwischen Mischen und Titration
	KJO ₃	KJ	HCl	Theorie	Gefunden	
1	1	5	25	6	5.85	—
2	1	5	25	6	5.77	15 Min.
3*	1	5	25	6	5.85	—
4*	1	5	25	6	5.78	15 Min.
5	1	5	25	6	5.78	30 Min.
6	1	5	25	6	5.85	45 Min.
7	1	5	25	6	5.84	60 Min.
8	1	5	25	6	5.85	90 Min.
9	1	5	25	6	5.84	3 h
10	1	5	25	6	5.80	4 h
11	1	5	25	6	5.65	5 h
12	1	5	25	6	5.75	6 h
13	1	5	25	6	5.40	24 h

Analog der später zu besprechenden Bildung von Chlorjod unter ähnlichen Verhältnissen, glaubte ich auch hier eine Bildung von Chlorjod als Ursache der auftretenden Differenzen annehmen zu müssen. Bei Versuchen über das Verhalten der Chlorjode hatte sich gezeigt, daß die Bildung derselben in Lösungen durch Schütteln befördert wird. Ich stellte deshalb Parallelversuche mit geschüttelten und nicht geschüttelten Lösungen an mit den gleichen Normallösungen, wie bei den vorher angeführten Reihen. Als Säure wurde durchgängig eine 21%ige benutzt. Nachfolgend eine Versuchsreihe:

Tabelle IV.

Nr.	Angewandte Mengen in ccm			Verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm		
	KJO ₃	KJ	HCl	nach Minuten	nicht geschüttelt	geschüttelt
1	1	5	25	15	5.88	5.90
2	1	5	25	15	5.84	5.91
3	1	5	25	20	5.84	5.90
4	1	5	25	30	5.84	5.91
5	1	5	25	30	5.87	5.90
6	1	5	25	45	5.88	5.91
7	1	5	25	45	5.87	5.91
8	1	5	25	60	5.86	5.90

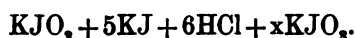
Die geschüttelten Lösungen wurden während der angegebenen Zeit in gleichmäßiger Bewegung gehalten. In den geschüttelten Lösungen steigt also die Jodzahl wieder und wird konstant; die Dauer des Schüttelns hat, wenn sie nicht zu klein ist, keinen Einfluss auf dieselbe. Lässt man die geschüttelte titrierte Lösung im verschlossenen Gefäß stehen — so dass der Einfluss des atmosphärischen Kohlendioxyds ausgeschlossen ist — so bläut sie nach einigen Minuten wieder nach. Titriert man dann so lange auf farblos, bis die Lösung auch nach längerem Stehen nicht mehr blau wird, so erhält man für die Jodzahl — bei den in der obigen Zusammenstellung verwendeten Mengen — einen Maximalwert von 5.96—5.97 ccm, der also dem theoretischen Werte sich sehr nähert, ihn aber niemals übersteigt. In der durch die Titration erhaltenen farblosen Flüssigkeit war nach 72 Stunden durch Baryumchlorid keine Schwefelsäure nachzuweisen. Befreit man die Lösung von Chlor und Jod und oxydiert durch konz. Salpetersäure, so erhält man die Schwefelsäurereaktion. Setzt man der Lösung nach der Titration eine neue Menge Jodatlösung zu, so wird wieder Jod frei; — das durch die Titration gebildete Jodid ist also unverändert vorhanden. Versuche, aus größeren Mengen der Titrationsflüssigkeit Chlorjod durch Äther, Benzol und dergl. zu extrahieren, waren ohne Resultat.

Man dürfte hieraus schliessen können, dass Chlorjod nicht die Hauptursache der Störung ist, sondern vielleicht eine niedrig oxydierte Säure des Jods, worauf auch die zu groß gefundene Säurezahl hinweist. In geringen Mengen wird jedoch wohl auch in diesem

Fall Chlorjod gebildet werden, — vergl. die durch Schütteln hervorgerufene Steigerung der Jodzahl — nachzuweisen ist es aber nicht.

Wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht und oben bereits erwähnt wurde, ist der besprochene Fall — Säureüberschufs — nur bei Verwendung der Methode zur Bestimmung von löslichen Jodiden in Betracht zu ziehen und wird sich auch da nur dann störend bemerkbar machen, wenn der Säureüberschufs ein ziemlich großer ist; in diesem Fall müßte eben vor der Titration teilweise neutralisiert werden.

2. Überschufs von Jodat:

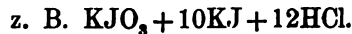


Wird ein Überschufs von Jodatlösung angewendet, so ergibt sich keine Störung der Umsetzung. Nur erhält man konstantere Resultate, da ja beim Abmessen der eben nötigen Flüssigkeitsmengen, wie es bei den in Tabelle I angegebenen Versuchen nötig war, geringe Schwankungen nicht völlig zu vermeiden sind. Der Überschufs scheint unverändert in der Lösung zu bleiben. Versetzt man die farblos titrierte Lösung nachträglich mit einer dem im Überschufs vorhandenen Jodat entsprechenden Säuremenge — Jodid ist genügend während der Titration gebildet worden — so wird so viel Jod frei, als dem anfangs überschüssig zugegebenen Jodat entspricht. Nachstehend eine Belegreihe; es sind wieder überall $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen verwendet.

Tabelle V.

Nr.	Angewandte Menge in ccm			Nachträglich zugegeben in ccm HCl	Verbrauchtes Thiosulfat in ccm	
	KJO ₃	KJ	HCl		1. Titration	2. Titration
1	2	5	6	6	6.00	5.98
2	2	5	6	6	6.00	6.01
3	2	5	6	6	6.01	6.00
4	3	5	6	12	6.00	12.02
5	3	5	6	12	6.00	11.97
6	5	5	6	—	6.00	—
7	5	5	6	—	6.01	—
8	5	5	6	—	6.00	—

3. Mangel an Jodat,



Hat man zu wenig Jodat in die zu titrierende Flüssigkeit gegeben, so tritt die Entfärbung zu bald ein, da eben nur so viel Jodid und Säure sich umsetzt, als der vorhandenen Jodatmenge entspricht. Bei nachträglichem Zusatz von Jodat wird wieder die entsprechende Menge Jod freigemacht.

Es wurden beispielsweise gefunden (überall $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen):

0.2 ccm KJO_3 mit 5 ccm KJ und 6 ccm HCl brauchen 1.2 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

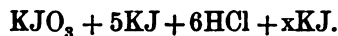
bei Zusatz von weiteren 0.8 KJO_3 wurden im ganzen 5.98 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gebraucht;

0.5 ccm KJO_3 mit 5 ccm KJ und 6 ccm HCl brauchen 3.01 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

nach Zusatz von weiteren 0.5 KJO_3 wurden im ganzen 6.00 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gebraucht.

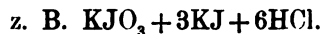
Es ist also ein hier gemachter Fehler leicht zu erkennen, wenn man nach der Titration noch eine Kleinigkeit Jodatlösung zugiebt.

4. Überschufs von Jodid:



Ist ein Überschufs von Jodid in der Lösung, so hat das auf den Verlauf der Umsetzung keinen Einfluss. Es wird im Gegenteil, wie bei einem Überschufs von Jodat, die Genauigkeit und Konstanz der gefundenen Werte erhöht, da durch das überschüssige Jodid insbesondere einer Abscheidung von kleinen Jodmengen vorgebeugt ist. Nur wenn konzentrierte Säuren verwendet sind und die Lösung längere Zeit unverdünnt vor der Titration stehen bleibt, wird etwas Jod aus dem überschüssigen Jodid freigemacht und eine zu hohe Jodzahl gefunden. Das ist aber leicht durch entsprechende Verdünnung und sofortiges Titrieren zu vermeiden.

5. Mangel an Jodid,

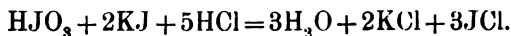


Die wichtigste Beeinflussung der Umsetzung in theoretischer und praktischer Hinsicht findet statt, wenn die Jodidmenge zu klein ist.

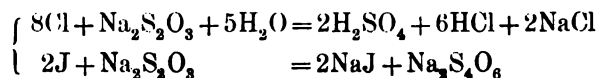
MEINEKE¹ giebt nach Ripper an, dafs „wenn die Jodkaliummenge nicht von vornherein ausreicht, um das Jod vollständig zu zersetzen, viel weniger Natriumthiosulfat gebraucht wird, als der Berechnung entspricht und dass gleichzeitig reichliche Bildung von Schwefelsäure und auch eine Ausscheidung von Schwefel stattfindet. Infolge Mangels an Jodkalium kann nur ein kleiner Teil des Jods in Lösung bleiben, während sich die Hauptmenge als schwarzes Pulver abscheidet.“

MEINEKE hat hierüber eine Versuchsreihe angestellt „die Zahlen gewähren jedoch keinen genügenden Einblick in den Verlauf der sich vollziehenden Umsetzung“ und sind deshalb nicht veröffentlicht.

ROBERTS² hatte beobachtet, dafs 2 Mol. KJ zu 1 Mol. HJO₃ in Gegenwart eines Überschusses von Salzsäure gegeben werden mußten, ehe Jod frei wurde und stellte für den Verlauf der Umsetzung die Gleichung auf:

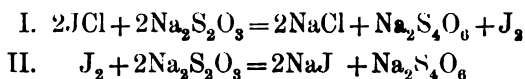


MEINEKE dagegen³ beobachtete bei den angegebenen Verhältnissen „reichliche Jodabscheidung“. Er meint, dafs das Chlorjod im Sinne der Gleichungen:



reagieren müßte, nimmt also das Chlorjod von vornherein schon als vollständig zersetzt an; er verbrauchte aber bei seinen Versuchen mehr Thiosulfat als hiernach zu erwarten wäre. MEINEKE zieht hier die Bildung von niedrig oxydierten Jodverbindungen in Betracht.

Zunächst dürfte dem entgegenzustellen sein, dafs aus einer Chlorjodlösung durch Thiosulfat zuerst Jod in Freiheit gesetzt und dann erst wieder gebunden wird. Versetzt man eine Chlorjodlösung mit wenig Thiosulfat, so wird sie augenblicklich durch ausgeschiedenes (jedoch gelöstes) Jod dunkel gefärbt. Die Umsetzung dürfte so verlaufen:



¹ Chem. Ztg. 1895, 2.

² Chem. Centrbl. (1894) 2, 511 nach Amer. Journ. Sc. Sill. 3, 48, 151.

³ l. c.

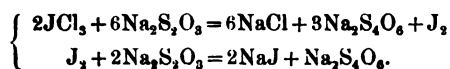
so daß theoretisch auf 2 Mol. JCl 4 Mol. Na₂S₂O₃ verbraucht werden.¹ Thatsächlich wird die Umsetzung nicht so glatt verlaufen, weil eben nicht das leicht zersetzliche Monochlorid, sondern hauptsächlich das Trichlorid in der Lösung enthalten ist. Jedenfalls aber muß, wenn überhaupt Chlorjode vorhanden sind, mehr Thio-sulfat verbraucht werden, was ja auch durch das von MEINECKE angegebene Resultat bestätigt wird.

Da mir in den bei Jodkaliummangel erhaltenen Titrationsflüssigkeiten die Eigenschaften einer Chlorjodlösung — Geruch, Einwirkung auf die Epidermis etc. — vorhanden zu sein schienen, stellte ich Versuche an, ob die von ROBERTS behauptete, von MEINECKE verneinte Bildung von Chlorjod unter den angegebenen Verhältnissen nicht doch nachzuweisen sei. Es ergab sich folgendes:

Giebt man zu einer stark salzsauren Lösung von Jodsäure wenig Kaliumjodid und schüttelt gut durch, so geht die anfangs durch freies Jod braune Farbe der Lösung sehr rasch in eine hell weingelbe über; Stärke verursacht keine Bläuung mehr. Auf der Haut giebt diese Flüssigkeit Flecken von eigentümlich violett-brauner Farbe, die von Jodflecken ganz verschieden sind, dagegen in gleicher Weise durch wässerige Chlorjodlösung erzeugt werden. Diese Flecken verschwinden durch Thiosulfat nur langsam; auch macht sich fast sofort ein empfindlicher Hautreiz bemerkbar, der von Jod lange nicht in diesem Mafß hervorgebracht wird. Setzt man Chloroform zu, so ist eine violette Färbung meist gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Grade zu bemerken. Wird aber das Chloroform vor dem Schütteln zugesetzt, so tritt die Jodfarbe stark auf und ist durch nachträgliches Schütteln nur sehr schwer wieder zu entfernen. Aus diesem Verhalten dürfte sich der Widerspruch in den Angaben von MEINECKE und ROBERTS erklären lassen. Es gelang übrigens auch, die Richtigkeit der ROBERTS'schen Formel direkt zu erweisen.

Zu diesem Zweck wurden bestimmte Mengen von Lösungen bekannten Gehaltes an HJO₃ und KJ mit Salzsäure vermischt, gut geschüttelt und auf die Anwesenheit von freiem Jod geprüft. Da Stärkekleister bei Gegenwart von Chlorjod unbrauchbar ist — es

¹ JCl₃ verhält sich ähnlich und dürfte sich nach der Gleichung umsetzen:

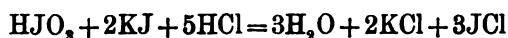


stellen sich gelbrote bis violette Färbungen ein, die sich, je mehr freies Jod neben Chlorjod vorhanden ist, allmählich nach Blau verschieben — so mußte Chloroform (event. CS_2) verwendet werden. Infolgedessen konnte jede Mischung nur zu je einem Versuch gebraucht werden und es mußte der Punkt, bei dem Jod frei wird, durch Interpolationsbeobachtungen festgestellt werden.

Benutzt wurden Lösungen von:

Jodsäure 0.7542 HJO_3 in 100 ccm H_2O
 Kaliumjodid 2.3973 KJ in 100 ccm H_2O .

Als Säure wurde 21% Salzsäure benutzt. Nach der Gleichung



entspricht

1 ccm Jodsäurelösung = 0.007542 HJO_3 — 0.014238 KJ = 0.594 ccm der Jodidlösung.

Wie die unten folgende Reihe zeigt, wurde statt 0.594 ccm im Durchschnitt 0.609 ccm Jodidlösung verbraucht, ehe freies Jod nachzuweisen war; eine Zahl, die in Anbetracht der umständlichen Versuchsanordnung und der schwierigen Erkennung einer sehr schwach rötlichen Farbe des Chloroforms, sich der Theorie wohl genügend nähert.

Tabelle VI.

Nr.	Angewendete ccm der Lösung von		Freies Jod mit Chloroform
	HJO_3	KJ	
1	2	1.30	vorhanden
2	2	1.20	nicht nachzuweisen
3	2	1.27	vorhanden
4	2	1.21	nicht nachzuweisen
5	2	1.26	vorhanden
6	2	1.22	nicht nachzuweisen
7	2	1.25	vorhanden
8	2	1.23	wenig
9	2	1.24	vorhanden
10	6	3.67	vorhanden
11	6	3.65	nicht nachzuweisen
12	6	3.66	wenig
13	9	5.49	wenig
14	9	5.46	nicht nachzuweisen
15	9	5.47	Spuren

ROBERTS giebt ferner an,¹ dafs eine Bildung von Chlorjod auch stattfindet, wenn man freies Jod zu Jodsäure in salzsaurer Lösung giebt, nach der Gleichung:



„Setzt man zu einem Gemisch von Jodsäure und Salzsäure freies Jod, so bleibt die Lösung farblos“, d. h. farblos im Vergleich mit einer freies Jod enthaltenden Lösung; sie ist, wie die Flüssigkeit bei den vorigen Versuchen, weingelb gefärbt. Die angestellten Versuche bestätigten diese Angabe vollkommen. Dieselben mußten in derselben umständlichen Weise wie die vorigen vorgenommen werden; nur wurden, da die gewöhnliche Jodlösung wegen des Gehaltes an Jodid nicht zu verwenden ist, Lösungen von Jod und Jodsäure in verdünntem Alkohol (gleiche Volumina 96%iger Alkohol und Wasser) angewendet. Die Lösungen enthielten:

Jod 0.5894 in 100 ccm,

Jodsäure 0.8437 in 100 ccm.

Nach obestehender Gleichung entsprechen 1 ccm Jodsäurelösung = 0.008437 HJO₃ - 0.024344 J = 4.13 ccm Jodlösung.

Gefunden wurde durchschnittlich 4.117 ccm, wie aus nachstehender Tabelle VII ersichtlich ist.

Tabelle VII.

Nr.	Angewandte ccm der Lösung von		Freies Jod
	HJO ₃	Jod	
1	2	8.20	nicht nachzuweisen
2	2	8.28	vorhanden
3	2	8.22	nicht nachzuweisen
4	2	8.26	vorhanden
5	2	8.24	nicht nachzuweisen
6	2	8.25	wenig
7	4	16.25	nicht nachzuweisen
8	4	16.50	vorhanden
9	4	16.35	nicht nachzuweisen
10	4	16.45	wenig
11	4	16.40	nicht nachzuweisen
12	4	16.38	Spuren

Durch diese Versuche ist gezeigt, daß sich unter den gegebenen Verhältnissen thatsächlich Chlorjod bildet.

Da nun die Sachlage bei unserer Titration eine ganz ähnliche ist — man muß ja bei der Umsetzung intermediäre Bildung von freier Jodsäure annehmen, — so dürfte auch hier die Bildung von Chlorjod als Hauptursache der Störung anzusehen sein. Da das Jod aus Mangel an Jodid in fester Form abgeschieden wird, so kann es leicht zur Bildung von Chlorjod kommen; scheidet sich dagegen, wie im 1. Fall (Überschuß von Säure=Mangel an Jodid und Jodat) kein Jod ab, so ist es in Form der Körper KJ_3 , K_2J_3 u. s. f., wenn auch nur lose, gebunden und kann daher nicht das auch sehr leicht zersetzliche Chlorjod bilden.

Nachstehend führe ich zwei Versuchsreihen an, bei denen zu wenig Jodid verwendet wurde. Im ersten Fall — Tabelle VIII — wurde mit verdünnten Lösungen, und zwar wie in früheren Versuchen mit $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen gearbeitet, die in 50 ccm H_2O gegeben wurden. Es ergab sich, wie МВІНЕСКЕ angiebt, eine im allgemeinen — jedoch nicht stetig — mit abnehmender Jodidmenge abnehmende Jodzahl, geringe Abscheidung von festem Jod, und Schwefelsäure in der restierenden Flüssigkeit; Schwefelabscheidung konnte ich nicht beobachten. Der Endpunkt der Titration ist sehr ungenau, weil die Flüssigkeit immer wieder sich färbt und das Verschwinden der schmutzig-violetten Farbe nicht momentan eintritt. Angegeben ist der Punkt, wo die Entfärbung einigermaßen stabil bleibt. — Das überschüssige Jodat ist nach der Titration nicht mehr vorhanden.

Tabelle VIII.

Nr.	Anzahl der verwendeten ccm der $\frac{1}{10}$ -norm. Lösungen			Verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm	Theorie: 6 ccm
	KJO_3	KJ	HCl		
1	1	5	6	5.99	
2	1	4	6	5.88	
3	1	3	6	5.72	
4	1	2	6	5.80	
5	1	1	6	5.54	
6	1	0.5	6	5.32	
7	1	0.2	6	5.40	
8	1	0.1	6	4.81	

In der nachstehenden zweiten Versuchsreihe wurde stärkere Salzsäure angewendet. Es tritt dann die Chlorjodbildung deutlicher hervor, da eine gröfsere Menge festen Jods abgeschieden wird; im übrigen stellen sich die Verhältnisse bei der Titration ähnlich denen in der vorigen Reihe. Benutzt wurde hier Normalsalzsäure-, $\frac{1}{10}$ -norm. Jodid- und -Jodatlösung.

Tabelle IX.

Nr.	Angewandte Mengen in ccm			Verbrauchtes Thiosulfat in ccm	Theorie: 10 ccm
	KJO ₃	KJ	HCl		
1	2	10	1	10.01	
2	2	10	1	10.00	
3	2	6	1	9.96	
4	2	3	1	9.91	
5	2	3	1	9.80	
6	2	2	1	9.85	
7	2	1	1	9.50	
8	2	1	1	9.70	
9	2	1	1	9.30	
10	2	0.5	1	9.35	

Scheinbar widerspricht nun der Umstand, daß in den angeführten Reihen die Jodzahl zu niedrig gefunden wurde, der Annahme einer Chlorjodbildung — die Jodzahl sollte ja in dem Fall erhöht werden. Allein, wie schon oben bemerkt, diese Zahlen sollen nur zeigen, daß eine erste Entfärbung zu bald eintritt. Der Entfärbungspunkt ist durchaus inkonstant; es finden in der Lösung noch fortwährend Umsetzungen statt, wie das Nachfärben derselben beweist. Titriert man dann immer wieder auf farblos, oder titriert man absichtlich sehr langsam, so erhält man nicht, wie MEINECKE angiebt, zu niedere, sondern zu hohe Jodzahlen, was beim Fall — Säureüberschuß — niemals beobachtet wurde. Besonders tritt dies hervor, wenn man vor der Titration gut schüttelt oder längere Zeit stehen läßt. Einige Male erhielt ich unter solchen Umständen Jodzahlen, die um ein Mehrfaches zu hoch waren, jedoch gelang es nicht, einigermaßen sich gleichende Werte zu erhalten.

Wie aus diesen Erörterungen hervorgeht, ist der Mangel an Jodid bei der Titration im stande, bedeutende Fehler zu veran-

lassen. Doch kann dies trotzdem der Verwendung der Methode in der Praxis nicht hinderlich sein, da sich eben der Jodmangel durch Ausscheidung von festem Jod dem Titrierenden selbst anzeigt, also die Fehlerquelle leicht zu vermeiden ist.

Nach diesen theoretischen Auseinandersetzungen sind nun noch einige Angaben, betreffend die

Praktische Ausführung und Verwendbarkeit der Methode

zu machen.

Abgesehen von der durch die Methode gegebenen direkten Verbindung der Jodometrie mit der Alkalimetrie (resp. Acidimetrie), ist sie auch wegen ihrer großen Genauigkeit bei weitem der Alkalimetrie überlegen. In einer Lösung von 100 ccm Volum, die je 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Jodid- und Jodatlösung enthält, genügen 0,02 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure (= 1 Tröpfchen aus einer ausgezogenen Röhre), um eine sehr deutliche Blaufärbung hervorzurufen.

Was die Ausführung der Titration betrifft, so ist vor allem darauf zu achten, daß man immer gut ausgekochtes Wasser verwendet, wegen der Einwirkung des gelösten Kohlendioxyds. Einige wenige Bläschen direkt eingeleiteten Kohlendioxyds genügen, um merkbare Mengen Jod in der Mischung von Jodid- und Jodatlösung in Freiheit zu setzen. Die nötigen Mengen der Salzlösungen bestimmt man am besten ungefähr in einem Vorversuch; die Menge des zugesetzten Jodids genügt, wie früher erwähnt, wenn keine Abscheidung von Jod stattfindet — die des Jodats, wenn auf nachträglichen Zusatz von Jodat keine Nachbläuung erfolgt. Ein Zuviel beider Salze schadet nicht, erhöht gegenteils die Genauigkeit. Für die Praxis dürften sich gesättigte (4%) Kaliumjodatlösung und 10%ige Jodidlösung empfehlen. Erstere Lösung hält sich lange Zeit; die des Jodids färbt sich nach einiger Zeit durch ausgeschiedenes Jod, wenn das Salz nicht ganz jodatfrei war und die Lösung nicht unter Abschluß von Luft und Licht aufbewahrt wird. Ein jodatfreies Jodid, das man schwer erhält, zu verwenden, ist jedoch vollkommen unnötig. Die Lösung kann durch Zusatz einer Spur Thiosulfat wieder gebrauchsfertig gemacht werden. Vorzügliches Augenmerk ist auf eine gute Stärkelösung zu richten. Am besten verwendet man die durch Erhitzen mit Glycerin dargestellte, sogen. wasserlösliche Stärke, deren Lösung sich ziemlich lange hält. Jedoch muß auch diese gut geklärt sein und muß, sobald sich die geringste

Flockenbildung zeigt, wieder filtriert werden, da die ausgeschiedenen Flöckchen häufig eine sonst nicht erklärliche Nachbläuung verursachen. Es ist dann deutlich wahrzunehmen, wie das Blauwerden von diesen kleinsten Teilchen ausgeht. — Man giebt natürlich auch hier die Stärkelösung erst zu, wenn der größte Teil des Jods bereits gebunden ist. Wer übrigens ein für Gelb einigermaßen empfindliches Auge besitzt, kann bei Verwendung einer rein weißen Unterlage die Stärke ganz weglassen; der Umschlag ist ebenso deutlich wahrnehmbar, wie bei Anwesenheit von Stärke.¹

Über den Einfluß der Verdünnung hatte ich, bevor mir die Abhandlung von FURRY² zu Gebote stand, Versuche angestellt, von denen ich in Tabelle X eine Reihe folgen lasse. Sie stimmen ziemlich mit den von FURRY angegebenen überein. Jedoch scheinen mir Versuch 9—12 darauf hinzudeuten, daß das Minus der Jodzahl einfach einer infolge der starken Verdünnung eintretenden Reaktionsverzögerung zuzuschreiben ist, da nach der angegebenen Nachtitration von Versuch 9—12 eine Nachbläuung trotz längerem Stehen nicht mehr eintrat. FURRY hat bei seinen Versuchen auch keine Nachbläuung bei weniger verdünnten Lösungen angegeben und daraus den Schluß gezogen, daß das Nachbläuen überhaupt „fast allein einem Rest der Säure zuzuschreiben sei und nur zum kleinen Teil der atmosphärischen Kohlensäure“.

Dieser Meinung kann ich um so weniger zustimmen, als ich bei Verdünnungen unter 100 ccm bei sonst einwandfreien Bedingungen eine Nachbläuung erst nach längerem Offenstehen der Flüssigkeit eintreten sah. War die Luft ziemlich rein, so dauerte es oft bis zwei Tage, ehe die Flüssigkeit wieder blau wurde. Diese Ursache der Nachbläuung dürfte daher nur für stark verdünnte Lösungen anzusprechen sein. Aus diesem Grunde möchte auch die von MEINEKE entgegen PFLÜGER und BOLAND verlangte sofortige Titration nur für nicht stark verdünnte Lösungen zu empfehlen sein. Liegen aber sehr verdünnte Lösungen vor, so ist es besser, vor der Titration kurze Zeit — höchstens 30 Minuten genügen wohl immer — zu warten. Umschütteln beschleunigt auch hier die Vollendung der Reaktion. Die von PFLÜGER und BOLAND verlangte Wartezeit von 24 Stunden ist wohl zu lange und kann nur Ungenauigkeiten hervorrufen.

¹ PFLÜGER u. BOLAND, *Arch. Phys.* 36, 102; vgl. auch *Zeitschr. anal. Chem.* 24, 635.

² l. c.

Tabelle X.

Nr.	Angewandte Mengen in ccm			Verdünnungs- volum mit H ₂ O ccm	Verbrauchte $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung	
	4% KJO ₃	10% KJ	$\frac{1}{10}$ -norm. HCl		1. Titration	2. Titration nach 15 Min
1	1	6	5	10	4.99	—
2	1	6	5	10	5.00	—
3	1	6	5	20	5.00	—
4	1	6	5	20	5.00	—
5	1	6	5	50	5.00	—
6	1	6	5	50	4.99	—
7	1	6	5	100	4.98	—
8	1	6	5	100	4.99	—
9	1	6	5	200	4.94	5.01
10	1	6	5	200	4.93	4.99
11	1	6	5	500	4.70	5.00
12	1	6	5	500	4.68	5.01

Es giebt also die bei der zweiten Titration erhaltene Summ der beiden Titrationsen die genaue Jodzahl. Eine Nachbläuung far dann in verschlossenem Gefäfs nicht mehr statt.

Das von FURRY beobachtete Auftreten von Joddampf über d Titrationsflüssigkeit ist nur dann so stark, dafs es von Einfluss se könnte, wenn die Flüssigkeit ziemlich konzentriert ist und ih Temperatur 15° übersteigt, oder wenn wegen Jodidmangel fest Jod abgeschieden wird. Nach der Titration konnte ich nie Jo dampf wahrnehmen; derselbe wird beim Zufliessen des Thiosulfat vollständig absorbiert.

Als Beleg für die Genauigkeit, welche mit dieser mafsanaly schen Methode zu erreichen ist, seien noch drei Versuchsreihen a geführt, die zu Vergleichszwecken angestellt wurden. Wie nebenl aus b) ersichtlich, läfst sich die Methode auch umgekehrt zur E stimmung einer Thiosulfatlösung verwenden.

a) Der Gehalt verschiedener Chlorwasserstofflösungen wur bestimmt:

Gehalt	Gefunden
0.723 %	0.773 %
0.139 „	0.142 „
0.816 „	0.816 „
3.624 „	3.626 „

b) Der Gehalt verschiedener Thiosulfatlösungen wurde bestimmt:

Gehalt	Gefunden
0.566 ‰	0.571 ‰
0.370 „	0.372 „
0.603 „	0.608 „
0.149 „	0.156 „
0.161 „	0.167 „

c) Die Konstanz der Wirkungswerte wurde geprüft:

ccm $\frac{1}{10}$ -norm.-Salzsäure verbraucht	ccm Thiosulfatlösung ($\frac{1}{10}$ -norm.)	1 ccm der Säure entspricht \times ccm Thiosulfat
1	1.05	1.05
2	2.10	1.05
4	4.25	1.063
5	5.25	1.05
6	6.30	1.05
7	7.40	1.057
10	10.50	1.05
20	21.00	1.05
25	26.30	1.052
50	53.00	1.06

Leider ist die Anwendbarkeit der Methode auf die starken Mineralsäuren beschränkt. Dafs die organischen Säuren — auch Oxalsäure — keine Resultate geben, wurde schon von FURRY und GRÖGER gezeigt. Trotzdem sind sonderbarerweise in der von CLASSEN besorgten Neuauflage von MOHR's Titrimethode¹ gerade zwei solche Säuren, nämlich Essigsäure und Oxalsäure, zu Beispielen gewählt, obwohl gleichzeitig die Arbeit von GRÖGER — in der dieser die Nichtbrauchbarkeit eben der Säuren nachweist — zitiert ist!

Ebenso, wie die freien Säuren, hindern übrigens auch ihre Salze die Titration, während die Salze der verwendbaren Säuren nur in ganz konzentrierter Lösung und in geringem Maß von Einflufs sind.

¹ 7. Aufl. 1896, S. 383—384.

Von der Borsäure hat FURRY gezeigt, daß sie nur zum kleinen Teil in Reaktion tritt, also nicht zu brauchen ist.

Über die Phosphorsäure konnte ich in der Litteratur nichts finden; doch liefs sich voraussehen, daß dieselbe nicht zu benützen sei, und haben die angestellten Versuche dies bestätigt. Neuerdings will CHRISTENSEN¹ durch Verwendung von KBrO_3 statt KJO_3 gute Resultate bei Phosphor- und Arsensäure erhalten haben.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. MEDICUS, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit im technologischen Institut der Universität Würzburg entstanden ist, für das mir erwiesene Wohlwollen und die bereitwillige Unterstützung meinen herzlichen Dank zu sagen.

¹ *Pharm. Ztg.* 41, 326.

Würzburg, Technologisches Institut der Universität, 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1899.

Über das Potential der Jodelektrode.

Von

F. W. KÜSTER und F. CROTOGINO.

(Mitgeteilt von F. CROTOGINO.)

Während man über die Abhängigkeit des Potentials einer solchen Metallelektrode von der Konzentration der von ihr gebildeten Kationen im umspülenden Elektrolyten sehr weitgehend untersucht ist, liegen für die analogen Verhältnisse bei Metalloidelektroden eingehende experimentelle Forschungen nicht vor.¹ Diese Lücke auszufüllen, war der Zweck einer von uns in Angriff genommenen Experimentaluntersuchung, von deren Resultaten wir hier vorläufig einiges mitteilen möchten.

Zunächst sättigten wir Lösungen von Jodkalium verschiedener Konzentration mit Jod. Eine Platinelektrode zeigte in ihnen gegen eine Kalomelektrode ($KCl=n$) folgende Potentiale, während die ganze Kette bei 25° gehalten wurde:

KJ	Volt	Differenzen
$v=1$	-0.279	16=1.16
$v=2$	-0.295	18=1.18
$v=4$	-0.313	38=2.19
$v=16$	-0.351	40=2.20
$v=64$	-0.391	41=2.20 $\frac{1}{2}$
$v=256$	-0.432	41=2.20 $\frac{1}{2}$
$v=1024$	-0.473	

Wir treffen demnach hier ganz analoge Verhältnisse wie bei den Metallelektroden, jedoch sind die Differenzen für die Verdünnung auf das doppelte Volumen hier etwas größer, als sie sich nach der ERNST'schen Formel berechnen.

¹ SULLIVAN giebt (*Zeitschr. phys. Chem.* 28, 538) eine Messungsreihe für die Chlorelektrode an, jedoch variierte er nur die Konzentration des titrierenden Chlors, nicht die der Chlorionen.

Weitere Messungsreihen wurden an Lösungen angestellt, welche konstante Mengen Jodkalium, aber wechselnde Mengen titrierbaren Jods enthielten. So wurde z. B. in einer für Jodkalium $\frac{1}{8}$ -norm. Lösung gemessen:

J	Volt	Differenzen	
		gefunden:	berechnet:
$v = 32$	-0.300	10	9.8
$v = 64$	-0.290	10	9.1
$v = 128$	-0.280	9	9.1
$v = 256$	-0.271	10	—
$v = 512$	-0.261	9	—
$v = 1024$	-0.252	8	—
$v = 2048$	-0.244	9	8.9
$v = 4096$	-0.235		

Unter „berechnet“ haben wir die Differenzen aufgeführt, welche sich unter der Annahme ergeben, daß für das Potential die Konzentration des „freien“ Jods (J_2) ausschlaggebend ist, die ihrerseits aus den Untersuchungen JAKOVKIN's^1 über das Gleichgewicht $(J_2)(J') = (J_3) k$ entnommen werden kann.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 19.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, November 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1899.

Referate.

Allgemeines.

Einige Siedepunktskurven, von J. K. HAYWOOD. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 994—1001.)

Neue Methode der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck, von G. ODDO. (*Gazz. chim.* 29, II, 355—357.)

Über Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichtes bei isomorphen Gemischen, von G. BRUNI und F. GORNI. (*Rend. Accad. Linc. Roma* 8, II, 181—190.)

Feste Lösungen und isomorphe Mischungen, von G. BRUNI. (*Rend. Accad. Linc. Roma* 8, II, 212—219.)

Polemik gegen KÜSTER und BODLÄNDER; die isomorphen Mischungen sind nach Ansicht des Verf. ein Spezialfall der festen Lösungen.

Schaum.

Über ein neues anorganisches, ionisierendes Lösungsmittel, von P. WALDEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2862—2872.)

Das fragliche Lösungsmittel ist flüssiges Schwefeldioxyd, das viele Substanzen leicht löst, Salze unter starker Ionenspaltung, so daß die Leitfähigkeit der entstandenen Lösungen z. T. größer war, als die der entsprechenden wässrigen Lösungen.

F. W. Küster.

Ein Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens chemischer Verbindungen in nichtwässrigen Lösungen, von W. EIDMANN (*Inauguraldissertation*, Giessen 1899; freundlichst übersandt von AL. NAUMANN.)

Als nichtwässrige Lösungsmittel dienten Aceton und Methylal. Der Verf. zählt zunächst eine große Anzahl von anorganischen Verbindungen auf, welche nach seinen Versuchen in Aceton und Methylal löslich sind, nennt aber auch die, welche er vergebens zu lösen versuchte. Die Reaktionen in diesen Lösungen sind z. T. sehr interessant. So entwickelt

B. Kupferchlorid mit Calciumbromid in Acetonlösung Brom, indem Kupferbromür ausfällt. Weniger auffällig ist, daß mit Jodiden Jod und Kupferjodür entstehen. Quecksilberjodid reagiert jedoch nicht mit Kupfer-

chlorid, wohl aber thut dies das Kaliumquecksilberjodid. Während Kupferbromid in Aceton langsam in Bromür und Brom zerfällt, ist das Chlorid beständig; erst durch Reduktionsmittel (Zinnchlorür) scheidet es Chlorür ab.

F. W. Küster.

Über die Geschwindigkeit der Reaktion vor vollständigem Gleichgewichte und vor dem Übergangspunkte. Der wahre Sinn des Gesetzes des chemischen Gleichgewichtes heterogener Systeme. Das Gesetz der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen u. s. w., von MEYER WILDERMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 341—382.)

Über Anwendung der Gleichgewichtslehre auf die Bildung ozeanischer Salzablagerungen mit besonderer Berücksichtigung des Stafsfurter Salzlagere. II. Über die Gleichgewichtsverhältnisse des Karnallits, von J. H. VAN'T HOFF und W. MEYERHOFFER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 64—88.)

Die elektrische Leitfähigkeit von nicht wässerigen Lösungen, von A. T. LINCOLN. (*Journ. phys. Chem.* 3, 457—494.)

Studien über die hydrolytische Dissoziation der Salzlösungen, von H. LEY. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 193—257.)

Trotz vieler diesbezüglicher Arbeiten wissen wir doch immer noch über den Zustand der in Wasser gelösten Salze nur recht ungenügend Bescheid, sobald es sich nicht nur um so „normale“ binäre Elektrolyte wie Chlorkalium und dergl. handelt. Deshalb muß jeder Versuch, hier weiter vorzudringen, als ein Verdienst begrüßt werden. Der Autor hat zur Erforschung der in der Chemie der Salze eine so wichtige Rolle spielenden Hydrolyse in vielen Salzlösungen die Inversion, die Acetatverseifung und die Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung studiert. Es ist hierbei nicht immer leicht, aus den Beobachtungen die richtigen Schlüsse zu ziehen, indem die den durch Hydrolyse entstehenden Wasserstoff- und Hydroxylionen eigentümlichen Wirkungen auch öfters bei Neutralsalzen angetroffen werden. Andererseits bleiben mit Sicherheit zu erwartende Wirkungen aus. So invertieren Kupfersalze viel langsamer, als es nach dem Grade der sauren Reaktion zu erwarten wäre, vermutlich deshalb, weil der Beschleunigung durch die Wasserstoffionen eine Verzögerung durch die Kupferionen entgegenarbeitet. Um wirklich sichere Schlüsse zu erhalten, sollte man deshalb nur ein Salz, oder doch nur wenige vornehmen und gründlich mit allen zu Gebote stehenden Mitteln untersuchen.

F. W. Küster.

Über die reduzierende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener Metalle, von A. BINZ und A. HAGENBACH. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 261—271.)

Über eine neue strahlende Substanz, von A. DEBIERNE. (*C. R. de l'Acad.* 129, 593—595.)

Der Autor nahm mehrere hundert Kilogramm Pechblende in Arbeit und trennte die Bestandteile durch zweckmäßig gewählte Fällungsmittel. Hierbei blieb beim Titan ein ungeheuer stark strahlender Körper, dessen „Radioaktivität“ durch fraktionierte Fällung auf den 100 000 fachen Betrag von der des Radiums und Poloniums gesteigert werden konnte. Chemisch von ihnen ganz verschieden, wirken doch seine Strahlen ganz ähnlich.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie.

Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn H. WOHLWILL (bez. der Elektrolyse von Chloridlösungen), von F. FÖRSTER. (*Z. f. Elektrochem.* **6**, 253—256.)

Über das Molekulargewicht einiger Elemente und einiger Derivate derselben, von G. ODDO und E. SEREA. (*Gazz. chim.* **29**, II, 343—353.)

1. Jod. In sied. CCl_4 soll ein Gemisch von J_4 - und J_2 -Moleküle vorliegen; in sied. CS_2 , Alkohol und Benzol wurde das Molekulargewicht entsprechend der Formel J_2 gefunden. Da bei der Arbeitsmethode der Verf. sich nur außerordentlich wenig Jod verflüchtigte, wurden die Molekulargewichte nicht nach der korrigierten Formel von BECKMANN und STROCK, sondern nach der gewöhnlichen Formel berechnet.

2. Schwefel. In sied. CCl_4 wurde bei Konzentrationen bis zu 3% das Molekül des Schwefels zu S_8 bestimmt; bei höheren Konzentrationen (die Sättigung liegt bei ca. 4.5%) wurden die Werte abweichend.

3. Phosphorpentachlorid. In sied. CCl_4 wurde das Molekulargewicht ca. 219, entsprechend der Formel PCl_5 gefunden.

4. Mono- und Trichlorjod ergaben eine Siedepunktserniedrigung in CCl_4 , da JCl_3 bereits bei 70° sublimiert (Siedep. d. CCl_4 : 78,5°), und JCl in das flüchtige JCl_3 und Jod zerfällt.

Schaum.

Über den Zustand wässriger Ammoniak- und Aminlösungen, von A. HANTZSCH und F. SEBALDT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 258—299.)

Aus der Verteilung von Ammoniak und Aminen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln und dem Einfluß der Temperatur auf diese kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß Ammoniak in Wasser fast vollständig als unverändertes Molekül, nicht als Hydroxylverbindung NH_4OH enthalten ist. Die Amine haben im Wasser bei niederer Temperatur mehr oder weniger Hydrate, nicht Hydroxylverbindungen gebildet, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (nicht $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H.OH}$). Auch von mehreren wenig ionisierter Salzen und Säuren wurde der Temperaturkoeffizient der Verteilung bestimmt.

F. W. Küster.

Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds, von D. L. CHAPMAN und F. A. LIDBURY. (*Journ. Chem. Soc. London* **75**, 973—978.)

Das Phosphorsuboxyd existiert nicht. Ähnlich dürfte es sich mit der Mehrzahl der in der Litteratur beschriebenen „Suboxyde“, „Subchloride“ u. s. w. verhalten. F. W. Küster.

Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride, von G. ODDO und E. SERRA. (*Gazz. chim.* 29, II, 318—329.)

Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

Substanz:	Normale Werte in:	Zu hohe Werte in:	Doppelte Werte in:
POCl ₃	frier. Bzl. sied. Ae., Chlf.	sied. CS ₂	sied. CCl ₄ , Bzl.
POBr ₃	„ „ „ CCl ₄	„ CCl ₄ , Bzl.	—
PSCl ₃	„ „ „	„ CCl ₄ , „	—
S ₂ Cl ₂	„ „ „	„ CCl ₄ , „	—
SOCl ₂	„ „	—	sied. Chlf.
SO ₂ Cl ₂	„ „	—	—
CrO ₂ Cl ₂	„ „	—	sied. Bzl. (mehr als doppelt so grosse W.)

Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride II, von G. ODDO. (*Gazz. chim.* 29, II, 330—343.)

Bei der Einwirkung wechselnder Mengen von Wasser auf PCl₅ entstehen: POCl₃, P₂O₃Cl₄ und P₂O₅. Das Pyrophosphorylchlorid

P₂O₃Cl₄ $\left(\text{Cl}_2\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{PCl}_2 \right)$ erhält man in guter Ausbeute bei der Einwirkung

von 3PCl₅ auf 1P₂O₅. KClO₃ und POCl₃ reagieren auf einander unter Bildung von KCl, P₂O₅ und Cl₂. Ferner werden organische Abkömmlinge des POCl₃ beschrieben. Schaum.

Einwirkung von Kaliumammonium auf Arsen, von C. HUGOT. (*C. R. de l'Acad.* 129, 603—605.)

Einwirkung von Arsentrioxyd und Antimontrioxyd auf Schwefelchlorür, von G. ODDO und E. SERRA. (*Gazz. chim.* 29, II, 355.)

Es entstehen die Trichloride, Schwefeldioxyd und Schwefel. Wismutoxyd verhält sich analog. Schaum.

Untersuchungen über den Graphit, von L. STAUDEMAIER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2824—2834.)

Darstellung von Tetrachlormethan, von E. SERRA. (*Gazz. chim.* 29, II, 353—354.)

Beitrag zur Kenntnis des Dicarboxylkupferchlorürs, von W. A. JONES (*Amer. Chem. Journ.* 22, 287—311)

Einwirkung von metallischem Magnesium auf Wasser, von E. G. BRYANT. (*Chem. News* 80, 211—212.)

Einwirkung von Magnesium auf Salzlösungen, von D. TOMMASI. (*Bull. soc. chim. Par.* [3] 21, 885—887.)

Über wasserfreies Magnesiumcarbonat, von B. ENGEL. (*C. R. de l'Acad.* 129, 598—600.)

Verbindungswärmen von Kupfer mit Zink, von T. J. BAKER. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 195—196.)

Die Legierungen von 0—30% Kupfer zeigen gar keine Verbindungswärme, dann tritt dieselbe auf und erreicht bei 62% Cu ein Maximum. Die Thatsache, daß dieser Zusammensetzung kein einfaches Atomverhältnis entspricht, ist ein neuer Beweis dafür, daß in diesen Legierungen keine chemischen Verbindungen, sondern Lösungen vorliegen. F. K. Küster.

Über die Einwirkung von Brom auf Kupfersalze bei Gegenwart von Alkalihydroxyden und über eine neue Methode zu ihrer Erkennung, von D. VITALI. (*Boll. Chim. Farm.* 38, 665—668.)

Versuche, bestimmte Legierungen von Platin und Palladium mit Zink, Cadmium und Magnesium zu erhalten, von HODGKINSON, WARING und DESBOROUGH. (*Chem. News* 80, 185.)

Derivate und Atomgewicht des Palladiums, von W. L. HARDIN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 948—955.)

Über das Atomgewicht des Bors, von H. GAUTIER. (*C. R. de l'Acad.* 129, 595—598, 678—681.)

Zwei wasserhaltige Kobaltoxyde von grüner und hellgelber Farbe, von W. N. HARTLEY. (*Proceed. Chem. Soc.* 15, 202.)

Über Molybdändioxyd, von M. GUICHARD. (*C. R. de l'Acad.* 129, 722 bis 725.)

Beobachtungen über Wolfram, von E. F. SMITH, zusammen mit H. FLECK, E. A. BARNETT, CL. HALL, CL. DUGAN und W. L. HARDIN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 1007—1027.)

Über die Oxydationswärme des Wolframs, von DELEPINE und HALLOPEAU. (*C. R. de l'Acad.* 129, 600—603.)

Analytische Chemie.

Elektrolyse von Metallphosphatlösungen, von H. M. FERNBERGER und E. F. SMITH. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 1001—1007.)

Apparate.

Leistungsfähigkeit und Konstruktionsprinzipien von Präzisionsthermostaten mit selbstthätiger Regulierung, von E. BOSE. (*Dtsch. Mech.-Ztg.*, 1899.)

Der Thermostat ist eines der wichtigsten Hilfsmittel des Chemikers, trotzdem herrschen oft noch sehr merkwürdige Ansichten über die Punkte,

welche bei dem Aufbau des Apparates zu beachten sind. Der Verfasser hat sich deshalb ein Verdienst dadurch erworben, daß er in exakter Weise einige dieser Punkte erörtert hat. Der Referent kann auf Grund langjähriger Erfahrungen mit zahlreichen Thermostaten den Resultaten dieser Erörterungen durchaus zustimmen. Bei nicht elektrisch regulierenden Apparaten — und das sind ja die meist benutzten — erhält man übrigens die besten Resultate, wenn man die Anordnungen trifft, daß die Heitzflamme überhaupt nicht erlischt, sondern nur durch kaum merkliches Höher- und Niedrigerbrennen reguliert. — Der Verf. schlägt zur Regulierung des Gasstromes das Einschalten von Glaskapillaren vor. Dieses Mittel hat der Referent auch schon vor Jahren bewährt gefunden; noch bequemer und regulierbarer aber ist es, wenn man in bekannter Weise zwei oder sogar drei Glashähne hinter einander in die Leitung legt, von welchen der erste zur groben, der zweite u. s. w. zur immer feineren Einstellung dient. Hierdurch werden sogar starke Schwankungen des Gasdruckes fast vollkommen abgefangen, namentlich, wenn man noch eine Seitenabzweigung mit stärkerem Ausfluß (Brenner) anbringt. Schlauch mit Quetschhahn ist natürlich ganz unbrauchbar.

F. W. Küster.

Vereinfachung des BECKMANN'schen Siedeapparates, von S. L. BIGELOW.
(*Amer. Chem. J.* 22, 280—287.)

Bücherschau.

HENRICUS VAN'T HOFF, von E. COHEN. Mit einem Portrait
H. VAN'T HOFF in Heliogravüre und einer Bibliographie. 56 Seiten.
Zug 1899, WILHELM ENGELMANN.) Preis 1.60 Mk.

Am heutigen Tage, am 22. Dezember, feiert der Schöpfer der
theoretischen Chemie in seiner Vaterstadt Rotterdam die fünf-
zigste Wiederkehr des Jahrestages seiner Doktorpromotion, um-
geben von einem großen Kreise seiner Schüler, Verehrer und Freunde,
die teilweise aus großer Ferne herbeigeeilt sind. Bei dieser Gelegen-
heit dem genialen Meister unserer Wissenschaft denn auch außer
Jubiläum der „Zeitschr. f. physik. Chemie“ das von seinem

ERNST COHEN verfasste vorliegende Büchlein überreicht, das einen
geschriebenen Lebensabriss des Gefeierten enthält und dessen
nicht warm genug empfohlen werden kann. Das Büchlein
uns nicht nur die äußere Lebensgestaltung VAN'T HOFF's, es
uns auch in großen Umrissen den gewaltigen Umschwung vor
welchen durch das Eingreifen dieses Mannes der ganze theoretische
serer Wissenschaft erfahren hat. Sehr lehrreich und interessant
sind die Mitteilungen, welche der Autor über die Aufnahme macht,
die VAN'T HOFF'schen Ideen bei manchen Fachgenossen fanden. —
Aber wird das Buch noch besonders durch das beigegebene Porträt.
so wohl gelungen und trefflich ausgeführt dasselbe auch ist — in
Hinsicht könnte es den Fernstehenden doch täuschen; denn während
HOFF jeden durch die herzegewinnende Leutseligkeit und Teilnahme
einnimmt, die er jedem, auch dem Geringsten, entgegenbringt,
so ihm naht, so zeigt die Wiedergabe hier einen strengen, ernsten
Stil, den der Referent nie an ihm wahrgenommen hat. *F. W. Küster.*

Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge von
ABER-COHN. Vierte verbesserte Aufl. 320 Seiten mit 22 Figuren
Text. Prachtband. (Hamburg und Leipzig 1900, LEOP. VOSS.)
4 Mk.

Das Buch, das in fünf Jahren vier Auflagen erlebt hat, bedarf
keiner Empfehlung. Sein ungewöhnlich starker Ab-
satz ist ein erfreuliches Zeichen dafür, dass in breiten Schichten des

Publikums ein lebhaftes Interesse für die Thatsachen und Theorien unserer Wissenschaft vorhanden ist, und diesem entgegenzukommen ist das vorliegende Büchlein in der That trefflich geeignet. Der Verfasser hat ein beneidenswertes Talent, an sich trockene Dinge in überaus fesselnder Form vorzutragen, wobei er vom Hundertsten ins Tausendste kommt, ganz dem Zwecke des Buches entsprechend, in dem sich auch der Fachmann leicht festlesen kann. Der überaus billige Preis des sehr gediegen und geschmackvoll ausgestatteten Buches ist noch ganz besonders erwähnenswert.

F. W. Küster.

Gasanalytische Methoden, von W. HEMPEL. Dritte Aufl. 440 Seiten mit 127 Abbildungen. (Braunschweig 1900, FR. VIEWEG & SOHN.) Preis 11 Mk.

Das jedem Interessenten wohl bekannte Buch liegt in wesentlich erweiterter und in jeder Hinsicht bis zur Gegenwart ergänzter Form vor, so daß es ein zuverlässiger, nie versagender Berater bei allen gasanalytischen Arbeiten sein dürfte. Die Einteilung der vorigen Auflage in „technische“ und in „exakte“ Gasanalyse ist mit Recht fallen gelassen, da die ursprünglich für die Technik erfundenen Apparate und Methoden mit großem Vorteil auch anlässlich wissenschaftlicher Arbeiten zu benutzen sind und größtenteils an Exaktheit nichts zu wünschen übrig lassen. Von Versehen sind dem Referenten nur die beiden folgenden aufgefallen: auf Seite 129 findet sich als Volumgewicht des Sauerstoffs die Zahl 15.96, und auf Seite 148 ist das Litergewicht des Stickstoffs zu 1.25528 angegeben (statt 1.2505).

F. W. Küster.

Beginselen der Scheikunde, door M. C. SCHUYTEN. 109 Seiten. (Amsterdam 1899, JOS. VAN ISHOVEN.) Preis 1.50 Mk.

Eine elementare, auf Versuche gegründete Einleitung in die Chemie. Ein Urteil kann der Referent nicht abgeben, da eine eingehendere Lektüre des holländisch geschriebenen Buches unverhältnismäßig zeitraubend gewesen wäre.

F. W. Küster —



Über die Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

RICHARD LORENZ.

Mit 4 Figuren im Text.

Bereits in meiner letzten Mitteilung über die Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger geschmolzener Halogensalze habe ich darauf hingewiesen, daß O. H. WEBER den ungewöhnlichen Verlauf der Kurven für die freie Energie bei hohen Temperaturen, welche V. CZEPINSKI im V-Rohre beobachtete, völlig als Depolarisationserscheinungen deuten konnte, hervorgerufen durch ungenügende Trennung des Anoden- und Kathodenraumes im elektrolytischen Trog; und daß ferner diese Erscheinungen verschwinden, wenn die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes nach Möglichkeit durchgeführt wird. In welcher Weise eine solche Trennung wirksam ist, konnte O. H. WEBER daran zeigen, daß es ihm gelang, die Polarisation des Cadmiumchlorids zu bestimmen, die im I-Rohr überhaupt nicht meßbar ist, ja daß er diese Polarisationen bis zu Temperaturen verfolgen konnte, bei denen das Cadmium, wie das Chlor eine Gaselektrode bildet. Aus allen in unserem Laboratorium angestellten Versuchen geht mit vollkommener Deutlichkeit hervor, daß, je gründlicher die Trennung des Anoden- vom Kathodenraume bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes bewirkt wird, desto höhere Polarisationswerte und desto kleinere Temperaturkoeffizienten der letzteren gefunden werden. Bei dieser Gelegenheit ergab sich eine für das Arbeiten auf diesem Gebiete sehr wichtige Beobachtung.

Die Übereinstimmung einer bei geschmolzenen Salzen elektromotorisch gefundenen Wärmetönung nach der Formel von GIBBS-HELMHOLTZ, mit der thermochemisch gemessenen (resp. berechneten) Wärmetönung kann nicht als das Kriterium dafür angesehen werden, daß die betreffende elektromotorische Kraft wirklich dem reversiblen Verlauf der Reaktion entspricht. In zahllosen Fällen findet man die elektromotorische Kraft zu klein und dann stets den Temperaturkoeffizienten zu groß, so daß sich diese bei der Berechnung ungefähr ausgleichen und so die Wärmetönung oft verwunderlich richtig herauskommt. Wäre man im Besitze außerordentlich genauer thermochemischer Daten¹ für die Umrechnung der Wärmetönungen auf hohe Temperatur, so würde der eben besprochene Fall etwas weniger häufig sein, immerhin aber würde er auch dann noch vorkommen.

Um daher zu entscheiden, welchen Wert man der Messung einer Polarisation an einem elektrolytischen Troge mit einem geschmolzenen Salz zumessen darf, bleibt nichts anderes übrig, als die jeweils vorgenommenen Reaktionen und Versuchsanordnungen stets vom Standpunkte des FARADAY'schen Gesetzes aus zu untersuchen. FARADAY selbst, der ja ebenfalls ein einfaches V-Rohr anwandte, und dessen Versuchsanordnung diejenige von V. CZEPINSKI nachgebildet war, hatte ja bekanntlich schon die allergrößten Schwierigkeiten, sein Gesetz bei der einfachen Elektrolyse der geschmolzenen Salze nachzuweisen. Er griff schließlic zu dem Ausweg, lösliche Metallanoden zu verwenden, um so die entstehenden Diffusionen zu vermeiden.

Ich habe bereits wiederholt darauf hingewiesen, daß wir un~~ter~~ im hiesigen Laboratorium veranlaßt gesehen haben, die Elektrolyse~~n~~ der geschmolzenen Salze auch vom Standpunkte des FARADAY'schen~~n~~ Gesetzes aus zu verfolgen. Die Depolarisationen, hervorgerufen durch ungenügende Trennung der Elektrodenräume, üben auf die~~n~~ „Stromausbeute“ den allergrößten Einfluß aus. Die Untersuchung~~n~~ des FARADAY'schen Gesetzes an diesen Substanzen ist ein Kriterium~~n~~ für die Güte einer in dieser Richtung angestellten Versuchsanord~~n~~nung. Herr A. HELFENSTEIN, der auf meine Veranlassung über diesen

¹ Eine Untersuchung derselben in unserem thermochemischen Laboratorium ist unter Leitung von Prof. Dr. CONSTAM in Vorbereitung.

Gegenstand arbeitet, ist zu einer Reihe für die Experimentiertechnik mit geschmolzenen Salzen wichtiger Ergebnisse gelangt. Wir besitzen jetzt die Abhängigkeit der Stromausbeute bei geschmolzenen Salzen gerade so von Temperatur, Stromdichte, Entfernung der Elektroden und Wahl der Apparate, wie dies in wässrigen Lösungen allgemein bekannt ist. Es hat sich, wie schon erwähnt, ergeben, daß nicht nur der diffundierende und in dem Schmelzflusse gelöste Halogenstrom, indem er an die Kathode gelangt, dort die Stromausbeute vermindert, sondern auch, daß überhaupt sämtliche elektrochemische Erscheinungen bei geschmolzenen Salzen in allerhöchstem Grade von der **Dampfspannung der Metalle** abhängen. Die Diffusionen, Löslichkeiten und mechanische Durchdringungsfähigkeit der Halogene einerseits und der Metalle andererseits in den Schmelzflüssen rufen Verminderungen der Stromausbeuten hervor und demnach auch Verminderungen der Elektrodenpotentiale.

Ich führe im folgenden einige der Versuche von A. HELFENSTEIN an, welche in dem einfachen V-Rohr ausgeführt wurden:

a) Über die Änderung der Stromausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid mit der Temperatur bei konstanter Stromstärke.

Für diese Versuchsreihe wurde eine Stromstärke von 2.6 Amp., ein Elektrodenabstand von 35 mm gewählt; die Dauer der Elektrolyse betrug stets 40 Minuten. Die Resultate sind in Stromausbeuteprozenten wiedergegeben.

Tabelle I. Bleichlorid.

	Temperatur	Ausbeute	Mittel
1.	540	96.10	96.3
2.	540	96.55	
3.	600	93.05	
4.	600	92.80	92.9
5.	700	88.03	87.6
6.	700	87.11	
7.	800	64.48	65.9
8.	800	67.25	
9.	900	40.40	38.0
10.	900	35.58	
11.	956	0.00	0.00
12.	956	0.00	

Es ergibt sich hieraus folgende Kurve.

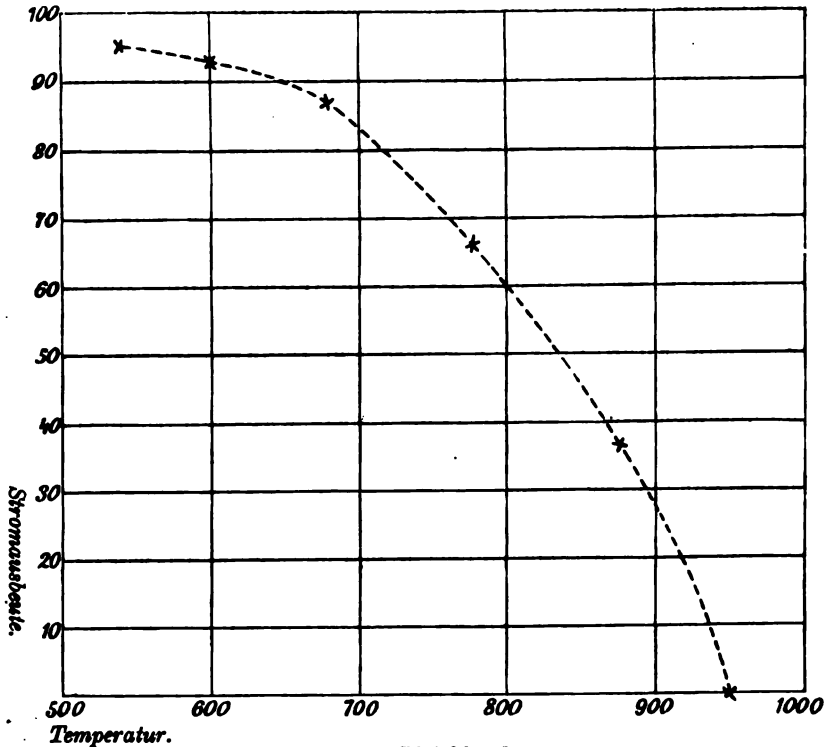


Fig. 1. Bleichlorid.

Die Versuchsreihe zeigt das Resultat, daß die Ausbeute mit steigender Temperatur abnimmt.

Bei der Siedetemperatur des Elektrolyten ist keine Ausbeute vorhanden. Der Strom geht wie durch einen metallischen Leiter hindurch. Zur Erklärung der hier sich darbietenden Erscheinung hat man einerseits zu berücksichtigen, daß die Bleielektrode mit steigender Temperatur eine immer höher steigende Dampfspannung besitzt und daß andererseits die Diffusionsgeschwindigkeiten des Bleidampfes in der Schmelze und des gelösten Chlorgases mit steigender Temperatur zunehmen. Diese beiden Umstände bringen es mit sich, daß die Kurve der Stromausbeute mit steigender Temperatur so rapide abfällt.

Sehr wichtig für die Elektrolyse der geschmolzenen Salze ist es aber, zu wissen, daß die Stromausbeute nicht bloß mit der

Temperatur variabel ist, sondern auch (bei konstanter Temperatur) mit der Stromdichte.

Dies letztere zeigt der folgende Versuch:

b) Änderung der Stromausbeute mit der Stromdichte bei geschmolzenem Bleichlorid.

Tabelle II. Bleichlorid.

Versuchstemperatur 600°.	Elektrodenabstand 35 mm.
Stromstärke	Ausbeute in %
0.5	80.1
1.0	87.6
1.5	91.1
2.0	92.9
3.0	96.4
3.5	96.9

Mit steigender Stromdichte nimmt also die Ausbeute zu. Dies läßt sich wohl begreifen. In einem elektrolytischen Troge, in welchem die mechanische Durchrührung des Elektrolyten durch die Elektrolyse keine große Rolle spielt, wie in dem vorliegenden, wird bei konstanter Temperatur die Diffusion der kathodischen und anodischen Substanzen eine konstante Geschwindigkeit besitzen. Sorgt man nun durch Steigerung der Stromstärke dafür, daß in der Zeiteinheit mehr Substanz ausgeschieden wird, so wird dem Diffusionsprozeß, und damit der Wiedervernichtung in der Zeiteinheit weniger Material anheim fallen, d. h. die Stromausbeute muß steigen.

Der dritte in Betracht kommende Faktor ist der Elektrodenabstand; hierüber geben folgende Zahlen Auskunft:

c. Änderung der Stromausbeute mit dem Elektrodenabstand.

Tabelle III. Bleichlorid.

Stromstärke 1.0 Amp.	Temperatur 600°.
Abstand der Elektrode in mm	Ausbeute in %
2.5	77.5
5.0	79.2
10	81.3
25	85.4
35	87.6
60	87.6

In dem Elektrodenabstand tritt uns wesentlich der Einfluss der mechanischen Umrührung des Elektrolyten und damit der Wieder-

vereinigung der ausgeschiedenen Stoffe auf diesem Wege entgegen. Derselbe sinkt, wie begreiflich, mit steigendem Elektrodenabstand, weil hier der zwischen liegende Elektrolyt immer weniger und weniger von den Wirbelbewegungen des elektrolytischen Vorganges an den Elektroden erfaßt wird.

Dementsprechend steigt die Stromausbeute, aber nur so weit, bis der Einfluß der Elektroden auf die mechanische Durchrührung überhaupt verschwindet; es bleibt übrig der Diffusionsstrom und die Umrührung durch die Erwärmung. Dieser Auffassung entspricht auch die Thatsache, daß die Stromausbeute bei konstantem Elektrodenabstand von der Tiefe, mit welcher die Anode in das Bad eintaucht, abhängt.

Dies zeigt der folgende Versuch:

Tabelle IV. Bleichlorid.

Temperatur 600°.	Elektrodenabstand 20 mm.	Stromstärke 1.0 Amp.
Tiefe des Eintauchen der Elektrode in mm	Ausbeute in %	Mittel
5	86.08	85.8
5	85.60	
55	83.20	83.0
55	82.80	

Es kommt also bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sozusagen auf die absolute Menge des Elektrolyten an, oder besser gesagt darauf, wie hoch das Rohr mit dem Elektrolyten angefüllt ist. Die ganze Dimensionierung des Troges, seine Form und seine Füllung sind von dem allergrößten Einflusse. Füllt man bei konstanter Elektrodenentfernung unter auch sonst ungeänderten Versuchsbedingungen den Trog höher hinauf mit Substanz an, so wird z. B. die nun weit in den Elektrolyten eintauchende Anode, an der sich Gas entwickelt, die mechanische, wirbelnde Bewegung im Elektrolyten fördern. Dementsprechend sinkt, wie obige Resultate zeigen, die Stromausbeute scheinbar mit der absoluten Menge des Elektrolyten.

A. HELFENSTEIN hat nun nach dieser Methodik alle uns zugänglichen leichtschmelzbaren Elektrolyte, wie $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, $AgCl$, $ZnCl_2$ u. s. w., untersucht und dabei eine Reihe sehr interessanter Aufschlüsse erhalten. Infolge derselben sind wir nun in der Lage, die Versuchsanordnung von V. CZEPINSKI und O. H. WEBER kritisieren zu können. Was zunächst die erstere anbetrifft, so ergibt sich, daß in der That die oben darüber aus-

gesprochene Ansicht zu Recht besteht. Überall da, wo die Werte der Temperaturkoeffizienten rapide ansteigen und gleichzeitig die E.M.K. abfällt, befinden wir uns nach A. HELFENSTEIN auf rapid abfallenden Ästen der Stromausbeutekurven. Hingegen dort, wo CZEPINSKI relativ konstante Werte für den Temperaturkoeffizienten erhalten hat, fielen die Stromausbeuten mit der Temperatur ebenfalls nur langsam. Im allgemeinen ist jedoch zu sagen, 1. das in dem V-Rohr eine Stromausbeute von 100% niemals zu erreichen ist, 2. das dieselbe immer mit steigender Temperatur (wenn auch bei niederen Temperaturen oft nur langsam) sinkt. Daraus folgt ad 1., das die von V. CZEPINSKI gemessenen Polarisationswerte durchweg etwas zu niedrig ausgefallen sein müssen, ad 2. das dieselben aber um so richtiger sein müssen, je niedriger die Temperatur seines Troges war, und ferner, das gleichzeitig die Temperaturkoeffizienten, welche CZEPINSKI gefunden hat (auch wenn sie konstant sich ergaben), zu groß sein müssen, weil die Stromausbeute in diesen Gebieten konstant am Sinken ist.

Die Untersuchungen von A. HELFENSTEIN haben uns nun des weiteren gezeigt, das bei völliger Trennung des Anoden- und Kathodenraumes die Elektrolyse der geschmolzenen Salze nahezu quantitativ verläuft.

So ergab sich z. B. für die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid unter solchen Verhältnissen bei 1 Amp. Stromstärke folgende Tabelle:

Temperatur	Stromausbeute
560	99.5
610	99.2
700	98.5
800	97.8
860	96.9

Man vergleiche diese Zahlen mit denen der obigen Tabelle IV. Bei 800° beträgt dort die Stromausbeute nur noch ca. 66%, bei 900° ist sie bereits 38% geworden, um dann 56° höher (dem Siedepunkte des Elektrolyten) null zu werden. Die Abweichungen, welche aber auch hier noch (Tabelle V) scheinbar von dem FARADAY'schen Gesetze vorhanden sind, rühren einerseits von einem (mit steigender Temperatur steigenden) immer noch übrig bleibenden Rest von Diffusion der ausgeschiedenen Stoffe im Elektrolyten her; anderer-

seits aber macht sich ein Einfluss geltend, der bei keiner Versuchsanordnung ausgeschlossen sein wird. Es ist dies die Diffusion des Metaldampfes durch die Schmelze hindurch in den darüber stehenden Raum, oder wenn man will, die langsame Destillation des abgetrennten Metalles. Wir haben den Einfluss dieser Erscheinung in den verschiedenen Apparatformen studiert und so gut es ging quantitativ festgestellt.

Sonach läßt sich an den obigen Zahlen (Tabelle V) eine Korrektur anbringen, indem man die während der Versuchsdauer verdampfte Menge des Metalles zur gewogenen Menge hinzuaddiert. Die so erhaltenen Zahlen werden dann unter einander noch ähnlicher und nähern sich bis auf einen geringen Rest 100%. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Metalles ist natürlich seiner Dampfspannung proportional und diese selbst steigt ja mit der Temperatur in ungeheurem Maße an. Die anzubringende Korrektur wird darum mit steigender Temperatur immer größer.

Wir haben schließlic die nahezu quantitative Elektrolyse der geschmolzenen Salze so weit beherrschen gelernt, daß es uns in einer passenden Versuchsanordnung gelang, geschmolzenes Silber aus geschmolzenem Chlorsilber bei 1000° fast quantitativ auszubringen.

Nach diesen Untersuchungen von A. HELFENSTEIN, die sich auch auf die von O. H. WEBER bei seinen Polarisationsmessungen angewandte Versuchsanordnung erstrecken, müssen die von O. H. WEBER gefundenen Polarisierungen und Temperaturkoeffizienten als in dieser Hinsicht jedenfalls richtig und einwandfrei angesehen werden. Es läßt sich nun folgende ungemein einfache Beziehung unserer bisherigen Untersuchungen auf dem Gebiete der geschmolzenen Salze aufstellen.

Bezeichnen wir mit ϵ den als richtig angenommenen (nicht depolarisierten) Polarisationswert eines geschmolzenen Salzes beim Stromdurchgange von F Coulomb, mit ϵ' den (sicher) depolarisierten Wert und mit α den Bruchteil des Stromes, durch welchen in letzterem Falle die Elektrolyse vor sich geht, dann ist

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon} = \alpha; \quad \text{oder} \quad 100 \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \alpha,$$

wenn α in Prozenten gerechnet wird. Mit anderen Worten, dividiert man die in dem V-Rohr gefundenen Stromausbeuten (A. HELFEN-

FIX) in die im V-Rohr gemessenen Polarisationen (V. CZEPINSKI), muß man die bei völliger Trennung von Anoden- und Kathodenrum gemessenen Polarisationen (O. H. WEBER) erhalten. Oder man kann auch umgekehrt die Stromausbeuten durch die Polarisationen tiefen. Dafs nun dies in der That der Fall ist, davon haben uns hülllose Rechnungen in unserem Laboratorium überzeugt. Leider ist es jedoch schwierig, immer völlig vergleichbare Resultate zu erhalten, weil vielfach Stromausbeuteversuche nicht mit so hohen Stromstärken angestellt werden können, als bei den Polarisationen angewandt wurden.

Überall ist jedoch der Gang der Abweichungen obige Regel völlig bestätigend.

Als ein Mittel, eine genauere Vergleichung durchzuführen, ersehen sich die Untersuchungen am Bromblei. Ich stelle folgende Tabelle hierher; in dieser bedeutet ϵ' den im V-Rohr gefundenen Wert der Polarisation des Brombleies, ϵ den nicht depolarisierten Wert und α_{ber} die Stromausbeute im V-Rohr berechnet aus $\frac{\epsilon'}{\epsilon}$ und 1, 2, 3 die im V-Rohr experimentell gefundenen Stromausbeuten.

Tabelle VI. Bromblei.

Temp.	ϵ'	ϵ	α_{ber}	1	2	3
440	1.0816	1.0891	99 %	95.9 %	96.3 %	97.1 %
500	1.0212	1.0517	96	90.9	93.8	95.8
600	0.9450	1.000	94.5	88.4	92.1	95.4
700	0.8582	0.958	88	81.5	85.8	89.9

Die Reihen 1, 2, 3 sind alle in gleichen Zeiten (40 Minuten) genommen. Reihe 1 bedeutet die Stromausbeute bei 2 Ampère, Reihe 2 bei 2.5 Ampère, Reihe 3 bei 3 Ampère. Die aus den Polarisationen berechneten Stromausbeuten im V-Rohr α_{ber} liegen, man sieht, im allgemeinen zwischen Reihe 2 und 3. In der That hat V. CZEPINSKI seinen Trog mit 2,5 bis 3 Ampère polarisiert wie insbesondere eine kürzlich vorgenommene Aichung des nun benutzten rohen Ampèremeters ergab. Die obige Tabelle zeigt ein Zeichen befriedigender Übereinstimmung dreier in unserem Laboratorium zu verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Methoden und von verschiedenen Beobachtern völlig unabhängig von den ausgeführten Experimentaluntersuchungen angesehen werden. Interessant gestaltet sich obige Tabelle im Bilde einer Kurvenschleife hat sich nämlich beim Bromblei ergeben, dafs die Strom-

ausbeute bei dieser Substanz (im V-Rohr beobachtet) bei 500 und bei 600° einen Knick aufweist, während von 600° ab die Kurve dann wie diejenige des Chlorbleies (siehe Figur 1) in die Region sehr kleiner Ausbeuten herabsinkt. In der folgenden Fig. 2 sind die drei Stromausbeutekurven von 2.0, 2.5, 3.0 Ampère eingetragen.

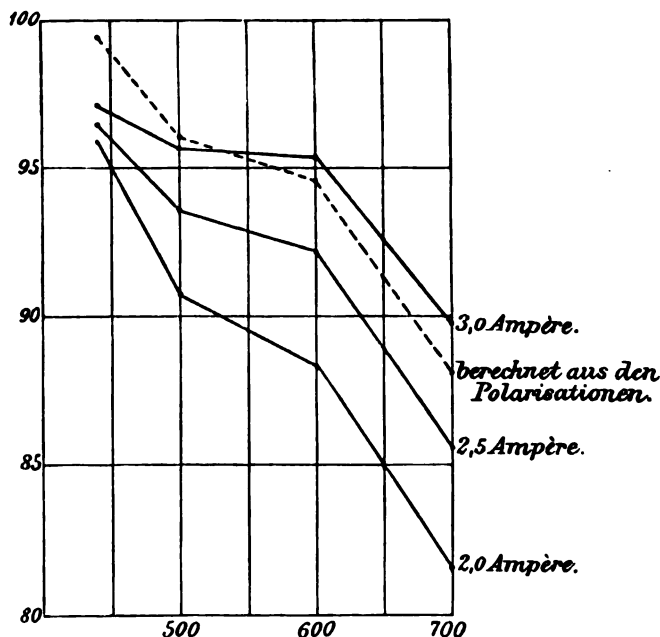


Fig. 2. Bromblei.

Die gestrichelte Linie ist diejenige von α_{ber} . Es ist nun interessant, zu sehen, wie die aus den Polarisationen berechneten Stromausbeuten im V-Rohr ebenfalls diesen Knick aufweisen. Die Ursache des hier auftretenden Knickes liegt in der Interferenz mehrerer der oben einzeln geschilderten Einflüsse auf die Elektrolyse im Trog: der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten, Verdampfungsgeschwindigkeiten und Löslichkeitserscheinungen der Materialien in der Schmelze. Die übrigen im V-Rohr erhaltenen Stromausbeuten berechnen sich nach den Polarisationen, wie folgende Tabellen zeigen.

(Siehe Tabelle VII und VIII auf S. 107.)

Hier ist deutlich zu sehen, wie beim Chlorsilber, wo die Dampfspannung des Silbers noch sehr gering ist, der V-förmige Trog den

Tabelle VII. Chlorblei.

Temp.	ϵ_1	ϵ	α_{ber}
506	1.2390	1.2818	96.7 %
600	1.1745	1.2274	95.7
700	1.1020	1.1682	94.8
786	1.0219	1.1209	91.2

Tabelle VIII. Chlorsilber.

Temp.	ϵ_1	ϵ	α_{ber}
460	0.9108	0.9361	97.3 %
500	0.8965	0.9253	96.9
600	0.8709	0.8983	97.0
700	0.8365	0.8713	96.0
750	0.7946	0.8578	92.6

Anforderungen an Genauigkeit für die Polarisationsmessungen besser genügt als für andere Salze. Nur das diffundierende Chlor übt hier seinen (bei verschiedenen Temperaturen wenig variablen) Einfluss aus.

Wir haben ferner einen Trog von beifolgender Form in den Kreis unserer Untersuchung gezogen (s. Fig. 3). Es wurde eine Hartglasröhre von ca. 10 cm Länge und ca. 1 cm innerem Durchmesser angewendet. Von oben herein ragten parallel zu einander die beiden Kohlenstäbe von je ca. 3 mm Durchmesser. Die Höhe des geschmolzenen Elektrolyten im Rohr betrug ca. 2 cm vom Boden.

Ein Trog von ähnlicher Form, aber größeren Dimensionen und unter Anwendung von 4 statt 2 Elektroden wurde von mir im Jahre 1896 zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid¹ nach der Methode von LE BLANC verwendet, auch bediente ich mich vielfach eines solchen Troges bei meinen ersten Untersuchungen über die Elektrolyse von geschmolzenen Salzen² neben dem meist verwendeten V-Rohr. In einem derartigen Trog (Fig. 3) sind die Elektroden aufser-



Fig. 3.

¹ Z. anorg. Chem. 12, 272.

² Z. anorg. Chem. 10, 78; Zeitschr. Elektrochem. 2, 318.

ordentlich nahe an einander. Die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes ist also noch weniger durchgeführt, als im V-Rohr; es repräsentirt ein solcher Trog also sozusagen eine noch niedrigere Stufe in der Entwicklung der Experimentaltechnik der Elektrolyse geschmolzener Salze. Es liegt nahe, anzunehmen, daß in einem solchen Troge die Depolarisation noch größer sein würde als im V-Rohr, und demgemäß müßten also in einem solchen Troge gemessene Polarisierungen zu klein und die entsprechenden Temperaturkoeffizienten zu groß gefunden werden.

Die Prüfung eines solchen Troges wurde bei 600° mit variabler Stromstärke vorgenommen. Bei einer jeweils 40 Minuten dauernden Elektrolyse ergaben sich folgende Resultate:

Stromstärke	Ausbeute	Mittel
1.5	20.9	} 21.3
1.5	27.6	
1.5	15.7	
1.0	30.2	} 33.8
1.0	37.5	
0.5	59.1	} 54.77
0.5	50.4	

Im Gegensatz zu unseren sonstigen analytischen Resultaten weichen die Einzelbeobachtungen hier, der sehr ungünstigen Versuchsanordnung wegen, recht erheblich von einander ab.

Immerhin ergibt sich aber für einen derartigen Trog ein bemerkenswertes Verhalten. Es steigen nämlich die Stromausbeuten mit sinkender Stromdichte. Dies rührt daher, weil bei dieser Versuchsanordnung bei gleichen Zeiten der Elektrolyse fast nur die mechanische Umrührung durch den elektrolytischen Prozess als variabel vorkommt.

Bei Abänderung der Versuchszeit ändert sich auch die Sättigung des Elektrolyten mit dem Metaldampf und seine Diffusion nach außen und die Sättigung mit dem Halogen. Dies zeigen folgende Versuche.

Stromstärke	Temperatur	Zeit der Elektrolyse	Ausbeute
1.5	600°	4 Min.	76.9 %
1.5	—	40	21.3
1.5	—	90	10.2
1.0	—	4	83.5
1.0	—	90	24.0
0.5	—	90	40.8

Alles in allem gestaltet sich das Bild der Kurvenzüge der Stromausbeute bei 600° für einen derartigen Trog folgendermaßen (siehe Figur 4): In der beistehenden Figur (4) sind die drei Ausbeutekurven, die 90 Min.-Kurve, die 40 Min.-Kurve und die 4 Min.-Kurve, soweit sie beobachtet sind, ausgezogen. Die nicht ausgezogenen, gestrichelten Teile der Kurven tragen der Hypothese Rechnung, daß bei unendlich kleinen Strömen der Einfluß der Zeit verschwinden und die theoretische Stromausbeute erreicht werden würde.

Hieraus ist zu ersehen, daß Polarisationsmessungen in einem solchen Troge unausführbar wären: Man müßte, um richtige Werte zu erhalten, mit äußerst geringen Strömen polarisieren und in unendlich kurzen Versuchszeiten arbeiten.

Nichtsdestoweniger war es uns wichtig, auch das Verhalten eines solchen Troges zu untersuchen, da ja diese oder ähnliche Formen vielfach in der Praxis üblich sind. Dieselbe benutzt sogar (insbesondere bei elektrischen Schmelzversuchen) vielfach noch ungünstigere Formen, in denen die Elektroden, wie beim Lichtbogen, einander recht nahe kommen, oder in denen gar der Tiegel selbst

als Elektrode benutzt wird, während die andere Elektrode in die Mitte des Tiegels hineinragt. Solche Tröge können dann nur geringere Stromausbeuten liefern. Dann machen sich eben in solchen Trögen gelegentlich durch das Zusammenwirken aller möglichen Umstände oft eigentümliche Erscheinungen geltend, wie solche bereits auf der IV. Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in München zur Sprache kamen. Bereits dort habe ich darauf hingewiesen, daß die dort erwähnte scheinbare Verminderung des elektrolytischen Widerstandes solcher Zellen auf Depolarisations-

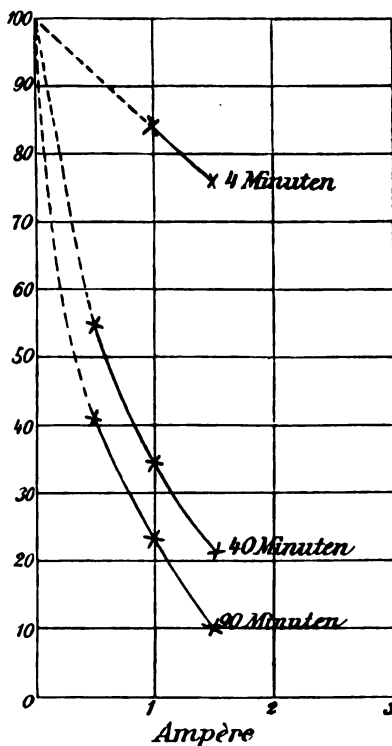


Fig. 4.

erscheinungen beruht, indem das anodisch entwickelte Chlor zur Kathode diffundiert und dort Stromverluste hervorruft.¹

Dr. HAMMERSCHMIDT konnte dann diesen Satz sofort durch das Beispiel der technisch im großen ausgeführten Elektrolyse des Kaliumchlorids bestätigen, wo bei Anwendung von 1000 Amp. die Stromausbeute 80% beträgt. OSTWALD wies dann auf die bereits von FARADAY angestellten Versuche in dieser Richtung hin, deren Wiederaufnahme und Weiterbearbeitung jetzt inzwischen der Gegenstand der Versuche von A. HELFENSTEIN in unserem Laboratorium geworden sind. Die hierbei gefundenen Resultate in ihren Grundzügen mitzuteilen, ist der Zweck dieser vorläufigen Mitteilung.

Es möge ferner hier der Hinweis darauf Platz finden, daß Herr CHARLES CORNFIELD GARRARD kürzlich versucht hat² die Zersetzungsspannungen von geschmolzenen Salzen zu bestimmen und zwar in einem Troge, der seiner Beschreibung nach mit dem zuletzt besprochenen übereinkommt. Nach dem Verhalten dieses Troges dem FARADAY'schen Gesetze gegenüber müssen die von ihm erhaltenen Resultate zum mindesten stark angezweifelt werden. Gegen dieselben walten aber noch andere Bedenken ob, die mit der prinzipiellen Frage zusammenhängen, wie weit es überhaupt möglich ist Zersetzungskurven mit geschmolzenen Salzen aufzunehmen.

Hierauf werde ich in vorläufiger Mitteilung einer in Gemeinschaft mit Herrn SACHEB ausgeführten Untersuchung zurückkommen, sobald die Arbeit von A. HELFENSTEIN erschienen ist.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 53.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 6, 214.

Zürich, Elektrochemisches Laborat. des eidgen. Polytechnikums, Dezember 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1899.

Die Absorption.

5. Abhandlung.

Die Absorption von HCl und KCl aus wässriger Lösung durch kolloïdales Zinnoxid.

Von

J. M. VAN BEMMELN.

Unter Mitwirkung von Dr. E. A. KLOBBIE.

Mit 2 Figuren.

In meiner 1., 2. und 3. Abhandlung¹ habe ich die Bildung, die Struktur, das Absorptionsvermögen für flüssige oder gasförmige Stoffe und andere Eigenschaften der Gels behandelt.

In einer folgenden beabsichtige ich die Absorption von gelösten Stoffen durch die Gels näher zu betrachten. Vorher möchte ich meine hierauf Bezug nehmenden Beobachtungen² durch eine neue vermehren, nämlich die unter obiger Überschrift angegebene.³

Das Kolloid war der stark modifizierte Hydrogel von SnO₂, die sogenannte Metazinnsäure.

Sie enthielt auf 1 Mol. SnO₂ an der Luft

trocken geworden bei 15°	2.09 Mol. H ₂ O.
In gesättigtem Wasserdampf bei 15° . . .	2.2° „ H ₂ O.
Im trockenen Raum ⁴ bei 15°	0.8 „ H ₂ O.

¹ *Z. anorg. Chem.* 13, 235; 18, 16; 18, 98.

² Die mehr oder weniger ausführlichen Bestimmungen der Absorption verdünnter Säuren (HCl, H₂SO₄, HNO₃), Salzen (KCl, KNO₃, K₂SO₄), Basen (NH₃) durch die Hydrogels von SiO₂, SnO₂, MnO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, BeO siehe *Journ. f. prakt. Chem.* (1880) 23, 324 u. *Landw. Vers.-Stat.* (1888) 35, 69.

³ Vorläufig mitgeteilt in der *Kön. Akad. d. Wiss. zu Amsterdam.*

⁴ D. h. über konzentrierte Schwefelsäure.

Chlorwasserstoffsäure.

Folgenummer	Anfangszustand			Endzustand				9	10	11
	Metasäure Milligr.-Mol.	Wasser Milligr.-Mol.	Milligr.- Mol. HCl in 1 Gr.-Mol. Wasser der Lösung	C'	C''	C _g '	C _g ''			
I.	21.31	448.9	0.57	0.07	10.5	7.5	4.8	150	107	69
II.	5.38	554.9	0.57	0.28	30.8	22.0	14.0	110	78 ⁵	50 ⁰
IIIa.	23.46	481.8	4.50	0.92	66.8	45.8	29.5	72 ⁶	49 ³	32 ⁰
III.	23.42	481.8	4.50	1.01	64.0	45.7	29.1	63 ⁴	45 ³	28 ⁸
IV.	21.32	487.7	7.58	2.45	104.9	74.9	47.7	42 ⁹	30 ⁶	19 ⁵
V.	21.32	487.7	7.58	2.46	104.8	74.8	47.6	42 ⁶	30 ⁴	19 ³
VIa.	27.00	484.6	14.29	5.05	151.0	104.0	66.6	30 ⁰	20 ⁰	13 ²
VI.	27.38	484.6	14.30	5.15	146.0	104.8	66.4	28 ⁴	20 ²	12 ⁹
VII.	30.71	426.0	18.98	7.17	165.4	118.0	75.0	28 ¹	16 ⁴	10 ⁵
VIII.	21.82	426.0	18.98	10.10	181.1	129.8	82.3	18 ⁰	12 ⁸	8 ¹
IX.	21.82	410.6	40.73	29.27	283.5	166.8	106.0	8 ⁰	5 ⁷	5 ⁶
X.	21.86	379.4	84.88	64.4	372.0	265.6	169.5	5 ⁹	4 ¹	2 ⁶

* Bedeutet: wenn 1.4 H₂O im Kolloid als Lösungswasser angenommen ist.
 ** Bedeutet: wenn 2.2 H₂O im Kolloid als Lösungswasser angenommen ist.

Uhlorkalium.

1	2	3			4			5			6			7			8			9	10	11			
		Anfangszustand			Endzustand			C'			C ₁ ''			C ₂ ''			K ₁ = $\frac{C_1''}{C'}$	K ₂ = $\frac{C_2''}{C'}$	K ₃ = $\frac{C_3''}{C'}$						
		Metazinn- säure	Wasser	Milligr.- Mol. HCl in 1 Gr.-Mol.	Wasser der Lösung	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol.	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol.	C'	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol.	C ₁ ''	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol.	C ₂ ''	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol.	C ₃ ''	Wasser der Lösung	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol.							Kolloid von des Kolloide	SnO ₂	1.4 H ₂ O* 2.2 H ₂ O*
I.	21.00	444.0	1.12	0.98	3.2	3.2	2.8	1.4	3.27	2.33	1.47	1.4	3.27	2.33	1.47	3.27	2.33	1.47	3.27	2.33	1.47				
II.	21.00	444.0	2.25	2.06	4.2	4.2	3.0	1.9	2.04	1.45	0.93	1.9	2.04	1.45	0.93	2.04	1.45	0.93	2.04	1.45	0.93				
III.	21.31	397.1	2.45	2.21	4.5	4.5	3.2	2.0	2.05	1.46	0.93	2.0	2.05	1.46	0.93	2.05	1.46	0.93	2.05	1.46	0.93				
IV.	21.53	397.7	5.98	5.45	10.0	10.0	7.1	4.5	1.83	1.30	0.83	4.5	1.83	1.30	0.83	1.83	1.30	0.83	1.83	1.30	0.83				
V.	21.31	431.0	7.47	6.85	13.1	13.1	9.3	5.9	1.91	1.36	0.87	5.9	1.91	1.36	0.87	1.91	1.36	0.87	1.91	1.36	0.87				
VI.	23.41	456.0	14.71	13.53	24.5	24.5	17.5	11.1	1.81	1.29	0.82	11.1	1.81	1.29	0.82	1.81	1.29	0.82	1.81	1.29	0.82				
VII.	21.00	500.0	20.00	18.64	34.7	34.7	24.8	15.8	1.86	1.33	0.84	15.8	1.86	1.33	0.84	1.86	1.33	0.84	1.86	1.33	0.84				
VIII.	21.00	500.0	20.00	18.74	32.4	32.4	23.1	14.7	1.73	1.24	0.79	14.7	1.73	1.24	0.79	1.73	1.24	0.79	1.73	1.24	0.79				
IX.	22.68	373.8	36.54	33.25	57.7	57.7	41.2	26.2	1.73	1.24	0.79	26.2	1.73	1.24	0.79	1.73	1.24	0.79	1.73	1.24	0.79				
X.	21.32	224.1	59.90	51.77	90.4	90.4	64.6	41.1	1.74	1.24	0.79	41.1	1.74	1.24	0.79	1.74	1.24	0.79	1.74	1.24	0.79				
XI.	21.32	333.8	80.51	73.28	121.6	121.6	86.8	55.2	1.60	1.18	0.75	55.2	1.60	1.18	0.75	1.60	1.18	0.75	1.60	1.18	0.75				
XII.	19.77	300.0	86.64	78.62	180.5	180.5	93.2	59.8	1.66	1.18	0.75	59.8	1.66	1.18	0.75	1.66	1.18	0.75	1.66	1.18	0.75				
XIII.	19.77	300.0	93.40	79.9					1.66	1.18	0.75		1.66	1.18	0.75	1.66	1.18	0.75	1.66	1.18	0.75				

* Bedeutung von 1.4 H₂O und 2.2 H₂O wie auf Tabelle I.

Das letzte Wasser wird nur bei höheren Temperaturen ausgetrieben, denn es enthält bei:

100°,	150°,	160°,	250°,	360°	
0.68,	0.60,	0.56,	0.50,	0.33 Mol. H ₂ O,	
bei sehr starker Glühhitze				0.00	„ H ₂ O.

Das Kolloid wurde mit den Lösungen von HCl und KCl 3—5 Stunden geschüttelt, nachdem sich ergeben hatte, daß das Gleichgewicht innerhalb 3 Stunden erhalten wurde. Die Lösungen wurden von Dr. KLOBBIE mit großer Sorgfalt analysiert. Eine große Genauigkeit war dabei erforderlich. Darum wurden die analysierten Mengen Lösung, vor und nach dem Versuch, gewogen. Durch Kontrollversuche wurde bestimmt, welche Genauigkeit bei der Titration erreicht wurde.

Nach dem Versuch wurde immer ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit abgewogen und analysiert. Bei der Titration der Salzsäure und des KCl wurde nicht gemessen, sondern alles gewogen.

Für die Versuche mit Salzsäure wurden Mengen von 4—6 g (einmal 1 g) Metazinnssäure genommen und von 8—10 g Salzsäure (von 7 Konzentrationen: 0.57⁶—84.36 Milligrammmolekül auf 1 Gramm-molekül H₂O). Drei Versuche wurden wiederholt; zwei davon, IIa und VIa, mit einer Metazinnssäure einer anderen Bereitung, die an der Luft etwas mehr Wasser absorbiert hielt, nämlich: 2.27 H₂O, und also ein etwas stärkeres Absorptionsvermögen besaß als die oben erwähnte (zur Unterscheidung nenne ich diese β , und die oben erwähnte α).

Für die dreizehn Versuche mit KCl wurden je ± 4 g Metazinnssäure und die KCl-Lösung in 13 Konzentrationen genommen.

Die Versuche mit Salzsäure wurden nicht fortgesetzt mit einer stärkeren Säure als von 84 Mg.-Mol. HCl auf 1 Gr.-Mol. H₂O (= 14.5% Salzsäure, spez. Gew. 1.07⁶), weil sonst eine zu große Menge des Kolloids zum Sol wurde. In Versuch VI löste sich schon $\frac{1}{40}$ g SnO₂ in der Flüssigkeit; bei Versuch IX und X etwa $\frac{1}{4}$ g. Die Mengen, die in kolloidaler Lösung gingen, wurden bestimmt und in Rechnung gebracht, sowohl was die Lösung, als was das Kolloid anbetrifft. Die Versuche mit KCl fanden ihr Ende bei der gesättigten Lösung (Versuch XIII, Tabelle II).

In den Tabellen ist alles angegeben in Milligrammmolekülen der absorbierten Substanz auf Grammmolekülen der absorbierenden Substanz.¹

Die Spalten 2, 3, 4 geben den Anfangszustand bei den Versuchen an, die Spalten 5—8 den End- oder Gleichgewichtszustand. Die Spalten 4 und 5 enthalten die Konzentration der Lösung vor und nach dem Versuch; die Spalten 6—8 die Konzentration von HCl und KCl im Kolloid nach verschiedenen Arten berechnet, wie die Überschriften zeigen.

Es ist nämlich ungewiß: 1. wieviel Wasser man in der Metazinnsäure annehmen muß, nachdem sie mit der Lösung ins Gleichgewicht gekommen ist, 2. wieviel Wasser im Kolloid als Lösungswasser für HCl oder KCl zu betrachten ist.

In der folgenden Betrachtung benutze ich zur Abkürzung die schon früher benutzten Notationen.²

L_1^{koll} — der Gel,

L_2^{fl} — die Flüssigkeit, womit der Gel in Gleichgewicht ist,

C — der Stoff, der in der Flüssigkeit gelöst ist.

Was den ersten Punkt betrifft, so darf man bei verdünnten Lösungen annehmen, daß L_1^{koll} so viel Wasser aus der Lösung absorbiert, bis es den Wassergehalt erhält, womit es bei 15° mit gesättigtem Dampf in Gleichgewicht ist — in unserem Fall also $2.2 - 2.09 = 0.11 \text{ H}_2\text{O}$. Bei konzentrierteren Lösungen ist jedoch die Dampfspannung merkbar vermindert, und es fragt sich, ob nicht die Absorptionssphäre von L_1^{koll} eine andere wird.³ So wird z. B. eine gewisse Menge Wasser von L_1^{koll} zu L_2^{fl} übergehen können. In diesem Fall wird L_2^{fl} verdünnt. Soviel von C dieses Wasser braucht, um die Konzentration von L_2^{fl} zu erhalten, muß von dem sonst berechneten Betrag der Absorption abgezogen werden. Diese Korrektur ist jedoch nicht zu schätzen. Nur läßt sich berechnen, ob die Absorption dadurch von positiv negativ werden kann.

Die zweite Frage ist ebensowenig befriedigend zu lösen. Man kann annehmen, daß C aus L_2^{fl} nach dem Wasser in L_1^{koll} diffundiert, solange: 1. bis dieses Wasser dieselbe Konzentration an C

¹ Für die Rechnung auf Milligrammmoleküle an absorbierender Substanz müssen also die Zahlen der absorbierten durch Tausend geteilt werden.

² Zweite Abh., *Z. anorg. Chem.* 18, S. 20.

³ So wie ein Kolloid in einem Medium von geringerer Dampfspannung auch weniger Wasser absorbiert hält.

hat als L_2^a (oder, wenn dessen Lösungsvermögen im Kolloid geändert ist, soviel als diesem geänderten Lösungsvermögen entspricht), und 2. bis der spezifischen Absorption von C durch das Kolloid Genüge geleistet ist.

Von einer spezifischen Absorption von C kann also nur dann die Rede sein, wenn für das Wasser in L_1^{koll} ein höherer Gehalt an C berechnet werden kann, als in L_2^a im Gleichgewichtszustand gefunden ist.¹

Doch bleibt dabei die Frage unerledigt, wieviel Wasser in L_1^{koll} als Lösungswasser für C zu betrachten ist — entweder alles Wasser, oder nur ein Teil. Denn es ist möglich, daß das am stärksten absorbierte Wasser, z. B. die in den Gelgewebewänden absorbierten Moleküle, in einem gewissen Stadium der Entwässerung nicht mehr als Lösungswasser gelten dürfen.

In dieser Unsicherheit habe ich die Absorption von C auf dreierlei Weise berechnet:

1. Die Menge von C, die in 1 Mol. L_1^{koll} (SnO_2 , 2.2 H_2O) absorbiert ist, in der Voraussetzung, daß alles Wasser (2.2 H_2O) in der Absorptionssphäre des Kolloids geblieben ist (C_1'' in Spalte 6).

2. Die Konzentration von 1 Mol. Kolloidwasser an C, in der Voraussetzung, daß die absorbierte Menge, nach 1. berechnet, sich über 1.4 Mol. H_2O des Kolloids verteilt hat² (C_2'' in Spalte 7).

3. Die Konzentration von 1 Mol. Kolloidwasser an C, in der Voraussetzung, daß die absorbierte Menge, nach 1. berechnet, sich über den ganzen Wassergehalt (also über 2.2 Mol. H_2O) des Kolloids verteilt hat (C_3'' in Spalte 8).

Die Vergleichung der Zahlen C_2'' und C_3'' mit C' (die Konzentration von L_1^a) lehrt inwiefern das Kolloid ein spezifisches Absorptionsvermögen für C besitzt. Dies ist sicher der Fall, wenn $K_3 = \frac{C_3''}{C'}$ (Spalte 11) größer ist als die Einheit. Denn in diesem Fall ist nicht allein aus der Flüssigkeit so viel von C absorbiert, bis das Wasser sowohl in L_1^{koll} — selbst wenn dessen ganzer Wassergehalt als Lösungswasser betrachtet wird — wie in L_2^a dieselbe Konzentration erhalten hat, sondern noch mehr.³

¹ Sonst ist nur die Lösung ungeändert absorbiert.

² Die Menge von 1.4 H_2O ist gewählt, weil soviel Wasser bei 15° im wasserleeren Raum verdampft. Es bleibt dann noch 0.8 H_2O übrig.

³ Falls also das Kolloid bei der Temperatur des Versuches über Schwefelsäure entwässert ist (der Wassergehalt der Metazinnssäure fällt dann herab auf

Ist $K_3 = 1$, so ist die spezifische Absorption = 0, falls alles Wasser im Kolloid als Lösungswasser für C zu betrachten ist. Ist $K_3 < 1$, so ist unter derselben Voraussetzung die Absorption eine negative; denn das Wasser in L_1^{koll} hat dann eine geringere Konzentration an C erhalten, als das Wasser in L_1^{fl} .¹

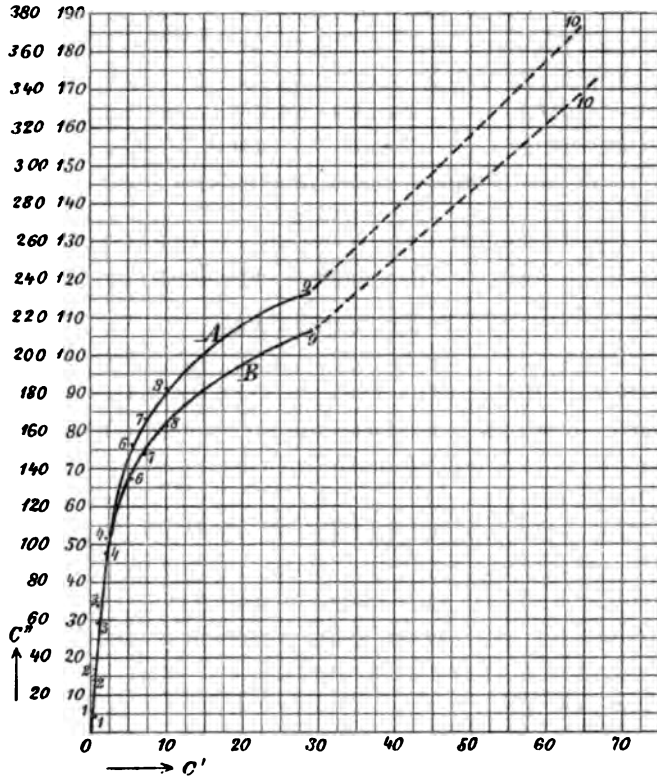


Fig. 1. Metazinnsäure und HCl-Lösung.

Bei allen diesen Betrachtungen muß man im Auge behalten, daß die absorbierte Menge von C in den absorbierten Wasserschichten von L_1^{koll} ungleich verteilt sein muß.

Die Wasserschichten selbst, welche die Kolloidteilchen umgeben (wie man sich auch den Bau derselben vorstellt), stehen unter zunehmendem Druck; jede Schicht ist um so stärker absorbiert, je

0.8 H₂O) und danach mit der Lösung von C in Gleichgewicht gebracht wird, so wird diese Lösung mit ihrem Salzgehalt absorbiert, und überdies noch Salz dazu.

¹ Falls das Kolloid entwässert ist, wird aus der absorbierten Salzflüssigkeit ein Teil des Salzes in L_2^{fl} zurückdiffundieren, so daß dessen Konzentration etwas zunimmt.

nachdem sie dem Kolloidteilchen (Wand) näher liegt. Ein Gleiches muß für den Stoff C gelten. Wenn L_1^{koll} ein spezifisches Absorptionsvermögen für C hat, muß jede Wasserschicht reicher daran sein, um so näher sie dem Kolloidteilchen liegt. Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit von C kann dabei mit oder entgegen wirken. Die Zahlen in den Spalten 6, 7, 8 sind also nur Mittelwerte von C' . Ebenso sind die Absorptionsfaktoren K_1, K_2, K_3 nur Mittelwerte des Verhältnisses zwischen der Konzentration von L_1^{koll} und L_2^{a} (K_1), oder zwischen der Konzentration von 1 Mol. H_2O in L_1^{koll} und in L_2^{a} (K_2 und K_3). Denn in jeder Wasserschicht von L^{koll} muß das Verhältnis ein anderes sein.

Aus den Ergebnissen der Versuche, in den zwei Tabellen zusammengestellt, läßt sich das folgende ableiten:

I. Im allgemeinen.

1. Die Werte von C' und C'' lassen sich zu einer Kurve zusammenstellen: Fig. 1 für HCl (S. 117) und Fig. 2 für KCl (S. 121). Die Kurve A ist konstruiert mit C' als Abscissen und C_1'' als Ordinaten. Für die Ordinaten gelten die Verteilungen oder Skalateile 0—380 (Fig. I) und 0—130 (Fig. II).

Die Kurve B ist konstruiert mit C' als Abscissen und C_3'' als Ordinaten. Die Skala der Ordinaten ist doppelt so groß genommen als für die Kurve A (die Verteilungen 0—190 Fig. I und 0—65 Fig. II).

Die Ordinaten sind viermal kleiner genommen als die Abscissen, weil die Figuren sonst zu hoch würden.

2. Wie ich früher gefunden, ist auch in diesen beiden Fällen (bei konstanter Temperatur) die Absorption abhängig von der Endkonzentration der Lösung, die sich beim Gleichgewicht einstellen kann. In der Gleichung $\frac{C''}{C'} = k$ ist k eine Funktion der Endkonzentration.

3. Auf's neue hat sich bestätigt, daß die Absorptionszahlen nur für die besondere Beschaffenheit, worin sich L_1^{koll} befindet, gelten. Die Metazinnssäure β (S. 114), deren Wassergehalt bei gleicher Temperatur und gleichem Dampfdruck etwas höher war, als der der erst erwähnten (α), ergab auch eine etwas stärkere Absorption:

	Versuch	C'	C_1''	Versuch	C'	C_1''
Metazinnssäure α	III	1.01	64	VI	5.15	146
„ β	III a	0.92	66 ^a	VI a	5.05	151

II. Absorption der Salzsäure (Fig. 1).

Die Salzsäure wird stark absorbiert; der Absorptionsfaktor ist hoch, er nimmt stark ab mit der Zunahme der Endkonzentration von L_2^a :

K_1	von 150 bis 5 ⁸	}	indem C_1 zunimmt von 0.07 bis 64.4 mg Mol. auf 1 Gr.-Mol. H_2O .
K_2	„ 107 „ 4 ¹		
K_3	„ 69 „ 2 ⁶		

Die Form der Kurve (Fig. 1) kommt mit derjenigen überein, welche ich früher für die Absorption von Schwefelsäure durch dieselbe Metazinnsäure,¹ und von Kaliumsulfat durch rotes kolloidales MnO_2 (nach FRÉMY bereitet)², bestimmt habe.

Nur konnte die Kurve nicht soweit fortgesetzt werden, denn das Kolloid fing an, zu einem Sol zu werden, als die Salzsäure eine höhere Konzentration erreichte (S. 114). Das kommt bei dem Punkte IX und X auf der Kurve zum Vorschein. Indem die Kurve in der Nähe von IX einen Verlauf nimmt, der (wie bei der Absorption von Schwefelsäure) sich einer horizontalen Richtung nähert, ändert sich der weitere Lauf zwischen IX und X und es wird dann die Absorption verhältnismäßig wieder stärker. Jedoch hat dann auch das Kolloid schon eine Modifikation erfahren; es fängt an, zum Sol zu werden, wodurch das Absorptionsvermögen vermehrt ist.

Wie man auch die Berechnung der absorbierten Salzsäure macht, aus den Werten von K_1 , K_2 , K_3 (Tabelle I) folgt, daß die Metazinnsäure ein hohes spezifisches Absorptionsvermögen für HCl besitzt.

Auch wenn man annimmt, daß bei höheren Konzentrationen der Salzsäure ein Teil des Wassers im Kolloid nach L_2^a übergeht, so wird die Absorption noch grösser.³

¹ *Journ. pr. Chem.* (1881) 83, 333 u. 337 und die Fig. *Landw. Vers.-Stat.* (1888) 35. Die Fig. gegenüber S. 98.

² *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 18, 333.

³ Wenn man sich z. B. von jedem Mol. SnO_2 2.2 H_2O die Hälfte des loser gebundenen Wassers = $\frac{1.4}{2} = 0.7$ nach L_1^a übergegangen denkt, so bekommen die Größen vom Versuch IX:

C_1	C_2''	C_3''	C'
233	166 ³	106	29 ²⁷
die folgenden Werte:			
223	212	120	29 ²⁷

Die Faktoren K_2 und K_3 nehmen also zu mit dem Übergang von Wasser aus L_1^{koll} nach L_1^a .

Ich habe die Kurve auf dieselbe Weise kontrolliert, wie früher die Kurve für die Schwefelsäure.¹ Ein Punkt auf der Kurve wurde ausgemessen und hatte die Ordinate:

$$C'' = 165 \text{ und } C' = 7.2$$

$$\frac{C''}{C'} = 22.9.$$

Nun wurde bei 8 g der Metazinnssäure soviel Salzsäure (der Konzentration von 19 mg Mol. HCl auf 1 g Mol. H₂O) und soviel Wasser gefügt, daß die Endkonzentrationen C''=165 und C'=7.2 daraus entstehen konnten.²

Nach dem Versuch wurden diese Konzentrationen wirklich erhalten:

$$C'' = 165.4 \qquad C' = 7.17 \qquad \frac{C''}{C'} = 23.0.$$

Der auf diese Weise bestimmte Punkt ist VII auf der Kurve (Fig. 1).

Absorption des Kaliumchlorids (Nitrats, Sulfats). (Fig. 2.)

Drei Versuche, die ich früher³ mit derselben Metazinnssäure angestellt habe (umgerechnet in Übereinstimmung mit der Tabelle II) für KCl, KNO₃ und K₂SO₄, ergaben:

(Siehe Tabelle III auf S. 121.)

Man kann aus dieser Tabelle ableiten,⁴ daß die Absorption des Nitrats mit derjenigen vom Chlorid⁵ übereinstimmt. Die Absorption vom Sulfat dagegen ist stärker, denn K₂ hat den Wert 1.8⁴.

¹ *Journ. pr. Chem.* (1881) 23, 335—336.

² Aus den zusammengebrachten Mengen hätten auch entstehen können:

C''	C'
160	7.5
162 ³	7.4
167	7.0
174 ⁷	6.5

u. s. w., welche Zahlen Punkten entsprechen, die nicht auf der Kurve liegen.

³ *Journ. pr. Chem.* 23, 331.

⁴ Obschon diese Versuche nicht auf dieselbe Genauigkeit Anspruch machen, wie die von Tabelle II, so sind sie doch für die Vergleichung genau genug.

⁵ Der Versuch mit KCl ergibt einen Punkt auf der Kurve zwischen V u. VI.

Tabelle III.

		Anfangszustand		Endzustand			
		C'	C	C_1''	C_2''	K_1	K_2
		Milligr.-Mol. Salz in 1 Gr.-Mol. Lösung	Milligr.-Mol. Salz in 1 Gr.-Mol. Lösung	Milligr.-Mol. Salz auf 1 Gr.-Mol. Metazinn- säure $\text{SnO}_2, 2.3\text{H}_2\text{O}$	Milligr.-Mol. Salz auf 1 Mol. Wasser der Metazinn- säure*)		
I.	KCl	9	8.2	18	7 ^a	2.2	0.9 ^a
II.	KNO_3	9	8.2 ^a	16	7	1.9	0.8 ^a
III.	$\frac{\text{K}_2\text{SO}_4^{**}}{2}$	9	7.6	32	14	4.2	1.8 ^a

*) Die Menge Wasser betrug $2.3\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Mol. SnO_2 .

**) K_2SO_4 ist halbiert, um die Salze auf gleichem Gehalt an Kalium zu vergleichen.

Der Wert von K nimmt bei Chlorkalium mit der Zunahme der Konzentration der Lösung (C') bei weitem nicht so stark ab,

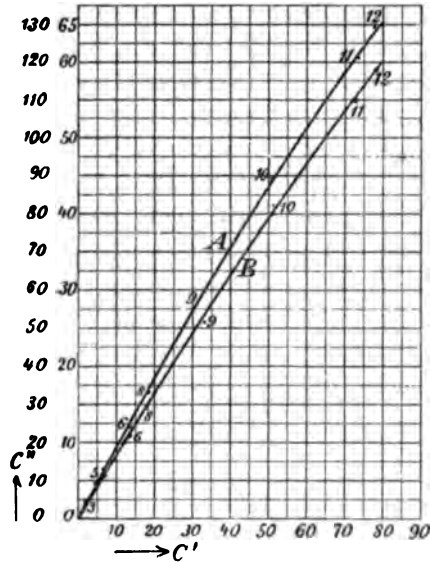


Fig. 2. Metazinn- säure und KCl-Lösung.

wie bei der Salzsäure. Er nähert sich bald einem Grenzwert, und also nähert die Kurve sich einer Geraden.

Tabelle IV.

Zunahme von C'	Abnahme von K		
	K_1	K_2	K_3
1—2 Milligr.-Mol.	3.3—2	2.3—1.5	1.5—0.9
2—79 „ „	2. —1.6 ⁶	1.5—1.18	0.9—0.75

Die Abnahme von K ist so gering, daß die Differenz zwischen zwei auf einander folgenden Versuchen (z. B. IV und V, VI und VII) kleiner ist als der Analysenfehler (siehe Spalte 9 Tabelle II).

Die Kurve findet ihre Grenze im Punkte 13, wo die Lösung L_1^n eine gesättigte ist.

Bei der Salzsäure überwiegt die Konzentration des Kolloids an HCl weit die Konzentration der Lösung, wie man die erste auch berechnet. Bei den Kalisalzen dagegen zeigen die Versuche, daß die Absorption hauptsächlich darin besteht, daß im Kolloid so viel Salz absorbiert wird, daß die Konzentration des Wassers in L_1^{koll} von der Konzentration in L_1^n wenig verschieden ist; K nimmt also wenig mit der Konzentration ab. Es ist nun die Frage, ob man noch eine spezifische Absorption für KCl (und KNO_3) annehmen darf — wie für K_2SO_4 —, oder dagegen eine negative.

Das erste ist der Fall (Versuch I) bei großer Verdünnung, denn K_3 ist > 1 . In den übrigen Versuchen, wie auch im Versuch mit KNO_3 , ist $C_3'' < C'$, und also K_3 kleiner als die Einheit (Tabelle II, Spalte 11 und Tabelle III). Das sollte also bedeuten: eine negative Absorption, falls man alles Wasser im Kolloid (2.2 Mol.) als Lösungswasser betrachtet. Nach der Berechnung von C_3'' (wo nur 1.4 H_2O als Lösungswasser betrachtet wird) ist K_3 schon > 1 , und also die Absorption positiv.¹

Wahrscheinlich wirken hier zwei Faktoren einander entgegen. LAGERGREN² hat eine negative Absorption beobachtet von KCl in wässriger Lösung durch Tierkohle und dieselbe aus dem sehr

¹ Um den Wert $K=1$ zu erhalten, müssen die folgenden Mengen Wasser in 1 Mol. Kolloid (SnO_2 , 2.2 H_2O) nicht als Lösungswasser betrachtet werden.

Versuch	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mol. H_2O	0.16	0.14	0.3	0.6	0.4	0.3 ⁵	0.4 ⁵	0.4 ⁶	0.4 ⁵	0.5 ⁴	0.5 ⁴

² *Bihang t. Srenska Vet. Ak. Handlingar* (1899) 24, II, 4.

hohen Druck erklärt, unter welchem das Wasser durch die Molekularanziehung (die Absorptionskraft) der Kohle steht. Dieser Druck (auf tausende von Atmosphären zu schätzen) verringert die Löslichkeit des KCl. In der Metazinnssäure muß zweifelsohne ein gleiches stattfinden, und dadurch wäre dann die negative Absorption erklärt.

Doch übt andererseits das Kolloid, wie Versuch I beweist, auch eine spezifische Absorptionskraft auf das KCl aus, und ebenso auf Kaliumsulfat (Versuch III, Tabelle III). Diese zwei Faktoren wirken entgegengesetzt. Überdies bleibt es möglich, wenn nicht wahrscheinlich, daß eine gewisse Menge Wasser in der Metazinnssäure, welche am stärksten absorbiert ist, nicht als Lösungswasser gelten darf.¹ In diesem Fall ist die Absorption, wenn auch schwach, jedoch eine positive.²

Die Frage muß unerledigt bleiben, indem eine viel größere Zahl von Absorptionsversuchen mit allerhand absorbierenden und absorbierten Stoffen nötig ist, um hier Aufklärung zu erhalten — zuerst mit Kolloiden, die bei gewöhnlicher Temperatur entwässert sind und sich dabei nicht modifizieren, und zweitens mit Salzen, deren Löslichkeit sehr wenig mit dem Druck sich ändert.

Salzsäure und Chlorkalium sind in wässriger Lösung stark ionisiert. Welchen Einfluß diese Ionisation auf die Absorption ausübt in Unterscheidung mit schwächer ionisierten chemischen Verbindungen, läßt sich nicht aus den Versuchen ableiten. Es wäre

¹ Ich darf nicht sagen: die Menge; welche erst bei höheren Temperaturen ausgetrieben wird, und welche wohl 0.6 H₂O beträgt (S. 2). Man muß doch bedenken, daß das Kolloid selbst bei der Erhitzung von 100° bis zu starker Glühhitze sich ändert. Es wird fortwährend dichter, und also wird das Wasser in stets enger werdenden Räumen, und dadurch stärker und stärker absorbiert gehalten, je nachdem die Hitze steigt.

² Wenn man annimmt, daß bei den Versuchen mit stärkeren Konzentrationen etwas Wasser aus dem Kolloid zu der Lösung übergetreten ist, dann nehmen C₁'' und C₂'' ab, dagegen C₃'' zu, z. B.: Im Versuch XI bekommen die Größen:

C ₁ ''	C ₂ ''	C ₃ ''
122	86 ^a	55 ^b

falls 0.7 H₂O übergeht, die Werte:

71	101	47 ^b
----	-----	-----------------

Wenn also ein Teil des stärker gebundenen Wassers (0.8 H₂O) nicht als Lösungswasser betrachtet wird, dann kann die Berechnung auch in diesem Fall eine positive Absorption ergeben. (Siehe die Bemerkung auf S. 119.)

möglich, daß die Ionisierung im Kolloid abnimmt. In meiner nächsten Abhandlung komme ich darauf zurück.

Dagegen ergibt es sich wohl, daß eine Substanz, die unter anderen Umständen eine chemische Verbindung mit der absorbierenden Substanz bilden kann, wie SnO_2 mit HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , eine viel stärkere Absorption ausübt, als wenn dies nicht der Fall ist. Auch darauf hoffe ich in der nächsten Abhandlung zurückzukommen.

Zusammenfassung.

Die Absorption von HCl und von KCl (KNO_3 , K_2SO_4) durch die kolloidale sogenannte Metazinnsäure hat die Ergebnisse meiner früheren Versuche über die Absorption von kristalloidalen Säuren, Basen, Salzen aus ihren wässrigen Lösungen durch Kolloide bestätigt.

1. Es ergab sich für Salzsäure:

Die Metazinnsäure hat ein starkes spezifisches Absorptionsvermögen für HCl in wässriger Lösung; das heißt: im Gleichgewichtszustande ist die Konzentration des Kolloids (L_1^{koll}) an HCl vielmals höher als die Konzentration der Lösung (L_2^{L}), selbst wenn man alles im Kolloid absorbierte Wasser als Lösungswasser betrachtet.

Der Absorptionsfaktor $k = \frac{\text{Konc. Kolloid}}{\text{Konc. Lösung}}$ ist auch in diesem Fall keine Konstante, sondern von der Gleichgewichtskonzentration selbst abhängig (wie früher gefunden). Infolgedessen ist die Absorption von den initialen Mengen und Konzentrationen abhängig, insofern sich dadurch höhere oder niedrigere Endkonzentrationen einstellen können. Der Faktor k nimmt mit zunehmender Endkonzentration stark ab.

2. Es ergab sich für die Kalisalze:

Für K_2SO_4 hat die Metazinnsäure ein merkbares spezifisches Absorptionsvermögen. Aus einer wässrigen Lösung von KCl und KNO_3 absorbiert sie nur so viel Salz, daß die Konzentration des Wassers im Kolloid und in der Lösung wenig differiert. Der Absorptionsfaktor nimmt deswegen nur wenig mit zunehmender Endkonzentration ab. Rechnet man alles Wasser im Kolloid als Lösungs-

wasser, dann ist die Absorption eine negative (das heißt: die Konzentration in L_1^{koll} ist etwas geringer als in L_2^{d}), und ist solches dem Einfluß des Absorptionsdruckes auf die Löslichkeit zuzuschreiben.

Es bleibt jedoch darum noch fraglich, ob die Metazinnssäure nicht ein schwaches spezifisches Absorptionsvermögen für KCl und KNO_3 besitzt.

Leiden, Anorg. Chem. Labor.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1899.

Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen.

Von

K. A. HOFMANN und E. C. MARBURG.

In *Liebigs Ann.* 305, S. 191—222 haben wir eine ausführliche Untersuchung veröffentlicht, aus der wir folgerten, daß für schmelzbaren und unschmelzbaren Präzipitat, sowie für die MILLON'sche Base und ihre Salze die früher gebräuchlichen Formeln: $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, ClHgNH_2 , $(\text{HOHg})_2\text{NH}_2\text{OH}$ und $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{X}$ beibehalten werden müssen gegenüber den von RAMMELSBURG¹ und PÉSCI² aufgestellten. Diese beiden Forscher fassen die Präzipitate auf als Doppelverbindungen des Chlorids NHg_2Cl mit 1 resp. 3 Mol. Salmiak, während sie die Salze der MILLON'schen Base analog den Krystallwasserverbindungen aus den wasserfreien Stammsalzen NHg_2X herleiten.

Herr PÉSCI hat nun kürzlich³ versucht, seine und RAMMELSBURG's Formulierungen aufrecht zu erhalten in der Weise, daß er, ohne wesentlich neue experimentelle Resultate zu bringen, unsere Gründe diskutiert und für nicht beweiskräftig erklärt.

Dabei fällt auf, daß gerade das entscheidende Moment, welches wir gegen seine Formeln aufgeführt haben, von PÉSCI nicht erwähnt wird. Wir sagten⁴ ausdrücklich, daß der schmelzbare und der unschmelzbare Präzipitat keinen vierfach durch Quecksilber substituierten Salmiak enthalten könne, da Monoäthylamin sich dem Ammoniak ähnlich verhält und mit Quecksilberchlorid die Ver-

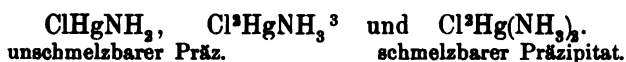
¹ *Journ. pr. Chem.* 38, 558.

² *Gazz. chim. ital.* 19, 509, 526 u. 20, 485—504.

³ *Z. anorg. Chem.* 21, 361 ff.

⁴ *Ann.* 305, 195 u. 201.

bindungen $\text{ClHgNHC}_2\text{H}_5$,¹ $\text{Cl}^2\text{HgNH}_2\text{C}_2\text{H}_5$,¹ und $\text{Cl}^2\text{Hg}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ² liefert. Zu diesen stehen parallel die Ammoniakprodukte:



Bei so einfach zusammengesetzten Stoffen darf man aus der Analogie der Analysenformeln schliessen, dafs auch der innere Aufbau der Molek\u00fclen in den beiden Reihen sich entspricht: dafs also die nicht \u00e4thylirten und die \u00e4thylirten Pr\u00e4zipitate einander analog konstituiert sind.

Dies wird best\u00e4tigt durch das \u00fcbereinstimmende Verhalten gegen verd\u00fcnnnte Laugen und besonders gegen heifses Wasser.

Unsmelzbarer Pr\u00e4zipitat ClHgNH_2 hinterl\u00e4sst beim Ausziehen mit viel heifsem Wasser ein Oxychlorid $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ⁴ von gelbstichig weifser Farbe.

Das \u00c4thylaminderivat $\text{ClHgNHC}_2\text{H}_5$ liefert unter denselben Bedingungen einen gelben R\u00fcckstand von der vollkommen entsprechenden Zusammensetzung:



Aus der Analogie der Quecksilberchloridammoniakderivate mit den Quecksilberchloridmono\u00e4thylaminverbindungen folgt aber die Unhaltbarkeit der Formeln von RAMMELSBURG und PESCI. Denn Molek\u00fclen wie $\text{NHg}_2\text{Cl}.\text{NH}_4\text{Cl}$ (unsmelzbarer) und $\text{NHg}_2\text{Cl}.3\text{NH}_4\text{Cl}$ k\u00f6nnen von einem \u00e4thylirten Ammoniak nicht gebildet werden.

Wiewohl PESCI auf diesen Teil unserer Beweisf\u00fchrung sich nicht eingelassen hat, erscheint es uns doch geboten, seinen Einw\u00e4nden im Detail zu begegnen.

Bei der Kritik der von uns bevorzugten Formel der MILLON'schen Base: $(\text{HOHg})_2\text{NH}_2\text{OH}$ scheint Herrn PESCI entgangen zu sein, dafs wir das Wasser deswegen zur Konstitution geh\u00f6rig betrachten, weil sein Austritt die Eigenschaften der Substanz in frappantester Weise ver\u00e4ndert.⁶ Die Farbe geht aus hellgelb in dunkelbraun

¹ K\u00d6HLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 2208.

² HOPMANN u. MARBURG, l. c.

³ VON NAUMANN aus Quecksilberchlorid und Ammoniak in Benzonnitril-L\u00f6sung dargestellt: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 1000.

⁴ *Ann.* 305, 213.

⁵ K\u00d6HLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 2208.

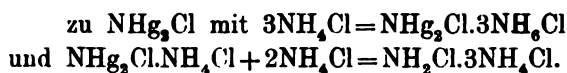
⁶ *Lieb. Ann.* 305, 211.

über und das Produkt Hg_2NOH ist furchtbar explosiv und vereinigt sich nicht mehr mit ätherisiertem Chlorwasserstoff zu einem Salz.

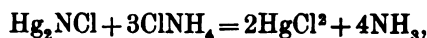
Wenn man nach RAMMELSBURG die MILLON'sche Base als $\text{NHg}_2\text{OH} + 2\text{HO}$ formuliert, so drückt man damit doch aus, daß die Wassermoleküle nach Art von Krystallwasser abzugrenzen seien, dessen Verlust zwar bei sehr verschiedenen Temperaturen eintreten kann, ohne aber damit so auffällige Änderung der Eigenschaften herbeizuführen.

Die von PESCI behauptete Existenz von wasserfreien Salzen der MILLON'schen Base, nämlich NHg_2Cl , NHg_2Br , NHg_2NO_3 , können wir nach unseren neuesten Versuchen nur für das Nitrat bestätigen. Aber angenommen, es existierte auch ein wasserfreies Chlorid oder Bromid, so kann man daraus doch noch nicht folgern, daß schmelzbarer und unschmelzbarer Präzipitat und die MILLON'sche Base den Kern NHg_2X enthielten.

Zwar geht das Chlorid der MILLON'schen Base mit Chlorammon in schmelzbaren Präzipitat über und auch der unschmelzbare Präzipitat wird unter diesen Bedingungen in schmelzbaren verwandelt, was nach PESCI sich einfach formulieren läßt:



Aber bei diesen Reaktionen geht auch die von PESCI selbst beschriebene Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung vor sich:



woraus folgt, daß die Reaktionen zwischen Salmiak und Präzipitat resp. MILLON'schen Chlorid nicht so einfach verlaufen, daß man sie als bloße Anlagerungen auffassen kann. Daber darf man nicht aus der Zusammensetzung der einen Komponente ohne weiteres auf die Struktur der neuen Verbindung schließen.

Ein wasserfreies Bromid von der Formel NHg_2Br konnten wir niemals erhalten, trotzdem wir viele Versuche auch nach PESCI's Angaben ausführten.

Fällt man eine wässrige Lösung von Quecksilberbromid mit reinem verdünnten Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und wäscht dann mit sehr verdünntem Ammoniakwasser, so erhält man ein intensiv gelbes Pulver, das nach dem Waschen mit Alkohol und Äther vakuumtrocken annähernd der Formel $(\text{HOHg})_2\text{NH}_2\text{Br}$ entsprach.

Berechnet:	Gefunden:
75.47 % Hg	74.60
15.10 „ Br	15.03
2.64 „ N	3.03

Dies würde einem wasserhaltigen Bromid der MILLON'schen Base entsprechen, vorausgesetzt, daß die Substanz ganz einheitlich ist.

Wir haben auch die Fällung untersucht, die aus überschüssiger Quecksilberbromidlösung durch Zusatz von verdünntem Ammoniak entsteht, so daß die Reaktion noch schwach sauer bleibt.

Die gelbe Fällung enthielt vakuumtrocken 69.99% Hg; aus dem Filtrat erhielten wir durch mehr Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion wieder eine gelbe Fällung, die mit verdünntem Ammoniak gewaschen vakuumtrocken 81.96% Hg und 9.05% Brom enthielt.

Nach unserer Ansicht erhält man aus Quecksilberbromidlösung und Ammoniak Gemische von gelb gefärbten Bromiden. Aus MILLON'scher Base aber kann man eine einheitliche Substanz darstellen.

Die wasserhaltige Verbindung $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Br}$ haben wir wiederholt aus MILLON'scher Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure bereitet und beschrieben.¹

Neuerdings haben wir versucht, dieses Bromid zu entwässern, aber ohne Erfolg.

Die völlig vakuumtrockene Substanz lieferte beim Erhitzen im Reagiercylinder Wassertröpfchen.

0.7040 g der vakuumtrockenen Verbindung verloren bei 120° 0.74% an Gewicht und der Rückstand gab bei der Zersetzung durch höhere Temperatur noch Wassertröpfchen.

Der geringe Verlust bei 120° rührt teilweise davon her, daß Ammoniak entweicht, deshalb beträgt die Gewichtsabnahme im Ammoniakstrome bei 125° während einer Stunde nur 0.43% Verlust:

0.8402 g Substanz verloren bei 125° im Ammoniakstrome

0.0036 g an Gewicht und dieses Präparat gab bei der Zersetzung im Reagiercylinder Wassertröpfchen.

1.4951 g Substanz verloren im Trockenschrank bei 115°

0.0057 g = 0.48% Verlust. Dieser Rückstand verminderte bei 160° während einer Stunde sein Gewicht nicht mehr und gab höher erhitzt Wassertröpfchen unter vollständiger Zersetzung.

¹ l. c. S. 213.

Auch nach der Methode der organischen Elementaranalyse konnten wir die Anwesenheit von Wasserstoff und Sauerstoff in dem bei 110° getrockneten Bromid der MILLON'schen Base nachweisen:

0.8169 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrennt unter Vorlage einer auf 100° erwärmten Kupferspirale 0.0212 g Wasser = 2.59 % Wasser.

Da Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Bromid $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Br}$ erst bei völliger Zerstörung entweichen, dürfen wir annehmen, daß sie im Molekül eine andere Rolle spielen als Krystallwasser. Wir ziehen diese Bestandteile besser in die Konstitutionsformel herein, als daß wir sie als separiertes Wassermolekül nebenansetzen.

Das Chlorid der MILLON'schen Base hat anerkanntermaßen die Zusammensetzung $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$, doch soll es nach RAMMELSBURG¹ bei 200° das Wasser vollständig verlieren.

0.8549 g wurden nacheinander auf 110°, 160° und 200° erhitzt:

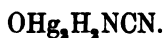
Gewichtsabnahme bei 110°: 0.0147 g = 1.72 %

„ „ 160°: 0.0086 g = 1.00 „

bei 200° trat Zersetzung ein unter Ausscheidung von Quecksilber. Die teilweise zersetzte Substanz gab aber bei der völligen Zerstörung noch deutliche Wassertröpfchen.

Neuerdings ist es uns gelungen, ein Cyanid der MILLON'schen Base herzustellen.

Dieses hat die Zusammensetzung:



Zur Darstellung läßt man Quecksilberoxycyanid HgOHgCy_2 mit absolut alkoholischem Ammoniak im Dunkeln 24 Stunden lang stehen. In Lösung geht Quecksilbercyanid mit Ammoniak als Doppelverbindung, der Rückstand ist lebhaft hellgelb gefärbt und besteht aus doppelbrechenden Nadelchen.

Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther bei Wasserausschluss ist die Substanz rein. Da sie sehr lichtempfindlich ist, muß man im dunkeln Exsiccator trocknen.

Analyse für $\text{OHg}_2\text{H}_2\text{NCN}$:

Berechnet:	Gefunden:
87.33 % Hg	86.95 %
2.62 „ C	3.10 „
6.11 „ N	6.4 „
0.43 „ H	0.44 „

¹ Journ. pr. Chem. 38, 563.

Trotzdem die Darstellung bei Wasserausschluss erfolgte, enthält der Körper Sauerstoff und Wasserstoff, wie die meisten Salze, die sich von der MILLON'schen Base ableiten.

Mit Wasser wird das Cyanid sehr schnell heller, mit Salzsäure wird Blausäure entwickelt und allmählich geht alles in Lösung.

Ein wasserfreies Nitrat NHg_2NO_3 hat schon PÉSCI¹ erhalten und beschrieben.

Hier wollen wir unsere Erfahrungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurinitrat und von verdünnter Salpetersäure auf MILLON'sche Base mitteilen.

Setzt man zu einer mit etwas Salpetersäure angesäuerten Merkurinitratlösung nur soviel Ammoniak, daß die Flüssigkeit noch sauer reagiert und wäscht nach mehrstündigem Digerieren im Dunkeln, mit 0.5%iger Salpetersäure, so erhält man ein gelbstichig weißes Produkt, das mit Alkohol und Äther gewaschen vakuumtrocken 79.59% Hg und 7.90% N enthält. Diese Zahlen deuten darauf hin, daß diese Fällung ein Gemisch ist.

Eine einheitliche Substanz scheint aber der Körper zu sein, der aus verdünnt salpetersaurer (etwa 2% freie Säure) Merkurinitratlösung mit einem leichten Ammoniaküberschuß entsteht. Nach 24 Stunden wird dekantiert und mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen. Die vakuumtrockene Substanz ist schwach gelbstichig weiß und gab die folgenden Werte:

Analyse für NHg_2NO_3 :			
Berechnet:	Gefunden:		
84.04 % Hg	84.10	83.95	84.16
5.88 „ N	5.81	6.01	5.92
3.57 „ NH_3		3.55	

Das Ammoniak wurde im Filtrat vom Schwefelquecksilber bestimmt.

Aus MILLON'scher Base erhielten wir trotz zahlreicher Versuche immer nur Produkte, deren Quecksilbergehalt unter dem für NHg_2NO_3 berechneten Werte lag.

Ein Präparat war aus reinster kohlenstofffreier Base und 3%iger wässriger Salpetersäure durch 20 stündiges Digerieren im Dunkeln bereitet worden. Nach dem Trocknen im Vakuum und schließlich bei 109° während 8 Stunden war die Substanz gelbstichig weiß.

¹ *Gazz. chim. ital.* 20, 489.

Analyse für NHg_2NO_3 :

Berechnet:	Gefunden:
84.04 % Hg	82.49 %

Nach 24stündigem Behandeln mit etwas Ammonnitrat und freie Salpetersäure enthaltendem Wasser und nach völligem Trocknen in der vorhin angegebenen Weise hatte sich die Zusammensetzung etwas geändert.

Analyse für NHg_2NO_3 :

Berechnet:	Gefunden:
84.04 % Hg	83.29 %
8.57 „ NH_3	8.47 „

Behandelt man die aus MILLON'scher Base und verdünnter Salpetersäure entstehende Substanz mit viel heißem Wasser, so geht etwas Quecksilber mit nicht unbeträchtlichen Mengen Ammoniak und Salpetersäure in Lösung, während der gelblich weiße Rückstand mehr Quecksilber 83.56 % enthält, als vor der erwähnten Extraktion.

Zu einem genau der Zusammensetzung NHg_2NO_3 entsprechenden Präparat gelangten wir niemals, wenn wir von der MILLON'schen Base ausgingen. Beim Erhitzen im trockenen Reagiercylinder entstanden immer sauer reagierende wässrige Tröpfchen, auch wenn vorher zur Entwässerung auf 160° erhitzt worden war.

Schließlich sei noch die Zersetzung von schmelzbarem und unschmelzbarem Präzipitat durch Alkalilaugen besprochen.

PESCI¹ hat überzeugend nachgewiesen, daß man die beiden Präzipitate durch Laugen überführen kann in das Oxymerkuriammonchlorid $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ nach unserer, oder $\text{NHg}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ nach seiner Auffassung und in Ammoniak und Alkalichlorid.

Der Reaktionsverlauf ist unter der Bedingung quantitativ, daß die Zersetzung langsam erfolgt, also mit freiem Alkali bei niederer Temperatur in 3 Tagen, oder mit Sodalösung bei Siedetemperatur in 2 Stunden.

Man erhält soviel Oxymerkuriammonchlorid als dem Quecksilbergehalte der Präzipitate entspricht, indem 2 Merkuriatome ein Ammoniak zurückhalten, während der übrige Stickstoff als Ammoniak allmählich entweicht.

Die Formeln $\text{NHg}_2\text{Cl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{NHg}_2\text{Cl}\cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ für unschmelzbaren Präzipitat und schmelzbaren lassen dies Resultat vorhersehen, wenn man

¹ Z. anorg. Chem. 21, 365.

berücksichtigt, daß unter den gewählten Bedingungen nur die Salmiakmoleküle zersetzt werden.

Aber man muß bedenken, daß jede bisher gebrauchte Formulierung der Präzipitate dasselbe Endergebnis der Zersetzung verlangt. Denn wenn die Lauge einwirkt, dann müssen Alkalichlorid, Quecksilberoxyd resp. Oxychlorid und Ammoniak entstehen. Quecksilberoxyd und Ammoniak liefern aber glatt MILLON'sche Base oder in Anwesenheit von Halogenionen deren Chlorid. Dadurch wird aus 2 Merkuriatomen 1 Mol. Oxydimerkuriamonchlorid gebildet und 1 Mol. Ammoniak wird zurückgehalten. Der Überschufs an diesem entweicht.

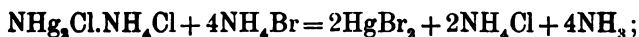
Vorausgesetzt ist dabei nur, daß die Bedingungen, unter denen Lauge und Präzipitat einwirken, so gewählt sind, daß die Zersetzung langsam genug erfolgt, um die Bildung von Oxymerkuriammonchlorid aus den primären Spaltungsprodukten zu ermöglichen. Dies ist aber der Fall, wenn man den Versuch nach PÉSCI's Angabe ausführt.

Steigert man die Intensität der Einwirkung durch höhere Konzentration und höhere Temperatur, so erhält man mehr Ammoniak im Destillat, wie wir dies schon früher¹ mitgeteilt haben.

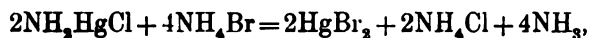
Da also die Analysenformeln für schmelzbaren und unschmelzbaren Präzipitat ohne speziellere Vorstellung über die Konstitution vorhersehen lassen, daß unter gewissen Bedingungen $\frac{3}{4}$ resp. $\frac{1}{2}$ des Gesamtstickstoffes als Ammoniak entweichen, so können wir daraus keine Schlüsse auf die Konstitution ziehen.

Der dritte Abschnitt in PÉSCI's Erwiderung beruht auf einem Mißverständnis.

PÉSCI hat den Verlauf der Reaktion zwischen überschüssigem Bromammonium und den Quecksilberstickstoffverbindungen untersucht² und gefunden, daß dabei immer glattauf Quecksilberbromid und Ammoniak entsteht. Für unschmelzbaren Präzipitat wird die Gleichung nach PÉSCI's Formulierung



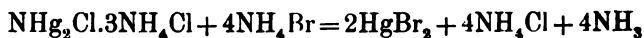
nach unserer Formel für unschmelzbaren Präzipitat:



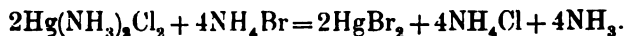
¹ *Lieb. Ann.* 305, 194.

² *Gazz. chim. ital.* 1890, 488.

für schmelzbaren Präzipitat



respektive:



Wie man sieht, spielen die Konstitutionsformeln hierbei keine Rolle. Dies ist auch selbstverständlich; denn es entsteht glatt auf Quecksilberbromid und soviel Ammoniak, als nach Übertragung des Halogens an das Quecksilber frei werden muß.

Wir verkennen durchaus nicht, daß die von PRESCI eingeführte Methode analytisch brauchbar sei, nur können wir nicht zulassen, daß mit ihrer Hilfe nach den vorstehenden Gleichungen Schlüsse auf die Existenz eines Kernes NHg_2X in den Präzipitaten gezogen werden.

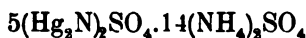
Der von uns früher mitgeteilte Versuch, in dem aus Quecksilberoxyd und Bromammon glatt auf Quecksilberbromid und Ammoniak entsteht:



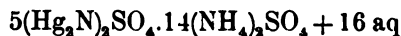
sollte nur zeigen, daß das Verhältnis zwischen freigemachtem Ammoniak und angewandter Substanz keinen Schluß zuläßt auf das Vorhandensein von NHg_2X -Molekülen.

Was zum Schlusse die Diskussion von Verbindungen

wie

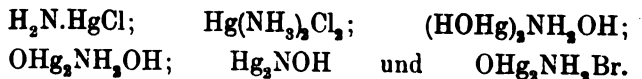


oder



betrifft, so glauben wir, darauf verzichten zu können, da einerseits solche komplizierte Doppelverbindungen uns sehr fraglich erscheinen, andererseits aber ihre Klarstellung wenig Erfolg verspricht.

Für unschmelzbaren und schmelzbaren Präzipitat, für die MILLON'sche Base, ihre Entwässerungsprodukte und ihr Bromid halten wir unsere früher gebrauchten Formeln aufrecht, nämlich:



¹ PRESCI, *Z. anorg. Chem.* 21, 376.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1900.

Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Analcim und Leucit.

Von

F. W. CLARKE und GEORGE STEIGER.¹

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung² über die Konstitution einiger Silikate haben wir gezeigt, daß Analcim beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid einen Teil seines Natriumgehaltes abgibt und eine beträchtliche Menge Ammoniak aufnimmt. Dieses Resultat war bemerkenswert, daß eine weitere eingehende Untersuchung mit einem Material von anderem Ursprung erwünscht schien. Diese neuen Versuche, welche sehr interessante Ergebnisse lieferten, werden in folgenden beschrieben werden.

Der früher untersuchte Analcim stammte von Neuschottland. In Anerkennung der Liebenswürdigkeit des Herrn REGIS CHAUVENET, Präsidenten der State School of Mines, verdanken wir ein schön krystallisiertes Material von North Table Mountain, bei Golden, Colorado, von dem wir uns eine gleichmäßige Probe von ca. 80 g bereiteten. Mit diesem Material wurden die hier beschriebenen Versuche ausgeführt. Die Analyse des Analcims gab die folgenden Werte:

Analcim von Table Mountain, bei Golden, Colorado	Der Wasserverlust beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen war folgender:	
SiO ₂ = 55.72 %	bei 100°	0.13 %
Al ₂ O ₃ = 23.06 „	„ 180°	0.75 „
CaO = 0.17 „	„ 260°	2.44 „
Na ₂ O = 12.46 „	„ 300°	1.28 „
H ₂ O bei 100° = 0.13 „	„ 350°	1.76 „
H ₂ O über 100° = 8.26 „	„ Rotglut	2.03 „
99.80 %	Totalverlust	8.39 %

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* Oktober (1899).

Ein weiterer Gewichtsverlust, als in der Tabelle angegeben, wurde bei schwacher Rotglut nicht beobachtet. Als das gepulverte Material 15 Minuten lang mit einer 25%igen Natriumkarbonatlösung gekocht wurde, lösten sich 0.45% Kieselsäure. Nach vorhergehendem Erhitzen waren 0.57% — also praktisch dieselbe Menge — löslich. Es wurde demnach durch das Erhitzen keine Kieselsäure abgespalten.

Die Versuche mit Ammoniumchlorid zerfallen in zwei Reihen. Die erste Versuchsreihe wurde genau so ausgeführt, wie bei unserer früheren Untersuchung: das gepulverte Mineral wurde, mit der vierfachen Gewichtsmenge Ammonchlorid sehr innig verrieben, in einem offenen Tiegel erhitzt. Bei drei Versuchen wurde das Material nach dem Entweichen des Salmiaks nochmals mit neuem Ammoniumchlorid verrieben und wiederum erhitzt. Temperatur und Dauer des Erhitzens wurden bei den Versuchen absichtlich etwas variiert. Nach dem Erhitzen laugten wir die Masse mit Wasser aus und bestimmten das Natriumchlorid, welches sich gebildet hatte, und im Rückstand die von dem Mineral aufgenommene Ammoniakmenge.

Die erste Versuchsreihe umfasste vier Versuche mit den folgenden Resultaten:

	Dauer des Erhitzens Stunden	Temperatur °C.	Ausgetretene Natronmenge %	Ammoniak im Rückstand %
A	28	300	4.75	2.04
B	8 ¹ / ₂	350	6.36	2.88
C	26	350	3.76	1.72
D	5	340—380	6.70	2.85

Bei unseren Versuchen mit dem neuschottischen Analcim betrug die von dem ausgelaugten Rückstand zurückgehaltene Ammoniakmenge 2.03 bis 2.36%, während 5.07 bis 6.10% Natron extrahiert wurden. In zwei von den vorliegenden Versuchen werden diese Zahlen merklich überschritten, und zwar sind dies gerade die Versuche mit der kürzesten Erhitzungsdauer. Eine Verlängerung des Glühens scheint demnach nicht vorteilhaft zu sein und scheint die bereits eingetretene Reaktion rückgängig zu machen; die übrigen Resultate stimmen mit den früher erhaltenen überein. Es wird also ungefähr die Hälfte des Natrongehaltes im Analcim in Natriumchlorid verwandelt, während variable Mengen Ammoniak aufgenommen werden.

In der zweiten Versuchsreihe wurde an Stelle des offenen Tiegels eine zugeschmolzene Röhre benutzt. Der pulverisierte Analcim wurde sorgfältig mit der vierfachen Gewichtsmenge an Ammoniumchlorid zusammengerieben — genau wie früher — und dann in dem zugeschmolzenen Rohr in einem Röhrenofen 4 bis zu 11 Stunden lang erhitzt. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde praktisch die ganze im Analcim vorhandene Natronmenge in Natriumchlorid übergeführt, während das ganze in Freiheit gesetzte Ammoniak von dem Silikatrückstand aufgenommen wurde. Beim Auslaugen des Röhreninhaltes mit Wasser zur Entfernung des Natrium- und Ammoniumchlorids erhielten wir einen Rückstand von konstanter Zusammensetzung — gleichgültig, ob die Trocknung desselben bei 100° oder bei gewöhnlicher Lufttemperatur bewirkt wurde. Drei Proben dieses Rückstandes wurden bereitet und analysiert; andere Proben wurden gleichfalls teilweise geprüft und für verschiedenartige Versuche verwendet. Die drei Analysen — um die spätere Bezugnahme zu erleichtern, wurden sie mit A, B und C bezeichnet — ergaben die folgenden Resultate (die Analcimanalyse ist ebenfalls zum Vergleich in die Tabelle aufgenommen):

	Analcim.	Rückstand A.	Rückstand B.	Rückstand C.
SiO ₂	55.72	61.98	61.68	61.79
Al ₂ O ₃	23.06	25.21	25.33	25.24
CaO	0.17	—	—	—
Na ₂ O	12.46	0.40	0.22	0.28
NH ₃	—	7.23	6.95	7.71
H ₂ O	8.39	4.50	4.91	5.01
	<u>99.80</u>	<u>99.27</u>	<u>99.09</u>	<u>100.08</u>

Der Rückstand C wurde mit der größten Sorgfalt hergestellt und war lufttrocken. Als er 14 Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stand, erlitt er nur einen Gewichtsverlust von 0.08%. Bei einer Prüfung auf Chlor konnte nur eine geringe Spur dieses Elementes nachgewiesen werden; beim Kochen mit Natriumkarbonat — 15 Minuten dauernd — gingen 1.97% Kieselsäure in Lösung. Nach dem Glühen waren nur 1.70% SiO₂ löslich — etwas weniger also als vorher. Als die Masse bei 300° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde, trat nur ein Verlust von 0.46% ein; bei 350° dagegen erfolgte langsame Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak. Bei 300° ist die Verbindung also beständig.

Die 0.28% Natron, welche in dem Rückstand C zurückgeblieben waren, können auf das Vorhandensein von unverändertem Analcim

zurückgeführt werden, von dem gröbere Partikel zweifellos keine vollständige Umwandlung erfahren hatten. Die angegebene Natronmenge entspricht 1.98% Analcim, welche zusammen mit den 1.97% der löslichen Kieselsäure und dem Wasserverlust von 0.46% bei 300° von der Substanz abgezogen werden müssen, wenn man die Formel für das Umwandlungsprodukt berechnen will. Die Menge des letzteren beträgt 94.72% des gesamten Rückstandes und die Zusammensetzung stimmt sehr nahe mit der Formel



überein.

Berechnet man die 94.72% des Rückstandes auf 100%, so erhält man die folgenden Zahlen, die einen Vergleich zwischen den Analysenergebnissen und der Theorie gestatten:

	Gefunden:	Berechnet:
SiO ₂	61.07	60.92
Al ₂ O ₃	26.15	25.88
NH ₃	8.14	8.63
H ₂ O	4.64	4.57
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

In rationeller Form geschrieben, stellt sich die Verbindung dar als ein wasserfreier Ammoniumanalcim



d. h. also als ein Analcim, in dem das Natrium durch Ammonium ersetzt ist. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, ist die Reaktion zwischen Analcim und Ammoniumchlorid eine einfache doppelte Zersetzung, welche vollkommen verständlich ist. Um diesen Schluss sicher zu stellen, waren aber noch bestätigende Versuche notwendig.

Zunächst konnte man annehmen, daß die beobachtete Äquivalenz zwischen dem abgegebenen Natrium und dem aufgenommenen Ammonium nur einem Zufall zuzuschreiben sei und insofern illusorisch wäre. Ein Atom Natrium, welches sich mit dem Chlor des Ammoniumchlorids verbindet, macht ein Mol. Ammoniak frei, d. h. diejenige Menge, welche der Analcim aufgenommen hat. Wenn nun mehr Ammoniak vorhanden ist, wird dieser Überschufs dann auch aufgenommen?

Um diese Frage zu beantworten, wurde zunächst ein Rohr mit der gewöhnlichen Mischung von Analcim und Ammoniumchlorid be-

chickt; diese letztere war von einem losen Pfropfen von Glas-
volle bedeckt, vor welchen eine Quantität reiner Ätzkalk gelegt
wurde, welche hinreichte, um etwa die doppelte Menge des nor-
maler Weise entbundenen Ammoniaks zu entwickeln. Das Rohr
wurde zugeschmolzen und wie bei den früheren Versuchen auf 350°
erhitzt. Beim Öffnen entwich eine bedeutende Menge Ammoniak;
als wir aber den Rückstand auslaugten und auswuschen, fanden sich
in demselben nur 7.52% Ammoniak. Diese Menge stimmte überein
mit den in den früheren Proben gefundenen, und es geht aus diesem
Versuche hervor, daß die Grenze der Reaktion praktisch erreicht
war: Ein Molekül Ammoniak wird aufgenommen und nicht mehr.

Mit einem Teil des Rückstandes C wurde noch ein weiterer
Versuch vorgenommen. Wenn die entstandene Verbindung wirklich
ein Ammoniumsalz ist, so müßte sie durch Natriumoxydhydrat in
der Weise zersetzbar sein, daß die Reaktion, durch die sie ge-
bildet wurde, direkt in umgekehrter Richtung verlief. Da die Sub-
stanz nun aber nur sehr wenig löslich ist, so findet die Reaktion
auch nur sehr langsam statt. Gegen Phenolphthalein reagiert sie
absolut neutral, und mit NESSLER's Reagens reagiert sie nur nach
langem Stehen.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden abgewogene Portionen
der Verbindung in einem Destillierkolben mit einer 10%igen Natrium-
oxydhydratlösung destilliert, wobei von Zeit zu Zeit das verdampfende
Wasser ersetzt wurde. Das Destillat wurde in einem Rohr in wä-
ssriger Salzsäure aufgefangen und das übergegangene Ammoniak
wurde schließlich als Chlorplatinat bestimmt. Nach vierstündigem
Sieden waren 6.90% Ammoniak ausgetrieben und bestimmt worden;
der in dem Kolben verbleibende Rückstand wurde so lange ge-
waschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte, und
dann wurde das in demselben vorhandene Natriumoxyd bestimmt;
es betrug 10.41%. Die vorher erwähnte Reaktion war also —
wenigstens nicht vollständig — eingetreten. Der Versuch reichte
jedoch hin, um unsere Ansicht zu bestätigen und um die Natur der
neuen Verbindung außer jedem Zweifel zu setzen. Eine weitere
Bestätigung wurde später beim Studium des Leucits gefunden.

Die vorstehenden Darlegungen setzten uns nun in den Stand,
eine auffallende Beobachtung, welche wir bei den im offenen Tiegel
ausgeführten Versuchen machten, zu verstehen und aufzuklären.
Bei diesen Versuchen findet nur eine partielle Reaktion zwischen
dem Analcim und dem Ammoniumchlorid statt, wobei sich — wie

bei den Röhrenversuchen — eine Mischung von Ammonium-Aluminiumsilikat mit Natriumchlorid bildete, die sich durch Auslaugen trennen liefs. Wenn nun das Reaktionsgemisch nicht ausgelangt, sondern auf volle Rotglut erhitzt wird, so wird wiederum Ammoniumchlorid zurückgebildet, welches entweicht, so dafs ein Rückstand hinterbleibt, in dem wenig oder gar kein Natriumchlorid enthalten ist und welcher gänzlich oder fast gänzlich in Wasser unlöslich ist. Dies heifst also: die Reaktion, welche bei 350° stattfindet, verläuft bei höheren Temperaturen in umgekehrter Richtung und wasserfreier Analcim oder ein Isomeres dieses Körpers wird regeneriert, Ammonium und Natrium wechseln wieder ihre Plätze und der ursprüngliche Zustand des molekularen Gleichgewichtes wird wieder hergestellt.

Was ist nun die Natur des Produktes, welches man im offenen Tiegel erhält, nach dem Auslaugen des Natriumchlorids? Ist es ein bestimmtes intermediäres Produkt oder ein unbestimmtes Gemisch?

In unserer früheren Mitteilung hatten wir uns für die erstere Anschauung entschieden und wir erteilten der entstehenden Substanz die Formel $H_3Na_2Al_4Si_8O_{24} \cdot NH_3$. Bei dieser Stellungnahme waren wir durch die Untersuchungen von FRIEDEL beeinflusst worden, welcher nachgewiesen hatte, dafs das „Zeolith“-Wasser im Analcim zum Teil durch Ammoniak ersetzt werden könnte. Nunmehr aber scheint es uns, dafs die von diesem Forscher aufgefundene Thatsache sich von unserer Beobachtung durchaus unterscheidet und mit dieser in gar keinem inneren Zusammenhang steht. Nach unseren neueren Versuchsergebnissen müssen wir deswegen die Formel anders gestalten und den Körper als ein Ammoniumsalz von der Zusammensetzung $HNa_2NH_4Al_4Si_8O_{24}$ auffassen. Die Übereinstimmung mit dem analytischen Befunde ist nur annähernd; vollkommen sicher gestellt sind diese Resultate nicht.

Wir neigen nunmehr aber zu der Ansicht, dafs der in Frage stehende Körper ein Gemisch ist, obwohl er nicht genau eine Mittelstellung zwischen Analcim und dem schliesslich entstehenden Ammoniumderivat einnimmt. Es ist nämlich nur die Hälfte des ausgetretenen Natriums durch Ammonium ersetzt, während der Rest durch Wasserstoff oder Wasser vertreten wird. Es erscheint wahrscheinlich, dafs die Reaktion im offenen Tiegel und im zugeschmolzenen Rohr zuerst im wesentlichen in der gleichen Weise verlaufe, dafs jedoch in dem letzteren Falle sich noch sekundäre Reaktionen einstellen, welche den Unterschied im schliesslichen Resultat be-

lingen. Im zugeschmolzenen Rohr tritt der Druck mit ins Spiel und die Reaktion verläuft vollständig. Im offenen Tiegel fehlt die Wirkung des Druckes, ein Teil des Ammoniaks wird nicht gebunden und wirkt dann auf einen Teil des zuerst gebildeten Natriumchlorids ein; daher ist die Zusammensetzung des ausgelaugten Rückstandes wesentlich modifiziert.

Dieser Rückstand kann vielleicht eine bestimmte Verbindung darstellen; mit Sicherheit festgestellt ist dies nicht und vieles spricht gegen diese Annahme.

Die zwischen Analcim und Leucit bestehenden ausgesprochenen Analogien sind bereits seit langer Zeit erkannt. Die zwei Mineralien haben analoge Zusammensetzung, sie ähneln einander in der Krystallform und sie geben bei der Zersetzung ähnliche Produkte. Neuerdings ist auch Analcim, ebenso wie Leucit, als ein nicht ungewöhnlicher Bestandteil vulkanischer Gesteine erkannt worden, wofür Analcim-Basalt ein gutes Beispiel ist. In Anbetracht dieser Ähnlichkeit war es durchaus wünschenswert, die Mineralien bezüglich ihres Verhaltens gegen Ammoniumchlorid zu vergleichen, und diese Aufgabe ist hier mit befriedigendem Erfolg gelöst.

Bei einem Vorversuch wurde eine Probe Leucit — ohne Rücksicht auf Reinheit des Materials — mit Ammonchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 350° erhitzt. Es bildete sich Kaliumchlorid, welches 18.06% Kali entsprach, und in dem ausgelaugten Rückstande waren 6.90% Ammoniak vorhanden. Die angesagte Reaktion war also eingetreten und es wurden dementsprechend genauere Versuche angestellt.

Unser Material bestand aus großen unregelmäßigen Leucitkrystallen vom Vesuv, aus denen wir etwa 20 g reines Material erhielten. Dieses wurde zu einer vollkommen gleichmäßigen Probe zerrieben und ein Teil davon wurde analysiert. Die Analysenergebnisse folgen weiter unten.

Die Versuche im geschlossenen Rohr wurden genau wie beim Analcim ausgeführt; sie bestätigten sowohl unsere Vermutungen als auch den Vorversuch. Es wurden Chloride gebildet, deren Menge 18.53% Kali, 1.08% Natron und 0.08% Thonerde äquivalent war; die Reaktion verlief also nahezu quantitativ. Der ausgelaugte Rückstand wurde analysiert und wir erhielten die folgenden Ergebnisse, die zum Vergleich mit der Analyse des Ausgangsmaterials zusammengestellt sind.

	Leucit:	Rückstand:
SiO ₂	55.40	60.63
Al ₂ O ₃	23.69	26.44
CaO	0.16	Spur
K ₂ O	19.54	0.50
Na ₂ O	1.25	0.25
NH ₃	—	7.35
H ₂ O	0.24	5.17
	100.28	100.34

Leucit reagiert also in derselben Weise wie Analcim und giebt die gleiche Ammonverbindung. Eine genauere Übereinstimmung in der Zusammensetzung der beiden aus Analcim und Leucit gebildeten Körper kann nicht wohl erwartet werden. Es bildet sich in beiden Fällen durch die gewöhnliche doppelte Zersetzung Ammoniumleucit, und zwar in ziemlich reiner Form; es ist dies nach unserer Ansicht das erste Ammoniumsilikat, welches dargestellt worden ist.

Auf eine Anregung von Herrn Dr. F. K. CAMERON wurde versucht, den Ammoniumleucit durch Schmelzen mit Calciumchlorid in das entsprechende Kalksalz, CaAl₂Si₄O₁₃, überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde der Ammoniumleucit mit einer gesättigten Lösung von Calciumchlorid gemischt, die ganze Masse wurde zur Trockne verdampft, durch langsame Steigerung der Temperatur entwässert und schliesslich geschmolzen. Hierbei ging Ammoniumchlorid fort, dessen Identität nachgewiesen wurde. Die geschmolzene Masse behandelten wir mit Wasser, filtrierten und wuschen den Rückstand sorgfältig aus; wir erhielten so ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° analysiert wurde. Herr J. S. DILLER prüfte diesen Körper mikroskopisch und fand, dass er offenbar aus isotropen Körnern bestand, welche Spuren beginnender Krystallisation zeigten. Die bei der Analyse dieses Materials erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle mit den theoretisch für Calciumleucit berechneten Werten zusammengestellt; es sind wesentliche Abweichungen vorhanden.

	Gefunden:	Berechnet:
SiO ₂	54.35	60.30
Al ₂ O ₃	26.23	25.63
CaO	17.38	14.07
K ₂ O	0.16	—
Na ₂ O	0.25	—
Cl	0.28	—
Verlust beim Glühen	1.24	—
	99.89	100.00

Offenbar hatten wir nicht mit Sicherheit das gesuchte Produkt erhalten; der gebildete Körper ist vielmehr höchstwahrscheinlich ein Gemisch. Die Reaktion verläuft aber jedenfalls in der bezeichneten Richtung und ist ein weiteres Studium unter anderen Versuchsbedingungen wert. Wahrscheinlich spielt das Wasser, welches in dem Gemisch von Silikat und Calciumchlorid vorhanden ist, bei den eintretenden Veränderungen eine gewisse Rolle, obgleich an dieses mit Sicherheit nicht behaupten kann. Interessant ist es, daß das erhaltene Produkt in seiner Zusammensetzung dem meteorischen Mineral Maskelynit nahe kommt, welches von GROTH vermuthungsweise als ein Calciumleucit betrachtet wurde.

Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob die beobachtete Reaktion mit Ammoniumchlorid nur auf einige wenige Mineralspezies sich bezieht, oder ob sie ziemlich allgemeiner Natur ist. Um diesen Punkt zu prüfen, haben wir mit einer Reihe anderer Mineralien ähnliche Versuche angestellt, indem wir sie im zugeschmolzenen Zustande auf 350° erhitzen. Die Resultate sind hier angegeben; die Menge der extrahierten Base ist in Prozenten des ursprünglichen Minerals angegeben, während die Ammoniakmenge in Prozenten des ausgelaugten und gewaschenen Rückstandes ausgedrückt ist.

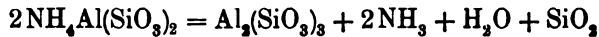
- Actinolit: 17.56 % Natron wurden extrahiert und 8.29 % Ammoniak aufgenommen.
- Aluminit: 4.51 % Kalk und 0.85 % Natron wurden extrahiert; 3.95 % Ammoniak wurden aufgenommen.
- Asphaltit: 6.54 % Kalk und 1.31 % Natron wurden extrahiert; 5.36 % Ammoniak wurden aufgenommen.
- Basanit: 4.37 % Kalk und 1.13 % Natron wurden extrahiert; 4.55 % Ammoniak blieben im Rückstand.
- Bromonit: 7.94 % Kalk und 3.40 % Natron wurden extrahiert; 4.01 % Ammoniak wurden aufgenommen.
- Chlorandit: 4.59 % Kalk und 1.59 % Natron wurden extrahiert; 3.64 % Ammoniak wurden zurückgehalten.
- Chlorophyllit: 21.59 % Kalk und 5.18 % Kali wurden extrahiert; 0.79 % Ammoniak blieben im Rückstand.
- Chlorit: 20.72 % Kalk und 6.46 % Natron wurden extrahiert; 1.44 % Ammoniak wurden zurückgehalten.
- Chloräolit: 2.25 % Natron wurden extrahiert und 0.74 % Ammoniak waren im Rückstand enthalten.

Man sieht deutlich, daß die Reaktion in den meisten Fällen vollständig eintritt; jedoch zeigen sich Differenzen in der Vollständigkeit derselben. In einigen Fällen ist die Zersetzung nur sehr gering, in anderen geht sie bis zur Grenze. Das Ammoniak im Rückstande

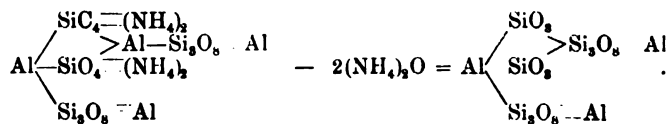
wurde immer in der Weise bestimmt, daß man den letzteren mit Salzsäure zersetzte, dann mit Natronlauge übersättigte und destillierte; das Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen und schliesslich wog man das Ammoniumplatinchlorid. Die sämtlichen hier erwähnten Mineralien sollen noch ausführlicher untersucht werden und außerdem werden noch Prehnit, Sodalit und eventuell noch andere Silikate in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

Es ist klar, daß alle Zeolithe für diese neue Untersuchungsmethode geeignet sind und es ist mehr als wahrscheinlich, daß die Differenzen bei der Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Differenzen in der chemischen Struktur der Mineralien zurückzuführen sind. Diese Reaktion hat aber noch eine weitergehende Bedeutung; sie ermöglicht es nämlich, in diversen Mineralien an Stelle der nichtflüchtigen Base eine flüchtige Base einzuführen, so daß man Silikate erhält, welche beim Erhitzen aufgespalten werden; auf diesem Wege ist es vielleicht möglich, über die Konstitution dieser Mineralien Klarheit zu schaffen.

Wenn z. B. Ammoniumleucit ein wirkliches Metasilikat ist, als ein Salz der Säure H_2SiO_3 , so müßte es beim Erhitzen nach der Gleichung:



gespalten werden; es müßte also $\frac{1}{4}$ der Kieselsäure frei werden welche man dann mit Natriumkarbonatlösung extrahieren könnte. Thatsächlich findet nun eine derartige Spaltung nicht statt. Ein Ammoniumleucit, welcher 1.97% in Na_2CO_3 lösliche Kieselsäure enthielt, gab nach dem Erhitzen an Natriumkarbonat nur 1.70% SiO_2 ab; es war also keine weitere Kieselsäure abgespalten worden. Hieraus kann man schließen, daß Analcim und Leucit keine wirklichen Metasilikate sind, sondern Pseudoverbindungen; entweder sind sie Salze einer polymeren Metakieselsäure, oder aber sie sind Gemische von Ortho- und Trisilikaten, wie wir bereits in unserer früheren Mitteilung vermutet hatten. Das einem derartigen Gemisch entsprechende Ammoniumsalz müßte dann beim Erhitzen nach der folgenden Gleichung gespalten werden:



iese Reaktion ist in Übereinstimmung mit dem Versuchsmaterial.
; tritt keine freie Kieselsäure auf und das Problem ist nach vielen
· wenn nicht nach allen — Richtungen hin gelöst. Es sind aller-
ngs auch andere Formulierungen möglich, und die hier gegebene
klärung der Thatsachen kann demnach keinen Anspruch darauf
achen, die einzige oder die allein richtige zu sein.

Washington, United States Geological Survey, 1. Dezember 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1899.

Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarseniates der Analyse.

Von

MARTHA AUSTIN.¹

Die weitgehende Analogie zwischen den Phosphaten und den Arseniaten führte LEVOL² zu der Darstellung eines Ammoniummagnesiumarseniates, das dem Ammoniummagnesiumphosphat, dessen Zusammensetzung BERZELIUS angegeben hatte, entsprach. LEVOL fand, daß man den Körper von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ beim Zusammenbringen einer Lösung eines Ammonmagnesiumdoppelsalzes mit Arsensäure erhielt, und daß das entstehende Salz ungefähr in demselben Grade, wie das entsprechende Phosphat in Wasser, in verdünntem Ammoniak, und in verdünntem Ammoniak, in dem Magnesiasalze enthalten waren, löslich war. Weiterhin stellte er noch fest, daß man beim Erhitzen des gut getrockneten Ammonmagnesiumarseniates auf Rotglut Magnesiumpyroarseniat erhielt, aus dessen Menge man leicht die vorhandene Arsensäure berechnen kann.

WACH³ und H. ROSE⁴ erhielten das Ammoniummagnesiumarseniat mit 6 Mol. Krystallwasser durch Fällung von Arsensäure mit Magnesiamischung und späteren Zusatz von Ammoniak; beim Trocknen des Niederschlages bei 100° C. erhielten sie dann ein Ammoniummagnesiumarseniat mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, aus dem sie die Arsensäure bestimmen konnten. Diese letztere Methode schien einige Vorteile vor der Bestimmung als Pyroarseniat zu bieten, denn einige der so erhaltenen Werte, welche niedriger waren, als die theoretisch

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Ann. Chim. Phys.* (1846) [3] 17, 501.

³ *Schweigger's Journ. Chem. Phys.* 59, 297.

⁴ *Ann. Phys.* 76, 20.

rechnete Menge der vorhandenen Arsensäure, ließen den Ver-
richt aufkommen, daß während des Erhitzens durch das ent-
scheidende Ammoniak eine Reduktion der Arsensäure und damit
Arsenverlust eintrat. Diesen letzteren versuchte ROSE in der
Eise zu vermeiden, daß er im Sauerstoffstrom erhitzte; REICHEL¹
hielt den Niederschlag, nachdem er ihn sorgfältig mit Ammonitrat
und Salpetersäure durchfeuchtet und bei 100° getrocknet hatte.
MUELSBERG² glaubte, daß es besser wäre, nach dem Trocknen
bei 120° zu erhitzen, weil bereits während des Trocknens bei 100°
bis 110° C. ein Verlust von Ammoniak vor dem Glühen eintrat.
MISER³ wiederum trocknete den Niederschlag im Luftströme.

Eine zweite Fehlerquelle, die durch H. ROSE⁴, FRESENIUS und
andere aufgedeckt wurde, entsteht durch die Löslichkeit des Am-
moniummagnesiumarseniat in reinem und ammoniakalischem Wasser,
wie in magnesiassalzhaltigem ammoniakalischem Wasser. WOOD⁵
versuchte diesen Fehler zu vermeiden, dadurch, daß er das Am-
moniummagnesiumarseniat mit alkoholischer Magnesiämischung fällte
und den Niederschlag mit einer alkoholhaltigen Lösung wusch;
behandelte dann den Niederschlag mit Ammonitrat und Salpeter-
säure und glühte ihn in einem Tiegel, der in einem zweiten Schutz-
tiegel stand; auf diese Weise erhielt er übereinstimmende Resultate.
Auch BRAUNER⁶ führte diese Methode mit Erfolg aus.

Wie H. NEUBAUER⁷ gezeigt hat, ist Ammonchlorid geeignet, ein
Doppelphosphat zu geben, welches zu viel Ammoniak enthält, und
in verschiedenen Untersuchungen aus diesem Laboratorium⁸ ist
nachgewiesen worden, daß sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak
als auch von Ammonchlorid bei den Doppelphosphaten von Mangan,
Magnesium und anderen Metallen der zweiten Gruppe des MENDE-
LÉEFF'schen Systems leicht ein Teil des Metalles durch Ammon-
chlorid verdrängt wird, und daß dann Doppelphosphate entstehen, welche
weniger Ammon enthalten, als der theoretischen Zusammensetzung
entspricht. Die ausgesprochene Übereinstimmung im Verhalten der

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14, 279.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 7, 544.

³ *Zeitschr. anal. Chem.* 14, 250.

⁴ *Zeitschr. anal. Chem.* 3, 206.

⁵ *Amer. Journ. So. (Sill.)* [3] 6, 368.

⁶ *Zeitschr. anal. Chem.* 16, 57.

⁷ *Z. anorg. Chem.* 2, 45; 4, 251; 10, 60; *Z. angew. Chem.* 1896, 435; *Journ. m. Chem. Soc.* 14, 289.

⁸ *Z. anorg. Chem.* 18, 339; 20, 121; 22, 207.

Phosphate und Arseniate führte dementsprechend zu einer Untersuchung über die Zusammensetzung des Ammonmagnesiumarsenates, welches sich unter den gewöhnlichen Bedingungen der Analyse bildet, und weiterhin sollte der Einfluss des Ammonchlorides auf das Doppelarseniat von der theoretischen Zusammensetzung untersucht werden.

In der folgenden Tabelle sind eine Reihe von qualitativen Versuchen zusammengestellt, bei welchen das heisse Filtrat nach Zusatz von Salzsäure mit Schwefelwasserstoff geprüft wurde. Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, unter welchen Volumenverhältnissen gegebene Mengen von Arsensäure durch Magnesiummischung quantitativ aus rein ammoniakalischer Lösung oder aus ammoniakalischen Lösungen, die Ammonchlorid enthalten, gefällt werden können.

Das benutzte Ammonchlorid war sorgfältig durch Erhitzen einer konzentrierten Lösung desselben — 1 g auf 3 ccm — mit einem geringen Überschuss von Ammoniak gereinigt worden. Die Magnesiummischung wurde in der Weise dargestellt, dass man 110 g krystallisiertes Magnesiumchlorid in einer geringen Menge Wasser löste, filtrierte und zum Filtrat eine Lösung von 58 g Ammonchlorid¹ hinzusetzte, nochmals filtrierte und hierauf auf zwei Liter verdünnte, nachdem die Lösung durch ca. 10 ccm Ammoniak deutlich ammoniakalisch gemacht war.

(Siehe Tabelle I auf Seite 149.)

Die Resultate 1 bis 3 der Tabelle waren so erhalten, dass man die Arsensäure mit der oben beschriebenen Magnesiummischung ausfällte, wobei die Lösung deutlich ammoniakalisch gemacht wurde. Nachdem der Niederschlag sich beim Stehen abgesetzt hatte, wurde abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Arsen geprüft. Innerhalb gewisser Grenzen des Volumens wird die Arsensäure durch die Magnesiummischung quantitativ ausgefällt. In Versuch 3 musste noch zweimal von dem Fällungsmittel zugesetzt werden, um alles Arsen zu entfernen; die Lösung war dabei ammoniakalisch. Die Versuche 4 bis 10 waren ebenso ausgeführt worden wie 1 bis 3, nur war die angewendete Arsensäuremenge zehnmal so groß, wie bei diesen. Bei 9 und 10, wo geringere Mengen von Magnesiummischung verwendet worden waren, musste

¹ Zur Reinigung wurde die Ammoniumchloridlösung mit Bromwasser versetzt und mit Ammoniak wieder entfärbt.

Tabelle I.

Volumen ccm	Angew. Arsensäure als As_2O_5 g	Magnesia- mischung ccm	NH_4OH ccm	NH_4Cl g	Angaben, ob im Filtrat mit H_2S Arsen nachweis- bar war
100	0.05	20	geringer Überschufs	—	As war nicht vorhanden
200	0.05	20	"	—	" " " "
300	0.05	20	"	—	" " vorhanden
		20	"	—	" " "
		20	"	—	" " nicht vorhanden
200	0.5	50		—	" " " "
300	0.5	50		—	" " vorhanden
300	0.5	50	2	—	" " "
200	0.5	50	4	—	" " "
200	0.5	30	2	—	" " "
		30		—	" " "
200	0.5	10	4	—	" " nicht vorhanden
		30		—	" " vorhanden
100	0.5	10	2	—	" " nicht vorhanden
130	0.5	50	Überschufs	10	" " vorhanden
200	0.5	50	"	10	" " "
150	0.5	75	"	10	" " nicht vorhanden
250	0.5	75	"	10	" " vorhanden
300	0.5	75	2	10	" " in Spuren vorhanden
400	0.5	75	2	10	" " vorhanden
285	0.5	100	Überschufs	10	" " nicht vorhanden
215	0.5	100	"	20	" " " "
335	0.5	100	"	60	" " vorhanden
360	0.5	125	"	60	" " "
360	0.5	150	"	60	" " nicht vorhanden

z. vollständigen Fällung noch ein weiterer Zusatz derselben ge-
 macht werden. Durch Anwendung größerer Ammoniakmengen —
 und 9 — wurden die Resultate nicht beeinflusst. Bei den Ver-
 suchen 11 bis 21 wurde die Fällung der Arsensäure durch Magnesia-
 scheidung in Gegenwart von Ammonchlorid ausgeführt. Es geht
 aus der Tabelle deutlich hervor, daß das Ammonchlorid einen Teil
 der Arsensäure in Lösung hält, daß aber diese lösende Wirkung
 durch Ammonchlorid durch vermehrten Zusatz von Magnesiamic-
 schung aufgehoben werden kann, sogar wenn bis zu 60 g Ammonchlorid
 wie bei Versuch 21 — in Lösung sind.

Um festzustellen, wieviel Arsen von dem einmal vollständig aus der Lösung ausgefallten Ammoniummagnesiumarseniat wieder gelöst werden konnte, wurden einige Versuche angestellt, bei denen das ins Filtrat gelangte Arsen in heißer saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde, worauf dann das Sulfid über Asbest abgesaugt, nacheinander mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Wasser gewaschen, und bei 100° getrocknet wurde.

Tabelle II.

Angew. H ₂ O mit 1 ccm NH ₄ OH in 200 ccm g	Angew. NH ₄ OH vom spec. Gew. 0.96 ccm	Digerierte Menge As ₂ O ₃ g	Gelöste Menge As ₂ O ₃ berechnet als As ₂ S ₃ g
—	100	0.5	0.0019
—	100	0.5	0.0026
100		0.5	0.0003
100		0.5	0.0005
10		0.5	0.0002
10		0.5	0.0004

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß es wegen der Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarseniates vorteilhaft ist, ein schwach ammoniakalisches Waschwasser in geringen Mengen — unter 100 ccm — zu benutzen, um die überschüssigen Reagenzien aus dem auf Asbest gesammelten Niederschlage auszuwaschen. Im allgemeinen wurden zum Nachspülen des Niederschlages bei den weiterhin verzeichneten Versuchen ca. 25 bis 50 ccm Waschwasser verbraucht.

Die bei dieser Untersuchung verwendete Arsenlösung wurde in der Weise hergestellt, daß 10 g sorgfältig umsublimierte arsenige Säure in einer Platinschale in überschüssiger reiner Salpetersäure gelöst wurden, worauf man die Lösung auf dem Wasserbade trocken dampfte, die entstandene Arsensäure in Wasser löste und in einem Maßkolben auf ein Liter verdünnte.

Von dieser Lösung wurden bestimmte Mengen aus einer Bürette in eine Platinschale abgemessen und mit Magnesiamischung, deren Bereitung schon oben ausführlich beschrieben ist, gefällt; die zur Verwendung gelangende Menge der Magnesiamischung wurde nach der Tabelle I so bemessen, daß eine vollständige Ausfällung der Arsensäure stattfinden mußte; die Lösung wurde deutlich ammonia-

kalisch gemacht. Den Niederschlag löste man wieder in einem geringen Salzsäureüberschuß und fällte ihn nochmals durch Zusatz von Ammoniak bis zur deutlich ammoniakalischen Reaktion. Nachdem die Flüssigkeit gestanden hatte, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte, wurde der letztere über Asbest im Platinfiltertiegel abgesaugt, wobei man die Reste des Niederschlages mittels des Filtrates auf das Filter spülte; dann erst wurden die überschüssigen Reagenzien mit schwach ammoniakalischem Wasser aus dem Filterinhalt ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde nach sorgfältigem Trocknen zu Pyroarseniat verglüht. Die in Tabelle III unter A verzeichneten Resultate weichen so sehr nach unten von den theoretischen Werten für das Magnesiumarseniat ab, daß man offenbar die Bildung eines ammonreicheren Niederschlages als $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ annehmen muß, aus dem sich beim Glühen Metaarseniat an Stelle von Pyroarseniat bildet.

In Abteilung B von Tabelle III wurde das Doppelsarseniat so gefällt, daß man zu der Arsenlösung eine zur vollständigen Ausfällung hinreichende Menge Magnesiummischung — 50 ccm —, welche kein freies Ammoniak enthielt, hinzusetzte und dann erst die Reaktionsmischung deutlich ammoniakalisch machte. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtrierte man über Asbest im Platinfiltertiegel ab, wusch das Filtrat mit ammoniakalischem Wasser, trocknete den Niederschlag und glühte. Die erhaltenen Werte sind gleichfalls niedriger als es die Theorie fordert und die Bedingungen scheinen sogar noch besser für die Bildung des ammonreicheren Körpers zu sein, als in dem ersten Falle. Durch Schwefelwasserstoff liefs sich in keinem Falle weder im Filtrat noch im Waschwasser nach dem Ansäuern und Erhitzen Arsen nachweisen.

Tabelle III.

Mg ₃ As ₂ O ₇ , welches dem As ₂ O ₅ entspricht			As ₂ O ₅ im Filtrat
Angewandt g	Gefunden g	Fehler g	
A			
0.7843	0.7800	0.0043 —	keins
0.7843	0.7794	0.0049 —	„
B			
0.7843	0.7772	0.0071 —	„
0.7843	0.7769	0.0074 —	„

Die unter A in Tabelle IV zusammengestellten Resultate wurden in der Weise erhalten, dafs man abgemessene Mengen der Arsensäurelösung aus der Bürette in eine Platinschale brachte, hier mit einer hinreichenden Menge deutlich ammoniakalischer Magnesiämischung fällte, noch Ammoniak hinzusetzte und dann den Niederschlag, sobald er sich abgesetzt hatte, im Platinfiltrertiegel über Asbest absaugte. Die letzten Reste des Niederschlages wurden hierbei aus der Schale mit dem Filtrat hinausgespült; der Filtrierinhalt wurde mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, sodann getrocknet und geglüht. In keinem Falle liefs sich im Filtrat oder im Waschwasser mit Schwefelwasserstoff Arsen nachweisen. Unter den hier angegebenen Versuchsbedingungen scheint sich, wie die Resultate zeigen, ein Niederschlag von der theoretischen Zusammensetzung zu bilden. Vergleicht man diese Resultate mit denen der Tabelle III, so ergibt sich, dafs sich der Niederschlag von der theoretischen Zusammensetzung dann bildet, wenn bei der Fällung in einem bestimmten Volumen eine im Verhältnis zu der als Chlorid und Hydrat vorhandene Ammonmenge hinreichend grofse Magnesiumchloridmenge gegenwärtig ist, anderen Falles wird in dem Ammoniumarseniat, welches sich natürlicherweise zuerst bildet, durch Magnesium nur eine unzureichende Menge Ammon ersetzt, sodafs nicht das normale Ammoniummagnesiumarseniat entsteht.

In jedem Falle führte das bei den Versuchen unter A angewendete Verfahren praktisch zu einer vollständigen Ausfällung der Arsensäure zur Bildung eines Niederschlages von nahezu theoretischer Zusammensetzung.

Unter B der Tabelle IV sind eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, aus denen sich der Einflufs zunehmender Mengen von Ammonchlorid auf die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarseniates ergibt. Es wurde in jedem Falle eine hinreichend grofse Menge der Magnesiämischung angewandt, um die Arsensäure vollständig auszufällen. Der Niederschlag wurde auf Asbest im Platinfiltrertiegel gesammelt und ebenso wie bei den Versuchen unter A behandelt.

(Tabelle IV siehe Seite 153.)

Aus den Versuchen 5 und 6 der Tabelle geht deutlich hervor, dafs durch das Ammonchlorid ein teilweiser Ersatz des Magnesiums durch Ammon im Ammonmagnesiumarseniat stattfindet (wobei sich möglicherweise ein Salz von der Formel $\text{Mg} [\text{NH}_4]_4 [\text{AsO}_4]_2$ bildet).

Tabelle IV.

Nr.	Mg ₃ As ₂ O ₇ , entsprechend dem As ₂ O ₃			Magnesia- mischung ccm	NH ₄ Cl g
	Angewandt g	Gefunden g	Fehler g		
A					
1	0.7843	0.7830	0.0013 —	50	—
2	0.7843	0.7849	0.0006 —	50	—
3	0.7843	0.7841	0.0002 —	50	—
4	0.7843	0.7843	0.0000 —	50	—
B					
5	0.7843	0.7768	0.0080 —	75	10
6	0.7843	0.7762	0.0081 —	75	10
7	0.7843	0.7832	0.0011 —	100	10
8	0.7843	0.7838	0.0005 —	100	10
9	0.7843	0.7784	0.0059 —	100	20
10	0.7843	0.7810	0.0033 —	100	20
11	0.7843	0.7849	0.0006 +	150	60
12	0.7843	0.7846	0.0003 +	150	60

obgleich der lösende Einfluss des Ammonchlorides durch den Zusatz einer hinreichenden Menge von Magnesiämischung aufgehoben wird. In den Filtraten war Arsen nicht vorhanden; weiterhin zeigen die Versuche 7 und 8, daß bei vermehrtem Zusatz von Magnesiämischung sich sogar in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Ammonchlorid ein Salz von der theoretischen Zusammensetzung bildet. Dieses findet auch dann noch statt, wenn, wie bei den Versuchen 11 und 12, auch Mengen von 60 g Chlorammonium in Lösung sind. Offenbar zeigt das Ammonchlorid, welches im Überschufs über die zur Bildung der Magnesiämischung erforderliche Menge vorhanden ist, Neigung zur Auflösung des Niederschlages; diese Wirkung kann jedoch durch einen vermehrten Zusatz von Magnesiämischung kompensiert werden, obgleich dann der gebildete Niederschlag reicher an Ammon ist als das Salz von normaler Zusammensetzung.

Es ergibt sich deutlich aus den Versuchen, daß sich in dem Falle ein Niederschlag von der theoretischen Zusammensetzung bildet, wenn man zu der schwach sauren Arsensäurelösung (welche keine Ammonsalze enthält) ammoniakalische Magnesiämischung im Überschufs — ca. 30 ccm mehr als zur völligen Ausfällung der Arsensäure notwendig sind — zusetzt, wobei das gesamte Volumen



nicht mehr als 200 ccm betragen soll. Wenn man dann den Niederschlag mit Hilfe der durchfiltrierten Flüssigkeit vollkommen auf das Filter bringt und schliesslich mit ca. 25 ccm schwach ammoniakalischem Wasser auswäscht — diese Menge reicht vollkommen zum Auswaschen aus — so bleibt keine Arsensäure in Lösung. Aus dem Gewicht des sorgfältig getrockneten und durch Glühen in Pyroarseniat übergeführten Niederschlages lässt sich mit Genauigkeit die Menge der vorhandenen Arsensäure berechnen.

Herrn Professor F. A. GOOCH möchte ich für seinen Rat und seine Unterstützung bei dieser Arbeit auch hier meinen Dank aussprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1899.

Die Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat.

Von

PHILIP E. BROWNING.¹

CROOKES² hat gezeigt, daß das Salz, welches man erhält, wenn man Thalliumchlorür mit Schwefelsäure erhitzt, bis der Überschuss letzteren vertrieben ist, und dann die Temperatur auf Rotglut bringt, die Zusammensetzung des neutralen Sulfates besitzt.

Er fand auch, daß beim fortgesetzten Erhitzen kein wesentlicher Gewichtsverlust stattfindet, und er schlug deswegen diese Methode zur Bestimmung des Thalliums vor.

CASTANGEN³, der in einer neueren Arbeit die Verbindungen des Thalliums sorgfältig durchforscht hat, bestätigte im wesentlichen CROOKES' Beobachtungen über das neutrale Sulfat, er fügte jedoch hinzu, daß dieser Körper bei starkem Erhitzen an der Luft zur Abgabe von Schwefelsäure zeigt. In der gleichen Arbeit erwähnte er das saure Sulfat und konstatierte, daß dieses beim Erhitzen zuerst schmilzt, dann beim weiteren Erhitzen Schwefelsäure abgibt und schließlich neutrales Sulfat hinterläßt.

Die vorliegende Untersuchung wurde nun unternommen, um festzustellen, unter welchen Bedingungen man die beiden genannten Sulfate zur quantitativen Bestimmung des Thalliums verwenden könnte.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde zunächst eine passende Lösung durch Auflösen einer bestimmten Menge Thallionitrat zu einem Liter hergestellt. Der Gehalt derselben wurde durch Fällen mit weiniger und gewogener Mengen mit Jodid und mit Chromat,

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Chem. News* 8, 243.

³ *Journ. pr. Chem.* 102, 131.

wie in einer früheren Mitteilung beschrieben, festgestellt.¹ Nach beiden Methoden gut übereinstimmende Werte wurden als Titer der Lösung angenommen.

Für die Versuche über das Sulfat wurden aus einer Bürette bestimmte Mengen der Lösung in einen gewogenen Platintiegel abgemessen und dann wurde noch das Gewicht der Lösung bestimmt, um eine Kontrolle für die Ablesungen an der Bürette zu haben. Den Inhalt des Tiegels versetzte man mit einigen Tropfen Schwefelsäure und verdampfte dann die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Hierauf wurde der Tiegel auf einen „Radiator“, der aus einem konischen Eisengefäß bestand, gebracht und auf 220° bis 240° C. erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen und das Gewicht nach halbstündigem Erhitzen konstant blieb. Die Tiegel wurden in dem Radiator auf einem Thondreieck so aufgestellt, daß sie ca. 5 ccm von dem auf Rotglut erhitzten Boden desselben entfernt waren. Ein Thermometer, welches so aufgehängt war, daß die Kugel desselben ungefähr ebenso stark erhitzt wurde wie der Tiegel, zeigte die oben angegebene Temperatur an.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, stimmten die auf diese Weise erhaltenen Resultate gut mit den für „saurer Sulfat“ berechneten Werten überein. Bei verschiedenen Versuchen wurde auch der Rückstand in Wasser gelöst und die Schwefelsäure in demselben durch Fällung mit Bariumnitrat bestimmt. Die so erhaltenen Werte stimmten gut mit den aus der Formel des sauren Sulfates berechneten überein.

	TIHSO ₄ , berechnet g	TIHSO ₄ , gefunden g	Fehler g	TI ₂ SO ₄ , berechnet g	TI ₂ SO ₄ , gefunden g	Fehler g
1	0.1605	0.1596	0.0009 —	0.1344	0.1346	0.0002 —
2	0.1611	0.1608	0.0003 —	0.1349	0.1346	0.0003 —
3	0.1608	0.1608	0.0000 ±	0.1347	0.1352	0.0005 —
4	0.1612	0.1600	0.0012 —	0.1350	0.1346	0.0004 —
5	0.1602	0.1596	0.0006 —	0.1341	0.1346	0.0005 —
6	0.1608	0.1596	0.0012 —			
7	0.1617	0.1604	0.0013 —			
8	0.1608	0.1592	0.0016 —	0.1347	0.1358	0.0011 —
9	0.1609	0.1590	0.0019 —	0.1348	0.1346	0.0002 —

¹ Amer. Journ. Soc. (Sill.) 8, 460. — Z. anorg. Chem. 22, 380.

Nachdem in der beschriebenen Weise das saure Sulfat bestimmt war, wurden die Tiegel über freier Flamme zur dunklen Rotglut erhitzt; hierbei entwickelten sich wieder starke Schwefelärdämpfe, dann aber wurde das Gewicht wieder konstant und die oben verzeichneten Resultate zeigen, daß der Rückstand wirklich aus neutralem Sulfat bestand. Auch bei verschiedenen anderen Versuchen wurde nochmals die Schwefelsäure bestimmt und es ergab sich stets, daß ihre Menge einem neutralen Sulfat entsprach.

Diese Resultate zeigen, daß man das Thallium sowohl als saures wie auch als neutrales Sulfat quantitativ bestimmen kann, wenn man sorgfältig die angegebenen Temperaturbedingungen inne hält.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1899.

Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma.

Von

F. FOERSTER und F. JORRE.

Mit 3 Figuren im Text.

1. Einleitung.

Die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma hat eine hohe wirtschaftliche Bedeutung, da sie kaustisches Alkali und Chlor gesondert zu liefern vermag. Es ist daher selbstverständlich, daß die Technik seit Jahren diesen Vorgang mit großem Eifer und entsprechenden Erfolgen studiert hat; ob es ebenso selbstverständlich ist, daß aus den hierbei geleisteten großen Summen wissenschaftlicher Forschung die Wissenschaft selbst so wenig unmittelbaren oder mittelbaren Nutzen gezogen hat, wie es der Fall ist, muß dahingestellt bleiben.

Im Anschluß an die im Dresdener Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen ohne Diaphragma lag es viel zu nahe, die hierbei gewonnenen Erkenntnisse an einem eingehenderen Studium des Diaphragmenprozesses zu prüfen, als daß wir an diesem hätten vorbeigehen können. Wir haben daher ein solches unternommen und wollen im Folgenden die dabei gewonnenen Ergebnisse mitteilen, so wenig diese auch den Anspruch machen, das von uns betretene Gebiet in abgeschlossener Behandlung vorzuführen, und so sehr wir uns dabei bewußt sind, den beteiligten Kreisen der Technik nicht viel Neues zu bringen.

2. Theoretischer Teil.

Wenn auch über die Grundzüge der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloriden mit Diaphragma mancherlei Mitteilungen vorliegen, u. a. in den Untersuchungen von Фогн,¹ und auch die eine oder andere Erfahrung der Technik im Laufe der Zeit bekannt geworden ist, so ist doch eine eingehendere Theorie dieser Dinge unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht worden.

A. Die chemischen Vorgänge im Kathoden- und im Anodenraum.

Bei der Elektrolyse einer Alkalichloridlösung, bei welcher Kathoden- und Anodenraum durch ein poröses Diaphragma von einander getrennt sind, entsteht in jenem, der aufgewandten Strommenge entsprechend, Alkalihydrat und freier Wasserstoff, und dieser verteilt das Erstere rasch in der Kathodenlösung. So gelangt Alkalihydroxyd an das Diaphragma und dringt durch dieses in einem gewissen Betrage in den Anodenraum ein, und zwar teils auf dem Wege der Stromleitung, teils durch einfache Diffusionsvorgänge. Die Alkalichloridelektrolyse mit Diaphragma unterscheidet sich also von derjenigen ohne ein solches eigentlich nur graduell, und zwischen den Erscheinungen bei beiden Vorgängen müssen Zusammenhänge existieren. In einem Fall verschwindet sehr nahe alles an der Kathode gebildete Alkali und an der Anode frei werdende Chlor, und es entstehen als Produkte der Elektrolyse in der früher dargelegten Weise² Chlorsauerstoffverbindungen. Beim Diaphragmenprozess aber gehen nur gewisse Teile des kathodisch entstehenden Alkalis und des anodischen Chlors als solche verloren, und der von ihnen verbleibende Rest stellt den wertvollsten Teil der Stromausbeute dar. Wodurch diese Verluste beeinflusst werden, soll unten in Abschnitt B behandelt werden; hier soll nun zunächst das Schicksal der in den Anodenraum gelangenden Hydroxylionen verfolgt werden.

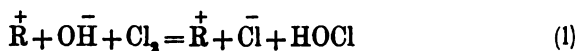
Es soll dabei, um die Betrachtungen und die später zu deren Prüfung vorzunehmenden Experimente möglichst einfach zu gestalten, davon ausgegangen werden, daß die Anoden völlig unangreifbar sind, aus Platiniridium bestehen. Ferner soll in dieser Arbeit die Erörterung des Temperatureinflusses auf die Vorgänge unterlassen, und es sollen diese als bei gewöhnlicher Temperatur, etwa bei 20°, sich abspielend allgemein angenommen werden.

¹ Dissertation. Jena 1889.

² *Z. anorg. Chem.* 22, 1.

Bei hoher Chloridkonzentration im Anfang der Elektrolyse wird im Anodenraum zunächst so gut wie ausschließlich vom Strom durch Entladen von Chlorionen freies Chlor gebildet. Dieses sättigt die Anodenlauge und entweicht dann aus der Anodenzelle, deren Inhalt dauernd durchmischend. Gleichzeitig wandern Alkaliionen durch das Diaphragma aus, und so verarmt die Anodenlösung im Verlauf der Elektrolyse verhältnismäßig schnell an Alkalichlorid. Anders ist es bei der diaphragmenlosen Elektrolyse, wo anfangs infolge der Hypochloritbildung die Hälfte, später durch die Chloratbildung $\frac{5}{8}$ des entladenen Chlors wieder in den Ionenzustand zurückkehren, die Chloridkonzentration also viel langsamer abnimmt.

Ein weiterer sehr wichtiger Unterschied beider Arbeitsweisen besteht darin, daß, da die Löslichkeit des freien Chlors in wässrigen Chloridlösungen eine nicht unerhebliche ist, die bei Beginn der Elektrolyse durch das Diaphragma in geringer Menge eindringenden Hydroxyle sich in der Anodenzelle einem Überschufs von Chlor gegenüber befinden. Alsdann erfolgt nach unseren früheren Angaben¹ im Sinne der Gleichung:



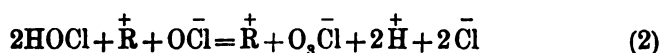
die Bildung von freier unterchloriger Säure. Dieser Reaktionsverlauf wurde bisher nur aus theoretischen Gründen gefordert; daß diese Vermutung aber der Wirklichkeit entspricht, zeigt der folgende Versuch: 50 ccm eines Chlorwassers, welche eine 0.0632 g Sauerstoff äquivalente Menge an freiem Chlor enthielten, wurden mit so viel Normalnatronlauge versetzt (4.0 ccm), daß der Gleichung(1) entsprechend auf zwei Äquivalente Chlor ein Äquivalent Alkali kam, und unmittelbar darauf 10 Minuten lang mit einem kräftigen Luftstrom behandelt. Dieser hätte alles etwa frei gebliebene Chlor austreiben müssen; nach der Behandlung mit Luft fand sich aber in der Lösung 0.0632 g Hypochloritsauerstoff, sie hatte also nach dem Alkalizusatz kein ungebundenes Chlor mehr enthalten, und der gesamte aktive Sauerstoff war in ihr als freie unterchlorige Säure vorhanden, wovon wir uns nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren überzeugen konnten.

Im weiteren Verlauf der Elektrolyse dringt nun immer mehr Alkali in die Anodenzelle, während in dieser die Lösung in dem Maße, als ihre Chloridkonzentration geringer wird, immer größere

¹ Journ. pr. Chem. 59, 88.

Chlormengen zu lösen vermag. Diese Zunahme der letzteren aber erfolgt langsamer als die der einwandernden Alkalimengen, so daß diese einem immer geringeren Chlorüberschuß entgegentreten können. Wenn nun hierbei der Punkt erreicht wird, an welchem die Menge der vom Diaphragma her einwandernden Hydroxyle so groß wird, daß je eines derselben weniger als zwei Äquivalente freien Chlors beim Eintritt in die Anodenlauge vorfindet, so beginnt auch unterchlorigsaures Salz in der Lösung zu entstehen. Dieses tritt nun aber einem inzwischen verhältnismäßig sehr groß gewordenen Überschuß von freier unterchloriger Säure gegenüber und diese oxydiert es schnell zu Chlorat.

Da der Vorgang nach der Gleichung



erfolgt, und die frei werdende Salzsäure wieder unterchlorige Säure abscheidet, so erreicht er sein Ende, wenn $\frac{1}{3}$ des Hypochlorits der Oxydation anheimgefallen ist. Die Menge der verbrauchten unterchlorigen Säure wird dabei wieder ersetzt, und das Endergebnis ist so, daß aller dann noch vorhandene Hypochloritsauerstoff als freie unterchlorige Säure vorliegt, und der anfangs in Form von unterchlorigsaurem Salz anwesende aktive Sauerstoff nachher als Chloratsauerstoff sich in der Lösung befindet.

Diese Verhältnisse werden durch folgenden Versuch beleuchtet: Eine nach BALARD hergestellte Lösung von freier unterchloriger Säure enthielt in 100 ccm neben 0.0352 g Chloratsauerstoff 0.4584 g Hypochloritsauerstoff, d. h. ungefähr soviel, wie sich in Gestalt von unterchloriger Säure bei der Elektrolyse von Chlorkalium mit Diaphragma und Platinanoden in 100 ccm der Anodenlauge ansammelt. Diese Lösung wurde mit Chlor gesättigt, und nahm soviel davon auf, als 0.1104 g Sauerstoff äquivalent war. Von ihr wurden 50 ccm, welche also enthielten:

0.2292 g	Sauerstoff in Form von HOCl
0.0176 g	„ „ „ „ HO ₃ Cl
0.0552 g	„ äquivalent dem gelösten Chlor
0.3020 g	insgesamt,

mit soviel Normalnatronlauge (6.9 ccm) versetzt, als gerade hinreicht, sämtliches gelöstes Chlor in unterchlorigsaures Salz zu verwandeln, und dann sofort eine Viertelstunde lang mit einem Luftstrom behandelt.

Hierauf enthielt die Lösung:

0.2294 g	Sauerstoff in Form von	HOCl
0.0687 g	„ „ „ „	RO ₂ Cl
<u>0.0041 g</u>	„ „ „ „	ROCl
0.3022 g	insgesamt.	

Es war also die Menge der unterchlorigen Säure unverändert geblieben, und das anfänglich aus der Einwirkung des Alkalis auf das freie Chlor hervorgegangene Hypochlorit hatte sich fast vollständig in Chlorat verwandelt. Nach 2 Stunden enthielt die Lösung gar kein unterchlorigsaures Salz mehr.

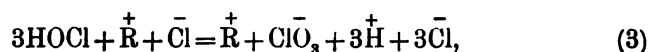
Wenn nun die im Laufe der Elektrolyse durch das Diaphragma gelangenden Alkalimengen immer größer werden, wird die unterchlorige Säure immer langsamer zunehmen, indem das eindringende Hydroxyd allmählich in größerem Umfange zur Bildung von Hypochlorit als zu derjenigen von unterchloriger Säure führt. Entsteht schliesslich jenes ausschliesslich, so hat damit die Konzentration der unterchlorigen Säure in der Anodenlauge ein Maximum erreicht; denn von nun an wird eine weitere Steigerung des eindringenden Hydroxyds auch gewisse Teile der vorher angehäuften unterchlorigen Säure neutralisieren und somit in die Chloratbildung mit hineinbeziehen; von jetzt ab wird die Menge der unterchlorigen Säure stetig sinken.

Es kann, wie man sieht, auch dann noch aller Hypochloritsauerstoff als unterchlorige Säure in der Anodenlösung bleiben, wenn alles eindringende Hydroxyl zur Bildung unterchlorigsauren Salzes verbraucht wird.

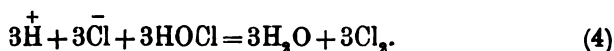
Soweit Letzteres der Fall ist, werden auf zwei in den Anodenraum einwandernde Hydroxylionen zwei Äquivalente des freigewordenen Chlors verschwinden, also die Chlorausbeute in gleichem Masse abnehmen wie die Alkaliausbeute. So lange aber noch freie unterchlorige Säure neu entsteht, müssen nach Gleichung (1) auf je ein in die Anodenlösung gelangendes Hydroxylion zwei Äquivalente Chlor verbraucht werden, und in dem hierdurch gegebenen Umfange muss die Chlorausbeute hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben. Das wird nach dem eben Dargelegten besonders in der ersten Zeit der Elektrolyse der Fall sein, und später wird sich die Chlorausbeute der Alkaliausbeute immer mehr nähern.

Hierzu kommt, dass ausser dem leicht und schnell oxydierbaren Hypochlorit auch das in der Anodenlösung vorhandene Chlorid mit

der Zeit und in geringem Umfange der Einwirkung der unterchlorigen Säure anheimfällt. Diese verläuft nach der Gleichung



und die hierbei freiwerdende Salzsäure giebt mit anderer unterchloriger Säure freies Chlor:



Dabei würden aber auf 12 verschwindende Äquivalente Hypochlorit-sauerstoff 6 Äquivalente Chlor frei, also gerade soviel, als vorher bei der Bildung jener zuviel verbraucht waren. Es wird also auch durch diese als sekundär zu bezeichnende Chorentwicklung die Chlorausbeute der Alkaliausbeute wieder genähert.

Andererseits findet eine Verminderung der Chlorausbeute dadurch statt, dals ClO^- -Ionen, so gering auch ihre Konzentration in der Lösung der freien unterchlorigen Säure ist, an den anodischen Entladungsvorgängen teilnehmen. Dadurch wird sonst zur Chlorabscheidung benutzte Stromarbeit zur Entwicklung von Sauerstoff und zur Rückbildung freier unterchloriger Säure aufgewandt, ohne dafs dadurch die auch sonst stattfindende Bindung des in der Anodenlauge gelösten Chlors durch die einwandernden Hydroxyle eingeschränkt würde.

Die vorangehenden Betrachtungen haben solche Arbeitsbedingungen zur Voraussetzung, bei denen, dem praktischen Zweck des Diaphragmenprozesses zufolge, die Gewinnung von Alkalihydrat und Chlor noch einigermassen erfolgreich betrieben werden kann. In je mehr überwiegendem Mafse das im Kathodenraum entstehende Alkali in den Anodenraum dringt, um so weniger sind jene Vorbedingungen erfüllt. Es läfst sich aber ohne weiteres voraus-sagen, dafs — unverminderte Chloridkonzentration vorausgesetzt — dann allmählich die freie unterchlorige Säure verschwinden und immer gröfsere Anteile von ihrem Salz in der Lösung bleiben werden, wodurch hier die Konzentration der ClO^- -Ionen eine starke Vermehrung erleidet. Die bei ihrer anodischen Entladung frei werdende unterchlorige Säure wird dann immer mehr an Stelle der anfänglich durch den Chlorüberschufs erzeugten bei der Chloratbildung treten. Bei unseren Versuchen sind wir diesen, offenbar den Uebergang zur diaphragmenlosen Alkalichloridelektrolyse bildenden Vorgängen fern geblieben.

Für die anodischen Entladungsvorgänge kommen nun aber neben den ClO^- -Ionen noch die Anionen des Wassers und, bei länger fortgesetzter Elektrolyse, auch diejenigen des dabei sich stetig anreichernden Chlorats in Betracht.

Auf der Entladung einer gewissen Menge von OH^- -Ionen beruht, wie HABER und GRINBERG¹ als sehr wahrscheinlich dargethan haben, die anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Salzsäurelösungen. Sind diese noch reichlich konzentriert, so treten nur Spuren von Sauerstoff auf; erst bei etwa normaler Salzsäure wurde bei den Versuchen der genannten Forscher die Sauerstoffentwicklung so erheblich, daß sie praktisch in Betracht kommt. Ihre uns hier besonders interessierenden Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

Konzentration, bezw. Sättigungsgrad der Salzsäure	Anteil der Hydroxylentladung an der anodischen Stromarbeit in $\frac{\circ}{\circ}$, bei der Stromdichte von	
	0.2 Amp./qcm	0.02 Amp./qcm
$\frac{1}{1}$ -norm. Salzsäure (3.65 g HCl in 100 ccm)	1.7	0.9
$\frac{1}{1}$ -norm. Salzsäure, zu $\frac{2}{3}$ mit Natrium gesättigt (1.22 g HCl + 3.90 g NaCl in 100 ccm)	5.6	4.4
$\frac{1}{3}$ -norm. Salzsäure (1.22 g HCl in 100 ccm)	16.9	9.8
$\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure (0.365 g HCl in 100 ccm)	33.5	34.8

Diese Versuche zeigen, wie die anodische Sauerstoffentladung bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure ihrem Umfange nach bestimmt ist durch das Anodenpotential und das Konzentrationsverhältnis der Cl^- - und der OH^- -Ionen in der Lösung.

In einer neutralen Alkalichloridlösung ist nun die Gelegenheit zur Sauerstoffentladung günstiger als in einer äquivalenten Salzsäurelösung. Die Konzentration der Chlorionen ist zwar in beiden Fällen sehr nahe gleich. Dagegen ist in der Salzsäure die Konzentration der Hydroxylionen durch die große Menge der H^+ -Ionen gegenüber derjenigen in reinem Wasser und in neutralen Lösungen außerordentlich vermindert

¹ Z. anorg. Chem. 16, 198 u. 329.

In einer neutralen Alkalichloridlösung wird daher bei höherer Molekularkonzentration als in einer Salzsäurelösung bei der Elektrolyse an der Anode Hydroxylentladung eintreten. Ihr entgegen vermag die Anwesenheit von unterchloriger Säure zu wirken, und zwar sowohl durch die verhältnismäßig leichte Entladbarkeit ihrer Anionen als auch durch die von ihr der Lösung erteilte geringe Wasserstoffionenkonzentration. Sofern aber Hydroxylionen des Wassers anodisch entladen werden, bleiben Wasserstoffionen in entsprechender Menge in der Lösung und zwar Chlorionen gegenüber; es entsteht also in der ursprünglich neutralen Flüssigkeit freie Salzsäure, während die äquivalente Menge Sauerstoff entweicht.

Eine solche anodische Salzsäurebildung muß natürlich in gewissem, freilich wohl nur sehr geringem Umfange auch bei der diaphragmenlosen Elektrolyse von Alkalichloridlösungen vor sich gehen. Dabei aber wird die Salzsäure aus dem vorhandenen Hypochlorit alsbald unterchlorige Säure abscheiden, es wird also auf 1 entladenes Hydroxyl 1 Äquivalent unterchlorige Säure frei werden, d. h. genau dasselbe eintreten, was geschehen wäre, wenn statt einem OH^- ein ClO^- entladen worden wäre. Auf den Verlauf des Vorganges wird daher eine etwaige Salzsäurebildung ohne nennenswerten Einfluß sein, und sie konnte bei der Betrachtung der diaphragmenlosen Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen ganz vernachlässigt werden.

Etwas anderes ist es aber in dem hier zur Erörterung stehenden Falle; denn hier findet die Salzsäure nur freie unterchlorige Säure in der Lösung vor; mit dieser muß sie alsbald nach Gleichung (4) wieder freies Chlor liefern. Es wird dabei aus 1 Mol. HOCl die bei ihrer Bildung verbrauchte Menge Chlor, also 1 Mol. Cl_2 , wieder abgeschieden, während an der Anode statt eines Cl^- ein OH^- entladen wird. Auf die Chlorausbeute hat also die anodische Salzsäurebildung dieselbe Wirkung, als wenn das zur Entstehung von 1 Mol. HOCl erforderliche Hydroxylion gar nicht mit Chlor reagierte, sondern von einem an der Anode entstandenen Molekül HCl sofort neutralisiert worden wäre. Durch etwa eintretende Salzsäurebildung wird also der durch die Entstehung freier unterchloriger Säure hervorgerufene besondere Chlorverlust verkleinert, die Chlorausbeute der Alkaliausbeute genähert. Die auf der Entladung von OH^- -ionen beruhende anodische Sauerstoffentwicklung hat also im vorliegenden Falle, zum Unterschiede von der durch

die ClO^- -Ionenentladung hervorgerufenen, keinen besonderen Mehrverlust an der Chlorausbeute zur Folge.

Wird die Chloridmenge in der Anodenzelle bei länger Fortsetzung der Elektrolyse sehr gering, während das Chlorat inzwischen, zuletzt gleichzeitig mit dem Auftreten reichlicherer Salzsäuremengen wohl auch durch primäre Bildung, sich immer stärker angereichert hat, so kann auch die Abscheidung der schwerst entladbaren Anionen, derjenigen der Chlorate, möglich werden. Sie kehren aber, während Sauerstoff entweicht, wieder in die Lösung zurück, und diese erhält dabei in entsprechendem Maße einen Gehalt an freien Wasserstoffionen. So lange noch in einer dieser äquivalenten Menge Chlorionen vorhanden sind, ist die Wirkung dieses Vorganges keine andere, als wenn statt der ClO_3^- -Ionen OH^- -Ionen des Wassers entladen worden wären. Wird die Chloridmenge gar zu gering, so bleibt freie Chlorsäure in der Anodenlösung, wir haben dann keine Chlorid-, sondern eine Chloratelektrolyse. Das dürfte aber nur dann eintreten, wenn vom Kathodenraum die Zuwanderung der Chlorionen fast ganz durch diejenige von Hydroxylionen verdrängt ist. Denn als wir 500 ccm einer bei 20° gesättigter Kaliumchloratlösung in einer als Anodenraum dienenden Thonzelle einer 20%igen Kaliumchloridlösung gegenüber mit 5 Amp. elektrolysierten, enthielt das aus der Anodenzelle entweichende Gas schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde 50% Chlor; so leicht kann schon eine kleine zuwandernde Chloridmenge die Entladung von Chlorationen zurückdrängen.

Wie immer nun diese verwickelten Verhältnisse zusammenwirken werden, so ist doch klar, daß die Chlorausbeute bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen mit der Alkaliausbeute nicht übereinzustimmen braucht, daß sie im allgemeinen etwas niedriger sein wird als diese, wofern überhaupt Hypochloritsauerstoff in der Anodenlauge sich zu halten vermag. Würde man aber während der Elektrolyse von außen dauernd freie Salzsäure zufügen, so würde sie die aus dem Kathodenraum eindringende Hydroxyle neutralisieren, ohne daß diesen ein Chlorverlust zu entsprechen hätte. Alsdann könnte man höhere Chlorausbeuten als Alkaliausbeuten erzielen. Jene werden am größten sein, wenn an der Anode so viel Äquivalente Salzsäure in einer bestimmten Zeit zugeführt werden, als in dieser Hydroxyle in die Anodenzelle einwandern, und wenn hier die Konzentration der Chlorionen immer so groß ist, daß eine Entladung von Hydroxylen des Wassers dadurch möglichst verhindert wird.

In der That macht die Technik hiervon, soviel bekannt ist, gelegentlichen Gebrauch.¹

Die bisher erörterten Vorgänge in den Anodenzellen müssen nun gewisse Abänderungen erfahren, wenn statt der unangreifbaren Anoden aus Platiniridium solche von Kohle benutzt werden. Ehe aber diese für die Praxis des Diaphragmenprozesses so wichtigen Verhältnisse besprochen werden können, muß zunächst durch Versuche an Platiniridiumanoden entschieden werden, ob wirklich, unserer Vermutung nach, die anodische Salzsäurebildung in neutralen Chloridlösungen so gering ist, daß sie das Verbleiben von Chlorsauerstoffsalzen in der Anodenlauge erlaubt.

B. Die Wirkungsweise des Diaphragmas.

Die Trennung der Kathoden- und der Anodenlösung, welche für die Herstellung von Alkalihydrat und Chlor durch Elektrolyse von Alkalichlorid notwendig ist, erfolgt bei dem hier in Rede stehenden technischen Prozeß durch ein poröses Diaphragma, welches heute im Grofsbetriebe wohl zumeist aus Cement besteht, dem man künstlich eine gewisse Porosität erteilt.

Um die Wirkungsart einer solchen porösen Zwischenwand etwas näher zu betrachten, soll sie zunächst als unendlich dünn angenommen werden, und ihre Poren sollen gestatten, daß der Strom die Ionen, welche er in der Lösung vorfindet, herüber und hinüber nach den betreffenden Elektroden befördert; sie seien aber zunächst als so fein gedacht, daß bei der herrschenden Stromstärke ein anderweitiger Austausch der Kathoden- und Anodenlösung nicht stattfindet.

Im Anfange der Elektrolyse kommen allein die Alkali- und die Chlorionen für den Stromtransport in Betracht. Sei die Überführungszahl der letzteren n , die der ersteren also $1-n$, so werden, wenn 1 Mol. Alkalichlorid an den Elektroden vom Strome zerlegt wird, also 1 Äquivalent Chlor an der Anode frei wird, n Chlorionen aus der Kathoden- in die Anodenzelle und $(1-n)$ Alkaliionen in der entgegengesetzten Richtung durch das Diaphragma wandern. Dadurch wird sich die Alkalichloridmenge in der Anodenzelle um $1-n$ Äquivalente vermindern, und in der Kathodenzelle, wo gleichzeitig 1 Äquivalent Alkalihydrat entsteht, um n Äquivalente. Ist

¹ Z. B. bei dem Prozeß von LE SUEUR, *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 293.

wie bei Kaliumchlorid n nahezu 0.5, so verschwindet an der Kathode wie an der Anode fast je die Hälfte des zersetzten Chlorids; ist, wie bei Natriumchlorid, $n > 0.5$, so ist die Chloridverminderung in der Kathodenzelle gröfser als an der Anode.

Es tritt nun aber sehr schnell eine Änderung der Verhältnisse ein, da das an der Kathode entstehende Alkali von dem aufsteigenden Wasserstoff alsbald im ganzen Kathodenraum verteilt wird, an das Diaphragma gelangt und hier an der Stromleitung in die Anodenzelle hinein teilnimmt. Dadurch wird, ähnlich wie oben für das Chlorid dargethan, auch das Alkalihydrat im Kathodenraum an Menge abnehmen, und infolgedessen wird, wie erwähnt, nicht nur die Alkali-, sondern auch die Chlorausbeute vermindert.

Infolge des Auswanderns von Hydroxylionen aus dem Kathodenraum wird hier die Chloridmenge langsamer abnehmen, als es ohne Dazwischenkunft der Hydroxyle geschehen wäre.

In der Anodenzelle wird für jedes eindringende und alsbald ja wieder verschwindende Hydroxyl ein Chlorion in der Lösung erzeugt, sei es, dafs infolge der Bildung von unterchloriger Säure nach Gleichung (1) ein bereits abgeschiedenes Chloratom in den Ionenzustand zurückkehrt, sei es, dafs für ein sonst abgeschiedenes Chlorion ein Hydroxyl des Wassers entladen wird, und die entstehende Salzsäure das ankommende Hydroxyl neutralisiert. Es wird also für die Chloridkonzentration der Anodenzelle das Ergebnis dasselbe sein, als wenn statt der Hydroxylionen die gleiche Zahl von Chlorionen einwanderten. Da jene aber eine gröfsere Wanderungsgeschwindigkeit haben als diese, wird auch in der Anodenzelle die Chloridkonzentration langsamer abnehmen, als wenn die Hydroxylwanderung unterbliebe. Nur soweit ein Teil der Chlorionen in Chlorationen übergeht, mufs wiederum eine Steigerung in der Abnahme der Chloridmenge stattfinden.

Von grofser Wichtigkeit ist nun die Frage nach dem Anteil, mit welchem das an der Kathode entstandene Alkalihydrat dem im Elektrolyten vorhandenen Alkalichlorid die Stromleitung abnimmt. Nach HIRROFF beteiligen sich zwei gleichzeitig in einer Lösung vorhandene Elektrolyte an der Stromüberführung nach Mafsgabe ihrer Leitvermögen. Sei ursprünglich, ehe Alkalihydrat an das Diaphragma herankam, zur Überführung einer gewissen Elektrizitätsmenge 1 Äquivalent Alkalichlorid notwendig gewesen, so werden nun, wenn Alkali dem Chlorid sich beimischt, x Äquivalente desselben an der Stromleitung teilnehmen und ebensoviel Chloridäquivalente ver-

drängen, so daß von diesen nur noch $(1-x)$ Äquivalente die Stromleitung besorgen; es haben sich also Chlorid und Hydroxyd in dem Verhältnis $\frac{1-x}{x}$ in die Stromleitung geteilt.

Bezeichnen wir mit L_1 das Leitvermögen, welches das Chlorid aufweisen würde, wenn es unter den gegebenen Bedingungen allein in der Lösung wäre, und mit L_2 die entsprechende Größe für das Hydroxyd, so ist:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{L_1}{L_2}.$$

Seien die Molekularkonzentrationen des Chlorids und Hydroxyds c_1 bzw. c_2 , die Dissoziationsgrade α_1 und α_2 , so ist

$$L_1 = c_1 \alpha_1 \lambda'_{\infty} \quad \text{und} \quad L_2 = c_2 \alpha_2 \lambda''_{\infty},$$

wenn man mit λ'_{∞} bzw. λ''_{∞} die molekulare Leitfähigkeit von Chlorid bzw. Hydroxyd bei unendlicher Verdünnung bezeichnet. Daraus folgt:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{c_1 \alpha_1 \lambda'_{\infty}}{c_2 \alpha_2 \lambda''_{\infty}}. \quad (\text{a})$$

Die dieser Formel zu Grunde liegende Voraussetzung, daß die Elektrolyte in der Mischung das ihnen in reinem Zustande für die gleiche Konzentration zukommende Leitvermögen beibehalten, ist von SCHRADER¹ für verdünnte, und von HOPFGARTNER² auch für konzentriertere Lösungen, zumal von weitgehend dissoziierten Chloriden, als mit den Thatsachen genügend übereinstimmend gefunden worden. MAC GREGOR³ hat allerdings darauf hingewiesen, daß die Theorie hinsichtlich des elektrischen Leitvermögens ein rein additives Verhalten gemischter Elektrolyte niemals erlaubt, und hat eine strengere Berechnungsweise des Leitvermögens von Mischungen angegeben. Aber auch mit dieser gelangt man grade bei stark dissoziierten Chloriden zu theoretischen Schlußfolgerungen, welche mit HOPFGARTNER's Ergebnissen befriedigend übereinstimmen.⁴ In unserem Falle handelt es sich freilich um noch erheblich stärkere Lösungen, als die bei der letzteren Arbeit benutzten waren, aber man wird auch hier doch wohl in erster Annäherung die Formel (a) als gültig

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 498.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 25, 115.

³ *Philos. Magaz.* 41, (1896), 276.

⁴ *Physical Review* 8, (1899), 129.

ansehen dürfen. Der Bruch $\frac{\lambda'}{\lambda''_{\infty}}$ hat nach den Untersuchungen von KOHLRAUSCH für Kaliumlösungen bei 18° den Wert:

$$\frac{\lambda'}{\lambda''_{\infty}} = \frac{123}{222} = 0.554$$

und für Natriumlösungen

$$\frac{\lambda'}{\lambda''_{\infty}} = \frac{103}{201} = 0.512.$$

Wir erhalten dann für Kaliumlösungen:

$$\frac{1-x'}{x'} = 0.554 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}, \text{ also } x' = \frac{1}{1 + 0.554 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}},$$

und für Natriumlösungen:

$$\frac{1-x''}{x''} = 0.512 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}, \text{ also } x'' = \frac{1}{1 + 0.512 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}}.$$

Das Verhältnis, in welchem sich der Strom zwischen Chlorid und Hydroxyd teilt, ändert sich, wie man sieht, schneller zu Gunsten des letzteren als dasjenige der Konzentrationen der Chlor- und Hydroxytionen.

Wollen wir nun hieraus die Stromausbeute an Alkali finden, so führt dazu folgende Überlegung: Würde die Stromleitung nur durch das Hydroxyd erfolgen, so würden, wenn wir die Überföhrungszahl des Hydroxyds mit n' bezeichnen, in der Zeit, in welcher 1 Äquivalent Alkalihydrat an der Kathode neu entsteht, n' Hydroxyde durch das Diaphragma auswandern; die in dieser Zeit herrschende Alkali-stromausbeute A betrüge also

$$A = 100(1 - n')\% . \quad (b^1)$$

Beteiligt sich nun statt eines Äquivalents des Hydroxyds von diesem nur der Bruchteil x an der Stromleitung, so wandern nur $x.n'$ Äquivalente Alkalihydrat aus, d. h. es wird

$$A = 100(1 - xn')\% . \quad (b_1)$$

Die Überföhrungszahl des Hydroxyds dürfte bei den Alkalisalzlösungen wie diejenige anderer Anionen derselben² von deren Konzentration so wenig abhängig sein, daß wir sie als nahezu konstant betrachten und hier ihre bei großer Verdünnung gültigen Werte einsetzen können. Diese betragen nach KOHLRAUSCH für

¹ Praktisch ist diese Formel nicht zu bewahrheiten, wegen der weiter unten noch zu erörternden, niemals auszuschließenden Vorgänge der freiwilligen Diffusion

² Vgl. auch W. BEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 1.

dihydrat 0.74 und für Natriumhydrat 0.84. Führen wir diese Zahlen, sowie die oben gefundenen Werte von x in die Formel (b₁), so ergibt sich:

$$c \text{ Kaliumlösungen} \quad A_K = 100 \left(1 - \frac{0.74}{1 + 0.554 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}} \right)^{10} \quad (b_2)$$

$$d \text{ für Natriumlösungen} \quad A_{Na} = 100 \left(1 - \frac{0.84}{1 + 0.512 \frac{c_1 \alpha_1}{c_2 \alpha_2}} \right)^{10}. \quad (b_3)$$

Diese Gleichungen geben die Stromausbeuten an für den Augenblick, in welchem das durch Analyse zu findende Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ herrscht. Will man die während einer ganzen Elektrolyse herrschende Gesamtstromausbeute bestimmen so kann man dies auch einem für ähnliche Verhältnisse von OETTEL¹ angegebenen Verfahren thun. Dazu zeichnet man eine Kurve, für welche man die Abszissen, zu denen die jeweiligen Ausbeuten nach einer der obigen Formeln gefunden wurden, als Abscissen, die Ausbeuten selbst als Ordinaten auf Millimeterpapier aufträgt, schneidet aus diesem ein Rechteck heraus, dessen eine Seite die Ordinate im Anfangspunkt und dessen andere Seite die Abscissenachse bis zum letzten Bestimmungspunkt ist, legt dieses, zerschneidet es dann längs der aufgezeichneten Ausbeutenkurve und wägt den von dieser und der Abscissenachse begrenzten Teil des Papiers. Das Verhältnis beider Gewichte mit 100 multipliziert giebt die gesuchte Gesamtstromausbeute in Hundertteilen.

Soweit die für obige Gleichungen notwendigen Werte von α_1 und α_2 für unseren Fall von Interesse sind, wurden sie nach der Formel $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ aus den vorliegenden Leitfähigkeitsbestimmungen von KOHLBAURCH² berechnet und sind im folgenden zusammengestellt; die Werte von c_1 und c_2 beziehen sich auf 100 ccm:

c_1	α_1 für KCl	α_1 für NaCl
0.40	—	0.447
0.35	0.655	0.490
0.30	0.672	0.512
0.25	0.686	0.548
0.20	0.701	0.587
0.15	0.720	0.631
0.10	0.741	0.677

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 1, 355.

² *OSTWALD'S Allgem. Chem.* II. (1), 731 u. 741.

c_2	α_1 für KOH	α_2 für NaOH
0.20	0.677	0.609
0.10	0.775	0.740
0.05	0.836	0.811
0.01	0.900	0.841

Man sieht, der Bruch $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ wird um so mehr unter 1 liegen, je mehr c_2 gegenüber c_1 zurücktritt, je größer also der Bruch $\frac{c_1}{c_2}$ ist. Die Änderungen des Wertes von $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ sind aber viel geringer als diejenigen des letzteren Bruches; es wird also nach obigen Formeln das Verhältnis der Konzentration des Alkalihydrates zu derjenigen des Alkalichlorids in erster Linie die Stromausbeute bestimmen, diese also immer mehr abnehmen, je mehr im Verlauf der Elektrolyse das Alkalihydrat steigt und das Chlorid sich vermindert. Bei gleichen Werten von $\frac{c_1}{c_2}$ wird, wie man sieht, die Stromausbeute für Natriumchloridlösungen niedriger liegen als für Kaliumchloridlösungen.

Da nur immer ein Teil des an der Kathode entstehenden Alkalihydrats durch das Diaphragma dringt, so ergibt sich, daß die Anbringung zweier, einen Mittelraum vom Kathoden- und Anodenraum abgrenzender Diaphragmen die Stromausbeute steigern muß; sie wird dies um so besser thun, je größer das Volumen des Mittelraumes ist, einen je geringeren Wert für c_2 hier eine bestimmte, aus dem Kathodenraum einwandernde Hydroxylmenge giebt. Einige Versuche WINTELER's¹ bestätigen diese Überlegung. Da aber eine auf diesem Wege herbeigeführte Steigerung der Stromausbeute durch eine Erhöhung der Spannung erkauft werden muß, ist es fraglich, ob es auf diesem Wege gelingen kann, die Energieausbeute an Alkali und Chlor beim Diaphragmenprozess zu erhöhen.

Die bisherigen Ausführungen bedürfen streng genommen insofern einer kleinen Einschränkung, als die ihnen zu Grunde liegende Voraussetzung, daß vom Anodenraum her nur die Alkaliionen den Stromtransport besorgen, nicht genau richtig ist, sondern die hier auftretende freie Säure auch Wasserstoffionen dem Strome bietet. Diese müssen sich wieder mit den Alkaliionen in die Stromleitung teilen, und zwar in dem Maße, wie es durch das Verhältnis der Konzentrationen und Dissoziationsgrade der beiden in Frage kommenden Leiter und ihrer

¹ Zeitschr. Elektrochem. 5, 15 u. 49.

Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung gegeben ist. So lange aber in der Anodenlösung Hypochloritsauerstoff vorhanden ist, dessen Anwesenheit die Erörterungen des vorigen Abschnittes schon sehr wahrscheinlich machen, bleibt die Konzentration der Wasserstoffionen eine so geringe, daß ihre Beteiligung an der Stromleitung vernachlässigt werden darf. Sobald allerdings freie Salzsäure in irgend erheblicher Menge in der Anodenlösung verharren könnte, würde sie sich allmählich auch anreichern und schliesslich nach dem Kathodenraum dringen, und infolge der besonders grossen Wanderungsgeschwindigkeiten der $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen hier die Alkalistromausbeute stärker vermindern, als es durch das Auswandern der OH^- -Ionen der Fall gewesen wäre.

Ein Diaphragma muß nun aber eine nicht geringe Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse besitzen. In Wirklichkeit kann also unsere obige Voraussetzung von einem unendlich dünnen Diaphragma niemals zutreffen, sondern ein solches wird stets eine endliche und zwar meist nicht unbedeutliche Wandstärke besitzen. Alsdann aber wird auch der Gesamtquerschnitt aller Poren nicht mehr so klein sein, wie er bei unserem idealen Diaphragma vorausgesetzt war, daß durch ihn bei einer bestimmten Stromstärke eben nur die den Stromtransport bewirkenden Ionen hindurch können.

Wie in dieser Hinsicht die Dinge bei der praktisch benutzten Diaphragmen liegen, kann man leicht durch folgende des Beispiels wegen durchgeführte Rechnung erfahren, bei der wir die bei unseren späteren Versuchen meist innegehaltenen Versuchsbedingungen voraussetzen wollen. Es fliessen dabei durch 100 qcm Diaphragmenfläche bei 0.4 cm Wandstärke des Diaphragmas 1.6 Amp., und wir kommen der Wahrheit nahe, wenn wir annehmen, daß das Spannungsgefälle zwischen beiden Grenzflächen des Diaphragmas 1 Volt beträgt. Fließt ein Coulomb durch einen Querschnitt einer Chlorkaliumlösung, so müssen dazu die Ionen von 0.77 mg KCl diesen Querschnitt durchwandern; bei einer Stromstärke von 1,6 Ampère gehen also in jeder Sekunde 1.6×0.77 mg KCl durch jeden Querschnitt. Bei 1 Volt Spannungsgefälle über 1 cm ist die Wanderungsgeschwindigkeit:

des Chlorions = 0.00069 cm/Sek.

„ Kaliumions = 0.00067 „

Herrscht der Spannungsabfall von 1 Volt über 0.4 cm, so sind diese Geschwindigkeiten:

für das Chlorion = 0.00172 cm/Sek.
„ „ Kaliumion = 0.00168 „

d. h. die Ionen des Chlorkaliums können insgesamt unter diesen Bedingungen 0.0034 cm in einer Sekunde zurücklegen. Damit nun 1.6×0.77 mg KCl in jeder Sekunde durch 2 um 0.4 cm voneinander entfernte Querschnitte hindurchwandern können, müssen zwischen diesen Querschnitten:

$$\frac{0.4}{0.0034} \times 1.6 \times 0.77 \text{ mg KCl} = 0.145 \text{ g KCl}$$

auf der Wanderung, d. h. an der Stromleitung beteiligt sein.

Da nun das Porenvolumen der von uns benutzten PUKALL'schen Thonmasse durch Wägen der absorbierten Wassermenge zu etwa 20% bestimmt wurde, so sind in einem Diaphragmenabschnitt von $100 \text{ qcm} \times 0.4 \text{ cm} = 40 \text{ ccm}$ Volumen 8 ccm der Lösung absorbiert. Ist diese, wie bei unseren Versuchen, anfangs etwa 20-prozentig, so sind 1.6 g KCl in dem betrachteten Diaphragmenabschnitt vorhanden, von denen im vorliegenden Falle etwa 67 v. H. dissoziiert sind, d. h. es sind insgesamt 1.07 g Kalium- und Chlorionen vorhanden, von denen aber nur 0.145 g, also 13.5%, zur Stromleitung benutzt werden.

Diese Rechnung hat zur Voraussetzung, daß die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in einem porösen Diaphragma denen in der Lösung gleich sind. Das wird aber wohl kaum der Fall sein, sondern dort werden der Fortbewegung der Ionen jedenfalls auch grössere Reibungswiderstände im Wege stehen als hier. Dazu kommt, daß die Wege der Ionen im allgemeinen eine grössere Länge besitzen dürften, als der Wandstärke des Diaphragmas entspricht, da ja die Porenkanäle wohl nur zum geringsten Teil senkrecht, zumeist wohl schräg gegen die Grenzfläche des Diaphragmas gerichtet und in ihrem Lauf auch vielfach gewunden sein werden. Dadurch erscheint der oben berechnete Bruchteil der die Stromleitung bei unseren Versuchen bewirkenden Ionen als ein unterer Grenzwert.

In jedem Falle befinden sich im Diaphragma, und natürlicherweise auch im freien Elektrolyten Ionen, welche an der Stromleitung unbeteiligt sind, und sich unabhängig von dieser bewegen können. Sobald einmal die Poren des Diaphragmas sich mit Unterstützung der Kapillarität mit dem Elektrolyten gefüllt haben, so

werden neben den Überführungserscheinungen durch den Strom auch die Vorgänge der gewöhnlichen Diffusion zwischen Kathodenraum und Diaphragma einerseits und diesem und dem Anodenraum andererseits Platz greifen können.

Die auf diesem Wege durch einen Querschnitt hindurchdringenden Salzmengen sind gegeben:

1. Durch die Größe dieses Querschnittes selbst;
2. durch den zwischen beiden Seiten des Querschnitts herrschenden Unterschied in der Konzentration des betreffenden Salzes, durch das Konzentrationsgefälle;
3. durch den Diffusionskoeffizienten des betreffenden Salzes; und
4. durch die für den Vorgang zur Verfügung stehende Zeit.

Es entsteht nun zunächst die Frage, ob und inwieweit etwa zwischen den im Kathodenraum auftretenden verschiedenen Stoffen bei derselben Elektrolyse Unterschiede hinsichtlich ihrer Beteiligung an den Diffusionsvorgängen zu erwarten sind. Die Anodenlösung mag hier wieder als reine Chloridlösung betrachtet werden, da die Diffusion der Chlorsauerstoffsalze jedenfalls kaum von wesentlicher Bedeutung für das Ergebnis der Elektrolyse sein wird. Haben wir es mit einem gegebenen Diaphragma, also einem konstanten Querschnitt zu thun, so sind während desselben Zeitabschnittes für den Verlauf der Diffusion gemischter Lösungen die unter Nr. 2 und 3 genannten Faktoren maßgebend, von deren letzterem NERNST ja nachgewiesen hat, daß der bei Elektrolyten mit deren Wanderungserscheinungen in engstem Zusammenhange steht. Daher besitzen Alkalihydrate wegen der größeren Beweglichkeit des Hydroxylions einen höheren Diffusionskoeffizienten als die entsprechenden Chloride. Dieser Unterschied kommt hier aber verhältnismäßig wenig in Betracht, in Anbetracht der folgenden Umstände.

Zwischen den Chloridkonzentrationen im Kathoden und Anodenraum läßt man beim Diaphragmenprozeß nicht gern sehr große Differenzen bestehen; hier ist das Konzentrationsgefälle im allgemeinen nicht erheblich und wirkt dahin, im Diaphragma eine Chloridkonzentration zu erhalten, welche zwischen der im Kathoden- und im Anodenraum jeweilig herrschenden etwa in der Mitte liegt.

Ganz anders aber ist es mit dem vom Kathodenraum durch das Diaphragma nach der Anodenzelle herüberdiffundierenden Alkali-

hydrat. Da hier jedes eindringende Hydroxyd sofort verschwindet, besteht auch hier kein der weiteren Diffusion entgegenwirkender osmotischer Druck; es wird also hier mit Zunahme des Alkalis im Kathodenraum und entsprechend reichlicherem Einwandern desselben in die Poren des Diaphragmas zwischen diesem und dem Anodenraum ein immer größeres Konzentrationsgefälle für das Alkali sich herausstellen, und demgemäß seine freie Diffusion in die Anodenlösung hinein immer umfangreicher werden.

Werden also nicht nur durch die Stromleitung, sondern auch durch Diffusionsvorgänge die Verminderungen der Alkali- und der Chlorausbeute herbeigeführt, so entsteht die weitere Frage, in welchem Umfange jeder dieser Faktoren an den auftretenden Verlusten beteiligt ist. Hierüber läßt sich Bestimmtes nicht sagen, sondern nur soviel, daß ein stärkeres Hervortreten der im allgemeinen nur geringfügigen Diffusion wesentlich durch zwei Dinge begünstigt werden wird: Sie wird, wie es aus der oben angeführten Rechnung ohne weiteres folgt, einerseits umsomehr Bedeutung erlangen, je mehr Ionen für die Vorgänge der Diffusion zur Verfügung stehen, d. h. je größer das relative Porenvolumen verschiedener Diaphragmen¹ oder aber je größer bei gleichem relativen Porenvolumen die von einem Strome von gegebener Stärke durchflossene Diaphragmenfläche, je geringer also die auf das Diaphragma bezogene Stromdichte ist. Andererseits aber werden die Diffusionsvorgänge umsomehr hervortreten, in je längerer Zeit mit demselben Diaphragma eine bestimmte Alkalikonzentration im Kathodenraum erreicht werden soll, je größer also z. B. das Volumen der Kathodenflüssigkeit ist, oder mit je geringerer Stromstärke, also wiederum mit je kleinerer, auf das Diaphragma bezogener Stromdichte man arbeitet. Die letztere Größe ist also für die Ergebnisse des in Rede stehenden elektrolytischen Prozesses von besonderem Interesse, während die kathodische Stromdichte hierfür von gar keinem, die anodische, wie wir sahen, von nur geringfügigem Einfluß ist.

Die oben für die Alkalistromausbeute gegebene Formel (b) kann, wie man sieht, da sie nur einem Teile der Alkaliverluste Rechnung trägt,

¹ Dasselbe wurde bei gewöhnlichen Thonzellen zu 35–40% gefunden.
" " " einem techn. Cementdiaphragma zu 26% " "
" " " PURALL'scher Thonmasse zu 20% " "

für die wirklich erzielte Stromausbeute nicht uneingeschränkt maßgebend sein. Ihre Anwendung wird noch dadurch erschwert, daß die in die Formel einzusetzenden Molekularkonzentrationen von Alkalichlorid und -hydrat bei einem Diaphragma von endlicher Dicke offenbar nicht mehr diejenigen sind, welche in der Kathodenzelle herrschen, sondern die, welche in der an den Anodenraum angrenzenden Diaphragmenschicht bestehen, denn nur die von hier in den Anodenraum eindringenden Hydroxylmengen entsprechen wirklich den Alkaliverlusten. Die Chloridkonzentration wird in diesen Schichten derjenigen, welche im Anodenraum herrscht, um so ähnlicher sein, je dicker das Diaphragma ist, und insofern könnte das Aufrechterhalten einer konzentrierten Anodenlösung auch die Alkaliausbeute günstig beeinflussen. Die durchschnittliche Hydroxydkonzentration im Diaphragma wird hinter derjenigen in der Kathodenzelle etwas zurückbleiben, da ja immer nur ein Teil ihrer hier durch den Strom bewirkten Konzentrationsvermehrung mittels Wanderung der im Diaphragma befindlichen Lösung sich mitteilt, und da es ja stets einige Zeit erfordert, bis das bei einer bestimmten im Kathodenraum herrschenden Alkalikonzentration in das Diaphragma eingedrungene Hydroxyd dieses auch durchwandert hat. Dieses Zurückbleiben der im Diaphragma vorhandenen Hydroxydkonzentration wird nun aber umso mehr ausgeglichen werden, je mehr Zeit für die freiwillige Diffusion zur Verfügung steht. Alle diese Verhältnisse sind so verwickelt, daß sie in ihrem Zusammenwirken kaum genügend übersehen werden können; es kann daher die Formel (b) weniger zur genauen Berechnung der Ausbeuten benutzt werden, als zur vergleichweisen Schätzung des Einflusses dieser oder jener Änderung in den Versuchsbedingungen auf unter bestimmten Verhältnissen gewonnene Ergebnisse.

Mit diesen Darlegungen ist nun aber die Bedeutung des Diaphragmas für elektrolytische Prozesse nicht erschöpft. Denn es gesellt sich zu den bisher betrachteten Erscheinungen noch diejenige der schon vor vielen Jahren von G. WIEDEMANN und von QUINCKE etwas näher untersuchten, sogenannten elektrischen Endosmose.¹ Es besteht die Thatsache, daß wenn die Bahn eines einen wässrigen Elektrolyten durchfließenden Stromes an einer Stelle kapillar verengt ist, dadurch in der Richtung des positiven Stromes, also von der Anoden- nach der Kathodenabteilung ein Strömen der Anoden-

¹ Vgl. WIEDEMANN, *Elektrizität*, 2. Aufl., 1, 993 ff.
Z. anorg. Chem. XXIII.

lösung erfolgt. Das gleiche tritt natürlich ein, wenn statt einer einzigen Kapillare ein ganzes System von solchen, wie es in einem porösen Diaphragma vorliegt, zwischen die Elektroden eingeführt wird. Diese Strömung der Anodenlösung wirkt also dem die Stromverluste bedingenden Übertritt von Teilen des Elektrolyten aus dem Kathodenraum nach dem Anodenraum entgegen, ist also geeignet, die Stromausbeute zu erhöhen.

Die elektrische Endosmose treibt so lange Teile des Elektrolyten in den Kathodenraum, bis das Niveau der Kathodenlösung so hoch über das der Anodenlösung gestiegen ist, daß der hydrostatische Druck dieser Flüssigkeitssäule ihr das Gleichgewicht hält. Der so erreichte Druckwert kann ein verschiedener sein, je nach dem Material des Diaphragmas; er ist proportional dessen Dicke und umgekehrt proportional dem Quadrat des Querschnittes jeder einzelnen Kapillare; er wird also auch bei Diaphragmen aus dem gleichen Material verschieden sein können. Ferner ist dieser Druck proportional der Stromstärke und umgekehrt proportional der Leitfähigkeit der Kathoden- wie der Anodenlauge, soweit die bisher für Kupfer- und Zinkvitriollösungen ausgeführten Versuche hierüber ein Urteil ermöglichen.

Wir haben also beim Diaphragmenprozess in der Alkaliausbeute das Endresultat dreier neben- und gegeneinander wirkender Einflüsse, von denen jeder wieder von den Versuchsbedingungen in besonderer Weise abhängt. Die Chlorausbeute ist gegeben durch die Alkaliausbeute, und erfährt noch durch die im Anodenraum sich abspielenden rein chemischen, bzw. elektrochemischen Vorgänge besondere Veränderungen.

3. Experimenteller Teil.

Sollten die schon der Theorie nach sehr verwickelten Verhältnisse bei der Alkalichloridelektrolyse mit Diaphragma durch Versuche näher geprüft werden, so war dazu nötig, daß wir uns durch dieselben eine möglichst eingehende Kenntnis von dem zeitlichen Verlauf des in Rede stehenden Vorganges erwarben, und zwar durch analytische Feststellung der Konzentrations- und Mengenänderungen aller bei dem Vorgang in Betracht kommenden Stoffe. Wir haben unsere hierauf zielenden Versuchsreihen vorderhand auf die Verhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur beschränkt; dabei

dienten zunächst Platiniridiumplatten als Anoden, wie solche auch bei den theoretischen Erwägungen vorausgesetzt waren, und erst in einer späteren Versuchsreihe wurde der besondere Einfluß von Kohlenanoden einer näheren Prüfung unterzogen. Bei allen Versuchen bestanden die Diaphragmen aus PUKALL'scher Thonmasse; unsere Ergebnisse dürfen also nicht ohne Vorsicht auf andere Diaphragmen, z. B. solche aus Cement, übertragen werden.

A) Versuche mit Platiniridiumanoden.

a) Die angewandten analytischen Verfahren.

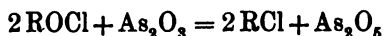
1. Untersuchung der Kathodenlösung. In der Kathodenflüssigkeit waren Alkalihydrat und Alkalichlorid zu bestimmen, was durch Titration mit Normalschwefelsäure, bezw. mit Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösung leicht geschehen konnte.

2. Untersuchung der Anodenlösung. Schwieriger gestaltete sich eine genaue Analyse der nach einer bestimmten Stromwirkung verbleibenden Anodenlauge. In dieser war außer freiem Chlor zu erwarten: entweder Chlorid neben Salzsäure und vielleicht etwas Chlorat, oder Chlorid neben unterchloriger Säure (vielleicht etwas Hypochlorit) und Chlorat. Vorversuche entschieden für die letztere Möglichkeit.

Das freie Chlor läßt sich, wie vielfache Versuche dargethan haben, und es auch lange bekannt ist, aus seinen wässerigen Lösungen durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes in 15—20 Minuten vollständig verjagen; riecht eine Lösung auch nach dieser Behandlung noch nach Chlor, so entsteht dieses dauernd in ihr durch chemische Prozesse. Da das freie Chlor für uns nur insofern Wert hatte, als es zur Chlorausbeute hinzugehörte, so haben wir es stets, ehe wir die Analyse begannen, aus der Lösung vertrieben und in den zur Bestimmung der Chlorausbeute dienenden Vorlagen aufgefangen.

Die Bestimmung des Hypochloritsauerstoffes geschieht sehr genau und zuverlässig nach dem Verfahren von PENOT mittels arseniger Säure. In der bei dieser Operation erhaltenen Lösung kann man nun alsbald, nach Ansäuerung mit chlorfreier Salpetersäure, die Chloridtitration nach VOLHARD vornehmen. Man findet hierbei neben dem ursprünglich vorhandenen Chlorid auch dasjenige, welches aus dem Hypochlorit bei dessen Reduktion durch die arsenige Säure

entstanden ist. Stellt man letztere so ein, daß 1 ccm 0.1 mg-Äquivalent Sauerstoff entspricht, so hat man, da nach der Gleichung:



aus 2 Äquivalenten Hypochloritsauerstoff 1 Äquivalent Chloridchlor entsteht, von der Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter 0.1-norm. Silberlösung die Hälfte der aufgewandten Kubikcentimeter Arsenigsäurelösung abzuziehen, um das wirklich vorhandene Chlorid finden zu können.

Die Chloratbestimmung geschieht mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit durch Destillation der Lösung mit Salzsäure und Auffangen des entweichenden Chlors durch Jodkalium-

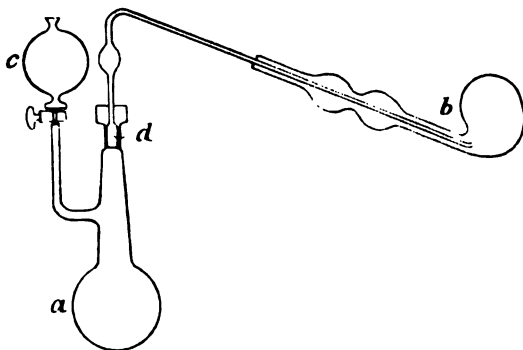


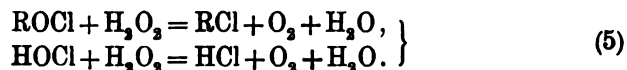
Fig. 1.

a) Zersetzungskolben; b) Absorptionsretorte; c) Trichter zur Aufnahme der für die Zersetzung notwendigen konz. HCl; d) Eingeschliffenes Ableitungsrohr.

lösung in dem durch nebenstehende Zeichnung (Fig. 1) wiedergegebenen Apparat. Durch Abzug des für die gleiche Lösungsmenge gefundenen Hypochloritsauerstoffes von dem dem ausgeschiedenen Jod äquivalenten Gesamtsauerstoff ergibt sich der Chloratsauerstoff.

Von großer Bedeutung war es für die Prüfung der Theorie, ein Verfahren zu besitzen, durch welches man unterchlorige Säure von ihren Salzen unterscheiden und eventuell neben ihnen bestimmen konnte, durch welches man also feststellen konnte, ob wirklich, wie die Theorie verlangt, aller Hypochloritsauerstoff als freie unterchlorige Säure in der Anodenlösung vorhanden war. Auf gewöhnlichem acidimetrischen Wege ist dies wegen der Zerstörung der Indikatoren durch die unterchlorige Säure nicht möglich. Leicht aber liefs sich das Ziel erreichen durch Benutzung

der bekannten, von LUNGE zur gasanalytischen Untersuchung des Chlorkalks benutzten Umsetzung, welche unterchlorige Säure oder ihre Salze mit Wasserstoffsperoxyd geben. Dies vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur momentan und glatt nach folgenden Gleichungen:



Es ist dazu nur nötig, daß man einen Überschufs der etwa 3%igen Wasserstoffsperoxydlösung des Handels schnell und unter lebhaftem Umrühren mit der Hypochloritlösung vermischt; in wenigen Augenblicken ist die Entwicklung des Sauerstoffes vollendet, den man auffangen und messen kann, wodurch man für die Bestimmung des Hypochloritsauerstoffes eine Kontrolle gewinnt.

War die Lösung des Wasserstoffsperoxyds neutral, bezw. vor der Benutzung neutralisiert, so erhält man nach der Umsetzung eine der ursprünglich vorhandenen unterchlorigen Säure genau äquivalente Menge von Salzsäure, welche durch 0.1-norm. Natronlauge zu messen ist. Da auf zwei als unterchlorige Säure vorhandene Äquivalente Hypochloritsauerstoff 1 Äquivalent Natronlauge verbraucht wird, so hat man nur die doppelte Zahl der von letzterer angewandten Kubikcentimeter von derjenigen abzuziehen, welche vorher an Arsenigsäurelösung der oben erwähnten Konzentration nötig gewesen, um zu wissen, wieviel des Hypochloritsauerstoffes etwa in Gestalt von neutralem Hypochlorit vorlag.

Die folgenden Versuche lassen die Zuverlässigkeit des Verfahrens beurteilen. Dabei wurden je 5 ccm der zu untersuchenden Hypochloritlösung in ein kurzes Reagensglas gebracht, welches mit einem ein Gasableitungsrohr und eine kleine Hahnbürette tragenden Kork verschlossen war. Jenes mündete unter einem Gasmefsrohr; aus dieser liefs man jedesmal 2 ccm 3%iger neutraler Wasserstoffsperoxydlösung schnell und unter lebhaftem Schütteln in das Reagensglas einfliefsen. War die Gasentwicklung beendet, so wurde das Gas in einer HEMPEL'schen Bürette gemessen. Abzüglich der zugeflossenen 2 ccm entsprach nach obigen Gleichungen die Hälfte des entwichenen Gases dem vorhandenen Hypochloritsauerstoff.

1. Eine durch Einleiten von Chlor in Natronlauge hergestellte und möglichst neutrale Hypochloritlösung, welche nach dem Ergebnis der Titration nach PENOT 0.3024 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm enthielt, gab bei der oben beschriebenen Analyse folgende Werte:

Versuch Nr.	I	II	III	IV
g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	0.3062	0.3182	0.3117	0.3103

Die erhaltene Lösung war genau neutral.

2. Eine nach BALARD hergestellte Lösung von freier unterchloriger Säure, welche nach der Titration 0.350 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm enthielt und demnach zur Neutralisation von 5 ccm 1.09 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge brauchen würde, gab folgende Ergebnisse:

Versuch Nr.	V	VI	VII
g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	0.345	0.847	0.825
ccm $n/10$ -NaOH verbraucht auf 5 ccm der Lösung	1.10	1.09	1.12

Liefs man das Wasserstoffsperoxyd nicht schnell, sondern nur langsam einfließen, so wurde zu wenig Sauerstoff gefunden und zu wenig Natronlauge verbraucht:

Versuch Nr.	VIII	IX	X
g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm	0.27	0.30	0.25
ccm $n/10$ -NaOH verbraucht auf 5 ccm der Lösung	0.85	0.95	—

Der Grund dafür liegt darin, daß bei zu langsamem Zufließen von Wasserstoffsperoxyd die entstehende Salzsäure Zeit und Gelegenheit hat, mit noch vorhandener unterchloriger Säure nach der Gleichung $\text{HCl} + \text{HOCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ freies Chlor zu bilden. In der That roch bei den fehlerhaften Analysen das aufgesammelte Gas stets nach Chlor, und hierin hat man ein Kriterium für die Richtigkeit der Analyse. Bei neutralen oder alkalischen Hypochloritlösungen spielt demnach, wie es auch der Versuch zeigt, die Geschwindigkeit, mit der das Wasserstoffsperoxyd zufließt, für das Ergebnis keine Rolle.

3. Untersuchung der aus der Anodenzelle entweichenden Gase. Unter den beim Diaphragmenprozess auftretenden Gasen können diejenigen der Kathodenzelle ununtersucht bleiben, da kein Einfluß da ist, die Reinheit und die der Stromstärke entsprechende Menge des hier auftretenden Wasserstoffes zu stören. Dagegen besteht das aus der Anodenzelle sich entwickelnde Gas aus einem in der Zusammensetzung wechselnden Gemenge von Chlor und Sauerstoff. Wenn, wie die theoretischen Erörterungen in Abschnitt 2A

ohne weiteres erkennen lassen, dessen Analyse und der Vergleich seiner Menge mit dem gleichzeitig in einem Knallgasvoltameter entwickelten Sauerstoff auch nicht, wie in anderen Fällen, zur Bestimmung der jeweiligen Stromausbeute dienen kann, so ist dieselbe, wie sich zeigen wird, doch nach anderer Richtung nicht ohne Vorteil. Man führt sie mit einer einfachen HEMPEL'schen Gaspipette aus, welche mit starker Natronlauge beschickt ist. So lange diese noch nicht allzuweit mit Chlor gesättigt ist, sind die gewonnenen Ergebnisse sehr genau. Den im wesentlichen aus Sauerstoff bestehenden Gasrest führt man in die Kupferpipette über und bringt eine etwa verbleibende kleine Stickstoffmenge als Luft vom Gesamtgas in Abzug.

b) Die Versuchsanordnung.

Die in diesem Teil beschriebenen Versuche wurden ausschließlich mit Chlorkaliumlösungen ausgeführt. Als Gefäß zu ihrer Elektrolyse wurde ein 20 cm hoher, 13 cm breiter und 8 cm tiefer rechteckiger Glastrog benutzt, dessen innere Breitseiten von zwei gut anliegenden, die Kathode bildenden Eisenblechen bedeckt waren. Zwischen sie wurde eine schmale, rechteckige, 16 cm hohe, 11 cm breite und 4.5 cm tiefe Thonzelle von 4 mm Wandstärke eingestellt und in ihr die Anoden angebracht. Zum zeitweisen Umrühren der Kathodenlauge diente ein die Anodenzelle gabelförmig umfassender Glasstab.

Als Anoden wurden je zwei 4.5×12.0 cm große Bleche aus Platiniridium senkrecht nebeneinander in die Thonzelle eingehängt, und diese wurde durch ein eingepaßtes dickes Stück Gummi dicht verschlossen. Letzteres hatte vier Durchbohrungen: durch zwei derselben gingen die Glasröhren, in welche die Zuleitungen zur Anode eingeschmolzen waren, durch die dritte das Gasableitungsrohr und durch die vierte ein bis auf den Boden der Zelle reichendes Glasrohr, durch welches im erwünschten Augenblick zur Vertreibung des Chlors aus der Lösung ein Luftstrom in die Anodenzelle geblasen werden konnte.

Die so vorgerichtete Zelle wurde mit Kupfervoltameter, Strom- und Spannungsmesser in einen von einer Akkumulatorenbatterie gespeisten Stromkreis eingeschaltet.

Die aus der Zelle tretenden Gase gelangten, wenn die Chlorausbeute bestimmt werden sollte, in eine mit starker Natronlauge beschickte Vorlage, oder aber, wenn das nicht beabsichtigt wurde,

in eine Art von Chlorkalkkammer. Eine solche stellt man sich, wie es schon gelegentlich beschrieben ist, leicht her, wenn man einen Trichter oder den oberen abgesprengten Teil einer Flasche mit der weiten Öffnung nach unten, z. B. in einer geeignet großen Kiste, auf eine Unterlage von grob zerkleinerter Holzkohle stellt, am Stiel des Trichters oder im Hals der Flasche ein aus der Kiste herausragendes Glasrohr befestigt und im übrigen die Kiste mit abwechselnden Schichten von gelöschtem Kalk und Holzkohle anfüllt. Eine solche Einrichtung erlaubt, große Mengen Chlor ohne die geringste Belästigung zu beseitigen und machte bei unserer Arbeit die Benutzung des Abzuges völlig entbehrlich.

Diese Vorlage wurde benutzt, wenn das aus der Anodenzelle austretende Gas zur Analyse aufgefangen werden sollte. Sie wurde

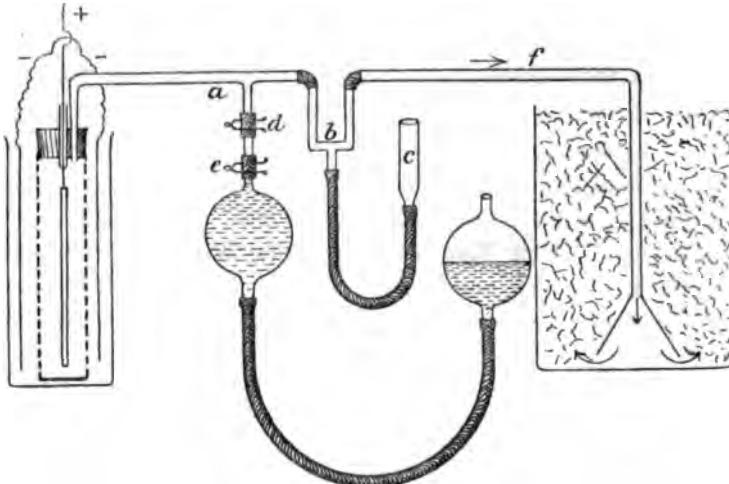


Fig. 2.

mit der Anodenzelle durch ein gläsernes T-Stück *a* (in nebenstehender Fig. 2) verbunden, und zwar so, daß zwischen diesem und der Kalkvorlage ein starker, durch einen Quetschhahn zu schließender Gummischlauch oder, wie Herr stud. GRÄBE es bei seinen später zu beschreibenden Versuchen als zweckmäßiger fand, der Wasserverschluß *b* eingeschaltet war, welcher durch Heben und Senken des Niveaurohres *c* geschlossen und geöffnet werden kann und gleichzeitig den Gasdruck in der Anodenzelle anzeigt.

Das untere Ende des T-Stückes konnte mit dem zum Auffammeln der Gase dienenden Apparat verbunden werden und trug dazu an einem kurzen, durch den Quetschhahn *d* zu schließenden

ammischlauch ein kleines und enges Ansatzröhrchen, welches mit m den Gassammelapparat durch den Quetschhahn ϵ abschließen- n Gummischlauchstück zu verbinden war. Jener Apparat bestand s einer 500 ccm fassenden Glaskugel, an welche oben ein mit m T-Stück zu verbindendes Kapillarrohr, unten ein weiteres, die arke tragendes und ein Niveaugefäßs führendes Glasrohr ange- hmolzen war. Vor der Gasentnahme wurde der Apparat mit durch dor nahezu gesättigter Kochsalzlösung beschickt.

Zum Zweck der Gasentnahme wurde die Verbindung der Anoden- lle mit der Kalkvorlage geschlossen und im nächsten Augenblick rch Öffnen der Hähne d und ϵ diejenige nach dem Gassammel- fäßs geöffnet; durch langsames Senken des Niveaugefäßses wurde für gesorgt, dafs während der Gasentnahme der Druck in der odenzelle möglichst konstant blieb. War die Operation beendet, wurden die Hähne d und ϵ schnell geschlossen und sofort die rbindung nach der Kalkvorlage wieder freigegeben.

Da mit dieser Versuchsanordnung ja, wie erwähnt, im wesent- hen der zeitliche Verlauf des Diaphragmenprozesses festgestellt rden sollte, wurde fast ausschliesslich mit einer bestimmten kon- anten Stromstärke gearbeitet. Als solche wurde 5 Amp. gewählt, d durch eine Stromdichte von 0.023 Amp./qcm an der Anode und n 0.016 Amp./qcm, bezogen auf die wirksame Diaphragmenfläche, geben war. Die Spannung betrug dabei gewöhnlich 3.6 Volt, nnte aber, wenn die Anodenlösung stark erschöft war, auf 4.0 ; 4.5 Volt ansteigen.

In der Anodenzelle wurde, um die Versuche möglichst lange tsetzen zu können, von einer bei gewöhnlicher Temperatur nahezu sättigten Chlorkaliumlösung ausgegangen; die Konzentration der thodenlösung wurde so gewählt, dafs diese die gleiche Menge lorkalium enthalten sollte, wie die Anodenlösung. Demgemäß urde jede Elektrolyse, bei der nicht gerade der Einfluss von nderungen in der Chloridkonzentration untersucht werden sollte, gonnen mit

500 ccm Anodenlösung, welche in 100 ccm 28 g KCl enthielt, d 700 ccm Kathodenlösung, welche in 100 ccm 20 g KCl enthielt.

c) Die Ausführung der Versuche und ihre Ergebnisse.

Es bestand ursprünglich die Absicht, während einer Elektrolyse bestimmten Zeitabschnitten, womöglich von Stunde zu Stunde, estimmungen aller bei der Elektrolyse entstehender Stoffe vorzu-

nehmen. Doch erwies es sich als eine, zumal bei längeren Versuchen, äußerst anstrengende Arbeit, die nötige Zahl von Werten mit wünschenswerter Genauigkeit zu erhalten. Besonders erschwert wurde dies durch die infolge der elektrischen Endosmose dauernd sich vollziehende Vermehrung der Kathoden- und Verminderung der Anodenlauge. Beider Volumina mußten in jedem Augenblick aber bekannt sein, um die mit aliquoten Teilen der Lösung gewonnenen Titrationsergebnisse auf das Gesamtvolumen umrechnen zu können. Während eine Aichung des Kathodengefäßes die Ausdehnung der Kathodenlauge ungefähr zu verfolgen gestattete, entzog sich die Volumenänderung der Anodenlauge der Wahrnehmung.

Nach den Vorversuchen wurde daher bei der ersten endgültigen Versuchsreihe, der Reihe A, so verfahren, daß von Zeit zu Zeit die Kathodenlauge untersucht wurde. Tauschte man jedesmal im Augenblick der Probenahme die Kathode im Kupfervoltmeter gegen eine neue aus, und geschah das gleiche mit einer zur Aufsammlung des entweichenden Chlors bestimmten, mit Natronlauge beschickten Vorlage, so konnte die in jedem Zeitabschnitt erhalten Alkali- und der Chlorausbeute bestimmt werden. Die Zusammensetzung der Anodenlauge konnte dann freilich erst am Schluß jedes der Versuche festgestellt werden. Liefs man diese aber verschieden lange Zeiten dauern, so konnte damit doch auch die Frage nach dem zeitlichen Verlauf der Änderungen in der Anodenlauge beantwortet werden. Die so gewonnenen Ergebnisse zeigen die folgenden Zusammenstellungen.

Versuchsreihe A.

I. Untersuchungen in der Kathodenzelle.

a) Veränderungen im Chlorkaliumgehalt.

Versuch Nr.	Gesamtmenge des Chlorkaliums in der Kathodenlauge in g				Konzentration des Chlorkaliums in g auf 100 ccm			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Vor dem Versuch	141.9	143.9	147.1	140.1	20.27	20.55	21.01	20.01
Nach 2 Std.	—	—	134.9	—	—	—	17.75	—
„ 4 „	128.8	122.8	125.9	123.0	16.2	16.2	16.57	16.18
„ 6 „	—	118.7	118.7	—	—	15.6	15.62	—
„ 8 „	—	—	116.9	113.9	—	—	15.39	14.99
„ 10 „	—	—	—	112.8	—	—	—	14.84

b) Der Zuwachs an Kalihydrat.

Versuch Nr.	Gesamtmenge des entstandenen Kalihydrats in g				Konzentration des Kali- hydrats in g auf 100 ccm			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Nach 2 Std.	19.62	—	17.8	—	2.58	—	2.34	—
„ 4 „	33.6	33.1	32.1	33.2	4.4	4.2	4.21	4.48
„ 6 „	—	47.0	45.7	—	—	6.1	6.09	—
„ 8 „	—	—	56.8	60.1	—	—	7.47	7.91
„ 10 „	—	—	—	70.6	—	—	—	9.29

c) Stromausbeute an Kalihydrat.

Versuch Nr.	Während der Bildung des Kalihydrats im Kupfervolta- meter abgeschiedene g Kupfer				Gesamtstromausbeute an Alkali in Hundertteilen der theoretischen			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Nach 2 Std.	12.86	—	11.47	—	86.5	—	88.0	—
„ 4 „	23.99	24.13	23.18	23.60	79.5	78.3	76.5	79.7
„ 6 „	—	36.10	34.79	—	—	74.0	74.6	—
„ 8 „	—	—	46.64	46.49	—	—	69.1	73.4
„ 10 „	—	—	—	58.32	—	—	—	68.7

II. Untersuchungen über die Anodenzelle.

a) Stromausbeute an Chlor.

Versuch Nr.	Chlormenge, die in der Zelle entwickelt wurde in g				Gesamtchlorausbeute in Hundertteilen der theoretischen			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Nach 2 Std.	11.71	—	9.35	—	81.6	—	73.0	—
„ 4 „	20.48	19.01	—	18.74	82.8?	70.5	—	71.1
„ 6 „	—	27.77	28.1	—	—	68.8	70.2	—
„ 8 „	—	—	35.05	36.4	—	—	67.3	70.2
„ 10 „	—	—	—	45.3	—	—	—	69.6

b) Zusammensetzung der Anodenlauge (500 ccm)

Versuch Nr.	Zeitdauer des Versuchs	Chloridmenge vor dem Versuch in g	Chloridmenge nach dem Versuch in g	Chloratmenge nach dem Versuch in g	Menge der unterchlorigen Säure nach dem Versuch in g	Chloratsauerstoff in 100 ccm in g	Hypochloritsauerstoff in 100 ccm in g
1	4 Std.	141.9	108.0	0.313	4.080	0.0243	0.252
2	6 „	143.9	91.14	1.206	5.788	0.0945	0.352
3	8 „	147.1	82.3	2.705	6.541	0.212	0.399
4	10 „	140.1	56.9	4.723	5.407	0.370	0.329

III. Zusammenstellung der Mittelwerte für die erhaltenen Ausbeuten.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Alkalikonzentration in g auf 100 ccm	in Hundertteilen der theoretischen	
		Alkaliausbeute	Chlorausbeute
2 Stunden	2.46	87.2	77.8
4 „	4.32	78.5	70.8
6 „	6.10	74.3	69.5
8 „	7.69	71.2	68.7
10 „	9.29	68.7	69.6

Diese Versuche waren insofern noch mangelhaft, als die wiederholte Entnahme von Proben aus dem Kathodenraum sowie die in einzelnen Abschnitten erfolgende Bestimmung der Chlorausbeute mancherlei Genauigkeitsstörungen im Gefolge hatte. Auch waren die Versuche, da sie mit etwas wechselnden Chloridkonzentrationen begonnen wurden, nicht ganz streng untereinander vergleichbar. Deshalb wurde eine neue Versuchsreihe eingeleitet, bei der auf jede Entnahme von Flüssigkeitsproben während der Elektrolyse verzichtet wurde. Es wurden die einzelnen Versuche verschieden lange Zeit fortgesetzt; nach Schluß jedes derselben wurde die Kathodenlauge gemessen, auf 1000 ccm aufgefüllt und analysiert, die Anodenlauge zunächst durch Einblasen von Luft während 20 Minuten von gelöstem Chlor befreit, dann auf 500 ccm aufgefüllt und genau analysiert. Hierbei wurde die Chlorausbeute durch Auffangen der während der Elektrolyse und dem nachherigen Lufteinblasen entweichenden Chlormenge in starker Natronlauge und Analyse eines aliquoten Teiles derselben bestimmt.

Ganz streng exakt sind auch diese Versuche nicht; denn wenn nur die Kathodenlauge und die Anodenlauge analysiert werden, so

bleiben die vom Diaphragma aufgenommenen Flüssigkeitsteile unberücksichtigt; diese sind aber nicht ganz gering, da das Porenvolumen des bei den folgenden Versuchen benutzten Diaphragmas durch Wägen des absorbierten Wassers zu etwa 40 ccm gefunden wurde. Die darin befindlichen Teile von Salzlösungen sind nur durch langes Auswässern zu entfernen, zum größten Teil freilich schon durch etwa 12stündige Behandlung mit großen Wassermengen. Daher haben wir, um stets dasselbe Diaphragma anwenden zu können, dieses stets nach Schluß eines Versuches über Nacht möglichst ausgewaschen, aber die in jedem Falle sicher ungenaue Bestimmung der ausgezogenen Salzmengen unterlassen und die Waschlösung verworfen. Diese Arbeitsweise hat zur Folge, daß die beobachteten Alkaliverluste etwas größer sind, als die wirklich aufgetretenen, und daß zwischen der angewandten Chloridmenge einerseits und der am Schluß jedes Versuches noch vorhandenen und der in seinem Verlauf zersetzten andererseits eine nahezu konstante kleine Differenz hervortritt. Für unsere Ergebnisse freilich waren diese Fehler ohne Bedeutung, und daher haben wir uns nicht bemüht, sie zu vermeiden.

Versuchsreihe B.

I. Untersuchungen in der Kathodenflüssigkeit.

Versuch Nr.	Versuchsdauer	Kaliumchlorid		Kalihydrat		Im Kupfer-voltameter während des Versuchs ab-geschiedenes Kupfer in g	Alkali-ausbeute in Hundert-teilen der theoretischen
		zu Beginn des Versuchs in g	am Schluß des Versuchs in g	Ent-standene Gesamt-menge in g	in 100 ccm ent-standenen Menge in g		
5	2 Std.	146.2	135.0	18.4	2.6	12.0	87.2
6	4 „	146.2	126.7	32.68	4.3	23.65	78.4
7	6 „	146.2	122.8	48.0	6.32	35.76	76.2
8	8 „	146.2	117.1	63.05	8.3	49.12	72.6
9	10 „	146.2	116.6	77.71	10.2	60.28	72.5
10	12 „	146.2	113.4	87.16	11.2	72.32	68.4
11	17 „	143.0	116.6	116.9	13.9	100.91	65.6

II. Untersuchungen über die Vorgänge in der Anodenzelle.

a) Chlorausbeute.

Versuch Nr.	5	6	7	8	9	10	11
Versuchsdauer	2 Std.	4 Std.	6 Std.	8 Std.	10 Std.	12 Std.	17 Std.
Menge des entwickelten Chlors in g	10.53	19.82	29.22	37.87	47.97	54.50	78.02
Stromausbeute an Chlor in Hundertteilen der theoretischen	78.7	75.2	73.2	69.1	71.4	69.3	69.3

b) Zusammensetzung der Anodenlauge (500 ccm)

Versuch Nr.	Versuchsdauer	Chlorkalium		Kaliumchlorat am Schluß des Versuches in g	Unterchlorige Säure am Schluß des Vers. in g	Chloratsauerstoff in g auf 100 ccm	Hypochloritsauerstoff in g auf 100 ccm
		zu Beginn des Versuchs in g	nach Schluß des Versuchs in g				
5	2 Std.	146.2	119.7	0.09	1.26	0.0067	0.0769
6	4 „	146.2	106.4	0.33	3.80	0.025	0.232
7	6 „	146.2	93.15	1.18	4.73	0.091	0.289
8	8 „	146.2	75.08	2.31	6.92	0.178	0.422
9	10 „	146.2	56.37	4.04	6.20	0.314	0.378
10	12 „	146.2	46.37	6.53	5.86	0.509	0.314
11	17 „	148.0	1.24	11.71	1.48	1.31	0.13

Bei den bisherigen Versuchen wurde zur Bestimmung der Chlorausbeute das aus der Anodenzelle austretende Gas in Natronlauge geleitet und dabei tauchte das Einleitungsrohr 4—5 cm in diese ein. Der Druck dieser Flüssigkeitssäule addierte sich zu dem ohnehin schon von der Anoden- nach der Kathodenzelle wirkenden Druck der elektrischen Endosmose. Um diese Störung auszuschalten, bzw. ihre Wirkung kennen zu lernen, wurden mehrere Versuche der Reihe B wiederholt, mit dem einzigen Unterschiede, daß das Chlor hier in der Kalkvorlage aufgefangen wurde. Bei dieser Reihe C wurde also auf die Bestimmung der Chlorausbeute verzichtet, dafür bot sich Gelegenheit, das aus der Anodenzelle entweichende Gas zur Analyse aufzufangen.

Versuchsreihe C.

I. Untersuchungen in der Kathodenflüssigkeit.

Versuch Nr.	Versuchsdauer	Chlorkalium		Kalihydrat		Im Kupfervoltameter während des Versuchs abgesetztes Kupfer in g	Stromausbeute an Alkali in Hundertteilen der theoretischen
		vor dem Versuch in g	nach dem Versuch in g	entstandene Gesamtmenge in g	in 100 ccm vorhandenen Menge in g		
12	10 Std.	144.6	111.8	74.06	9.87	59.9	69.9
13	17 „	143.0	104.2	114.8	15.3	101.49	64.0

II. Zusammensetzung der Anodenlauge (500 ccm).

Versuchs- dauer	Chlorkalium		Kalium- chlorat nachdem Versuch in g	Unter- chlorige Säure nach dem Versuche in g	Chlorat- sauerstoff in g auf 100 ccm	Hypo- chlorit- sauerstoff in g auf 100 ccm
	vor dem Versuch in g	nachdem Versuch in g				
10 Std.	144.6	65.0	5.88	5.85	0.442	0.357
17 „	143.0	20.0	13.41	5.13	1.358	0.313

Zusammensetzung der aus der Anodenzelle entweichenden Gase.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	2 Std.	4 Std.	7 Std.	9 Std.	9 ³ / ₄ Std.	14 Std.	15 Std.	16 Std.
% Sauerstoff	0.54	1.9	5.4	7.1	7.6	10.3	10.6	12.1
% Chlor	99.46	98.1	94.6	92.9	92.4	89.7	89.4	87.9

War durch die vorangehenden Versuchsreihen der zeitliche Verlauf des Diaphragmenprozesses bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt, so war schliesslich nur noch zu untersuchen, welchen Einfluss eine Abänderung der bei den vorigen Versuchen konstant gehaltenen Arbeitsbedingungen, der Chloridkonzentrationen im Kathoden- und im Anodenraum oder der Stromstärke, auf die Ergebnisse haben würde. Dies geschah durch die Versuche der Reihe D, welche im übrigen ganz so wie die der Reihe C durchgeführt wurden.

Versuchsreihe D.

I. Untersuchungen in der Kathodenflüssigkeit.

Versuchs- bedingungen	Chlorkalium		Kalihydrat		Im Kupfer- voltamet. abge- schiedene Menge Cu in g	Stromaus- beute an Alkali in Hundert- teilen der theo- retischen
	vor dem Versuch in g	nachdem Versuch in g	ent- standene Gesamt- menge in g	in 100 ccm vor- handene Menge in g		
Std. mit 5 Amp. auf die Hälfte minderter Kon- zentration der Ka- thodenlauge	72.3	41.9	67.11	9.4	60.23	63.1
Std. mit 5 Amp. auf die Hälfte minderter Kon- zentration der Anodenlauge	144.6	109.3	71.32	9.5	60.03	67.2
Std. mit 1 Amp. den früher be- nutzten Konzen- trationsverhält- nissen	143.0	113.5	70.46	9.8	67.00	59.3

II. Zusammensetzung der Anodenlauge.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen	Chlorkalium		Kaliumchlorat nach dem Vers. in g	Unterchlorige Säure nach dem Vers. in g	Chloratsauerstoff in g auf 100 ccm	Hypochloritsauerstoff in g auf 100 ccm
		vor dem Versuch in g	nach dem Versuch in g				
14	Mit halber Konzentration der Kathodenlauge	144.6	66.07	7.23	5.94	0.567	0.362
15	Mit halber Konzentration d. Anodenlauge	72.3	3.24	6.02	1.26	0.472	0.077
16	Mit 1 Amp. während 50 Std.	143.0	64.5	6.86	4.95	0.587	0.302

III. Sauerstoffgehalt des aus der Anodenzelle entweichenden Gases in %.

Versuch Nr.	Nach 2 Std.	Nach 4 Std.	Nach 7 Std.	Nach 9 Std.	Nach 9 $\frac{1}{4}$ Std.
14	0.66	3.24	7.00	8.10	—
15	0.90	3.32	8.3	14.4	16.3
16	—	—	—	Nach 45 Std. 12.3	—

a) Erörterung der Versuchsergebnisse.

Die Betrachtung der in der Reihe A gewonnenen Zahlen, sowie ein Vergleich der entsprechenden der Reihe B zeigt, daß die unter gleichen Bedingungen gefundenen Werte nicht immer völlig miteinander übereinstimmen. Das darf aber bei Zahlen, welche von so mannigfachen Einflüssen gleichzeitig abhängen wie die obigen, und bei deren Bestimmung stets von kleinen Lösungsproben auf große Volumina gerechnet werden mußte, nicht Wunder nehmen. Die unter Weglassung offenbar fehlerhafter, in obigen Übersichten mit ? bezeichneter Zahlen gewonnenen Mittelwerte der Reihe A stimmen mit den Ergebnissen der Reihe B genügend überein, um gemeinsam für den Verlauf der hier in Rede stehenden Erscheinungserien als maßgebend gelten zu können.

Die Alkaliausbeute

nimmt ihrem Gesamtwert nach immer mehr ab, je mehr im Kathodenraum die Konzentration des Alkalihydrats wächst. Diese von der Theorie vorausgesehene Thatsache, die auch die FOGH'schen wie die

WINTERLER'schen Versuche bestätigen, ist ja, wie wohl allgemein bekannt, der grofse, dem Diaphragmenprozefs anhaftende Mangel.

Wie oben gezeigt, rührt diese Erscheinung daher, dafs die Einzelalkaliausbeuten in verschiedenen aufeinander folgenden Zeitabschnitten derselben Elektrolyse um so kleiner werden, je mehr vorher schon die Konzentration des Alkalihydrats in der Kathodenlösung gewachsen war. Die folgende Übersicht soll die bei Versuch 3 nacheinander betrachteten Einzelausbeuten an Alkalihydrat zeigen. Gleichzeitig enthält sie die Werte der Stromausbeute, welche nach der Formel (b_2) aus den am Ende eines jeden Zeitabschnitts in der Kathodenlauge herrschenden Konzentrationsverhältnissen eben für diesen Augenblick berechnet wurden. Die Werte von c_1 und α_1 beziehen sich auf das Chlorid, von c_2 und α_2 auf das Hydrat; sie haben die ihnen oben gegebene Bedeutung.

Zeitabschnitt des Versuches	Entstandene Alkalimenge in g	Gleichzeitig vom Strom niederschlag. Cu in g	Alkalistromausbeute in dem betr. Zeitabschnitt	c_1	α_1^1	c_2	α_2^1	Berechnete Stromausbeute am Ende des Zeitabschnitts ²
die ersten 2 Std.	17.78	11.47	88.06	0.2382	0.69	0.0418	0.85	79.2 %
die zweit. 2 Std.	14.29	11.71	69.30	0.2224	0.69	0.0754	0.80	69.3 „
die dritten 2 Std.	13.60	11.61	66.50	0.2096	0.70	0.1071	0.78	62.6 „
die vierten 2 Std.	11.11	11.85	58.02	0.2066	0.70	0.1331	0.74	55.0 „

Gesamte Alkaliausbeute gefunden: 69.1 %
berechnet: 70.0 „

Man bemerkt, wenn man von dem offenbar zu niedrig gefundenen Wert im zweiten Zeitabschnitt absieht, dafs die beobachteten Zahlen sich zwischen den Werten der Ausbeute halten, welche die Rechnung für den Anfang und das Ende des betreffenden Zeitabschnittes erwarten läfst.

Ähnliche Ergebnisse liefern andere Versuche der Reihe A. Man könnte daraus schliessen, dafs die der Formel (b) zu Grunde liegen-

¹ Die Werte von α_1 und α_2 wurden nach den oben angegebenen graphisch interpoliert.

² Setzt man willkürlich $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1$, so berechnen sich die Stromausbeuten zu 81.3; 70.4; 62.6 bzw. 55.0 %.

den Überförungsverhältnisse doch nahezu ausschließlicly bestimmend wären für die Alkaliausbeute und demnach den ganzen Verlauf des Diaphragmenprozesses.

Dennoch aber handelt es sich hier wohl nur um eine zufällige Übereinstimmung, indem unter den in den Reihen A und B eingehaltenen Versuchsbedingungen die gegen einander wirkenden Einflüsse der freiwilligen Diffusion und der elektrischen Endosmose sich ungefähr aufgehoben haben. Wie die Theorie lehrt, wird aber mit abnehmender Stromstärke unter sonst gleichen Bedingungen der Einfluß der Diffusion besonders hervortreten, um so mehr als auch dann der Druck der elektrischen Endosmose sich vermindert.

Dies lehrt besonders auffallend ein Vergleich von Versuch 12 und 16. Am Schlufs herrschte bei ihnen im Kathodenraum nahezu die gleiche Konzentration für Alkalichlorid und Alkalihydrat, und doch ist bei Versuch 12 die Alkaliausbeute 69.9%, bei Versuch 16 aber, wo nur mit $\frac{1}{5}$ der Stromstärke die gleiche Alkalimenge erreicht wurde, 59.3%.¹

Vergleicht man aber mit diesen Stromausbeuten die Spannungen, mit denen sie erhalten wurden, so ergibt sich, daß die Verbesserung jener durch Erhöhung der Stromstärke verhältnismäßig geringer war, als der dazu nötige Mehraufwand an Spannung.

Diese war bei Versuch 12 im Mittel = 3.7 Volt; 10 Wattstunden = 3.94 g KOH
und „ „ 16 „ „ = 2.85 „ 10 „ = 4.38 „ „

Man sieht also, daß es keineswegs günstig ist, den Diaphragmenprozess mit sehr hoher Stromdichte am Diaphragma zu betreiben, und daß es nur gerechtfertigt ist, wenn die Technik, wie verlautet, diese Stromdichte auf 0.01 Amp./qcm herabsetzt. Da ja mit zunehmenden

¹ Um einen ungefähren Überschlag über den Grad der Steigerung der durch die freiwillige Diffusion hervorgebrachten Alkaliverluste zu erhalten, wurde eine PUKALL'sche Thonzelle mit Normal-Kalilauge so beschickt, daß diese auch ihre Poren entfüllte, und dann in eine große Mengen lebhaft bewegten Wassers eingestellt. Als dann verliefen durch jedes Quadratdezimeter der Oberfläche in der ersten Stunde 0.14 g KOH die Zelle. Würde man durch Elektrolyse eine Normal-Kalilauge erhalten haben, und würde diese sich während einer Stunde durch die weitere Elektrolyse nur unbedeutend weiter konzentrieren, so wurde bei 1.6 Amp./qdm. der durch Wanderung vor sich gehende Alkaliverlust nach der Formel (b₂) 1.17 g KOH betragen und die Diffusion würde das in der Kathodenzelle neu verbleibende Alkali um 7% vermindern. Bei 2-fach normaler Kalilauge ergaben sich die entsprechend bestimmten Werte zu 1.59 g Kaliverlust durch Wanderung und 0.24 g Kaliverlust durch Diffusion, was durch die Alkaliausbeute in der hier in Betracht gezogenen Stunde einen Verlust von 14% ihres Wertes erleidet. Beträgt dieser Verlust 100% der nach den Überförungsverhältnissen zu erwartenden Stromausbeute, so ist die wirkliche Alkaliausbeute gleich Null.

der Alkalität im Kathodenraum auch das den Diffusionsvorgang beherrschende Konzentrationsgefälle des Alkalis steigt, so wird, wenn man auf eine geringere Alkalikonzentration, als sie bei Versuch 12 und 16 erreicht wurde, hinarbeitet, der Einfluss der Diffusion und damit die Verminderung der Stromausbeute durch Anwendung kleinerer Stromstärken geringer als in obigem Beispiel. Andererseits wird bei immer weiter abnehmender Stromstärke die Verminderung der Spannung verhältnismäßig immer kleiner, indem diese sich dem Werte der Polarisierung der Zelle, 2.3 Volt in unserem Falle, immer mehr nähert. Alsdann werden die immer größer werdenden Stromverluste durch Diffusion schliesslich auch die Energieausbeute herabsetzen; man wird also allzu niedrige Stromdichten am Diaphragma vermeiden, was für praktische Zwecke sich ja ohnedies von selbst versteht.

Dafs auch das im Kathodenraum herrschende Verhältnis der Chlorid- zur Hydratkonzentration nicht in dem Umfange maafsgebend ist, wie es die Formel (b_2) verlangt, zeigen ferner die Versuche 12 und 14. Denn während dort am Schluss des Versuchs ist: $c_1 : c_2 = 0.2001 : 0.1762$ und danach eine Stromausbeute von 52.5% in den letzten Stadien des Versuchs noch herrschen mußte, ist hier, infolge der geringen anfänglichen Chloridkonzentration im Kathodenraum, schliesslich $c_1 : c_2 = 0.054 : 0.168$, und danach dürfte die Endausbeute nur 28% betragen. Die beobachtete Verminderung der Gesamtalkaliausbeute von 69.9 auf 63.1% erscheint demgegenüber verhältnismäßig geringfügig; sie erklärt sich, wenn man bedenkt, dafs bei Versuch 14 am Schluss in der Anodenzelle noch eine ziemlich hohe Chloridkonzentration herrschte, demgemäfs auch im Diaphragma diese erheblich gröfser sein mußte, als im Kathodenraum. Man wird natürlich Ausbeuteverluste durch allzu starke Verminderung der kathodischen Chloridkonzentration möglichst vermeiden und letztere zu Anfang zweckmäfsig so hoch wählen, dafs auch nach Erreichung der gewünschten Alkalikonzentration das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ immer noch gröfser ist als 1; geht man von 2—2.5fach normalen Chloridlösungen aus, so ist bei unserer Versuchsanordnung dieser Bedingung für die mit befriedigender Stromausbeute zu erzielenden Alkalikonzentrationen in jedem Falle genügt.

Wird, wie bei Versuch 15, die Chloridmenge in der Anodenzelle von vornherein niedrig gewählt, so ist zwar im Diaphragma eine ähnliche Chloridkonzentration zu erwarten wie bei Versuch 14;

aber hier wandert, da im Kathodenraum die gewöhnliche Chloridmenge vorhanden ist, weniger Hydroxyl als dort in das Diaphragma ein, und daher wird hier auch die Chloridausbeute nur von 69.9 auf 67% herabgesetzt.

Aus allen diesen Vergleichen folgt, daß je mehr man eine sehr große Verminderung der Chloridkonzentration im Anoden- und Kathodenraum vermeidet, und je weniger weit man die Alkalikonzentration in diesem etwa über die einer Normallösung heraufreibt, um so eher man sich der Formel (b) zur ungefähren Orientierung über die zu erwartenden Alkaliausbeuten wird bedienen dürfen. Hierbei ist immer vorausgesetzt, daß die von uns getroffene einfache Versuchsanordnung herrscht und keine besonderen Vorkehrungen benutzt sind, um die Alkaliverluste einzuschränken.

Die ungefähre Übereinstimmung der von uns in der Reihe A und B beobachteten Stromausbeuten an Alkalihydrat mit den aus den Überführungsverhältnissen berechneten zeigt, daß wir den für die betreffenden Konzentrationsverhältnisse ohne besondere Vorkehrungen zu erreichenden Ausbeuten ziemlich nahe gekommen sind. Auch WİNTELER hat mit Diaphragmen aus PUKALL'scher Thonmasse gearbeitet und ist von 20%iger Chlorkaliumlösung ausgegangen. Soweit ein Vergleich seiner Ergebnisse mit den unseren möglich ist, zeigt sich, daß beide Versuchsreihen ungefähr übereinstimmen:

WİNTELER erhielt eine Kathodenlauge von	mit einer Stromausbeute	Wir erhielten eine Kathodenlauge von	mit einer Stromausbeute von
5.26 % KOH	85.1 %	4.3 %	78.4 %
8.03 „ „	70.7 „	8.3 „	72.6 „
11.37 „ „	68.9 „	11.2 „	68.4 „

Beim Arbeiten mit Diaphragmen von weniger günstigen Eigenschaften als sie gerade die PUKALL'sche Thonmasse für unseren Zweck liefert, dürften die gleichen Alkalikonzentrationen wohl mit etwas geringerer Stromausbeute erreicht werden.

Die Chlorausbeute

ist, wie die Versuchsreihen A und B übereinstimmend zeigen und die Theorie es verlangt, fast ausnahmslos niedriger als die Alkaliausbeute. Besonders im ersten Stadium der Elektrolyse tritt dies sehr deutlich hervor, solange noch im wesentlichen Hypochloritsauerstoff und nur ganz wenig Chloratsauerstoff in der Anodenzelle entsteht. Alsdann, wenn die Chloratbildung an Umfang gewinnt, und die Chloridkonzentration immer mehr sich Werten nähert, bei denen

eine erheblichere Salzsäurebildung in Frage kommen kann, nimmt der Unterschied zwischen beiden Ausbeuten immer mehr ab, um schliesslich zu verschwinden.

Die Chloridkonzentration im Kathoden- und im Anodenraum ist besonders von der Einwirkung der elektrischen Endosmose betroffen.

Würde kein Alkalihydrat sich an der Stromleitung bethätigen, so müßten in je 2 Stunden unter den in Reihe A und B innegehaltenen Versuchsbedingungen, also auf je 10 Ampèrestunden, aus der Anoden- und Kathodenlösung zusammen 27.76 g Chlorkalium verschwinden, und zwar, wie die Theorie lehrte, aus jeder von ihnen etwa die Hälfte dieses Betrages. Das letztere müßte nach den früheren Darlegungen auch noch, wenigstens annähernd, zutreffen, wenn infolge der Anteilnahme der Hydroxylionen an den Wandlungsvorgängen, weniger als 27.76 g Chlorkalium in 2 Stunden verbraucht werden. In Wirklichkeit aber liegen bei unseren Versuchen die Dinge ganz anders; es betrug nämlich z. B. in der Reihe B der Verlust an Chlorkalium

	für die Kathodenlauge	für die Anodenlauge
in den zweiten 2 Std.	8.3 g	13.3 g
„ „ dritten „	4.0 „	13.35 „
„ „ vierten „	5.6 „	18.07 „
„ „ fünften „	0.5 „	18.71 „

Es nahm also die Chloridmenge im Anodenraum viel stärker ab als im Kathodenraum und wurde hier sogar schliesslich fast konstant. Das kann nur daher rühren, daß der durch elektrische Endosmose aus der Anodenzelle zugeführte Betrag an Chlorkalium den aus dem Kathodenraum wegwandernden immer vollständiger zu ergänzen vermag.

In der That stieg auch bei den Versuchen der Reihe E und B stets das anfängliche Volumen der Kathodenlösung von 700 ccm auf 740—760 ccm, und um die gleichen Beträge sank die Menge der Anodenlauge. Schon bald nach Beginn der Elektrolyse stellt sich ein Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum heraus; er steigert sich dauernd, da mit abnehmender Konzentration der Anodenlauge ihre Neigung, nach dem Kathodenraum zu strömen, zunimmt. Bei Versuch 11 war schliesslich nach 17stündiger Elektrolyse die Kathodenlauge auf 850 ccm angewachsen und die Chloridmenge in ihr höher als bei dem um 5 Stunden kürzeren Versuch 10, während im Anodenraum die Lauge nur noch 0.35g KCl in 100 ccm enthielt. Wurde nun bei Versuch 13 die Anodenlauge

von dem Druck der bei den Reihen A und B vorgelegten Natronlauge befreit, so war die Menge der aus der Anodenzelle austretenden Chloridlösung erheblich niedriger; die Kathodenlauge stieg nur noch auf 750 ccm an, verlor in den letzten 7 Stunden der Elektrolyse noch 7.6 g KCl, und in der Anodenlauge fanden sich dementsprechend am Schlufs des Versuchs noch reichliche Chloridmengen, 4 g KCl in 100 ccm, vor. Geringer ist der Einfluss, den die Vertauschung der zur Chlorabsorption bestimmten Natronlauge mit der Kalkvorlage ausübt, bei 10stündiger Elektrolyse, wengleich auch hier die dadurch hervorgebrachte auf den ersten Blick befremdende, aber nach dem Gesagten selbstverständliche Wirkung einer kleinen Verminderung in der Alkaliausbeute deutlich hervortritt. Die beobachteten Unterschiede sind aber so kleine, dafs wir nicht zu zögern brauchen, die bei den Reihen B und C gewonnenen Ergebnisse miteinander zu verknüpfen, besonders die bei der letzteren erhaltenen Werte für die Zusammensetzung der aus der Anodenzelle entweichenden Gase mit den bei Reihe B gefundenen Änderungen in den Bestandteilen der Anodenlauge in Beziehung setzen dürfen.

Die Chlorsauerstoffverbindungen in der Anodenzelle

bestehen, in voller Übereinstimmung mit der Theorie, aus freier unterchloriger Säure und chlorsaurem Salz. Alle Versuche ergaben übereinstimmend, dafs sehr nahe die gesamte Menge des in der Anodenlösung vorhandenen Hypochloritsauerstoffes als freie unterchlorige Säure vorlag. Die etwa vorhandene Hypochloritmenge lag den durch die Fehler des Verfahrens gezogenen Grenzen sehr nahe. Folgende Übersicht soll diese für den Diaphragmenprozess sehr wichtigen Verhältnisse kennzeichnen; sie giebt für eine Anzahl obiger Versuche die für 10 ccm der Anodenlösung verbrauchten Mengen einer Lösung von arseniger Säure (1 ccm = 0.0008 g O), sowie die nach Umsetzung der gleichen Lösungsmenge mit Wasserstoffsperoxyd zur Neutralisation benutzte Menge von Normalnatronlauge an, welche ja, wenn reine unterchlorige Säure vorlag, $\frac{1}{30}$ von jener betragen mufste.

Versuch Nr.	Verbrauchte ccm-As ₂ O ₃ -Lösung	Verbrauchte ccm Natronlauge gef.	ber.
5	9.6	0.59	0.48
6	29.0	1.38	1.45
7	36.15	1.70	1.81
8	52.8	2.56	2.64
9	47.3	2.34	2.36
10	39.3	1.86	1.96
11	11.07	0.60	0.55

Da die Anodenlauge unterchlorige Säure enthält, so wird sie auch nach Schlufs der Elektrolyse ihre Zusammensetzung noch ändern, indem jene dem vorhandenen Chlorid gegenüber ihre chloratbildende Thätigkeit fortsetzt. Dabei muß nach den Gleichungen (3) und (4) ebensoviel Hypochloritsauerstoff in Chloratsauerstoff übergehen, als durch Entweichen von freiem Chlor an aktivem Sauerstoff aus der Lösung verloren wird. Wird also die Anodenlauge auch als bald nach Schlufs der Elektrolyse durch längeres Einblasen eines Luftstromes von Chlor befreit, so entsteht dieses doch bald wieder von neuem. Die folgende Übersicht zeigt die Änderungen der Anodenlauge, welche sich nach 20-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und unter Lichtabschlufs vollzogen.

Versuch Nr.	Am Schlusse der Elektrolyse		Nach 20-stündigem Stehen		Zunahme des Chloratsauerstoffes in g	Abnahme des gesamten aktiven Sauerstoffes in g
	g Hypochloritsauerstoff	g Chloratsauerstoff	g Hypochloritsauerstoff	g Chloratsauerstoff		
5	0.0769	0.0067	0.0587	0.0163	0.0096	0.0091
6	0.232	0.025	0.174	0.0491	0.024	0.034
7	0.289	0.091	0.193	0.124	0.033	0.065
8	0.422	0.178	0.254	0.243	0.065	0.103
9	0.378	0.314	0.211	0.385	0.071	0.096
10	0.314	0.509	0.221	0.561	0.059	0.044

Berücksichtigt man, daß beim Abblasen des in der Lauge gelösten Chlors stets auch etwas unterchlorige Säure sich verflüchtigt, so kann man diese Beobachtungsreihe als weitere Bestätigung der Thatsache ansehen, daß der Hypochloritsauerstoff beim Diaphragmenprozess in der Anodenlösung fast ausschließlich in der Form von freier unterchloriger Säure zugegen ist.

Die Menge des in der Anodenlösung vorhandenen gesamten aktiven Sauerstoffes könnte man versucht sein, mit der aus der Kathodenlösung verschwundenen Alkalimenge in Vergleich zu setzen, da die Theorie lehrt, daß 1 Atom des Hypochloritsauerstoffes aus einem, 1 Atom Chloratsauerstoff aber aus zwei in den Anodenraum gelangten Hydroxylen entstanden ist. Eine solche Rechnung ist aber vorderhand nicht durchführbar. Denn abgesehen davon, daß der Alkaliverlust infolge der Vernachlässigung der im Diaphragma verbliebenen Lösungsmenge bei unseren Versuchen etwas zu hoch erscheint, muß der in der Lösung gefundene aktive Sauerstoff nur

ein Teil des wirklich entstandenen sein, da er mancherlei dauernde Verminderungen erfährt, und zwar

1. durch die oxydierende Bethätigung der unterchlorigen Säure gegenüber dem Chloridgehalt der Lösung;

2. durch anodische Salzsäureentwicklung;

3. durch Verflüchtigung von unterchloriger Säure.

Der Verlust aus dem ersten Grunde kann, wie die letzte Übersicht lehrt, in 20 Stunden etwa 10 v. H. des gesamten aktiven Sauerstoffes betragen.

Die Verflüchtigung der unterchlorigen Säure wird durch das aus der Lösung entweichende Chlorgas befördert; sie wird, da bei ihrer sehr geringen elektrolytischen Dissoziation die unterchlorige Säure dem HENRY'schen Gesetz folgen muß, bei gleich lebhafter Chlorentwicklung in gleichen Zeiten sich immer auf gleiche Bruchteile der vorhandenen unterchlorigen Säure erstrecken. Bei der großen Löslichkeit der letzteren in Wasser sind diese bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe: eine etwa 0.5 g aktiven Sauerstoff in 100 ccm enthaltende Lösung von freier unterchloriger Säure verlor, bei 18° von einem Luftstrom lebhaft durchblasen, in je 2 Stunden etwa 3 v. H. ihres Gehalts. Bei den für den Diaphragmenprozess technisch viel verwendeten höheren Temperaturen sind diese Verluste jedenfalls sehr viel bedeutender, und der dadurch dem elektrolytisch entwickelten Chlor erteilte Gehalt an unterchloriger Säure ist vielleicht für manche, z. B. bei organischen Chlorierungen, sich bemerkbar machenden Eigentümlichkeiten des auf die genannte Weise gewonnenen Chlors verantwortlich zu machen.

Am wenigsten läßt sich zur Zeit Bestimmtes über den möglichen Umfang der durch die anodische Salzsäurebildung veranlaßten Verluste an aktivem Sauerstoff sagen. Unsere hier mitgeteilten Versuche geben nach dieser Richtung hin noch keinen sicheren Anhalt. Da aber diese Frage nach mehrfachen Seiten hin von Bedeutung ist, hat es Herr Dr. SONNEBORN im hiesigen Laboratorium übernommen, ihre Beantwortung auf experimentellem Wege zu versuchen, und zwar unter Benutzung der von BEIN¹ für diese Fälle als „typisch“ bezeichneten Versuchsanordnung mit einer den Kathoden- und Anodenraum trennenden Flüssigkeitsschicht. Neuerdings hat ja diese Arbeitsweise auch ein großes technisches Interesse gewonnen.²

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* (1896).

² Vgl. Patent des Österreichischen Vereins für chemische und elektro-metallurgische Produktion. *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 407.

Es hat sich dabei ergeben, daß eine auf anodischer Hydroxylentladung beruhende Salzsäurebildung in der That schon bei den höchst konzentrierten Chloridlösungen eintritt, daß ihr Umfang aber ein recht geringfügiger ist, so lange der Chloridgehalt der Anodenlösung noch über demjenigen einer Normallösung liegt. Nähere Mitteilungen hierüber sollen baldmöglichst erfolgen.

Der zeitliche Verlauf der Bildung von unterchloriger Säure wird auf beistehender Kurventafel (Fig. 3) durch Kurve I wiedergegeben, wobei die Abscissen die Zeiten, die Ordinaten die Mengen an Hypo-

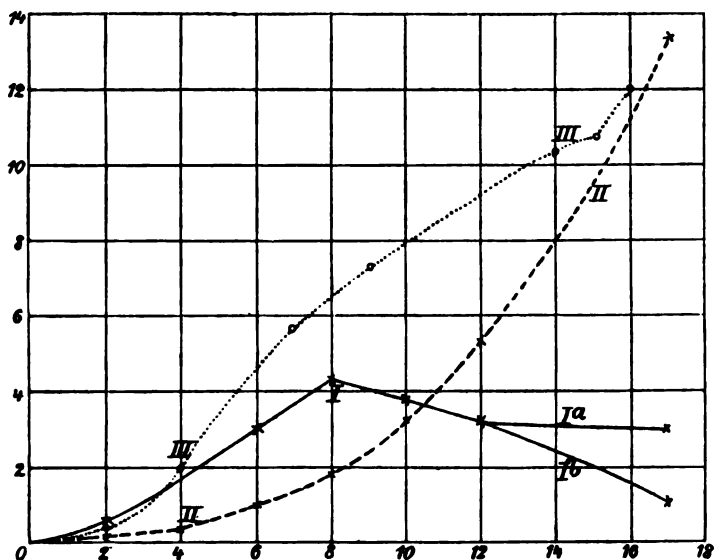


Fig. 3.

chloritsauerstoff in 100 ccm, ausgedrückt in Dezigrammen, bedeuten. Man sieht, der Theorie entsprechend, erreicht diese Kurve ein Maximum, und zwar bei Reihe A und B übereinstimmend dann, wenn die Kathodenlösung in Bezug auf freies Alkali 1.4—1.5fach normal, die Anodenlösung in Bezug auf Alkalichlorid etwa 2fach normal war. Bis dahin steigt die Kurve ziemlich geradlinig an, infolge des von der Theorie angezeigten Umstandes, daß mit der Zeit zwar immer mehr Hydroxyl in die Anodenzelle dringt, dieses aber auch immer weniger zur Steigerung des Gehalts an unterchloriger Säure beiträgt. Ist das Maximum erreicht, so fällt nun die Hypochloritmenge langsam wieder ab. Inwieweit hiervon, außer dem von der Theorie schon gegebenen Grunde auch eine durch die Abnahme der Chloridkonzentration bedingte, gesteigerte, anodische

Salzsäurebildung die Schuld trägt, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Unzweifelhaft aber tritt in erheblichem Umfange Salzsäurebildung ein, wenn, wie bei Versuch 11 oder 15, die Anodenlauge in Bezug auf Chlorid nur noch $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{10}$ normal ist. Dann erfolgt ein sehr viel stärkerer Rückgang in der Menge der in der Anodenzelle gefundenen unterchlorigen Säure, als er unter sonst gleichen Verhältnissen eintritt, wenn die Chloridkonzentration in der Anodenlauge weniger tief herabgeht. Der mit Ib bezeichnete, auf Versuch 11 bezügliche Kurventeil bringt die bei großer Erschöpfung des Chlorids in der Anodenzelle schliesslich auftretenden Änderungen des Hypochloridgehaltes zur Anschauung, während der Ast Ia sich auf Verhältnisse bezieht, bei denen die Chloridkonzentrationen der Anodenlauge noch über derjenigen einer $\frac{1}{2}$ -normalen Chlorkaliumlösung bleibt. Aber selbst bei stärkstem Rückgange des Chlorids blieb, wie man sieht, niemals freie Salzsäure bei unseren Versuchen in der Anodenlauge bestehen.

Während zufolge der grossen Verschiedenheit der Entstehungsbedingungen der zeitliche Verlauf der Bildung von Hypochloritsauerstoff beim Diaphragmenprozess sehr stark von dem von E. MÜLLER¹ bei der diaphragmenlosen Elektrolyse von Chloralkalilösungen festgestellten abweicht, besteht für die Chloratbildung ein solcher Unterschied nicht. Kurve II zeigt den Verlauf der Zunahme des Chloratsauerstoffes während der fortschreitenden Elektrolyse; als Ordinaten sind wieder die in 100 ccm der Lösung vorhandenen Mengen von Chloratsauerstoff in Dezigrammen aufgetragen. Diese nahmen, ganz wie bei der diaphragmenlosen Alkalichloridelektrolyse anfangs nur langsam, allmählich schneller und schliesslich etwa proportional der Zeit zu. Diese Übereinstimmung ist darauf zurückführbar, dass in beiden Fällen steigende Mengen von unterchloriger Säure immer wachsenden Konzentrationen von Hypochloriten entgegengeführt werden, und so die Chloratbildung fortschreitet.

In engstem Zusammenhange mit den in der Anodenlösung auftretenden Mengen an unterchloriger Säure steht nach der Theorie auch

der Sauerstoffgehalt des aus der Anodenzelle austretenden Gases.

Die Änderung desselben im Verlauf einer Elektrolyse, wie sie bei der Versuchsreihe C gefunden wurde, ist durch Kurve III in obiger Tafel zur Anschauung gebracht; die Ordinaten bedeuten

¹ *Z. anorg. Chem.* 22, 38.

Hundertteile des Anodengases an Sauerstoff. Man sieht, mit fortschreitender Elektrolyse steigt der Sauerstoffgehalt in dem aus der Anodenzelle entweichenden Gase stetig an.

Für seine Entstehung kommen, wenn man von der nur ausnahmsweise möglichen Beteiligung von ClO_2 -Ionen an den Anodenvorgängen absieht, nach der Theorie zwei Gründe in Betracht: die anodische Entladung von ClO -Ionen oder diejenige von OH -Ionen. Fände die erstere ausschliesslich statt, so würde von dem Zeitpunkte an, wo die Hypochloritkonzentration in der Anodenlauge nicht mehr wächst, der Sauerstoffgehalt in dem an der Anode entwickelten Gase ziemlich konstant bleiben müssen, so lange der Hypochloritsauerstoff sich nicht stärker ändert, als es der Kurve Ia entspricht. Mag auch gleichzeitig die Chloridmenge von 75 g KCl , welche die Anodenlauge nach 8 Stunden am Schluss von Versuch 8 aufweist, auf 20 g KCl , wie sie nach 17 Stunden bei Versuch 13 noch vorhanden waren, herabgehen, so wird das nach den Erfahrungen MÜLLER's den Betrag der anodischen Sauerstoffentwicklung nur wenig ändern. Freilich ist hier, da die Konzentration der ClO -Ionen viel geringer ist, als sie bei gleichem Hypochloritsauerstoffgehalt für die diaphragmenlose Alkalichloridelektrolyse in Betracht kommt, auch trotz der sehr niedrigen anodischen Stromdichte der zur Entladung von ClO -Ionen verbrauchte Teil der Stromarbeit viel kleiner, als er ohne Diaphragma für die hier beobachteten Gehalte an Hypochloritsauerstoff gefunden wurde.

Hierbei ist aber zu beachten, dass, wenn das in der Anodenzelle auftretende Hydroxyd immer freies Chlor bindet, die Zusammensetzung des aus der Anodenzelle entweichenden Gases derjenigen des an der Anode entwickelten Gases nicht entspricht, sondern dass, auch wenn dieses einen konstanten Sauerstoffgehalt aufweist, derselbe in jenem doch im Verlauf der Elektrolyse dauernd steigen muss, da immer grössere Anteile des Chlors zurückgehalten werden.

Würde die Sauerstoffentwicklung lediglich von einer Entladung von Hydroxylionen herrühren, so müsste diese mit fortschreitender Elektrolyse, also bei abnehmender Chloridkonzentration in der Anodenzelle, immer mehr an Umfang gewinnen, die Sauerstoffmenge im Anodengase also dauernd ansteigen. Die hierbei frei werdende Salzsäure müsste in der Nähe der Anode unterchlorige Säure zerstören; also auch, wenn diese in der übrigen Lösung bestehen bleibt, braucht sie an den anodischen Vorgängen nicht teilzunehmen; ihre Entstehung erfolgt ja am Diaphragma.

Rührt schliesslich der Sauerstoff des Anodengases gleichzeitig von der Entladung von ClO^- - und OH^- -Ionen her, so wird seine Menge im Anodengase natürlich auch stetig ansteigen, in dem Masse, als die Elektrolyse fortschreitet.

Es ist also auch aus der Untersuchung des Anodengases kein sicherer Schluss dahingehend zu ziehen, ob überhaupt und in welchem Umfange etwa Salzsäure an der Anode entsteht, so lange sich noch reichliche Mengen von Hypochloritsauerstoff in der Anodenlauge vorfinden, ihre Chloridkonzentration noch mindestens $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{4}$ -norm. ist. Wird aber die Chloridlösung in der Anodenzelle schliesslich sehr verdünnt, wie z. B. bei Versuch 15, so steigt, zumal im letzten Stadium der Elektrolyse, im Anodengase der Sauerstoffgehalt besonders hoch, während die Hypochloritmenge stark abnimmt. Dies bestätigt also nur die aus der letzterwähnten Thatsache schon vorhin gezogene Schlussfolgerung, dass unter diesen Bedingungen reichliche Hydroxylentladung an der Anode stattfindet.

Da HABER und GRINBERG stets, wenn bei der Elektrolyse von Salzsäure Sauerstoff auftrat, auch eine primäre elektrolytische Bildung von Chlorsäure feststellen konnten, so dürfte auch im vorliegenden Falle, sobald reichliche Hydroxylentladung eintritt, an Stelle der anfangs sekundären eine primäre Chloratbildung erfolgen, also dann, wenn die für jene bestimmende freie unterchlorige Säure eine starke Verminderung erfährt.

B) Versuche mit Kohlenanoden

(ausgeführt von den Herren Dr. SIEVERTS und stud. GRÄFE).

Im vorangehenden war der allgemeine Verlauf der Alkalichlorid-elektrolyse mit Diaphragma einigermaßen festgestellt, und es konnte nunmehr der Frage nähergetreten werden, inwiefern die bei Anwendung von Platiniridiumanoden beobachteten Erscheinungen eine Änderung erfahren können, wenn jene durch die in der Technik fast ausschliesslich gebrauchten Kohlenanoden ersetzt werden.

a) Theoretische Erörterungen.

Die Anwendung von Kohlenanoden kann naturgemäss nur auf die Erscheinungen in der Anodenzelle von Einfluss sein. Hier entsteht wieder freie unterchlorige Säure, welche jetzt aber ausser gegen das Hypochlorit und Chlorid in der Lösung auch gegen die Substanz der Anode ihre stark oxydierende Wirkung ausüben und

zur Entstehung von Kohlensäure — in untergeordnetem Maße wohl auch von Mellitsäure und ähnlichen organischen Säuren — Veranlassung geben muß. Je nach den Oxydationsgeschwindigkeiten durch unterchlorige Säure wird sich deren Wirkung auf das Hypochlorit, das Chlorid und die Kohle verteilen. Es ist aber bekannt, wie außerordentlich verschieden die chemische Widerstandsfähigkeit der zu Anoden benutzten Kohlenarten ist, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit und dem Grade, in dem sie sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach dem reinen Kohlenstoff nähern. Wir werden daher bei wechselndem Kohlenmaterial Erscheinungen zu erwarten haben, welche bald mehr, bald weniger von den an unangreifbaren Elektroden beobachteten sich entfernen.

Je mehr sich die unterchlorige Säure den Kohlen gegenüber bethätigt, um so mehr Salzsäure entsteht aus ihr und kann entweder die erstere aus Hypochlorit wieder erzeugen oder mit anderer unterchloriger Säure freies Chlor geben. Je angreifbarer also die Kohleanoden sind, um so mehr wird die Menge des in der Anodenlösung verbleibenden aktiven Sauerstoffes abnehmen und statt seiner in den aus der Anodenzelle entweichenden Gasen Kohlensäure auftreten. Je mehr aber die unterchlorige Säure in der Lösung verschwindet, um so weniger wird auch die Chlorausbeute hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben.

Die Sauerstoffentwicklung an der Anode wird, soweit sie von der Entladung von ClO -Ionen herrührt, sich vermindern, wenn die Hypochloritkonzentration in der Lösung geringer wird; soweit sie von den Anionen des Wassers ausgeht, dürfte sie durch den Austausch von Platiniridiumanoden gegen Kohleanoden keine merkliche Beeinträchtigung erfahren. Ein meist sehr beträchtlicher Teil des an Kohleanoden frei werdenden Sauerstoffes entweicht als solcher, der Rest erzeugt Kohlensäure; immerhin werden die Kohlen um so stärker zerstört, je mehr Sauerstoff an ihnen entsteht. So fand ZÖLLNER,¹ daß in der stark anodischen Sauerstoff entwickelnden 1%igen Chlornatriumlösung der Angriff verschiedener Kohlen viel lebhafter war, als wenn die Lösung 5%ig oder gesättigt an Chlornatrium war.

Da nun aber, wie oben dargethan, die anodische Sauerstoffentwicklung in stärkeren Chloridlösungen nur geringe Beträge erreicht, so ist der Schluß geboten, daß bei der Elektrolyse

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 454. Die dort für die erwähnte Erscheinung gegebene Erklärung übersieht die Thatsache, daß in verdünnter Kochsalzlösung anodisch sehr stark Sauerstoff entwickelt wird.

nicht allzu stark verdünnter Chloridlösungen die Zerstörung der Anodenkohlen im wesentlichen der Einwirkung freier unterchloriger Säure zur Last zu legen ist.

Dem widerspricht auch nicht die von dem Einen von uns beobachtete Thatsache,¹ daß bei der Elektrolyse heifser und starker Nickelchloridlösungen mit Kohlenanoden diese sehr stark angegriffen wurden, obgleich hier weder von der Kathode kommendes Hydroxyl zur Bildung von Hypochlorit oder unterchloriger Säure Anlaß gab, noch auch eine starke Entladung der Anionen des Wassers in Betracht zu ziehen ist.

Diese Erscheinung erhält aber leicht ihre Erklärung durch die schönen Versuchsreihen JAKOWKIN's,² welcher nachwies, daß in Wasser oder wässrigen Lösungen enthaltenes Chlor mit dem Wasser folgendes Gleichgewicht giebt:



Bei Anwesenheit von Chloriden in der Lösung wird es nicht ausgeschlossen, sondern nur in dem Maße zu Ungunsten der unterchlorigen Säure verändert, wie es die herrschende Chloridkonzentration dem Massenwirkungsgesetz zufolge erheischt. An Platinanoden wird durch diese immerhin nur geringfügige Hydrolyse des Chlors beim Diaphragmenprozesse die Menge der ohnedies in der Anodenlauge entstehenden unterchlorigen Säure keine erhebliche Vermehrung erfahren. Erfolgt an Kohlenanoden die Einwirkung des Chlors auf Wasser und bethätigt sich hier 1 Mol. der dabei entstandenen unterchlorigen Säure, indem sie Kohlensäure erzeugt, so hinterbleiben 2 Mol. Salzsäure in der Lösung, von denen die eine 1 Mol. der vom Diaphragma kommenden unterchlorigen Säure zerstört, die andere aber auch zurückgeblieben wäre, wenn die letztere von der Anodenkohle reduziert worden wäre. Das Endergebnis dieser Vorgänge ist also dasselbe, als wenn gar keine unterchlorige Säure durch Hydrolyse von gelöstem Chlor entstanden wäre. Dies bleibt so lange richtig, als in der Zeit, in welcher ein aus Chlor und Wasser entstandenes Molekül HOCl an der Anode verschwindet, am Diaphragma mindestens ein neues davon entsteht. Geschieht dies nicht mehr in genügendem Umfange, so entsteht freie Salzsäure in der Anodenlauge und beeinträchtigt stark die weitere Hydrolyse des Chlors.

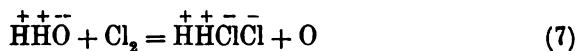
¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 164.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 613.

Wenn nun gar keine Hydroxyle von der Kathode herandrängen und andererseits die Chloridkonzentration eine irgend erhebliche Beteiligung der OH^- -Ionen des Wassers an den anodischen Entladungsvorgängen ausschließt, so ist nur die durch Einwirkung von Chlor auf Wasser entstehende unterchlorige Säure die Veranlassung zum Angriff der Kohleanoden. Daher sind diese bei der Elektrolyse starker Salzsäure so beständig, da hier auch die Hydrolyse des Chlors nur sehr geringfügig sein kann. Da andererseits dieser Vorgang als endothermischer mit steigender Temperatur seine Geschwindigkeit steigert und auch die Kohle von unterchloriger Säure dann lebhafter oxydiert wird, so unterliegt es keinem Zweifel, daß man den Zerfall der Anodenkohlen bei der Elektrolyse heißer Nickelchloridlösung im wesentlichen auch der Einwirkung der unterchlorigen Säure, und zwar der durch Hydrolyse des frei gewordenen Chlors entstandenen, zuschreiben muß.

Mag nun beim Diaphragmenprozefs die unterchlorige Säure auf dem einen oder dem anderen Wege entstehen, so ergibt sich doch, daß die Summe des in der Anodenflüssigkeit vorhandenen aktiven (Hypochlorit- und Chlorat-) Sauerstoffes und des aus diesem hervorgegangenen Sauerstoffes der im Anodengase entweichenden Kohlensäure im Verlaufe einer Elektrolyse dauernd ansteigen muß in dem Maße, als immer mehr Hydroxyle aus dem Kathodenraum durch das Diaphragma dringen und hier zur Bildung von aktivem Sauerstoff führen.

Diese Folgerung steht im Gegensatz zu Beobachtungen, welche WINTELER¹ vor einiger Zeit veröffentlicht hat. Bei Benutzung von künstlichen Kohleanoden fand er, als er Chlorkaliumlösung mit Diaphragma elektrolysierte, daß in der Anodenlauge niemals Hypochlorit- oder Chloratsauerstoff entstanden war, sondern nur kleine Mengen freier Salzsäure hier auftraten. Er glaubt, die Entstehung der letzteren durch die allen chemischen Analogien widersprechende Gleichung



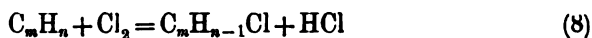
deuten zu dürfen; die hiernach frei werdende Salzsäure soll dann das durch das Diaphragma dringende Hydroxyl immer neutralisieren und damit wäre der Bildung aktiven Sauerstoffes der Boden entzogen. Zu dieser Deutung aber stehen WINTELER'S eigene Ver-

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 10.

suche in auffallendem Widerspruch. Denn wenn wirklich immer so viel Salzsäure entstehen sollte, als Hydroxyl einwandert, so müßte doch in dem Maße, als das letztere reichlicher erfolgt, bei fortschreitender Elektrolyse im Anodengase Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Kohlensäure sich anreichern. Thatsächlich aber fand WINTERLER die Zusammensetzung des Anodengases wie folgt:

Nach 6-stündigem Versuch und bei 85.1 % Alkaliausbeute	Cl 95.2;	CO ₂ 1.2;	O ₂ 3.4 %
Nach 18-stündigem Versuch und bei 68.9 % Alkaliausbeute	Cl 95.3;	CO ₂ 1.0;	O ₂ 3.4 „

Diese auf Versuchsfehler wohl kaum zurückführbaren Ergebnisse zeigen, daß an Kohlenanoden Salzsäure auch entstehen kann, ohne daß gleichzeitig Sauerstoff auftritt. Daß eine solche Möglichkeit thatsächlich vorliegt, wurde dem Einen von uns von befreundeter Seite mitgeteilt. Es giebt nämlich künstliche Anodenkohlen, welche soviel asphaltartige Kohlenwasserstoffe enthalten, daß sie durch das an ihnen freiwerdende Chlor in erheblichem Maße der Chlorierung anheimfallen. Diese verläuft im Sinne der Gleichung



und wird sich mit fortschreitender Elektrolyse auf immer größere Teile der Kohlenanode erstrecken, je mehr ein vorangehender Angriff deren Gefüge gelockert hat.

Auf einen solchen Vorgang dürften die in der That mit einer künstlichen Anodenkohle durchgeführten WINTERLER'schen Beobachtungen zurückzuführen sein; dafür spricht auch der Umstand, daß bei lange fortgesetzter Elektrolyse WINTERLER eine stark braun gefärbte Anodenlauge erhielt, während eine solche bei normalem Verlaufe des Diaphragmenprozesses auch nach weitgehender Erschöpfung der Anodenlauge nicht eintritt. Die Anwendung angreifbarer Kohlen zu Anoden muß aber bei der Alkalichloridelektrolyse unter allen Umständen vermieden werden, da, wie Gleichung (8) lehrt, außer dem Verlust an Kohlenmaterial eine eintretende Chlorierung auch eine erhebliche Verschlechterung der Chlorausbeute herbeiführen muß; die organischen Chlorverbindungen oder deren unter dem Einfluß der Salzsäure gebildete Umwandlungsprodukte können durch Diffusion in die Kathodenlauge gelangen, und diese, zumal beim Eindampfen, dunkel färben, und endlich kann in der Anodenlauge mehr freie Salzsäure entstehen, als Hydroxyl durch das Diaphragma

dringt. So läßt sich die gelegentlich unter ungünstigen Verhältnissen in der Technik gemachte Beobachtung deuten, daß, je schneller die Kohlen zerstört werden, umso weniger auch die dem Angriff der Salzsäure unterliegenden Cementdiaphragmen halten.

Sieht man von den bitumenreichen, für die Chloridelektrolyse ungeeigneten künstlichen Anodenkohlen ab, so bleibt doch für die besseren, nur sehr wenig Wasserstoff noch enthaltenden Kohlen zwar auch die Möglichkeit noch bestehen, daß sie der Einwirkung des freien Chlors in geringem Umfange unterliegen, aber im wesentlichen wird es, wie schon gesagt, die unterchlorige Säure sein, welche sie angreift. Die Betrachtungen im ersten Teil dieser Arbeit lehren aber, daß die Theorie ein einfaches Mittel an die Hand giebt, die störende Substanz zu beseitigen, nämlich der Anodenlauge fort-dauernd soviel Salzsäure zuzuführen, als Hydroxyl durch das Diaphragma dringt. Dieses Mittel verspricht nicht nur hohe Ausbeuten an sehr reinem Chlor, sondern auch möglichste Schonung der Anodenkohlen. Eine experimentelle Prüfung dieser Folgerung aus der Theorie wäre sehr wertvoll, vor der Hand mußten wir davon absehen.

b) Die Versuchsanordnung.

Der Zweck unserer Versuche war wieder lediglich der, den allgemeinen Gang der Chloralkalielektrolyse mit Diaphragma bei Anwendung von Kohlenanoden und bei gewöhnlicher Temperatur zu verfolgen.

Nach den vorangehenden Überlegungen war es zur Gewinnung allgemeiner gültiger Ergebnisse von großer Wichtigkeit, daß zur Herstellung der Anoden kein allzu weiches und angreifbares Kohlenmaterial genommen wurde. Es wurde bester Gasretortengraphit der hiesigen Firma OTTO WINKLER gewählt und aus ihm 0.6 mm starke Platten von 4.5 cm Breite und 18.0 cm Länge geschnitten, welche an ihrem oberen Ende etwas breiter wurden und hier einen 1 cm starken zylindrischen Schaft trugen, welcher durch den die Anoden-zelle abschließenden Gummistopfen geführt und oberhalb desselben mit der Stromzuführung verbunden wurde.

Um mit solchen Anoden arbeiten zu können, von denen immer zwei neben einander benutzt wurden, bedurften wir erheblich größerer Anoden- und Kathodenzellen, als sie bei den früheren Versuchen angewandt wurden, wollten wir, wie es des Vergleichs wegen nötig war, die dort befolgte allgemeine Versuchsanordnung beibehalten.

Durch das freundliche Entgegenkommen der Berliner Porzellanfabrik erhielten wir aus PUKALL'scher Masse gefertigte schmale, rechteckige Thonzellen von 0.4 cm Wandstärke, 21 cm Höhe, 14.5 cm Breite und 3.5 cm Tiefe; in ihnen hatten neben den Kohlenanoden 700 ccm der Anodenlauge Platz. Der rechteckige Glaskasten, in welchen die Anodenzelle eingestellt wurde, faßte über 3 Liter und erhielt eine Beschickung mit 2200 ccm der Kathodenlauge, welche die Anodenzelle bis 2 cm unter ihrem Rande bespülte. Zu ihrer gleichmäßigen Durchmischung diente ein MYLIUS-FROMM'sches Rührwerk, von welchem aus ein Steigrohr auch in das Kupfervoltmeter tauchte, um hier die in der Zeit bis zur genügenden Alkalianreicherung in der so umfangreichen Kathodenlauge auftretenden Konzentrationsänderungen auszugleichen.

Mit diesem Apparat wurde ganz so gearbeitet, wie es oben bei der Versuchsreihe C geschah, da es weniger auf eine Feststellung der Chlorausbeute, als auf die analytische Verfolgung der Zusammensetzung des Anodengases ankam.

c) Analyse der Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff enthaltenden Anodengase.

Während im übrigen die sämtlichen Bestandteile der Anodenlauge nach den früher beschriebenen Verfahren zu bestimmen waren, bedurfte bei den jetzigen Versuchen die Analyse der aus der Anodenzelle entweichenden, Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff neben kleinen Mengen von Kohlenoxydstickstoff führenden Gase besonderer Aufmerksamkeit.

Man führt diese meist so aus, daß das zu analysierende Gas in eine mit Jodkalium- oder Zinnchlorürlösung gefüllte einfache HEMPEL'sche Gaspipette übergetrieben und hier vom Chlor befreit wird, worauf im verbleibenden Gasrest Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd in der üblichen Weise bestimmt werden. Dieses Verfahren ist, da Kohlensäure in beiden genannten Lösungen nicht unerheblich löslich ist, nicht ohne Fehler, die um so bedeutender sind, je geringer der Kohlensäuregehalt des Gases und je frischer die Pipettenfüllung ist.

Diese Fehler aber lassen sich sehr einschränken, wenn man die Analyse nach dem für diesen Fall von HEMPEL angegebenen Verfahren¹ durchführt. Es dient dazu eine gewöhnliche HEMPEL'sche Bürette, bei welcher über den nach dem Niveauröhr führenden

¹ Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 276.

Gummischlauch ein MOHR'scher Quetschhahn gezogen ist. Man füllt sie mit Wasser, dessen spezifisches Gewicht durch etwas Kochsalz ein wenig erhöht ist, und saugt von obenher 1—2 ccm Chlorwasser in die Bürette ein, welche während des Aufsammelns des zu analysierenden Gases auf der Kochsalzlösung verharren und die Absorption des Chlors durch die Sperrflüssigkeit verhindern. Ist die Bürette mit dem Gase gefüllt, so stellt man in ihr einen geringen Unterdruck her, schließt dann die Verbindung mit dem Niveaurohr durch den Quetschhahn ab und läßt von oben her 2—3 ccm 50%ige Jodkaliumlösung in die Bürette eintreten. Durch mehrmaliges langsames Neigen derselben vollendet man die Absorption des Chlors. Dabei vermindert sich der Druck in der Bürette so stark, daß eine nennenswerte Aufnahme der Kohlensäure seitens der Jodkaliumlösung unterbleibt. Stellt man nun vorsichtig die Verbindung nach dem Niveaugefäß her, so ist es nur noch die kleine Oberfläche der Sperrflüssigkeit, welche Kohlensäure zu absorbieren vermag und dies in der Zeit einer Gasanalyse bekanntlich nur in sehr geringem Maße thut. Man treibt nun sofort den Gasrest nach einander in die zur Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffes (bei ganz sorgfältigen Analysen auch des nie ganz fehlenden Kohlenoxyds) geeigneten Pipetten über und rechnet schließlich einen etwa verbleibenden kleinen Stickstoffrest auf Luft um, die man vom Gesamtgase in Abzug bringt. Dieses Verfahren ist bei der Möglichkeit, die HEMPEL'sche Gasbürette schnell gut zu reinigen, sehr bequem und hat sich auch zur technischen Betriebsüberwachung als höchst wertvoll erwiesen.

Im vorliegenden Falle wurde es, zumal, wenn sehr kleine Mengen Kohlensäure im Chlor zu erwarten waren, durch eine umständlichere Arbeitsweise ersetzt. Mit dem früher beschriebenen Sammelgefäß wurden jedesmal 500 ccm des Anodengases aufgefangen und dann in eine einfache, und zwar mit Quecksilber gefüllte Gaspipette übergetrieben, in welche zuvor soviel Jodkalium in höchst konzentrierter wässriger Lösung eingebracht war, daß 1000 ccm reinen Chlors von ihm absorbiert werden konnten. Die Lösung wurde hierbei mit Kohlensäure unter dem von ihr gerade im Gasrest ausgeübten Partialdruck gesättigt, und diente nunmehr zur Ausführung der Analyse einer unmittelbar nach der ersten entnommenen Gasprobe, deren Ergebnis erst als endgültig angesehen wurde. Hierauf wurde die Quecksilberpipette gereinigt und für die nächste Analyse mit frischer Jodkaliumlösung beschickt.

Salzsäurebildung die Schuld trägt, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Unzweifelhaft aber tritt in erheblichem Umfange Salzsäurebildung ein, wenn, wie bei Versuch 11 oder 15, die Anodenlauge in Bezug auf Chlorid nur noch $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{10}$ normal ist. Dann erfolgt ein sehr viel stärkerer Rückgang in der Menge der in der Anodenzelle gefundenen unterchlorigen Säure, als er unter sonst gleichen Verhältnissen eintritt, wenn die Chloridkonzentration in der Anodenlauge weniger tief herabgeht. Der mit Ib bezeichnete, auf Versuch 11 bezügliche Kurventeil bringt die bei großer Erschöpfung des Chlorids in der Anodenzelle schliesslich auftretenden Änderungen des Hypochloridgehaltes zur Anschauung, während der Ast Ia sich auf Verhältnisse bezieht, bei denen die Chloridkonzentrationen der Anodenlauge noch über derjenigen einer $\frac{1}{3}$ -normalen Chlorkaliumlösung bleibt. Aber selbst bei stärkstem Rückgange des Chlorids blieb, wie man sieht, niemals freie Salzsäure bei unseren Versuchen in der Anodenlauge bestehen.

Während zufolge der grossen Verschiedenheit der Entstehungsbedingungen der zeitliche Verlauf der Bildung von Hypochloritsauerstoff beim Diaphragmenprozess sehr stark von dem von E. MÜLLER¹ bei der diaphragmenlosen Elektrolyse von Chloralkalilösungen festgestellten abweicht, besteht für die Chloratbildung ein solcher Unterschied nicht. Kurve II zeigt den Verlauf der Zunahme des Chloratsauerstoffes während der fortschreitenden Elektrolyse; als Ordinaten sind wieder die in 100 ccm der Lösung vorhandenen Mengen von Chloratsauerstoff in Dezigrammen aufgetragen. Diese nahmen, ganz wie bei der diaphragmenlosen Alkalichloridelektrolyse anfangs nur langsam, allmählich schneller und schliesslich etwa proportional der Zeit zu. Diese Übereinstimmung ist darauf zurückführbar, dass in beiden Fällen steigende Mengen von unterchloriger Säure immer wachsenden Konzentrationen von Hypochloriten entgegengeführt werden, und so die Chloratbildung fortschreitet.

In engstem Zusammenhange mit den in der Anodenlösung auftretenden Mengen an unterchloriger Säure steht nach der Theorie auch

der Sauerstoffgehalt des aus der Anodenzelle austretenden Gases.

Die Änderung desselben im Verlauf einer Elektrolyse, wie sie bei der Versuchsreihe C gefunden wurde, ist durch Kurve III in obiger Tafel zur Anschauung gebracht; die Ordinaten bedeuten

¹ Z. anorg. Chem. 22, 38.

Hundertteile des Anodengases an Sauerstoff. Man sieht, mit fortschreitender Elektrolyse steigt der Sauerstoffgehalt in dem aus der Anodenzelle entweichenden Gase stetig an.

Für seine Entstehung kommen, wenn man von der nur ausnahmsweise möglichen Beteiligung von ClO_2 -Ionen an den Anodenvorgängen absieht, nach der Theorie zwei Gründe in Betracht: die anodische Entladung von ClO^- -Ionen oder diejenige von OH^- -Ionen. Fände die erstere ausschliesslich statt, so würde von dem Zeitpunkte an, wo die Hypochloritkonzentration in der Anodenlauge nicht mehr wächst, der Sauerstoffgehalt in dem an der Anode entwickelten Gase ziemlich konstant bleiben müssen, so lange der Hypochloritsauerstoff sich nicht stärker ändert, als es der Kurve Ia entspricht. Mag auch gleichzeitig die Chloridmenge von 75 g KCl, welche die Anodenlauge nach 8 Stunden am Schluss von Versuch 8 aufweist, auf 20 g KCl, wie sie nach 17 Stunden bei Versuch 13 noch vorhanden waren, herabgehen, so wird das nach den Erfahrungen MÜLLER's den Betrag der anodischen Sauerstoffentwicklung nur wenig ändern. Freilich ist hier, da die Konzentration der ClO^- -Ionen viel geringer ist, als sie bei gleichem Hypochloritsauerstoffgehalt für die diaphragmenlose Alkalichloridelektrolyse in Betracht kommt, auch trotz der sehr niedrigen anodischen Stromdichte der zur Entladung von ClO^- -Ionen verbrauchte Teil der Stromarbeit viel kleiner, als er ohne Diaphragma für die hier beobachteten Gehalte an Hypochloritsauerstoff gefunden wurde.

Hierbei ist aber zu beachten, dass, wenn das in der Anodenzelle auftretende Hydroxyd immer freies Chlor bindet, die Zusammensetzung des aus der Anodenzelle entweichenden Gases derjenigen des an der Anode entwickelten Gases nicht entspricht, sondern dass, auch wenn dieses einen konstanten Sauerstoffgehalt aufweist, derselbe in jenem doch im Verlauf der Elektrolyse dauernd steigen muss, da immer grössere Anteile des Chlors zurückgehalten werden.

Würde die Sauerstoffentwicklung lediglich von einer Entladung von Hydroxylionen herrühren, so müsste diese mit fortschreitender Elektrolyse, also bei abnehmender Chloridkonzentration in der Anodenzelle, immer mehr an Umfang gewinnen, die Sauerstoffmenge im Anodengase also dauernd ansteigen. Die hierbei frei werdende Salzsäure müsste in der Nähe der Anode unterchlorige Säure zerstören; also auch, wenn diese in der übrigen Lösung bestehen bleibt, braucht sie an den anodischen Vorgängen nicht teilzunehmen; ihre Entstehung erfolgt ja am Diaphragma.

Rührt schliesslich der Sauerstoff des Anodengases gleichzeitig von der Entladung von ClO^- - und OH^- -Ionen her, so wird seine Menge im Anodengase natürlich auch stetig ansteigen, in dem Masse, als die Elektrolyse fortschreitet.

Es ist also auch aus der Untersuchung des Anodengases kein sicherer Schluss dahingehend zu ziehen, ob überhaupt und in welchem Umfange etwa Salzsäure an der Anode entsteht, so lange sich noch reichliche Mengen von Hypochloritsauerstoff in der Anodenlauge vorfinden, ihre Chloridkonzentration noch mindestens $\frac{1}{2}$ - bis $\frac{1}{4}$ -norm. ist. Wird aber die Chloridlösung in der Anodenzelle schliesslich sehr verdünnt, wie z. B. bei Versuch 15, so steigt, zumal im letzten Stadium der Elektrolyse, im Anodengase der Sauerstoffgehalt besonders hoch, während die Hypochloritmenge stark abnimmt. Dies bestätigt also nur die aus der letzterwähnten Thatsache schon vorhin gezogene Schlussfolgerung, dass unter diesen Bedingungen reichliche Hydroxylentladung an der Anode stattfindet.

Da HABER und GRINBERG stets, wenn bei der Elektrolyse von Salzsäure Sauerstoff auftrat, auch eine primäre elektrolytische Bildung von Chlorsäure feststellen konnten, so dürfte auch im vorliegenden Falle, sobald reichliche Hydroxylentladung eintritt, an Stelle der anfangs sekundären eine primäre Chloratbildung erfolgen, also dann, wenn die für jene bestimmende freie unterchlorige Säure eine starke Verminderung erfährt.

B) Versuche mit Kohlenanoden

(ausgeführt von den Herren Dr. SIEVERTS und stud. GRÄFE).

Im vorangehenden war der allgemeine Verlauf der Alkalichlorid-elektrolyse mit Diaphragma einigermaßen festgestellt, und es konnte nunmehr der Frage nähergetreten werden, inwiefern die bei Anwendung von Platiniridiumanoden beobachteten Erscheinungen eine Änderung erfahren können, wenn jene durch die in der Technik fast ausschliesslich gebrauchten Kohlenanoden ersetzt werden.

a) Theoretische Erörterungen.

Die Anwendung von Kohlenanoden kann naturgemäss nur auf die Erscheinungen in der Anodenzelle von Einfluss sein. Hier entsteht wieder freie unterchlorige Säure, welche jetzt aber ausser gegen das Hypochlorit und Chlorid in der Lösung auch gegen die Substanz der Anode ihre stark oxydierende Wirkung ausüben und

zur Entstehung von Kohlensäure — in untergeordnetem Maße wohl auch von Mellitsäure und ähnlichen organischen Säuren — Veranlassung geben muß. Je nach den Oxydationsgeschwindigkeiten durch unterchlorige Säure wird sich deren Wirkung auf das Hypochlorit, das Chlorid und die Kohle verteilen. Es ist aber bekannt, wie außerordentlich verschieden die chemische Widerstandsfähigkeit der zu Anoden benutzten Kohlenarten ist, je nach ihrer physikalischen Beschaffenheit und dem Grade, in dem sie sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach dem reinen Kohlenstoff nähern. Wir werden daher bei wechselndem Kohlenmaterial Erscheinungen zu erwarten haben, welche bald mehr, bald weniger von den an unangreifbaren Elektroden beobachteten sich entfernen.

Je mehr sich die unterchlorige Säure den Kohlen gegenüber bethätigt, um so mehr Salzsäure entsteht aus ihr und kann entweder die erstere aus Hypochlorit wieder erzeugen oder mit anderer unterchloriger Säure freies Chlor geben. Je angreifbarer also die Kohlenanoden sind, um so mehr wird die Menge des in der Anodenlösung verbleibenden aktiven Sauerstoffes abnehmen und statt seiner in den aus der Anodenzelle entweichenden Gasen Kohlensäure auftreten. Je mehr aber die unterchlorige Säure in der Lösung verschwindet, um so weniger wird auch die Chlorausbeute hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben.

Die Sauerstoffentwicklung an der Anode wird, soweit sie von der Entladung von ClO^- -Ionen herrührt, sich vermindern, wenn die Hypochloritkonzentration in der Lösung geringer wird; soweit sie von den Anionen des Wassers ausgeht, dürfte sie durch den Austausch von Platiniridiumanoden gegen Kohlenanoden keine merkliche Beeinträchtigung erfahren. Ein meist sehr beträchtlicher Teil des an Kohlenanoden frei werdenden Sauerstoffes entweicht als solcher, der Rest erzeugt Kohlensäure; immerhin werden die Kohlen um so stärker zerstört, je mehr Sauerstoff an ihnen entsteht. So fand ZÖLLNER,¹ daß in der stark anodischen Sauerstoff entwickelnden 1%igen Chlornatriumlösung der Angriff verschiedener Kohlen viel lebhafter war, als wenn die Lösung 5%ig oder gesättigt an Chlornatrium war.

Da nun aber, wie oben dargethan, die anodische Sauerstoffentwicklung in stärkeren Chloridlösungen nur geringe Beträge erreicht, so ist der Schluß geboten, daß bei der Elektrolyse

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 454. Die dort für die erwähnte Erscheinung gegebene Erklärung übersieht die Thatsache, daß in verdünnter Kochsalzlösung anodisch sehr stark Sauerstoff entwickelt wird.

nicht allzu stark verdünnter Chloridlösungen die Zerstörung der Anodenkohlen im wesentlichen der Einwirkung freier unterchloriger Säure zur Last zu legen ist.

Dem widerspricht auch nicht die von dem Einen von uns beobachtete Thatsache,¹ daß bei der Elektrolyse heißer und starker Nickelchloridlösungen mit Kohlenanoden diese sehr stark angegriffen wurden, obgleich hier weder von der Kathode kommendes Hydroxyl zur Bildung von Hypochlorit oder unterchloriger Säure Anlaß gab, noch auch eine starke Entladung der Anionen des Wassers in Betracht zu ziehen ist.

Diese Erscheinung erhält aber leicht ihre Erklärung durch die schönen Versuchsreihen JAKOWKIN's,² welcher nachwies, daß in Wasser oder wässrigen Lösungen enthaltenes Chlor mit dem Wasser folgendes Gleichgewicht giebt:



Bei Anwesenheit von Chloriden in der Lösung wird es nicht ausgeschlossen, sondern nur in dem Maße zu Ungunsten der unterchlorigen Säure verändert, wie es die herrschende Chloridkonzentration dem Massenwirkungsgesetz zufolge erheischt. An Platinanoden wird durch diese immerhin nur geringfügige Hydrolyse des Chlors beim Diaphragmenprozesse die Menge der ohnedies in der Anodenlauge entstehenden unterchlorigen Säure keine erhebliche Vermehrung erfahren. Erfolgt an Kohlenanoden die Einwirkung des Chlors auf Wasser und bethätigt sich hier 1 Mol. der dabei entstandenen unterchlorigen Säure, indem sie Kohlensäure erzeugt, so hinterbleiben 2 Mol. Salzsäure in der Lösung, von denen die eine 1 Mol. der vom Diaphragma kommenden unterchlorigen Säure zerstört, die andere aber auch zurückgeblieben wäre, wenn die letztere von der Anodenkohle reduziert worden wäre. Das Endergebnis dieser Vorgänge ist also dasselbe, als wenn gar keine unterchlorige Säure durch Hydrolyse von gelöstem Chlor entstanden wäre. Dies bleibt so lange richtig, als in der Zeit, in welcher ein aus Chlor und Wasser entstandenes Molekül HOCl an der Anode verschwindet, am Diaphragma mindestens ein neues davon entsteht. Geschieht dies nicht mehr in genügendem Umfange, so entsteht freie Salzsäure in der Anodenlauge und beeinträchtigt stark die weitere Hydrolyse des Chlors.

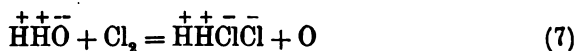
¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 164.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 613.

Wenn nun gar keine Hydroxyle von der Kathode herandrängen und andererseits die Chloridkonzentration eine irgend erhebliche Beteiligung der OH^- -Ionen des Wassers an den anodischen Entladungsvorgängen ausschließt, so ist nur die durch Einwirkung von Chlor auf Wasser entstehende unterchlorige Säure die Veranlassung zum Angriff der Kohleanoden. Daher sind diese bei der Elektrolyse starker Salzsäure so beständig, da hier auch die Hydrolyse des Chlors nur sehr geringfügig sein kann. Da andererseits dieser Vorgang als endothermischer mit steigender Temperatur seine Geschwindigkeit steigert und auch die Kohle von unterchloriger Säure dann lebhafter oxydiert wird, so unterliegt es keinem Zweifel, daß man den Zerfall der Anodenkohlen bei der Elektrolyse heißer Nickelchloridlösung im wesentlichen auch der Einwirkung der unterchlorigen Säure, und zwar der durch Hydrolyse des frei gewordenen Chlors entstandenen, zuschreiben muß.

Mag nun beim Diaphragmenprozefs die unterchlorige Säure auf dem einen oder dem anderen Wege entstehen, so ergibt sich doch, daß die Summe des in der Anodenflüssigkeit vorhandenen aktiven (Hypochlorit- und Chlorat-) Sauerstoffes und des aus diesem hervorgegangenen Sauerstoffes der im Anodengase entweichenden Kohlensäure im Verlaufe einer Elektrolyse dauernd ansteigen muß in dem Maße, als immer mehr Hydroxyle aus dem Kathodenraum durch das Diaphragma dringen und hier zur Bildung von aktivem Sauerstoff führen.

Diese Folgerung steht im Gegensatz zu Beobachtungen, welche WINTELER¹ vor einiger Zeit veröffentlicht hat. Bei Benutzung von künstlichen Kohleanoden fand er, als er Chlorkaliumlösung mit Diaphragma elektrolysierte, daß in der Anodenlauge niemals Hypochlorit- oder Chloratsauerstoff entstanden war, sondern nur kleine Mengen freier Salzsäure hier auftraten. Er glaubt, die Entstehung der letzteren durch die allen chemischen Analogien widersprechende Gleichung



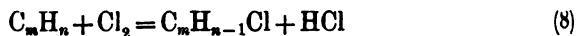
deuten zu dürfen; die hiernach frei werdende Salzsäure soll dann das durch das Diaphragma dringende Hydroxyl immer neutralisieren und damit wäre der Bildung aktiven Sauerstoffes der Boden entzogen. Zu dieser Deutung aber stehen WINTELER's eigene Ver-

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 10.

suche in auffallendem Widerspruch. Denn wenn wirklich immer so viel Salzsäure entstehen sollte, als Hydroxyl einwandert, so müßte doch in dem Maße, als das letztere reichlicher erfolgt, bei fortschreitender Elektrolyse im Anodengase Sauerstoff bezw. Sauerstoff und Kohlensäure sich anreichern. Thatsächlich aber fand WİNTELER die Zusammensetzung des Anodengases wie folgt:

Nach 6-stündigem Versuch und bei 85.1 % Alkaliausbeute	Cl 95.2;	CO ₂ 1.2;	O ₂ 3.4 %
Nach 18-stündigem Versuch und bei 68.9 % Alkaliausbeute	Cl 95.3;	CO ₂ 1.0;	O ₂ 3.4 „

Diese auf Versuchsfehler wohl kaum zurückführbaren Ergebnisse zeigen, daß an Kohlenanoden Salzsäure auch entstehen kann, ohne daß gleichzeitig Sauerstoff auftritt. Daß eine solche Möglichkeit thatsächlich vorliegt, wurde dem Einen von uns von befreundeter Seite mitgeteilt. Es giebt nämlich künstliche Anodenkohlen, welche soviel asphaltartige Kohlenwasserstoffe enthalten, daß sie durch das an ihnen freiwerdende Chlor in erheblichem Maße der Chlorierung anheimfallen. Diese verläuft im Sinne der Gleichung



und wird sich mit fortschreitender Elektrolyse auf immer größere Teile der Kohlenanode erstrecken, je mehr ein vorangehender Angriff deren Gefüge gelockert hat.

Auf einen solchen Vorgang dürften die in der That mit einer künstlichen Anodenkohle durchgeführten WİNTELER'schen Beobachtungen zurückzuführen sein; dafür spricht auch der Umstand, daß bei lange fortgesetzter Elektrolyse WİNTELER eine stark braun gefärbte Anodenlauge erhielt, während eine solche bei normalem Verlaufe des Diaphragmenprozesses auch nach weitgehender Erschöpfung der Anodenlauge nicht eintritt. Die Anwendung angreifbarer Kohlen zu Anoden muß aber bei der Alkalichloridelektrolyse unter allen Umständen vermieden werden, da, wie Gleichung (8) lehrt, außer dem Verlust an Kohlenmaterial eine eintretende Chlorierung auch eine erhebliche Verschlechterung der Chlorausbeute herbeiführen muß; die organischen Chlorverbindungen oder deren unter dem Einfluß der Salzsäure gebildete Umwandlungsprodukte können durch Diffusion in die Kathodenlauge gelangen, und diese, zumal beim Eindampfen, dunkel färben, und endlich kann in der Anodenlauge mehr freie Salzsäure entstehen, als Hydroxyl durch das Diaphragma

dringt. So läßt sich die gelegentlich unter ungünstigen Verhältnissen in der Technik gemachte Beobachtung deuten, daß, je schneller die Kohlen zerstört werden, umso weniger auch die dem Angriff der Salzsäure unterliegenden Cementdiaphragmen halten.

Sieht man von den bitumenreichen, für die Chloridelektrolyse ungeeigneten künstlichen Anodenkohlen ab, so bleibt doch für die besseren, nur sehr wenig Wasserstoff noch enthaltenden Kohlen zwar auch die Möglichkeit noch bestehen, daß sie der Einwirkung des freien Chlors in geringem Umfange unterliegen, aber im wesentlichen wird es, wie schon gesagt, die unterchlorige Säure sein, welche sie angreift. Die Betrachtungen im ersten Teil dieser Arbeit lehren aber, daß die Theorie ein einfaches Mittel an die Hand giebt, die störende Substanz zu beseitigen, nämlich der Anodenlauge fort-dauernd soviel Salzsäure zuzuführen, als Hydroxyl durch das Diaphragma dringt. Dieses Mittel verspricht nicht nur hohe Ausbeuten an sehr reinem Chlor, sondern auch möglichste Schonung der Anodenkohlen. Eine experimentelle Prüfung dieser Folgerung aus der Theorie wäre sehr wertvoll, vor der Hand mußten wir davon absehen.

b) Die Versuchsanordnung.

Der Zweck unserer Versuche war wieder lediglich der, den allgemeinen Gang der Chloralkalielektrolyse mit Diaphragma bei Anwendung von Kohlenanoden und bei gewöhnlicher Temperatur zu verfolgen.

Nach den vorangehenden Überlegungen war es zur Gewinnung allgemeiner gültiger Ergebnisse von großer Wichtigkeit, daß zur Herstellung der Anoden kein allzu weiches und angreifbares Kohlenmaterial genommen wurde. Es wurde bester Gasretortengraphit der hiesigen Firma OTTO WINKLER gewählt und aus ihm 0.6 mm starke Platten von 4.5 cm Breite und 18.0 cm Länge geschnitten, welche an ihrem oberen Ende etwas breiter wurden und hier einen 1 cm starken zylindrischen Schaft trugen, welcher durch den die Anoden-zelle abschließenden Gummistopfen geführt und oberhalb desselben mit der Stromzuführung verbunden wurde.

Um mit solchen Anoden arbeiten zu können, von denen immer zwei neben einander benutzt wurden, bedurften wir erheblich größerer Anoden- und Kathodenzellen, als sie bei den früheren Versuchen angewandt wurden, wollten wir, wie es des Vergleichs wegen nötig war, die dort befolgte allgemeine Versuchsanordnung beibehalten.

Durch das freundliche Entgegenkommen der Berliner Porzellanfabrik erhielten wir aus PUKALL'scher Masse gefertigte schmale, rechteckige Thonzellen von 0.4 cm Wandstärke, 21 cm Höhe, 14.5 cm Breite und 3.5 cm Tiefe; in ihnen hatten neben den Kohlenanoden 700 ccm der Anodenlauge Platz. Der rechteckige Glaskasten, in welchen die Anodenzelle eingestellt wurde, faßte über 3 Liter und erhielt eine Beschickung mit 2200 ccm der Kathodenlauge, welche die Anodenzelle bis 2 cm unter ihrem Rande bespülte. Zu ihrer gleichmäßigen Durchmischung diente ein MYLIUS-FROMM'sches Rührwerk, von welchem aus ein Steigrohr auch in das Kupfervoltmeter tauchte, um hier die in der Zeit bis zur genügenden Alkalianreicherung in der so umfangreichen Kathodenlauge auftretenden Konzentrationsänderungen auszugleichen.

Mit diesem Apparat wurde ganz so gearbeitet, wie es oben bei der Versuchsreihe C geschah, da es weniger auf eine Feststellung der Chlorausbeute, als auf die analytische Verfolgung der Zusammensetzung des Anodengases ankam.

c) Analyse der Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff enthaltenden Anodengase.

Während im übrigen die sämtlichen Bestandteile der Anodenlauge nach den früher beschriebenen Verfahren zu bestimmen waren, bedurfte bei den jetzigen Versuchen die Analyse der aus der Anodenzelle entweichenden, Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff neben kleinen Mengen von Kohlenoxydstickstoff führenden Gase besonderer Aufmerksamkeit.

Man führt diese meist so aus, daß das zu analysierende Gas in eine mit Jodkalium- oder Zinnchlorürlösung gefüllte einfache HEMPEL'sche Gaspipette übergetrieben und hier vom Chlor befreit wird, worauf im verbleibenden Gasrest Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd in der üblichen Weise bestimmt werden. Dieses Verfahren ist, da Kohlensäure in beiden genannten Lösungen nicht unerheblich löslich ist, nicht ohne Fehler, die um so bedeutender sind, je geringer der Kohlensäuregehalt des Gases und je frischer die Pipettenfüllung ist.

Diese Fehler aber lassen sich sehr einschränken, wenn man die Analyse nach dem für diesen Fall von HEMPEL angegebenen Verfahren¹ durchführt. Es dient dazu eine gewöhnliche HEMPEL'sche Bürette, bei welcher über den nach dem Niveauröhr führenden

¹ Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 276.

Gummischlauch ein MOHR'scher Quetschhahn gezogen ist. Man füllt sie mit Wasser, dessen spezifisches Gewicht durch etwas Kochsalz ein wenig erhöht ist, und saugt von obenher 1—2 ccm Chlorwasser in die Bürette ein, welche während des Aufsammelns des zu analysierenden Gases auf der Kochsalzlösung verharren und die Absorption des Chlors durch die Sperrflüssigkeit verhindern. Ist die Bürette mit dem Gase gefüllt, so stellt man in ihr einen geringen Unterdruck her, schließt dann die Verbindung mit dem Niveaurohr durch den Quetschhahn ab und läßt von oben her 2—3 ccm 50%ige Jodkaliumlösung in die Bürette eintreten. Durch mehrmaliges langsames Neigen derselben vollendet man die Absorption des Chlors. Dabei vermindert sich der Druck in der Bürette so stark, daß eine nennenswerte Aufnahme der Kohlensäure seitens der Jodkaliumlösung unterbleibt. Stellt man nun vorsichtig die Verbindung nach dem Niveaugefäß her, so ist es nur noch die kleine Oberfläche der Sperrflüssigkeit, welche Kohlensäure zu absorbieren vermag und dies in der Zeit einer Gasanalyse bekanntlich nur in sehr geringem Maße thut. Man treibt nun sofort den Gasrest nach einander in die zur Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffes (bei ganz sorgfältigen Analysen auch des nie ganz fehlenden Kohlenoxyds) geeigneten Pipetten über und rechnet schließlich einen etwa verbleibenden kleinen Stickstoffrest auf Luft um, die man vom Gesamtgase in Abzug bringt. Dieses Verfahren ist bei der Möglichkeit, die HEMPEL'sche Gasbürette schnell gut zu reinigen, sehr bequem und hat sich auch zur technischen Betriebsüberwachung als höchst wertvoll erwiesen.

Im vorliegenden Falle wurde es, zumal, wenn sehr kleine Mengen Kohlensäure im Chlor zu erwarten waren, durch eine umständlichere Arbeitsweise ersetzt. Mit dem früher beschriebenen Sammelgefäß wurden jedesmal 500 ccm des Anodengases aufgefangen und dann in eine einfache, und zwar mit Quecksilber gefüllte Gaspipette übergetrieben, in welche zuvor soviel Jodkalium in höchst konzentrierter wässriger Lösung eingebracht war, daß 1000 ccm reinen Chlors von ihm absorbiert werden konnten. Die Lösung wurde hierbei mit Kohlensäure unter dem von ihr gerade im Gasrest ausgeübten Partialdruck gesättigt, und diente nunmehr zur Ausführung der Analyse einer unmittelbar nach der ersten entnommenen Gasprobe, deren Ergebnis erst als endgültig angesehen wurde. Hierauf wurde die Quecksilberpipette gereinigt und für die nächste Analyse mit frischer Jodkaliumlösung beschickt.

Wir glauben, auf diese Weise unsere gasanalytisch erhaltenen Werte nach Möglichkeit gesichert zu haben; da wo beide Verfahren auf dieselbe Gasprobe angewandt wurden, lieferten sie übereinstimmende Ergebnisse. So wurde in einem Gase gefunden:

bei Untersuchung in der HEMPEL'schen Bürette 9.50 % CO₂;
 " " " " Quecksilberpipette 9.54 " " .

Die stets nur sehr kleinen, höchstens einige Zehntelprocente betragenden Kohlenoxydmenge wurden bei unseren Analysen vernachlässigt.

d) Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden zunächst mit der früher bei den Versuchsreihen A bis C benutzten anodischen Stromdichte von 0.023 Amp./qcm und mit einer solchen von 0.012 Amp./qcm am Diaphragma, d. h. mit einer Stromstärke von 6.2—6.3 Amp., durchgeführt, und zwar solange, bis die Kathodenlauge in Bezug auf freies Alkali ungefähr normal war. Sie erstreckten sich auf Chlorkalium wie auf Chloratrium. Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht als Versuchsreihe E zusammengestellt, und zwar so, dafs zunächst die Änderung des Alkalititers der Kathodenlauge und der Zusammensetzung des Anodengases im Verlauf einer Elektrolyse angegeben und alsdann die Resultate der vollständigen Analysen der Kathoden- und der Anodenlauge zu Anfang und am Schlufs des Versuches verzeichnet sind.

Versuchsreihe E.

Versuch 17. Die Kathodenlauge enthielt 179 g KCl in 1 Liter
 Die Anodenlauge enthielt 290 g " " 1 "

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	ccm n-H ₂ SO ₄ , welche 25 ccm der Ka- thodenlauge neutralisierten	Spannung am Bade	Temperatur der Kathoden- lauge	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO ₂	% O ₂
1 Std.	2.64	3.85 Volt	23.5°	—	—
3 "	7.15	3.76 "	26°	—	—
4 ¹ / ₄ "	—	3.80 "	27.5°	2.48	0.74
5 "	11.54	3.76 "	28°	—	—
6 ¹ / ₄ "	—	3.78 "	28°	2.62	1.12
7 "	15.40	3.78 "	28°	—	—
8 "	—	3.77 "	28°	2.74	2.00
9 ¹ / ₄ "	19.55	3.80 "	28°	—	—
10 ¹ / ₂ "	—	3.89 "	28.5°	3.80	2.62
11 "	22.20	3.90 "	29.0°	—	—

Versuch 18. Die Kathodenlange enthält 114 g NaCl in 1 Liter
Die Anodenlange „ 230 g „ „ 1 „

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, welche 25 ccm der Kathodenlange neutralisierten	Spannung am Bade	Temperatur	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO_2	% O_2
1 Std.	2.65	4.29 Volt	24°	—	—
2 „	—	4.20 „	26°	1.46	0.62
3 „	7.08	4.19 „	27°	—	—
4 ¹ / ₄ „	—	4.16 „	28°	2.26	1.36
5 „	11.14	4.12 „	29°	—	—
6 ¹ / ₄ „	—	4.15 „	30°	3.20	2.82
7 „	14.6	4.12 „	30.5°	—	—
8 „	—	—	—	3.78	4.24
9 ¹ / ₄ „	18.2	4.15 „	31.5°	—	—
10 ¹ / ₂ „	—	4.19 „	31.5°	5.22	5.0
11 „	20.87	4.23 „	32°	—	—

Gesamtänderungen in der Zusammensetzung der Kathodenlange und Ausbeute an Alkali.

Chloridmenge						Alkalimenge am Schluß d. Versuchs				
vor dem Versuch			nach dem Versuch			Alkalimenge am Schluß d. Versuchs			Kupfer im Kupfervoltamet. abgetrennt	Alkali-ausbeute
ins-gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm	ins-gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm	ins-gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm		
394 g KCl	17.9	2.403	355.6 g	15.4	2.068	118.5 g KOH	4.97	0.888	78.0	86.0 %
253 g NaCl	11.4	1.95	228.6 g	10.2	1.744	77.28 g NaOH	3.34	0.818	78.8	77.6 „

Gesamtänderungen der Anodenlange.

Menge nach dem Versuch	Chloridmenge						Gesamtchloratmenge a. Schluß des Versuches	Gesamtmenge an unterchlorigen S. a. Schluß d. Vers.	Chloratsauerstoff in 100 ccm	Hypochlorit-sauerstoff in 100 ccm
	ins-gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm	ins-gesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm				
480 ccm	209 g KCl	29	3.89	64.15 g	13.4	1.80	1.184 g KClO_3	0.473 g	0.097 g	0.030 g
510 „	161 g NaCl	23	3.93	67.86 „	13.0	2.22	2.183 „ NaClO_3	1.53 „	0.189 „	0.085 „

Da bei dieser Versuchsreihe die Anfangskonzentrationen der Kathodenlauge bei Versuch 17 und 18 nicht einander äquivalent waren, andererseits die Möglichkeit des Einwandes bestand, daß die von den WİNTELER'schen abweichenden Ergebnisse darauf zurückführbar seien, daß die anodische Stromdichte nicht die von ihm benutzte von 0.01 Amp./qcm war, so wurde eine neue Versuchsreihe F vorgenommen, bei welcher mit äquivalent zusammengesetzten Chloralkalium- und Chlornatriumlösungen und mit einer Anodenstromdichte von 0.01 Amp./qcm gearbeitet wurde. Die Stromstärke betrug 2.8 Amp., wodurch am Diaphragma eine Stromdichte von 0.005 Amp./qcm gegeben war, sowie die Notwendigkeit, den Versuch 30 Stunden fortzusetzen, um etwa normale Alkalilauge in der Kathodenzelle zu erzielen. Die Ergebnisse waren die folgenden:

Versuchsreihe F.

Versuch 19. Die Kathodenlauge enthielt 176 g KCl in 1 Liter.
Die Anodenlauge „ 280 „ „ „ 1 „

Zeit nach Begin der Elektrolyse	ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, welche 25 ccm der Kathoden- lauge neu- tralisieren	Spannung am Bade	Temperatur der Kathoden- lauge	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO_2	% O_2
3 Std.	3.5	3.32 Volt	24.5°	—	—
4 „	—	3.30 „	25°	0.92	0.57
5 „	5.6	3.30 „	25°	—	—
7 „	7.4	3.30 „	24°	1.04	0.80
21 „	20.0	3.42 „	23.5°	—	—
24 „	22.3	3.46 „	23.5°	4.58	2.78
28 „	24.8	3.50 „	24.5°	—	—
29 „	—	3.52 „	24.5°	7.38	4.50
30 „	25.4	—	—	—	—

Versuch Nr. 20. Die Kathodenlauge enthielt 138.2 NaCl in 1 Liter.
Die Anodenlauge „ 220 „ „ 1 „

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, welche 25 ccm der Kathodenlauge neutralisieren	Spannung am Bade	Temperatur der Kathodenlauge	Zusammensetzung des Anodengases	
				% CO_2	% O_2
2 $\frac{1}{2}$ Std.	3.0	3.55 Volt	25°	—	—
3 $\frac{1}{4}$ „	—	3.50 „	25°	1.90	0.40
5 „	5.5	3.43 „	25.5°	—	—
7 „	7.4	3.44 „	25.5°	2.20	0.90
21 „	18.75	3.52 „	24.5°	—	—
24 „	21.0	3.52 „	26.5°	7.26	3.29
28 „	23.72	3.52 „	28°	—	—
29 „	—	3.54 „	28.5°	9.54	3.46
30 „	24.4	—	—	—	—

Gesamtänderung in der Zusammensetzung der Kathodenlauge und Alkaliausbeute.

Versuch Nr.	Chloridmenge						Alkalimenge am Schluß d. Versuchs			Kupfer im Kupfervoltamet. abgetrennt	Alkaliausbeute
	vor dem Versuch		nach dem Versuch				in 100 ccm				
	insgesamt	g in 100 ccm	insgesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm	insgesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm			
19	387.2 g KCl	17.6	2.37	324.3 g	14.1	1.89	130.9 g KOH	5.69	1.016	101 g	73.3 %
20	304.0 g NaCl	13.8	2.37	245.6 g	10.8	1.85	89.0 g NaOH	3.90	0.976	100 g	70.5 „

Gesamtänderungen der Anodenlauge.

Versuch Nr.	Volumen der Anodenlauge		Chloridmenge						Gesamtchloratmenge am Schluß des Versuches	Gesamtmenge an unterchlorigen S. a. Schluß d. Vers.	Chloratsauerstoff in 100 ccm	Hypo-chlorid-sauerstoff in 100 ccm
	vor dem Versuch	nach dem Versuch	vor dem Versuch			nach dem Versuch						
			insgesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm	insgesamt	g in 100 ccm	g-Mol. in 1000 ccm				
19	700 ccm	480 ccm	196 g KCl	28	3.76	37.6 g	7.8	1.05	2.886 g KClO_3	0.058 g	0.215 g	0.0087 g
20	700 „	580 „	154 g NaCl	22	3.76	50.6 g	9.0	1.54	1.674 g NaClO_3	0.830 g	0.145 g	0.045 g

Bei allen Versuchen erhielt die Anodenlauge höchstens eine ganz geringe gelbliche Färbung, welche wohl ausschliesslich von dem aus den Anoden herrührenden Eisenchlorid verursacht war der Angriff der Anoden zeigte sich daran, dass auf ihnen ein leicht entfernbares Pulver von Resten der zerstörten Kohlensubstanz hinterblieb; nur geringe Anteile desselben traten als Bodensatz in der Anodenzelle auf.

Übereinstimmend zeigen die Versuchsreihen E und F, dass in der Anodenlauge aktiver Sauerstoff, Chlorat- und Hypochloritsauerstoff, auftritt, und zwar der letztere wieder in Gestalt von freier unterchloriger Säure. Zum Überflus wurde in einem Falle, bei Versuch 18, durch Fällen der stark eingeeengten Anodenlauge mit Chlorkalium, etwa 1 g reines Kaliumchlorat in Substanz abgeschieden. Vergleicht man die Menge des gesamten aktiven Sauerstoffes, welcher bei dem bis etwa zu der bei Versuch 17 erreichten kathodischen Alkalikonzentration fortgeführten Versuch 1 in der Anodenzelle auftrat (0.276 g in 100 ccm), mit der hier gefundenen (0.127 g in 100 ccm), so sieht man, dass die letztere zumal hinsichtlich ihres Hypochloritsauerstoffes (0.030 g in 100 ccm) hinter dem dort gefundenen Werte (0.252 g in 100 ccm) sehr stark zurück blieb. Dafür erscheint aber hier der Sauerstoff der Kohlensäure im Anodengase. Seine, sowie des freien Sauerstoffes Menge wächst, je mehr die in den Anodenraum dringende Hydroxylmenge ansteigt; hierfür ist ausser dem Verlauf jeder einzelnen Elektrolyse zumal ein Vergleich der Versuch 17 und 18 interessant, da der letztere die kleinere Alkaliausbeute, dafür aber sowohl mehr aktiven Sauerstoff in der Anodenlauge als auch einen höheren Gehalt an Kohlensäure im Anodengase gab als der erstere.

Bei Versuch 19 sank die Chloridkonzentration in der Anodenlauge auf den Gehalt einer $\frac{1}{1}$ -norm. Lösung. Die unter solchen Bedingungen notwendigerweise schon entstehende Salzsäure hat hier die unterchlorige Säure vermindert, während der Sauerstoffgehalt des Anodengases — infolge der Hydroxylentladung — noch angestiegen ist. Bei der ohnehin geringen Menge von unterchloriger Säure, welche an Kohlenelektroden bestehen bleibt, wird der Punkt, an dem freie Salzsäure an der Anodenzelle verbleiben kann, in diesem Falle bei einer höheren Chloridkonzentration erreicht als an Platinanoden. Während bei deren Benutzung die Anodenlauge in Bezug auf KCl bis auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{30}$ -norm. herabgehen konnte, ohne dass der Hypochloritsauerstoff ganz aus der Lösung verschwand, war, als Herr Dr. SONNEBORN an Kohlenelektroden Chlorkalium-

lösung elektrolysierte, bis die Anodenlauge nicht mehr ganz $\frac{1}{2}$ -normal in Bezug auf $\bar{\text{Cl}}$ -Ionen war, diese in Hinblick auf freie Säure schon etwa $\frac{1}{5}$ -normal, sie enthielt kein Hypochlorit mehr und gab in Gas, in welchem 21% CO_2 und 14% O_2 vorhanden waren; dementsprechend war jetzt der Angriff der Anoden sehr stark sichtbar geworden.

Die Vorgänge in der Anodenzelle sind also bei der Alkalielektrolyse mit Diaphragma im wesentlichen dieselben, ob Platiniridium- oder Kohlenanoden angewandt werden; die auftretenden Unterschiede sind keine anderen, als sie die Theorie voraussehen läßt. Die Beobachtungen WINTTELEBS sind hiermit als für die Beurteilung der allgemeinen Vorgänge des Diaphragmenprozesses ungeeignet erwiesen.

Schließlich gestatten die zuletzt angeführten Versuchsreihen E und F noch einige Bemerkungen über die für die Alkaliausbeuten maßgebenden Gesichtspunkte. Bei Versuch 19 wurde eine Kathodenlauge von 5.69 g KOH in 100 ccm mit einer Stromausnutzung von 73.3% erzielt, während bei den Versuchen 3 und 6 Alkaligehalte von 6.1 bzw. 6.3 g KOH mit 74 bzw. 76% Stromausbeute erhalten wurden. Der Grund hierfür liegt darin, daß Versuch 19 wegen der geringeren dabei angewandten Stromstärke und des größeren Volumens der Kathodenflüssigkeit 5 mal so lange fortgesetzt werden mußte, als die nur 6-stündigen Versuche 3 und 6. Wenn nun aber hier der Alkaliverlust erheblich kleiner ist, als er früher zwischen den Versuchen 12 und 16 gefunden wurde, deren Versuchszeiten sich ebenfalls wie 1:5 verhielten, so ist das damit zu begründen, daß in diesem Falle eine viel stärkere, etwa 10 g KOH in 100 ccm enthaltende Kathodenlauge gewonnen wurde, mithin hier die bei längerer Versuchsdauer die Alkaliverluste vermehrende Diffusion infolge des höheren Konzentrationsgefälles mehr sich bethätigen mußte, als wenn nur etwa 6 g KOH in 100 ccm der Kathodenlauge enthalten waren. Man wird also, wenn man durch eine gegebene Diaphragmenfläche auf eine bestimmte Stromstärke angewiesen ist, zweckmäßig um so kleinere Kathodenräume anwenden, auf je höhere Alkalikonzentration man hinarbeitet, bzw. bei gegebenem Kathodengefäß durch Vergrößerung der Diaphragmenfläche, also wohl der Zahl der Anodenzellen, bestrebt sein, eine für das gegebene Volumen der Kathodenlauge günstige Stromstärke erreichen zu können.

Bei Versuch 19 wurde eine sehr viel größere Gesamtalkalimenge mit besserer Strom- und Energieausbeute gewonnen als es bei Versuch 13 der Fall war, welcher bei den früheren Versuchsreihen das meiste

Kalihydrat geliefert hatte. Die folgende Übersicht zeigt, daß diese Ersparnis an elektrischer Energie geschieht auf Kosten von einer großen Menge von Chlorkalium, welche unverändert in der Kathodenlauge verblieb und als Ballast durch die Fabrikation hindurchgeführt werden mußte, noch dazu auf Kosten der Notwendigkeit große Flüssigkeitsmengen eindampfen zu müssen.

Versuch Nr.	Es wurden gewonnen	mit einer Stromausbeute von	mit einer mittleren Badspannung von	Gleichzeitig waren in der Endlauge	Volumen der Endlauge
19	130.9 g KOH	73.3 %	3.35 Volt	324.3 g KCl	2300 ccm
13	114.8 „ „	64.0 „	3.75 „	104.2 „ „	750 „

Es ist Sache der Technik, für gegebene Verhältnisse diejenigen Arbeitsbedingungen zu finden, unter denen nach beiden Seiten hin mit möglichster Sparsamkeit die elektrolytische Alkalierzeugung nach dem Diaphragmenprozess betrieben werden kann.

Endlich können aus den Versuchen 19 und 20 auch Chlorkalium und Chlornatrium hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für den Diaphragmenprozess mit einander verglichen werden. Es ergab sich, daß aus Chlornatrium nicht nur wegen der Verschiedenheit der Atomgewichte von Natrium und Kalium mit Hilfe desselben Stromes eine kleinere Gewichtsmenge Alkalihydrat als aus Chlorkalium erzielt werden kann, sondern daß auch die Stromausbeute an Natronhydrat unter sonst ganz gleichen Verhältnissen kleiner ist, als an Kalihydrat. Die Theorie ließ dies nach den Überführungsverhältnissen voraussagen; hierzu kommt aber noch, daß, wie unsere Versuche zeigen, die elektrische Endosmose bei den Chlornatriumlösungen schwächer war als bei äquivalenten Chlorkaliumlösungen; dort ist die den Anodenraum verlassende Flüssigkeitsmenge, mithin auch der den einwandernden Hydroxylen entgegenstehende Druck geringer als hier. Die beobachtete Verminderung der Stromausbeute bei den Natriumlösungen ist also wohl im wesentlichen, aber nicht allein auf die Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten des Natrium- und Kaliumions zurückführbar. Diese bedingt freilich in unserem Falle auch noch einen weiteren Nachteil der Chlornatriumlösungen, denn sie bewirkt, daß letztere, die zudem bei hoher Konzentration auch weniger starke elektrolytische Dissoziation zeigen als äquivalente Chlorkaliumlösungen, den Strom schlechter leiten, also eine etwas höhere Badspannung erfordern als diese. Zu Anfang der Ver-

suche 19 und 20 herrschte die gleiche Temperatur von 25°, und da belief sich dieser Unterschied auf 0.2 Volt, d. h. für Chlornatrium war eine um 6% höhere Badspannung nötig als für Chlorkalium. Die Energieausbeute an Alkalihydrat beim Diaphragmenprofs wird also bei Benutzung von Chlornatrium nicht unerheblich hinter der durch Elektrolyse von Chlorkalium zu erzielenden zurückbleiben. Eine Temperaturerhöhung kann diesen Unterschied vermindern, wie die für heisse Chlornatriumlösungen von BEIN¹ vorgenommenen Überführungsversuche vermuten lassen.

Die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen dürfen nur als ein erster Versuch, die Eigenarten des Diaphragmenprozesses wissenschaftlich zu kennzeichnen, aufgefasst werden. Sie bedürfen noch nach mancher Seite hin der Ergänzung. Dafs die anodische Salzsäurebildung noch genauer zu studieren ist, wurde oben betont; hierzu kommt die für die Technik so wichtige Frage des Einflusses der Temperatursteigerung auf den Verlauf der hier nur für gewöhnliche Temperatur erörterten Vorgänge, und schliesslich wird auch wohl manche Folgerung aus den vorangehenden Darlegungen bestätigt werden können, wenn man statt mit dauernd schwächer werdender, mit stets gesättigter Chloridlösung in der Anodenzelle arbeitet.

¹ a. a. O.

*Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule
27. Dezember 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1899.

Notiz über den Schmelzpunkt des Lithiums.

Von

GEORG W. A. KAHLBAUM.

Vor einer Reihe von Jahren habe ich, gelegentlich des Beginnes meiner Arbeiten über die Destillation der Metalle im Vakuum mich an die Alkalien, darunter auch an das Lithium, gemacht.

Bei dieser Gelegenheit wollte ich den Schmelzpunkt dieses Metalles, über den bisher nur eine Angabe vorlag,¹ versuchen von neuem festzulegen. Doch bin ich damals, weil das mir, im besonderen zu den Schmelzversuchen, zur Verfügung stehenden Material sehr unrein war, die besseren Stücke des kleinkrümligen, dabei recht kostspieligen Präparates mußten für die Destillation zurückbehalten werden, wie ich das letzthin bemerkte,² zu entgültigen Resultaten nicht gekommen. Da mich zudem eine Explosion belehrte wie unerfreulich das Arbeiten mit dem unreinen Produkt sei und für mich diese Studien doch nur ein ganz nebensächliches Interesse hatten, liefs ich die Sache liegen, um erst beim Abschluß meiner Destillationsarbeiten wieder daran gemahnt zu werden.

Bekanntlich hat Prof. A. GUNTZ in Nancy seither beobachtet, dafs während LiCl bei 600° C. und KCl bei 740° C. schmilzt ein Gemenge von 2 KCl und 1 LiCl bei 550° C. ein solches aus gleichen Gewichtsteilen KCl und LiCl bei 450° und ein molekulares Gemenge bei 380° C. schmilzt.³

Bei der Darstellung des Metalles wendet der ausgezeichnete französische Forscher sehr glücklich das aus gleichen Gewichtsteilen bestehende Gemenge an, das bei der Elektrolyse, durch Abscheiden

¹ BUNSEN et MATTHIESSEN, Préparation du Lithium. *Journ. de Pharm.* 28, (1855) 155.

² *Zeitschr. Phys.* 1. Jahrg. (1899) 62.

³ Sur la préparation du Lithium métallique, M. GUNTZ. *L'Électrochimie* 1896. Octobre.

s Li sich dem Molekular zusammengesetzten Gemenge mehr und mehr nähert, und daher, wie die obengegebenen Zahlen ausweisen, immer leichter schmelzbar wird, so dafs die Operation mit Hilfe eines einfachen Bunsenbrenners in Gang gehalten werden kann. Dabei hat das Arbeiten bei niederen Temperaturen den weiteren Vorteil, die von GUNTZ festgelegte Bildung des Subchlorids, die erst bei über 500° C. anhebt, zu verhindern.

Mit einem eisernen Löffel wird das so erhaltene Metall aus dem Tigel herausgehoben, das mitgeführte Chlorid erstarrt und das überschüssige, reine Metall kann abgegossen werden.

Von dem auf diese Weise erhaltenen reinen Lithium war Herr Prof. GUNTZ so überaus freundlich mir eine gröfsere Probe, einen Draht von rund 6 cm Länge und 5 mm Durchmesser zu verschaffen. Derselbe unter Kohlensäure in ein Glasrohr eingeschmolzen, zeigte prachtvollen Metallglanz war silberfarben mit einem Stich ins gelbliche.

Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, wurde das Glasrohr vorsichtig geöffnet und das Metall in ein anderes, vorbereitetes und mit Kohlensäure gefülltes Glas so gleiten gelassen, dafs durch einen Schnitt zwischen beide Rohre das eine Ende des Drahtes abgetrennt werden konnte.

Das abgetrennte Stück wurde auf einen an seinen unteren Ende gespitzten und nach oben gebogenen Kupferdraht gesteckt und mittelbar in ein 60° C. warmes Bad von trockenem Paraffin taucht.

Unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln konnte der Schmelzpunkt des wenig oxydierten Metalles mit merklicher Genauigkeit zu 160° C. bestimmt werden. BUNSEN und MATTHIESSEN geben 180° C. und Herr GUNTZ nannte mir brieflich etwa 190° C.

Basel, phys.-chem. Laboratorium der Universität, 21. Dezember 1899.

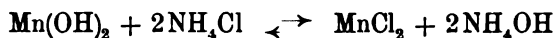
Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1900.

Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak.

Von

W. HERZ.

Vor kurzem habe ich in zwei Abhandlungen¹ über Gleichgewichtserscheinungen berichtet, die in dem System:



auftreten. Ich habe zeigen können, daß bei geringen Konzentrationen die aus dem Massenwirkungsgesetze gefolgerte Konstante

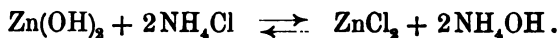
$$\frac{[\text{Mn}^{++}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$$

den Erscheinungen genügend Rechnung trägt, während bei größeren Konzentrationen eine empirische GröÙe $\frac{[\text{Mn}]}{[\text{NH}_4]} = \text{konst.}$ den Tatsachen am besten entspricht.

Ich habe jetzt die analogen Verhältnisse bei Zinkverbindungen untersucht und habe die Gleichgewichte zunächst dadurch dargestellt, daß ich zu reinem, trockenem Zinkhydroxyd Ammoniumsalzlösungen von bestimmtem Gehalt setzte und in gut verstopften GefäÙen unter häufigem Schütteln stehen lieÙ. Nach einigen Tagen wurde ein bestimmtes Flüssigkeitsquantum aus dem GefäÙe, in dem sich der Niederschlag von Zinkhydroxyd gut abgesetzt hatte, abpipettiert und das freie Ammoniak titriert. Aus dieser Menge ergibt sich unter Berücksichtigung der ursprünglichen Ammonium-

¹ *Z. anorg. Chem.* 21, 243 u. 22, 279.

entration sofort die Konzentration des Zinks und des Ammoniums im Gleichgewicht. Die Reaktion, deren Gleichgewicht beobachtet wurde, läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Das Massenwirkungsgesetz leitet, wie in meiner erstzitierten Arbeit

angegeben wurde, hierfür die Konstante $\frac{[\text{Zn}^{++}]^{1.5}}{[\text{NH}_4]^{1.5}}$ ab.

Die von mir beobachteten Gleichgewichte waren:

Normalität
der Zinksalzkonzentration der NH_4 -Salzkonzentration

Mit Ammoniumchlorid:

0.0075	0.58
0.005	0.45
0.003	0.30

Mit Ammoniumnitrat:

0.011	0.85
0.0075	0.64
0.006	0.56
0.004	0.43
0.002	0.22

Mit Ammoniumsulfat:

0.023	1.47
0.009	0.74
0.004	0.37

Die von mir schon früher¹ ausgeführt worden ist, werden die beobachteten Konzentrationen korrigiert, um die Ionenkonzentration zu erhalten.

Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes nimmt bei den oben angeführten Versuchen unter Berücksichtigung dieser Korrektur folgende Werte an (in Reihenfolge der Versuche):

	0.0016	0.0010	0.0009	
0.0018	0.0014	0.0010	0.0007	0.0005
	0.0023	0.0012	0.0006	

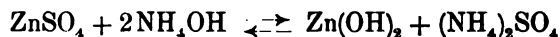
beim Mangan treten also auch hier Störungen ein, die die einfachen Beziehungen des Massenwirkungsgesetzes zur Folge haben. Ich rechnete daher aus diesen Verhältnissen für die analogen Mangangeleichgewichte empirisch ge-

fundene Konstante $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{NH}_4]}$ aus und fand hierfür in Reihenfolge der Versuche die Werte:

	0.018	0.014	0.013	
0.017	0.016	0.014	0.012	0.011
	0.015	0.012	0.011	

Diese Werte zeigen eine entschieden bessere Annäherung an eine Konstante, weichen aber ganz deutlich derart von einander ab, daß den größten Konzentrationen auch die größte Zahl entspricht. Um nun diese Störungen möglichst zu eliminieren, suchte ich in verdünnteren Lösungen Gleichgewichte zu erhalten.

Ich verfuhr zu dem Zwecke, indem ich das Gleichgewicht von der anderen Seite erzielte, derart, daß ich zu Zinksalzlösungen von bestimmter Konzentration Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalt setzte und in gut verschlossenen Gefäßen stehen liefs. Darauf wurde in einem bestimmten, abpipettierten Volumen der Flüssigkeit das übrig bleibende Ammoniak titriert, woraus sich die im Gleichgewicht vorhandenen Konzentrationen von Zink- und Ammoniumsalzen sofort berechnen lassen. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, die dem Gleichgewicht in dem System:



entspricht, ergibt sich analog dem bei den Manganverbindungen Gesagten zu $\frac{[\text{Zn}^{++}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4]^2}$.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Zinksalzlösungen tritt aber noch eine Komplikation ein, indem Zinkhydroxyd in überschüssigem Ammoniak löslich ist: es entstehen Zink-Ammoniak-Kationen, und das Gleichgewicht entspricht nicht mehr der obigen Gleichung. Infolgedessen können nur diejenigen Gemische von Zinksalzlösungen und Ammoniak zu der obigen Konstante führen, in denen so wenig Ammoniak vorhanden ist, daß die Bildung von Zink-Ammoniak-Ionen keinen merklichen Betrag erreicht. Dazu ist nach dem Massenwirkungsgesetz ($\text{Zn} \cdot (\text{NH}_3)_2 = k \cdot [\text{Zn}^{++}] \cdot [\text{NH}_3]^2$) erforderlich, daß im Gleichgewicht die Konzentration sowohl der Zinkionen wie des Ammoniaks klein ist, und letzteres ist so lange sicher der Fall, wie das Ammoniak dem Zink nicht völlig äquivalent ist, das, wie die folgenden Gleichgewichte lehren, ziemlich weitgehend ausgefällt wird:

Ausgangsflüssigkeit in Normalitäten:	Gleichgewicht	Konstante
0.29 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	0.0017 NH_3	
0.165 NH_3	0.127 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	0.1633 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	
	0.003 NH_3	
0.29 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	0.073 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
0.22 NH_3	0.217 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	
0.29 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	0.004 NH_3	
0.24 NH_3	0.054 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
	0.236 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	
0.29 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	0.01 NH_3	
0.29 NH_3	0.01 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
	0.28 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	
0.29 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	0.053 NH_3	
0.33 NH_3	0.013 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	0.277 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	

(Bei Ausrechnung dieser Konstanten wurde wegen der Unsicherheit und der geringen Größe der Konzentrationen auf Anbringung einer Korrektur zur Berechnung der Ionenkonzentrationen aus den Ionenkonzentrationen verzichtet).

Es findet also, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ein plötzlicher Sprung der Konstanten statt, der die Bildung von komplexen Ionen beweist. Analog diesen Versuchen verhalten sich:

0.38 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	0.0023 NH_3	
0.22 NH_3	0.162 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
	0.218 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	

0.38 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	0.09 NH_3	
0.44 NH_3	0.03 $\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	0.35 $\frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2}$	

Ebenso fand ich bei Zinknitratlösungen:

0.3 $\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.0035 NH_3	
0.2407 NH_3	0.0628 $\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
	0.2372 NH_4NO_3	
0.3 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.007 NH_3	
0.289 NH_3	0.018 $\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
	0.282 NH_4NO_3	
0.3 $\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.3 NH_3	
0.4815 NH_3	0.1185 $\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$3.2 \cdot 10^{-1}$
	0.1815 NH_4NO_3	

Die Konstante der Gleichgewichte, bei denen die Zinknormalität die Ammoniaknormalität übertrifft, stimmt genügend mit der bei Zinksulfat gefundenen überein, zeigt also, daß sie von den Anionen unabhängig ist. Dagegen tritt bei größeren Ammoniaknormalitäten ein anderer Wert auf, der ebenso wie beim Zinksulfat z. T. durch die Bildung von Zink-Ammoniak-Kationen bedingt ist. Bei der Titration dieser Gleichgewichte beobachtet man zunächst beim Zusatz von Salzsäure das Ausfallen eines weißen Niederschlages, der sich allmählich in mehr Säure wieder löst, und erst nach erfolgter Lösung tritt die Entfärbung des Nitrophenols ein. Durch die Säure werden also die komplexen Kationen zerstört, und es fällt $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aus, das sich in Salzsäure löst. Beim Titrieren dieser Gleichgewichte giebt also die verbrauchte Säuremenge die Menge des freien Ammoniaks und des im komplexen Kation enthaltenen Ammoniaks und Zinks an. Infolgedessen entsprechen die aus den Titrationen berechneten Zahlen nicht mehr den Voraussetzungen, unter denen die Konstante $\frac{[\text{Zn}^{++}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2}$ abgeleitet worden ist.

Zum Schluss läßt sich noch die Löslichkeit des Zinkhydroxyds aus diesen Konstanten berechnen; sie ist, wie ich in meiner letztzitierten Abhandlung gezeigt habe:

$$c = \sqrt[3]{[\text{Zn}^{++}] \left(\frac{k_1 [\text{NH}_3]}{2 [\text{NH}_4^+]} \right)^2},$$

Worin k_1 die Dissoziationskonstante des Ammoniaks bedeutet, die nach DAVIDSON und HANTZSCH¹ gleich 0.000018 ist. Hieraus folgt die Löslichkeit des Zinkhydroxyds unter Benutzung des Wertes $= 1.4 \cdot 10^{-6}$ zu $2.6 \cdot 10^{-6}$, während BODLÄNDER² den gleichen Wert $5 \cdot 10^{-6}$ findet, eine Übereinstimmung, wie sie bei der verschiedenen Herkunft der Werte kaum zu erwarten gewesen war.

Die Ausdehnung analoger Versuche auf andere Metallhydroxyde ist bereits in Angriff genommen.

Herrn Prof. ABEGG, der mich bei Ausführung dieser Arbeit aufs liebenswerteste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1633.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 66.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1900.

Referate.

Allgemeines.

- Die Abweichungen vom BOYLE'schen Gesetz bei Gemengen von Wasserstoff und Kohlendioxyd, von J. E. VERSCHAFFELT. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 97—102.)
- Über die teilweise Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 1—16.)
- Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen, von ST. MEYER. (*Monatshefte* 20, 797—834.)
- Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe, von H. W. B. ROOZEBOOM. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 385—412.)
- Umwandlungspunkte von Mischkrystallen, von H. W. B. ROOZEBOOM. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 413—429.)
- Über die Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat, von C. VAN EYK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 430—459.)
- Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. Anwendung auf das Studium der DANIELL'schen Kette, von E. COHEN (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 164—165.)
- Zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen, von H. M. DAWSON und P. WILLIAMS. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 211.)
- Die Autoren haben mit gutem Erfolg Umwandlungstemperaturen von Salzen durch Leitfähigkeitsmessungen gesättigter Lösungen bestimmt.
F. W. Küster.
- Hydrate in Lösung, von W. D. BANCROFT. (*Journ. Phys. Chem.* 3, 551—554.)
- Über die Natur der Seifenlösungen, von F. G. DONNAN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 42—49.)
- Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen, von TH. EWAN. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 35—41.)

Beitrag zum Studium der flüssigen Gemische von konstantem Siedepunkte, von G. RYLAND. (*Journ. Amer. Chem.* **22**, 384—396.)

In der Arbeit findet sich unter anderem eine dankenswerte Zusammenstellung der bisher untersuchten Gemische konstanten Siedepunktes.

F. W. Küster.

Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen, von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 508—526.)

Beziehungen zwischen den Atomgewichten und physikalischen Eigenschaften der Elemente, von TH. BAYLEY. (*Chem. News* **80**, 282.)

Über den Einfluß von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen, von W. P. JORISSEN und L. TH. REICHER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 142—163.)

Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit von flüssigem Ammoniak, von H. M. GOODWIN und M. DE KAY THOMPSON jun. (*Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 338.)

Dissoziationskonstante sehr schwacher Säuren, von J. WALKER und W. CORMACK. (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 208.)

Die folgende, sehr lehrreiche Zusammenstellung giebt von den aufgeführten, zum Teil äußerst schwachen Säuren die Dissoziationskonstanten (multipliziert mit 10^{10}) und die Ionenspaltung in Prozenten von $n/10$ -Lösungen:

	K · 10 ¹⁰	% ionisiert
Salzsäure	?	91.4
Essigsäure	180 000	1.3
Kohlensäure	3 040	0.174
Schwefelwasserstoff	570	0.075
Borsäure	17	0.013
Cyanwasserstoff	13	0.011
Phenol	1.3	0.0087

F. W. Küster.

Das Verdünnungsgesetz, von W. D. BANCROFT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 188—196.)

Zu den merkwürdigsten Erscheinungen aus dem Gebiete der Lösungen von Elektrolyten gehört die Thatsache, daß das Verdünnungsgesetz für stark ionisierte Leiter nicht gilt. Drückt man die Ionisation der Elektrolyte durch die Formel $K = C_i^n : C_e$ aus, so ist für alle schlechten Leiter $n = 2$, jedoch für KCl = 1.36, für NaCl = 1.48, für LiCl = 1.45, für NH_4Cl = 1.48, für KJ = 1.47, für NaNO_3 = 1.40, für AgNO_3 = 1.55, für HCl = 1.4, für KOH = 1.4. Mit einer ganz ähnlichen Erscheinung beschäftigt sich eine Arbeit:

Über die Änderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzsatz, von S. ARRHENIUS. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 197—229.)

Die „Neutralsalzwirkung“ bei der Inversion ist bei verschiedenen Salzen und gleicher Konzentration immer nahe gleich. Wesentlich hierbei ist der Einfluß des Neutralsalzes auf den Ionisationsgrad der schwachen Säuren. Letzterer wird durch die Ionen des Neutralsalzes sehr wesentlich erhöht.

F. W. Küster.

Gegenseitiger Ersatz der Metalle, von A. COLSON. (*Compt. rend.* 129, 825—827.)

Über den Einfluß gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit; Neutralsalzwirkungen, von R. ABEGG und E. BOSE. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 545—555.)

Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht, von V. BOTHERMUND. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 69—78.)

Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft; von H. DANNEEL. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 293—295.)

Wenn man Silber in Jodwasserstoffsäure taucht, so wird es unter Wasserstoffentwicklung in Jodsilber verwandelt, und zwar so lange, bis die Konzentration der Wasserstoffionen und der Silberionen in der Lösung zu einander in einem ganz bestimmten Verhältnis stehen, nämlich im Verhältnis der Lösungstensionen von Wasserstoff und Silber.

F. W. Küster.

Studien am Bleiakкумуляtor, von M. MUGDAN. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 309—320.)

Farbwechsel belichteter Substanzen, von H. BILTZ. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 527—528.)

Anorganische Chemie.

Einwirkung von Fluor und Fluorwasserstoff auf Glas, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 129, 799—804.)

Über die Explosion des Kaliumchlorats, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* 129, 926—929.)

Die Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium in Wasser, von T. ESTREICHER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 176—187.)

Atomgewicht des Stickstoffs, von G. DEAN. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 213.)

Über die Wirkung von sehr verdünnter Salpetersäure, von A. VAN BIJLERT. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 103—113.)

Über die niederen Oxyde des Phosphors, von A. MICHAELIS und M. FITSCH. (*Lieb. Ann.* 310, 45—79.)

Die Verf. sind zu der Ansicht gelangt, daß von den in der Litteratur beschriebenen niederen Oxyden des Phosphors nur eines, P_4O_6 , existiert, die sie Phosphorsuboxyd nennen. F. W. Küster.

Antimonensäure und Antimoniate, von A. E. DELACROIX. (*Bull. soc. chim.* [8] 21, 1049—1054.)

Untersuchungen über die Sulfo- und Selenantimonite, von J. POUGET. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, 508—571.)

Über das Wismutoxydul und das Wismutsulfür, von R. SCHNEIDER. (*Journ. pr. Chem.* [2] 60, 524—543.)

Über Sulfate des Wismuts, von R. H. ADIE. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 226—227.)

Über Natriumdihydroxyd und die Darstellung von Wasserstoffsperoxyd, von DE FORCRAND. (*C. R. de l'Acad.* 129, 1246—1249.)

Über Versuche über die begünstigende Wirkung von Mangan auf die Phosphoreszenz von Schwefelstrontium, von J. R. MOURELO. (*Compt. rend.* 129, 1236—1238.)

Darstellung und Eigenschaften von krystallisiertem Strontium- und Baryumphosphid, von A. JABOIN. (*Compt. rend.* 129, 762—765.)

Ältere Beiträge zur Kenntnis der Natur des Zinkschwammes, von F. FÖRSTER und Ö. GÜNTHER. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 301—303.)

Über Quecksilberjodür, von P. C. RÂY. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 239.)

Über Umwandlungstemperatur des Merkurijodids, von D. GERNEZ. (*Compt. rend.* 129, 1234—1236.)

Über die Wirkung verschiedener Lösungsmittel auf die Umwandlung des Quecksilberjodids, von J. H. KASTLE und M. E. CLARK. (*Amer. Chem. Journ.* 22, 473—484.)

Über die Assoziation von Ammonium- und Kaliumquecksilberjodid durch Wasser, von M. FRANÇOIS. (*Compt. rend.* 129, 959—962.)

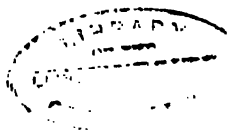
Über die Reaktion zwischen Kupfersulfatlösung und Magnesium, Zink und Eisen, von R. M. CAVEN. (*Proc. Chem. Soc.* 15, 232—234.)

Über die Wirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Silber und die umgekehrte Reaktion, von JOUNIAUX. (*Compt. rend.* 129, 883—886.)

Silber, Chlorsilber, Wasserstoff und Chlorwasserstoff sind z. B. bei 0° im Gleichgewicht, wenn sich $H_2 : HCl$ dem Volumen nach verhalten wie 7.2 : 92.8. F. W. Küster.

Über wasserfreies Rhodiumsesquichlorid und Iridiumsesquichlorid, von E. LEIDIE. (*Compt. rend.* 129, 1249—1251.)

- Fluorhyperborate**, von P. MELIKOFF und S. LORD KIPANIDZE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3349—3351; 3510—3512.)
- Volumenometrische Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Yttrium, Zirkonium und Erbium**, von St. MEYER. (*Monatsh.* **20**, 793—796.)
- Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden**, von H. DU BOIS und O. LIEBKNECHT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3344—3348.)
- Eine einfache Methode zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen der Ceritmetalle**, von W. MUTHMANN und L. STÜTZEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3413—3419.)
- Einschluss von Wasserstoff durch metallisches Kobalt und andere Metalle**, von G. P. BAXTER. (*Amer. Chem. Journ.* **22**, 351—364.)
- Über die oberhalb 0° beständigen Hydrate des Manganchlorids**, von H. M. DAWSON und P. WILLIAMS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 59—68.)
- Über das elektromotorische Verhalten des Chroms**, von W. HITTOFF. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 481—507.)
- Das merkwürdige verschiedene Verhalten des Chroms gegen Lösungsmittel ist auf Oxydschichten zurückgeführt worden. Der Verfasser führt Thatsachen an, welche diese Annahme als unhaltbar nachweisen sollen.
- F. W. Küster.
- Über Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien**, von F. REGELSBERGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1899**, 1123 bis 1128.)
- Einwirkung von Stickoxyd auf Chromdichlorhydrin**, von O. THOMAS. (*Compt. rend.* **129**, 828—831.)
- Herstellung von Molybdän und Uran mit Hilfe flüssiger Luft**, von A. STAVENHAGEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3065.)
- Über Molybdänsilicid**, von E. VIGOUROUX. (*Compt. rend.* **129**, 1238 bis 1239.)
- Über Molybdänbisulfid**, von M. GUICHARD. (*Compt. rend.* **129**, 1239 bis 1242.)
- Zur Kenntnis des Wolframs**, von A. STAVENHAGEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 3064—3065.)
- Über einige Eigenschaften der Parawolframate**, von L. A. HALLOPEAU. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, 92—144.)



Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge.

Von

F. MAWBOW.

Im Handbuche von DAMMER¹ bei der Beschreibung der Salze der in freier Form nicht bekannten Kupfersäure steht, daß beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in KOH-Lösung sich eine schöne rote Lösung bildet, die sich bald unter Entwicklung von O und Absatz von CuO zersetzt. Diese im DAMMER angegebenen Daten stammen von KRÜGER her. Mehr über diesen Gegenstand konnte ich in der Litteratur, die mir so spärlich zur Verfügung steht, nicht finden.

Einige Versuche über die Darstellung der oben erwähnten, KRÜGER'schen, roten Lösung durch Einleiten von Cl in eine Suspension von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Kalilauge ergaben ein negatives Resultat. Beim Einleiten von Cl veränderte sich die Farbe der Flüssigkeit von farblos zu gelb, wenn die blaugrüne Farbe des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in dunkelbraun überging. Nachdem die Flüssigkeit vollständig mit Cl gesättigt war, wurde die Einleitung des Cl unterbrochen. Der Niederschlag mit H_2O gewaschen und über H_2SO_4 und CaCl_2 getrocknet, sah braun aus, jedoch nicht ganz homogen. Es waren noch blaue Partikel ihm von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ unverändert geblieben. Daher wurden eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Versuchsbedingungen gemacht, um den Körper in reinem Zustande zu bekommen.

1. 5 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurden in 30 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.09 suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur Cl eingeleitet, bis es

¹ Z. anorg. Chem. II. Bd. 2, 658.

die Farbe des Niederschlages nicht mehr veränderte. Während des Einleiten des Cl erwärmte sich die Lösung beträchtlich. Der Niederschlag sah braun aus, war aber nicht homogen.

2. Die Versuchsbedingung wie 1., nur statt 30 g Kalilauge wurde 60 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.12 angewandt. Das Resultat war dasselbe.

3. 3 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurden in 100 g Kalilauge vom spez. Gew. 1.25 suspendiert und Cl eingeleitet, bis die Farbe des Niederschlages sich nicht mehr veränderte. Da das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in konz. Kalilauge wenig löslich ist, so veränderte sich die Farbe der Flüssigkeit von blau zu gelbgrünlich. Der getrocknete Niederschlag hatte eine kaffeebraune Farbe, doch war er nicht ganz homogen und zeigte unter dem Mikroskop immer noch Partikel von $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Die Versuche, das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ von der braunen Masse durch Lösen in verdünnten Säuren zu trennen, waren erfolglos. Die braune Masse löste sich so leicht in verdünnten Säuren, sogar in Essigsäure, wie das $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

4. 3 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurden in 120 g KOH vom spez. Gew. 1.38 suspendiert und Cl eingeleitet, bis die Flüssigkeit vollständig mit Cl gesättigt war.

Der Niederschlag sah ganz homogen aus. Er wurde mit H_2O ausgewaschen, bis das Waschwasser alkali- und chlorfrei war, über H_2SO_4 und CaCl_2 getrocknet und analysiert.¹ Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angew. Substanz:		Gefunden:
0.2234	0.2099 CuO	95.92 % CuO
0.1352	0.1270 CuO	93.94 „ CuO
0.1308	0.0074 H_2O	5.65 „ H_2O
0.1178	0.0069 H_2O	5.85 „ H_2O
0.1362	—	0.5 „ O.

Für diese Zahlen läßt sich keine Formel aufstellen und scheint das Produkt ein Gemenge zu sein, welches größtenteils aus CuO und H_2O besteht.

¹ Das Kupfer wurde als Kupferoxyd bestimmt, weil die Substanz alkalifrei war. Die Wasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Substanzmenge in Schiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche völlig trockene Luft strömte, erhitzt wurde. Das entweichende Wasser konnte dann in einer vorgelegten Chlorcalciumröhre aufgefangen und gewogen werden. Die Bestimmung des Sauerstoffs geschah nach der modifizierten, von DEWILCK, BUNSEN'schen Methode. (*Z. anorg. Chem.* 20, 90.)

Da die Versuche durch Einleiten von Cl in eine Suspension von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur keine befriedigenden Resultate ergaben, wurden die weiteren Versuche mit Kalilauge bei mittlerer Temperatur von $50-60^\circ$ gemacht.

6 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurden in 100 g KOH vom spez. Gew. 1.4 suspendiert und Cl eingeleitet, bis sich die Farbe des Niederschlages nicht mehr veränderte.

Der über H_2SO_4 und CaCl getrocknete und fein zerriebene Körper sah dunkelbraun aus, und analysiert ergab er folgendes Resultat:

Angew. Substanz:		Gefunden:
0.1234	0.1192 CuO	96.59 % CuO
0.1345	0.0042 H_2O	3.12 „ H_2O
0.1220	—	0.12 „ O.

Es entspricht dieser Körper ungefähr dem von ROSE dargestellten $6\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, welcher 96.37 % CuO und 3.63 % H_2O verlangt. Die anderen Versuche mit KOH bei mittlerer Temperatur ergaben dasselbe Resultat.

Durch Einleiten von Cl in eine Suspension von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in zum Sieden erhitzte Kalilauge ergab sich ein schwarzer, fein zerriebener dunkelbrauner Niederschlag, der der Formel $6\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ entsprach und nur 0.09 aktiven Sauerstoff enthielt.

Da die Versuche durch Einleiten von Cl in eine Suspension von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Kalilauge von gewöhnlicher Temperatur, sowie auch bei höherer Temperatur kein einheitliches Produkt ergaben, wurden einige Versuche beim Abkühlen mit Eis und mit H_2O von derselben Temperatur gewaschen, ausgeführt. Die Versuche zeigten, daß in diesem Falle auch kein einheitliches Produkt zu bekommen möglich ist. Das Produkt sah fein zerrieben kaffeebraun aus und enthielt im Mittel 0.3 % aktiven Sauerstoff, 94.86 % CuO und 4.94 % H_2O .

Somit konnte ich die Angaben von KRÜGER in betreff der Darstellbarkeit der roten Lösung des Kupfersäurekaliumsalzes und die Zersetzung desselben in Kupferoxyd und Sauerstoff nicht bestätigen. Außerdem konnte ich auf diese Weise kein einheitliches Produkt bekommen.

Rustschuk (Bulgarien), Chemisches Laboratorium des Staatsgymnasiums „Prinz Boris“.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1900.

Die analytische Trennung und Erkennung der Säuren.

Von

R. ABEGG und W. HERZ.

In allen uns bekannten Anweisungen zur Analyse fehlt es auffallenderweise an Vorschriften zur systematischen Ermittlung der Säuren (Anionen) in einer Art, wie sie analog für die Metalle (Kationen) seit lange Gebrauch ist.¹ Dieser Mangel dürfte wohl dem Umstand entstammen, daß die Mannigfaltigkeit der elementaren Kationen eine erheblich grössere als die der elementaren Anionen ist, und diese Mannigfaltigkeit vom Beginn der chemischen Forschung an zum Studium angeregt hat. Seit man jedoch auf Grund der elektrolytischen Dissoziationstheorie die Bedeutung der Ionen für die analytische Chemie erkannt hat, fällt jeder Grund fort, nicht auch für die Anionen, ob elementarer oder komplexer Natur, als selbständige und den Kationen gleichberechtigte Individuen systematische Erkennungs- und Trennungsreaktionen zu ermitteln.

Es ist um so wunderbarer, daß ein solches System bisher fehlt, als einerseits das chemische Verhalten der Anionen in vollkommen ausreichendem Mafse bekannt ist, andererseits die Prinzipien für ein Trennungssystem derselben in dem Analysengang der Kationen völlig klar vorgezeichnet sind.

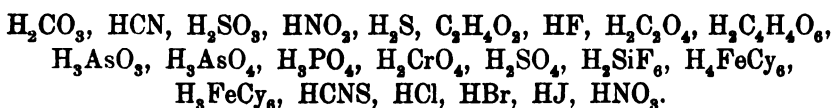
Wir haben diesen Mangel beim chemischen Unterricht empfunden, und zur Beseitigung desselben aus Anlaß eines von unserer Hand demnächst erscheinenden Leitfadens für den ersten chemischen Laboratoriumsunterricht einen solchen Analysengang der Säuren

¹ Wir verstehen unter einem systematischen Analysengang einen solchen, der in einundderselben Lösung nacheinander alle Bestandteile zu ermitteln gestattet. Vorschriften zur Säureanalyse, welche in mehreren Portionen der ursprünglichen Lösung je einen Teil der Säuren aufsuchen, sind allgemein üblich.

ausgearbeitet, der von dem einen von uns (A.) entworfen und dann von uns beiden als praktisch brauchbar erprobt worden ist.

Obwohl wir den Aufbau eines solchen Analysenganges nicht etwa als eine wissenschaftliche That hinstellen wollen, — denn die Bausteine waren fertig vorhanden, — so erscheint uns die besondere Mitteilung desselben an dieser Stelle nicht unnütz, da wir hoffen, daß seine Verwendung auch in solchen Laboratorien stattfinden kann, die unseren Leitfaden infolge seiner physikalisch-chemischen Tendenzen oder aus anderen Gründen nicht einführen werden.

In dem folgenden Analysengang werden getrennt und neben einander erkannt die Anionen folgender Säuren:



Eine Anzahl derselben sind wegen ihrer oxydierenden und reduzierenden Wirkungen neben einander unbeständig, so daß nach Auffindung des einen auf die mit ihm unverträglichen anderen Anionen nicht mehr geprüft zu werden braucht.

Zuerst werden durch die starke HCl oder HNO₃ die schwachen Säuren in undissoziierten Zustand überführt, und dessen charakteristische Merkmale zur Erkennung der schwachen Säuren verwertet.

Als Gruppenreagentien, die eine gute Differenzierung und Trennung ermöglichen, empfehlen sich die Kationen Ca^{..}, Ba^{..}, Zn^{..}. Sie müssen die Bedingung erfüllen, daß sie eine Reihe bilden, deren Anionenkombinationen zunehmend schwerer löslich werden, so daß das erste Gruppenreagens nur wenige Anionen fällt, die folgenden zunehmend eine größere Anzahl.

Die ABEGG-BODLÄNDER'sche Elektroaffinitätstheorie¹ läßt passende Kationen unter den halbstarke (zweiwertigen) vermuten, solche also, die schwächer sind, als daß sie ausschließlich leicht lösliche (Alkalien), stärker, als daß sie vorwiegend schwer lösliche (Pb, Hg, Ag) Verbindungen bilden.

Die genannten Gruppenreagentien werden in Form von Chloriden oder Nitraten verwandt. Dies bedingt natürlich, daß auf das Ion Cl['] resp. NO₃['] ausserhalb des Analysenganges eine Spezialprüfung erforderlich ist.

¹ Z. anorg. Chem. 20, 453, 1899.

Es folgt der Analysengang in tabellarischer Form, die ohne weitere Erläuterungen verständlich sein dürfte.

1. Beim Kochen der zu analysierenden Substanz mit verdünnter HCl (oder HNO₃) entsteht:

- CO₂: Aufbrausen, Trübung eines Kalkwassertropfens,
 - SO₂: Aufbrausen, Geruch,
 - N₂O₃: rote Dämpfe, Geruch,
 - H₂S: Geruch, (S-Abscheidung), Schwärzung von Bleiacetatpapier,
 - HCN: Bittermandelgeruch, leicht der Wahrnehmung entgehend.
- Nachweis in 2,

C₂H₄O₂: nach Fortkochen der vorigen: Essiggeruch; Nachweis in 5.

2. Zur Fortschaffung aller Kationen außer den Alkalien wird die Substanz mit konz. Sodalösung gekocht, die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltriert und durch HCl (oder HNO₃) die CO₃^{''}-Anionen durch Cl['] (oder NO₃[']) ersetzt, sodann die Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht; darauf fällt durch CaCl₂ (oder Ca(NO₃)₂-)Lösung:

F ['] als CaF ₂	}	unlöslich in Essigsäure;	in verdünnter HCl	{	unlöslich, mit H ₂ SO ₄ entsteht HF (Glasätzung), löslich, durch NH ₃ wieder fallend
C ₂ O ₄ ^{''} „ CaC ₂ O ₄					

CN ['] als Ca(CN) ₂	}	löslich in Essigsäure	{	mit Fe ^{''} + Fe ^{'''} + OH ['] gekocht: nach Ansäuern Berliner Blau, mit viel K: KHC ₄ H ₄ O ₆ ; im Filtrat, durch H ₂ S sofort in der Kälte: As ₂ S ₃ ; im Filtrat, durch H ₂ S langsam in der Wärme: S ₂ + As ₂ S ₃ ; im Filtrat, durch Ammonmolybdat, oder Mg ^{''} + NH ₄ ['] + NH ₃ : resp. gelber Niederschlag MgNH ₄ PO ₄ ..
C ₄ H ₄ O ₆ ^{''} „ CaC ₄ H ₄ O ₆				
HAsO ₃ ^{''} „ CaHAsO ₃				
HAsO ₄ ^{''} „ CaHAsO ₄				
HPO ₄ ^{''} „ CaHPO ₄				

3. Im Filtrat von 2. fällt durch BaCl₂- (oder Ba(NO₃)₂-)Lösung:

CrO ₄ ^{''} als BaCrO ₄	}	in HCl gelb	{	Lösung b. Kochen mit Alkohol grün werdend.
(Cr ₂ O ₇) ^{''} (gelb);				

SO ₄ ^{''} als BaSO ₄	}	unlöslich in HCl;	beim Glühen	{	beständig, unlöslich in HCl. SiF ₄ entwickelnd, das an H ₂ O abscheidet SiO ₂ . Der Rückstand BaF ₂ löslich in HCl.
SiF ₆ ^{''} „ BaSiF ₆					

4. Das Filtrat von 3. wird durch HCl (oder HNO_3) genau neutral gemacht, sodann fällt durch ZnCl_2 - (oder $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -) Lösung: FeCy_6''' als $\text{Zn}_3(\text{FeCy}_6)_2$ braungelb } durch OH' mit Fe''' } Braunfärbung,
 FeCy_6'''' „ Zn_2FeCy_6 weifs } gelöst, und H' } Berliner Blau.

5. Ein geringer Teil des Filtrats von 4. wird mit möglichst wenig Fe''' -Lösung versetzt.

Rotfärbung zeigt:

CNS' als $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ } beim { beständig,
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ „ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ } Kochen { Niederschlag u. Hellwerden d. Lösung.

6. Bei Abwesenheit von CNS' nach 5. wird, falls bisher mit den NO_3' -Reagentien gearbeitet wurde, ein Tropfen des Filtrats von 4. mit Ag' -Lösung geprüft,

ein Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Cl' , Br' oder J' .

Man prüft dann

einen Teil des Filtrats von 4. mit CS_2 und wenig Chlorwasser:

J' : Violettfärbung des CS_2 , verschwindend im Überschuss von Chlorwasser,

Br' : Braunfärbung, beständig im Überschuss.
der andere Teil wird mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zur Trockne eingedampft, geschmolzen, und

Cl' bei Destillation mit konz. H_2SO_4 durch CrO_2Cl_2 -Bildung erkannt.

7. In einem wässerigen Auszug der ursprünglichen Substanz wird NO_3' durch NO -Bildung mit $\text{Fe}'' + \text{H}'$ -Lösung erkannt; nach dem Eindampfen,

Halogenoxysäuren durch O -Entwicklung beim Glühen.

Wurde bis 5. mit den Cl' -Reagentien gearbeitet, so modifiziert sich 6. und 7. folgendermaßen: es erübrigt sich die Prüfung mit AgNO_3 und man untersucht jedenfalls auf J' und Br' wie in 6. und ferner, in der hiernach durch Auskochen von Cl_2 und CS_2 befreiten Lösung, noch weiter auf NO_3 (wie in 7.). Für die Extraprobe 7. mit der ursprünglichen Substanz ist dann nur die Prüfung auf Cl' und die Halogenoxysäuren erforderlich.

Der obige Analysengang ist zweifellos nicht der einzig mögliche und vielleicht auch nicht der beste, immerhin führt er leicht und sicher zum gewünschten Ziel und erschien uns deshalb der Mitteilung nicht unwert.

Breslau, im Januar 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1900.

Über Rhodanatokobaltiake.

Von

A. MIOLATI.

Die vor kurzem erschienenen Arbeiten von A. WERNER¹ und von J. v. ZAWIDZKY² über Rhodanverbindungen der Kobaltiake veranlassen mich, die Resultate einer vor etlicher Zeit angefangenen und durch äufsere Umstände abgebrochenen Untersuchung mitzuteilen.

Angeregt durch die Veröffentlichung von A. SPERANSKY³ über das Rhodanchrom, dessen eigentümliches Verhalten sehr auffällig ist, riet ich damals Herrn Dr. L. SCOCOLANTI, die Rhodanide der Kobaltammoniakverbindungen zu studieren. Dieses Studium hatte auch für mich ein gewisses Interesse in Bezug auf die Bildung und Zusammensetzung von Doppelsalzen, denn sowohl die positiven Kobaltammoniakkomplexe weisen gegenüber den Alkalien, mit welchen sie oft verglichen werden, manches Eigentümliche auf als auch die Rhodangruppe in ihrem Vergleich mit den Halogenen.⁴

In folgendem werde ich mich darauf beschränken, blofs das Wenige mitzuteilen, welches nicht von anderer Seite schon veröffentlicht wurde. Dies bezieht sich auf das Luteokobaltrhodanid und auf einige Doppelverbindungen desselben. Auch diejenigen Beobachtungen, welche noch einer Bestätigung bedürfen, werde ich nicht besprechen noch erwähnen. So z. B. werde ich auf unsere Versuche über die Pentaminreihe nicht eingehen, weil die erzielten Resultate sich zum Teil mit den Beobachtungen WERNER's decken, zum Teil uns nicht einwandfrei und klar vorliegen.

¹ *Z. anorg. Chem.* 22, 91.

² Ebendasselbst 422.

³ *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 1896, 1, 329.

⁴ Siehe z. B. MIOLATI und ROSSI, *Z. anorg. Chem.* 17, 145.

Wir haben auch wässrige Lösungen von Kobaltsulfocyanat, $\text{Co}(\text{SCN})_2$ (aus CoSO_4 und $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ dargestellt), bei Anwesenheit von Ammoniak und Rhodanammonium durch Luftsauerstoff oxydiert. Die Verhältnisse scheinen, soweit unsere Beobachtungen reichen, ziemlich kompliziert zu sein. So viel sei erwähnt, daß die sich bildenden leicht zersetzlichen grün-schwarzen Krystalle zu den Oxykobaltiaken gehören und nicht immer dieselbe Zusammensetzung zu haben scheinen.

1. Luteokobaltrhodanid.

Dieses Salz wird leicht durch doppelte Umsetzung zwischen Luteokobaltsulfat und Rhodanbaryum erhalten. Es ist zweckmäfsig, der Luteokobaltsulfatlösung ein wenig Schwefelsäure zuzugeben, damit die Lösung nach der Fällung freie Rhodanwasserstoffsäure enthalte. Man verdampft zuerst die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, dann im Vakuum über Schwefelsäure und erhält somit grofse lange prismatische Krystalle von Hexaminkobaltsulfocyanat.

Da diese Verbindung durch heifses Wasser stark verändert wird, so ist es vorteilhafter, dasselbe durch eine Lösung von Rhodanmagnesium (durch Erhitzen von Rhodanammonium mit Magnesia usta leicht darstellbar) zu ersetzen. Das Luteokobaltrhodanid löst sich darin beim Erhitzen mit Leichtigkeit auf, und beim Erkalten schiefsen orangegelbe, glänzende Täfelchen aus, welche, auf ein Filtrum gebracht, behufs Entfernung des anhaftenden Rhodanmagnesiums durch Alkohol gewaschen werden.

Die Analysen-Resultate sind die folgenden:

- I. 0.2862 g Substanz gaben nach dem Glühen vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht 0.0668 g Co_3O_4 .
- II. 0.1892 g Substanz, wie oben behandelt, gaben 0.0454 g Co_3O_4 .
- III. 0.3066 g Substanz gaben 0.4534 g Silberrhodanid.
- IV. 0.3562 g Substanz gaben 0.5286 g Silberrhodanid.
- V. 0.2838 g Substanz gaben bei der Destillation mit Kali 0.0864 g Ammoniak.
- VI. 0.3616 g Substanz gaben bei der Destillation mit Kali 0.1097 g Ammoniak.

Oder auf 100 Teile umgerechnet:

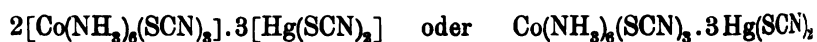
Gefunden:		Berechnet für $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_2$:
Co = 17.7	17.6	17.6
SCN = 51.8	51.9	51.9
NH_3 = 30.4	30.4	30.5

Das Luteokobaltsulfocyanat bietet in seinen physikalischen Eigenschaften nichts Besonderes, es reiht sich vollständig den anderen Luteoverbindungen an die Seite. Unter gewissen Umständen kann es Doppelverbindungen mit den Rhodaniden des Quecksilbers, des Silbers und des Platins bilden.

2. Quecksilberdoppelsalz.

Erhitzt man eine Lösung von Luteokobaltrhodanit mit überschüssigem Quecksilberrhodanid, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, so geht letzteres allmählich in Lösung und beim Erkalten scheiden sich aus der filtrierten Flüssigkeit schöne goldgelbe Blättchen aus, die neben der Sulfo-cyangangruppe und dem Luteokobaltkomplexe noch Quecksilber enthalten. Besser ist zu der warmen Lösung des Quecksilberrhodanids in Rhodanammonium das in wenig warmem Wasser aufgelöste Luteokobaltrhodanid hinzuzugeben; man vermeidet somit Zersetzungen, die das lange Kochen verursacht. Das beim Erkalten sich abscheidende Doppelsalz wird aus einer verdünnten Lösung von Rhodanammonium umkrystallisiert, da es sonst vom Wasser zersetzt wird, dann mit Alkohol gewaschen und vor der Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Das Quecksilberrhodanid giebt mit den Alkalirhodaniden zwei Reihen von Doppelsalzen, nämlich $2\text{RSCN} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$ und $\text{RSCN} \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$. Wäre das Luteodoppelsalz analog zusammengesetzt, so sollte es entweder die Formel:



besitzen; die Analyse hat dagegen gezeigt, das ihm die Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{Hg}(\text{SCN})_2$ zukommt.

In der That:

- I. 0.4016 g Substanz gaben nach dem Glühen vor dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht 0.0920 g Co_2O_3 .
- II. 0.4244 g Substanz, wie oben behandelt, gaben 0.0358 g Co_2O_3 .
- III. 0.2486 g Substanz, wie oben behandelt, gaben 0.0202 g Co_2O_3 .
- IV. 0.3587 g Substanz gaben 0.1708 g HgS .
- V. 0.2602 g Substanz gaben 0.1250 g HgS .

Rechnet man diese Analyseergebnisse in Procente um, so hat man:

Gefunden:				Berechnet für
				$\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{Hg}(\text{SCN})_2$:
Co =	5.9	6.2	6.0	6.1
Hg =	41.1	41.4		41.4

3. Silberdoppelsalz.

Es wird in analoger Weise wie das Quecksilberdoppelsalz dargestellt und gereinigt; das Salz stellt ebenfalls glänzende, gelbe Blättchen dar, die durch heißes Wasser zersetzt werden.

Das Silbersulfocyanat giebt mit den Alkalisulfocyaniten Doppelsalze von dem Typus $\text{Ag}(\text{SCN})_2\text{R}$; demnach hätte man für das Luteokobaltrhodaniddoppelsalz die Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{AgSCN}$ erwarten sollen. Hingegen haben die Resultate der Analyse zu der Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{AgSCN}$ geführt.

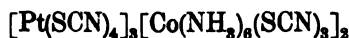
- I. 0.2618 g Substanz gaben nach Zerstörung der Schwefelcyangruppe, durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure, 0.1117 g AgCl.
- II. 0.2648 g Substanz gaben 0.3280 g AgSCN.
- III. 0.1508 g Substanz gaben 0.1135 g AgCl und 0.0421 g Co_2O_3 .

Oder in Prozenten ausgedrückt:

Gefunden:	Berechnet für $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{AgSCN}$:
Ag = 32.1 32.3	32.2
SCN = 43.4	43.4
Co = 8.9	8.8

4. Platindoppelsalze.

Eine Lösung von Luteokobaltrhodanid giebt mit einer solchen von Kaliumplatinsulfocyanat, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_6$, einen orangegelben mikrokristallinischen Niederschlag, welcher wahrscheinlich eine der Formel



entsprechende Zusammensetzung besitzt.

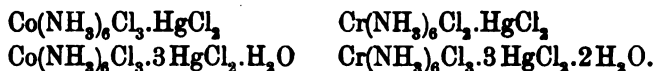
- 0.2989 g Substanz wurden im Wasserstoffstrom geglüht und hinterliessen 0.1072 g Rückstand.

Gefunden:	Berechnet für $3\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_3$: $\text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{SCN})_3$:
Co + Pt = 35.9	36.0 33.9

Diese Verbindung zersetzt sich augenscheinlich beim Behandeln mit heißem Wasser; die Rückstände, welche hierbei hinterbleiben, und die Körper, die man aus der Lösung erhält, besitzen keine einfache Zusammensetzung und sind wahrscheinlich Gemenge.

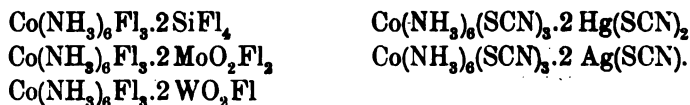
Wie man gesehen hat, entsprechen die Doppelsalze des Luteokobaltrhodanids mit den Rhodaniden des Quecksilbers und des Silbers nicht den Verbindungen, welche letztere mit den Alkalisulfocyanaten liefern. Ebenso entspricht die Quecksilberverbindung auch den Doppelsalzen nicht, welche das Luteokobaltchlorid und das Luteochromchlorid mit Quecksilberchlorid geben.

Sie besitzen in der That die Formeln:



CARSTANJEN und KROK haben zwar Doppelsalze beschrieben, welche auf ein Molekül Luteokobaltchlorid zwei Moleküle Quecksilberchlorid neben Wasser enthalten sollten; aber diese Körper sind nach JÖRGENSEN mit aller Wahrscheinlichkeit Gemenge von den zwei oben angeführten Doppelsalzen.

Interessant ist es, zu bemerken, daß die oben beschriebenen Doppelrhodanide, einigen komplexen Fluoriden entsprechen, welche ROSSI und ich¹ dargestellt und beschrieben haben.



Man wäre fast geneigt anzunehmen, daß von den drei Valenzen des Luteokobaltkomplexes zwei mehr Neigung hätten, die Doppelsalzbildung zu veranlassen. Man könnte auch dieses räumlichen Verhältnissen zuschreiben, wenn man sich auf einen ähnlichen Standpunkt stellen würde, wie WERNER in Bezug auf die Koordinationszahl der Elemente, welche hauptsächlich von ihren Atomvolumina abhängen würde.

¹ l. c.

Rom, Istituto chimico, Januar 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1900.

Revision des Atomgewichtes von Eisen.

Vorläufige Mitteilung.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER.¹

Es ist ziemlich überraschend, daß das Atomgewicht eines so wichtigen Metalles, wie Eisen, in neuerer Zeit nicht eingehend untersucht worden ist.

BERZELIUS² gehört zu den ersten, die die in Frage stehende Konstante bestimmten, und zwar führte er schwedischen Klaviersaitendraht in Ferrioxyd über. Viele Jahre blieb der von ihm gefundene niedrige Wert 54.3 unangefochten, und erst im Jahre 1843 lenkte WACKENRODER die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf, daß er in Gemeinschaft mit STROMEYER bei einigen früher ausgeführten Analysen des Eisenoxys nur 30.1% Sauerstoff gefunden hatte, was etwa einem Atomgewicht von 56 für das Eisen entspricht. Hierdurch wurden sofort einige Untersuchungen von SPANBERG und NORLIN, BERZELIUS, ERDMANN und MARCHAND veranlaßt, bei denen die einzelnen Resultate für dasselbe Verhältnis zwischen 55.81 und 56.23 schwankten. Es war somit unzweifelhaft nachgewiesen, daß der frühere niedrige Wert nicht genau war, und es mußte nun die Frage nach dem Atomgewicht des Eisens mit aller zur damaligen Zeit möglichen Genauigkeit gelöst werden. RIVOT veröffentlichte im Jahre 1850 zwei wenig befriedigende Analysen, welche weiter keine Aufklärung brachten, und die neuere Untersuchung von DUMAS, der

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Die Litteraturangaben der zitierten Quellen finden sich in der kritischen Übersicht am Schlusse dieser Arbeit.

im Jahre 1859 das Eisenchlorid analysierte, war auch nicht zuverlässiger, als seine ähnlichen Untersuchungen über einige andere Metalle. Seitdem ist das Atomgewicht des Eisens nicht wieder bestimmt worden, so daß also unsere gegenwärtige Kenntnis desselben auf Versuchsdaten beruht, welche vor mehr als 50 Jahren gefunden wurden. Inzwischen hat Stas der Welt gezeigt, bis zu welchem Grade von Genauigkeit die chemische Analyse gelangen kann und zahllose Komplikationen und Fehlerquellen, welche man früher gar nicht beachtete, sind nachgewiesen worden.

Die Schwankungen von fast 0.8% in den besten Bestimmungen (die alle auf Analysen des Eisenoxyds beruhten) forderten mit Notwendigkeit eine neuerliche Untersuchung. Fragen, wie das mögliche Vorhandensein von Gasen im Oxyd, unvollständige Reduktion, Verunreinigung der Substanz durch die benutzten Gefäße, mußten natürlich besonders beachtet werden.

Wage und Gewichte bei der vorliegenden Untersuchung waren dieselben, wie bei den früheren Atomgewichtsbestimmungen.¹ Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die Gewichte sorgfältig justiert wurden und daß alle notwendigen Vorkehrungen getroffen wurden, um die für eine derartige Untersuchung notwendige Genauigkeit zu sichern. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert und die angegebenen Werte für die Atomgewichte beziehen sich auf die allgemein angenommene Einheit $O = 16000$.

Einer der wichtigsten Punkte bei einer derartigen Untersuchung ist offenbar die Wahl der zu analysierenden Substanz und diese Wahl erfordert im allgemeinen ein sorgfältiges qualitatives und quantitatives Studium verschiedener Verbindungen des in Frage stehenden Elementes. Diese Arbeit währte eine Reihe von Wochen und im Laufe derselben fanden wir, daß die Darstellung von Ferro- oder Ferrihalogenverbindungen im reinen, wasserfreien Zustande mit derartigen Schwierigkeiten verknüpft ist, daß eine wirklich befriedigende Methode bisher noch nicht ausgearbeitet werden konnte. Ferrioxyd dagegen kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden, so daß also die Wahl der früheren Untersucher eine kluge und wohlüberlegte gewesen zu sein scheint. Bei einer systematischen Untersuchung des Gegenstandes mußten offenbar notwendigerweise zunächst einmal die von einander abweichenden Untersuchungen, die schon ein halbes Jahrhundert alt sind, wiederholt werden, und

¹ *Proc. Am. Ac.* 26, 242.

ar mit besonderer Berücksichtigung der oben erwähnten Fehlerellen.

Da bekanntlich die meisten Oxyde, welche man beim Glühen r Nitrate erhält, beträchtliche Mengen Sauerstoff und Stickstoff ischließen,¹ so wurde zunächst einmal darauf verzichtet, das Ferriyd durch Erhitzen von Ferrinitrat zu gewinnen und statt dessen urde Ferrihydroxyd zur Herstellung von Oxyd benutzt. Sehr reines senband wurde in Schwefelsäure aufgelöst und dann wurde das tall elektrolytisch aus einer Ammonoxalatlösung niedergeschlagen. is abgeschiedene Eisenhäutchen löste man in der reinsten Salpeterure, filtrierte die Kohle ab und fällte das Hydroxyd durch überhüssiges Ammoniak, welches in reines Wasser in eine Platinschale neindestilliert war.

Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen, auf einem völlig trahierten Filter gesammelt, in noch feuchtem Zustande von diesem oder entfernt und schliesslich auf dem Dampfbade in einer Platinhale getrocknet. Die trockenen Stückchen des Hydrats zerrieb an in einem Achatmörser und erhitzte schliesslich die Substanz einem reinen trockenen Luftstrome mehrere Stunden lang. Bei eser letzteren Operation befand sich das Platinschiffchen mit dem cyd in einer grossen Porzellanröhre, die in einem Fletscherofen f ca. 900° erhitzt wurde. Es liess sich so ohne Schwierigkeit n bis auf mehrere hundertstel Milligramm konstantes Gewicht erelen. Das gewogene Oxyd wurde in einem sorgfältig über gehmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknetem Strome von elektrolytisch twickeltem Wasserstoff reduziert. — Bei den höchsten Temperaturen, e man bei einer Hartglasröhre noch benutzen kann, tritt nur eine rtielle Reduktion des Eisenoxyds ein, so dafs man also gezwungen i, diese Operation in einer Porzellanröhre vorzunehmen. Sogar i 900°² war ein langes fortgesetztes Erhitzen erforderlich, um ie vollständige Reduktion zu erzielen; die gesamte Dauer des ühens betrug einige Male zwanzig Stunden. Das Fortschreiten r Reaktion wurde etwas durch abwechselnde Oxydation und Redukon unterstützt.

Die Resultate zweier Analysen, die in der beschriebenen Weise sgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die

¹ RICHARDS, *Proc. Am. Ac.* 26, 281 (1891); RICHARDS and ROGERS, *Proc. n. Ac.* 28, 200.

² Bei der Temperatur, auf welche die Porzellanröhre erhitzt wurde, schmolz nes Silber nicht, während Natriumchlorid leicht schmolz.

Korrektion für den luftleeren Raum wurde so ausgeführt, daß für jedes (scheinbare) Gramm Ferrioxyd 0.00009 g und für jedes (scheinbare) Gramm metallisches Eisen 0.00001 g addiert wurden, wobei die spezifischen Gewichte dieser beiden Substanzen zu 5.2 und 7.9 angenommen wurden.¹

Reihe I.

Nr. der Analyse	Gewicht des Ferrioxys im Vakuum	Gewicht des met. Eisens im Vakuum	Atomgewicht des Eisens
1	3.17485	2.22096	55.885
2	3.61235	2.52750	55.916
			Mittel: 55.900

Die Thatsache, daß diese beiden Resultate beträchtlich niedriger sind, als der bisher angenommene Wert für das Atomgewicht des Eisens (56.0), scheint einen Verdacht zu bestätigen, der bereits früher aufgetaucht war, daß nämlich das Ferrioxydhydrat durch Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht vollkommen in Ferrioxyd übergeführt werden kann. Daß das Oxyd beim Erhitzen leicht konstantes Gewicht annimmt, spricht allerdings gegen diese Annahme. Da eine direkte Methode zur Prüfung auf das Vorhandensein oder die Abwesenheit von Wasser nicht bei der Hand war, so schien es am besten zu sein, ein anderes Verfahren für die Darstellung des Eisenoxys anzuwenden. Wenngleich auch, wie bereits erwähnt wurde, die aus den Nitraten hergestellten Oxyde Stickstoff und Sauerstoff enthalten, so kann man doch diese Gase durch Lösen der Oxyde in Säuren freimachen und bestimmen. Es wurde dementsprechend als nächste Methode für die Darstellung des Ferrioxys Erhitzen von Ferrinitrat gewählt.

Das bei der folgenden Untersuchung benutzte Material war mit großer Sorgfalt gereinigt. Zunächst wurde eine Lösung von sogenanntem „chemisch reinen“ Ferrichlorid mit Schwefelwasserstoff im Überschufs behandelt und Schwefel sowohl wie die entstehenden Sulfide wurden abfiltriert. Nach der Oxydation des Filtrates mit Salpetersäure fällte man das Eisen durch überschüssiges Ammoniak und wusch den Niederschlag durch Dekantieren aus. Hierbei müssen die etwa vorhandenen geringen Mengen einer Anzahl von Metallen entfernt werden. Der Niederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wurde basisches Ferri-

¹ LANDOLT U. BÜRNSTEIN'S Tabellen 118, 133 (1894).

sulfat niedergeschlagen; diese Substanz läßt sich viel leichter auswaschen, als Ferrihydrat, löst sich aber in Schwefelsäure nur schwierig wieder auf. Um nun das so gebildete Ferrisulfat in Ferrosalz überzuführen, wurde durch die Lösung ein elektrischer Strom von einigen Ampères hindurch geleitet. Dabei war die Lösung in einer grossen Platinschale enthalten, die als negative Elektrode diente, während die positive Elektrode aus einer flachen Spirale von Platindraht bestand. Da die Lösung sehr konzentriert war und einen grossen Überschuss von Schwefelsäure enthielt, so krystallisierte der grössere Teil des Ferrosulfats beim Abkühlen aus. Durch abwechselndes Elektrolysieren und Abkühlen konnte schliesslich das gesamte Eisen in Form von Ferrosulfat erhalten werden.

Die nächste Operation bei der Reinigung war die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus der Lösung seines Oxalats. Hierdurch konnten Aluminium und Mangan eliminiert werden, da das erstere zusammen mit Alkalien und anderen Verunreinigungen durch die Elektrolyse nicht gefällt wird, während das letztere sich auf der Anode niederschlägt. Das verwendete Ammonoxalat wurde mit grosser Sorgfalt bereitet.

Zu diesem Zwecke wurde die Oxalsäure, welche zuerst wiederholt unter Salzsäurezusatz und dann so lange aus reinem Wasser umkrystallisiert war, bis sie kein Chlor mehr enthielt, mit reinem, destilliertem Ammoniak gesättigt, und auch das so entstandene Ammoniumoxalat wurde mehrfach umkrystallisiert. — Zu einer heissen, konzentrierten Lösung dieses Ammonoxalats fügte man so lange Ferrosulfat hinzu, wie kein bleibender Niederschlag entstand, und die so entstandene Lösung elektrolysierte man, bis der grössere Teil des Eisens ausgeschieden war. Eine geringe Menge von hydratlichem Manganperoxyd zeigte sich am positiven Pol; dieser hatte jedoch eine hinreichend grosse Oberfläche, so dass sich nichts von diesem Niederschlage ablöste. Die ausgeschiedene Haut von Eisen wurde sorgfältig ausgewaschen und in reiner verdünnter Salpetersäure gelöst. Als auf diese Weise alles Ferrosulfat in Ferrinitrat übergeführt war, wurde die Nitratlösung filtriert, verdampft und das Ferrinitrat dreimal aus einer grossen Menge Salpetersäure umkrystallisiert. Vorher war diese Säure aus einem Platinkolben mit Platinkühler in eine Platinvorlage destilliert worden. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation wurde in der folgenden Weise auf Verunreinigungen geprüft: Nach der Fällung des Eisens durch Zusatz von überschüssigem reinem Ammoniak und Filtration des

Niederschlag dampfte man das Filtrat zur Trockne ein und glühte den Rückstand. Da nur eine zu vernachlässigende Menge von festen Alkalien zurückblieb, so kann man wohl mit Recht annehmen, daß das schliesslich resultierende Ferrinitrat von dieser Verunreinigung frei war. Es wurden während des letzten Teiles der Reinigungsoperation nur Platingefässe verwendet und das benutzte Wasser und die Reagentien waren so rein, wie man sie erhalten konnte.

Die Überführung des Nitrats in Oxyd wurde zum Teil durch schwaches Erhitzen der Substanz auf etwa 150° im elektrischen Ofen¹ ausgeführt. Den resultierenden Kuchen von basischem Nitrat entfernte man aus der Platinschale, in der er sich während des Erhitzens befand, zerrieb ihn im Achatmörser und führte die Reaktion durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 900° im offenen Porzellanrohre zu Ende. Das Oxyd, welches sich nunmehr in einem grossen Platinschiffchen befand, wurde sorgfältig gewogen und nochmals erhitzt. Der Gewichtsverlust während dieses zweiten Glühens betrug nur $\frac{1}{10}$ mg, während bei einer dritten, längeren Erhitzung noch eine weitere Gewichtsabnahme von $\frac{3}{10}$ mg stattfand. Diese Differenzen sind sicherlich auf das Entweichen eingeschlossener Gase zurückzuführen; sie waren im Vergleich zu der angewendeten Oxydmenge (17 g) so gering, daß eine weitere Fortsetzung des Glühens unnötig zu sein schien.

Die Bestimmung der Gase, welche noch in diesem Oxyd vorhanden waren, machte beträchtliche Schwierigkeiten. Zuerst wurde derart verfahren, daß man das Oxyd in einem SPRENGEL'schen Vakuum in geschmolzenem Kaliumbisulfat löste. Da aber die Schwefelsäure, die sich aus dem geschmolzenen Salz entwickelte, sowohl die Gummiverbindungen, die zur Verbindung der einzelnen Teile des Apparates benutzt waren, als auch das Kali, das als Trockenmittel diente, angriff, so war es durchaus nicht sicher, ob die kleine Menge von Gasen, die in der Luftpumpe aufgefangen wurde, nun wirklich ursprünglich in dem Oxyd vorhanden war. — Schliesslich wurde eine erfolgreichere Methode aufgefunden, die darin bestand, daß man das Oxyd in heisser Salzsäure, die Zinnchlorür enthielt, löste. Diese Operation wurde in einem Apparate ausgeführt, welcher zur Bestimmung von Gasen diente, die sich beim Auflösen einer Substanz bilden; eine Beschreibung dieses Apparates findet sich in früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium.² Bei zwei Ver-

¹ RICHARDS, *Am. Chem. Journ.* 22. 45 (1899).

² *Proc. Am. Ac.* 28, 200.

suchen ergab je $\frac{1}{2}$ g Oxyd nur eine Spur Gas. Cuprioxyd, welches in der gleichen Weise behandelt wurde, entwickelte eine beträchtliche Gasmenge, die jedoch geringer war, als wenn dasselbe Cuprioxyd in Schwefelsäure gelöst wurde. Es liefs sich jedoch nachweisen, dafs das Gas, welches sich beim Lösen in Salzsäure und Stannochlorid bildete, ganz aus Stickstoff bestand, und dafs die Menge dieses Gases der Stickstoffmenge entsprach, die in den durch Schwefelsäure aus dem gleichen Oxyd entwickelten Gasen vorhanden war. Obgleich also offenbar der Sauerstoff von dem Stannochlorid aufgenommen wird, so darf man doch aus dem Umstande, dafs bei den sämtlichen bisher untersuchten Oxyden das inkludierte Gas im wesentlichen aus Stickstoff bestand, schliessen, dafs auch beim Ferrioxyd der Hauptsache nach nur Stickstoff zurückbleibt. Da sich nun von diesem nur eine ganz geringe Menge entwickelte, so mufs das auf die angegebene Weise dargestellte Oxyd praktisch frei von inkludierten Gasen gewesen sein.

Um Fehler, die etwa aus der Hygroskopizität des Oxyds entstehen konnten, zu vermeiden, wurde die Substanz stets mit Hilfe des bereits früher beschriebenen Apparates¹ in einer Atmosphäre von trockener Luft in das Wagegläschen eingebracht. Das Platinschiffchen, welches das Oxyd enthielt, wurde in einer Hartglasröhre erhitzt, wobei die Luft mit einer Sprengelpumpe entfernt wurde; dann wurde trockene Luft in die Röhre eingelassen, und das Schiffchen in das Wagegläschen hineingeschoben, welches hierauf verschlossen und mit den notwendigen Vorsichtsmafsregeln gewogen wurde. Da in zwei Fällen bei einer Wiederholung des Einfüllens das Gewicht des Oxyds nicht geändert wurde, so sahen wir in der Folge von dieser Arbeitsweise ab. — Das Oxyd wurde in der bereits beschriebenen Weise reduziert, wobei sich viel leichter Gewichtskonstanz des Metalles erzielen liefs, als bei dem aus Hydrat hergestellten Oxyd. Fünf Analysen, welche mit diesem so dargestellten Material ausgeführt wurden, ergaben gut übereinstimmende Resultate.

(Siehe Reihe II, S. 8.)

Um festzustellen, ob bei diesen beiden letzten Analysen die Reduktion vollständig war, wurde das Metall in kalter, verdünnter Schwefelsäure gelöst. Es hinterblieben beide Male einige Zehntel

¹ *Proc. Am. Ac.* 32, 59 (1896).

Reihe II.

Nr. der Analyse	Gewicht des Ferri-oxys im Vakuum	Gewicht des Eisens im Vakuum	Atomgewicht des Eisens
3	3.97557	2.78115	55.883
4	4.89655	3.42558	55.891
5	4.85955	3.04990	55.891
6	7.14115	4.99533	55.870
7	6.42021	4.49180	55.882
			Mittel: 55.883

Milligramme eines schwarzen, unlöslichen Rückstandes, der Platin enthielt. Diese Verunreinigung war offenbar dadurch veranlaßt, daß das Eisen sich während der Reduktion etwas in dem Platinschiffchen legierte; ein Fehler konnte hierdurch nicht entstehen. Auch eine Spur von Ferrioxyd wurde nachgewiesen. Sogar wenn das Platin ursprünglich in der Substanz vorhanden gewesen wäre, so konnte das Gewicht beider Verunreinigungen das schließliche Resultat höchstens um 0.01% erhöhen; deswegen wurde eine Korrektur nicht angebracht.

Der eine von uns¹ hat neuerdings nachgewiesen, daß Eisen auch wenn man es auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt, praktisch keine Neigung zur Okklusion von Wasserstoff zeigt, so daß also in dem vorliegenden Falle auch diese Fehlerquelle ausgeschlossen ist.

Vergleicht man diese letzteren Resultate mit den zwei Bestimmungen der ersten Reihe, so muß man schließen, daß das aus Nitrat dargestellte Oxyd im wesentlichen gleiche Zusammensetzung hat, wie das aus Hydroxyd bereitete. Der in Versuch 2 erhaltene höhere Wert ist offenbar auf eine unvollständige Reduktion zurückzuführen, und der Versuch 1 stimmt genau mit dem Mittel aus Reihe II überein.

Es ist interessant, im Lichte dieser neueren Analysen die älteren Bestimmungen² zu betrachten. Die Okklusion (oder wohl

¹ BAXTER, *Am. Chem. Journ.* **22**, 363 (1899).

² Es folgt hier die vollständige Liste der älteren Arbeiten: Fe=

1814. WOLLASTON, aus THENARD'S Versuchsdaten, <i>Phil. Trans.</i> 104 ,	
21 (1814)	55.2
1826. STROMEYER, <i>Pogg. Ann.</i> 6 , 471 (1826). Reduktion von Fe ₂ O ₃ zu Fe	55.5
1826. BERZELIUS, <i>Pogg. Ann.</i> 8 , 185 (1826). Oxydation von Fe zu Fe ₂ O ₃	54.3
1830. WACKENRODER, <i>Arch. Pharm.</i> 35 , 279; 36 , 22 (1843).	
Reduktion von Fe ₂ O ₃ zu Fe	55.9

besser die Inklusion) von Gasen im Oxyd ist beim Eisen offenbar ein viel weniger ernsthafter Fehler, als bei den anderen Metallen, vorausgesetzt, daß die Temperatur hinreichend hoch war. Dies ist die hauptsächlichste der möglichen Fehlerquellen, welche einen zu niedrigen Wert verursachen können. Die drei im Bereiche der Möglichkeit liegenden Fehlerquellen, welche die entgegengesetzte Wirkung haben würden, sind: 1. Vorhandensein von Ferroferrioxyd im Ferrioxyd; 2. unvollständige Reduktion der Substanz; 3. Gegenwart von Alkali, Kieselsäure und anderen, nicht reduzierbaren Substanzen. WACKENRODER scheint der einzige gewesen zu sein, der ernsthaft die beiden ersteren Fehlerquellen beachtet hat; keiner von den älteren Forschern aber nahm Rücksicht auf die letzte; denn bis in die Neuzeit wurde Glas für vollkommen unlöslich gehalten. WACKENRODER's Arbeit war vielleicht die am einschichtigsten durchgeführte von den älteren Untersuchungen, obgleich seine einzelnen Analysen nicht so gut mit einander übereinstimmten, wie einige von anderen Forschern. Sein bedeutendster Fehler lag darin, daß er — wie er selbst erkannte — nicht völlig reinen Wasserstoff verwendete, obwohl er einen hierdurch veranlaßten Fehler nicht beobachten konnte. Es ist von Interesse, daß bei ihm der Durchschnitt von sechs Resultaten den Wert 55.82 für das Atomgewicht des Eisens ergibt, während man als korrigiertes Mittel 55.92 erhält, wenn man die beiden am meisten abweichenden Werte

1844.	SVANBERG u. NORLIN, <i>Lieb. Ann.</i> 50, 432 (1844) und BERZELIUS, <i>Fe= Jahresberichte</i> 24, 121 (1845), sowie 25, 42 (1846).	
	Oxydation von Fe zu Fe_2O_3	55.87
	Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe	56.09
1844.	BERZELIUS, ebendasselbst. Oxydation von Fe zu Fe_2O_3	56.02
1844.	ERDMANN u. MARCHAND, <i>Journ. pr. Chem.</i> 33, 1; <i>Lieb. Ann.</i> 52, 212 (1845). Reduktion von Oxyd aus Oxalat, Fe_2O_3 zu Fe	56.02
1846.	MAUMENÉ, <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 30, 380 (1850). Oxydation von Fe zu Fe_2O_3	56.00
1850.	RIVOT, <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 30, 192 (1850). Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe	54.2
1859.	DUMAS, <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 55, 157 (1859); <i>Lieb. Ann.</i> 113, 26 (1860). Analyse des Chlorids	56.2

Die Resultate von MAGNUS, DÜBEREINER, CAPITAINÉ (1841) und TORREY (1888), welche CLARKE erwähnt, brauchen nicht ernsthaft in Betracht gezogen zu werden. Vgl. SMITHSON, *Misc. Coll., Constants of Nature* 5, 287 (1897) und 4, 85 (BECKER 1880).

Aus einigen dieser Werte berechnete CLARKE (1897) die Zahl 56.021, während LANDOLT, OSTWALD und SEUBERT (1898) die Zahl 56.0 wählten.

aufser acht läßt. Das Resultat der vorliegenden Untersuchung giebt einen Wert zwischen den beiden Mitteln. WACKENBODER's wertvolle Untersuchung ist bei der CLARKE'schen Berechnung des Atomgewichtes von Eisen nicht berücksichtigt, weil CLARKE die Originalarbeit nicht erhalten konnte.

Um für seine spätere Untersuchung reines Eisen zu gewinnen, schmolz BERZELIUS sein Metall mit Ferrooxyd, doch gab er keinen Beweis für die Wirksamkeit dieser Methode. Es ist nicht unmöglich, daß Spuren von Oxyd im Metall zurückgehalten wurden, wie ja auch Kupfer etwas Kuprooxyd löst. — ERDMANN und MARCHAND stellten ihr Ferrioxyd, welches sie quantitativ reduzierten, durch Erhitzen von Ferrooxalat dar — eine Methode, die die Bildung von Ferroferrioxyd leicht ermöglicht. — MAUMENÉ's Verfahren war der Filtrationsprozess, den man gewöhnlich bei der Analyse benutzt; hierbei sind nach beiden Richtungen zahlreiche Fehler möglich.

Diese detaillierte Kritik, in Verbindung mit dem allgemeinen Mangel an Genauigkeit bei der quantitativen Analyse vor fünfzig Jahren, scheint zu zeigen, daß dem hier gefundenen Werte 55.88 keinerlei Unwahrscheinlichkeit anhaftet. Natürlich gestattet die Analyse einer einzigen Verbindung niemals einen sicheren Schluss, so daß dieses Resultat nur als ein vorläufiges betrachtet werden kann, über dessen Richtigkeit oder Unrichtigkeit wir durch weitere Untersuchungen in der nächsten Zeit entscheiden zu können hoffen.

Cambridge, Chemical Laboratory of Harvard College, Oktober 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1900.

Über die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

A. HELFENSTEIN.

Einleitung.

Im Jahre 1834 legte FARADAY¹ die siebente Reihe seiner Experimentaluntersuchungen der Royal Society in London vor. Diese seine Hauptabhandlung enthielt den experimentellen Nachweis und die Begründung des nach ihm benannten Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion.

Durch die Entdeckung dieses Gesetzes schuf er die Grundlagen der modernen Elektrochemie; denn von jetzt an war es möglich, die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes zahlenmäßig zu verfolgen, also den quantitativen Verlauf der elektrolytischen Vorgänge aufzuklären.

Dieses so überaus wichtige Gesetz hat FARADAY zunächst auf einem Experimentalgebiete entdeckt und als richtig erkannt, auf dem es, beim damaligen Stand der Wissenschaft, wohl am schwierigsten nachzuweisen war, nämlich bei den geschmolzenen Salzen und nicht etwa auf dem näher liegenden Gebiete der wässrigen Lösungen.

Die Untersuchungen FARADAY's nahmen ihren Ausgang von den Halogensalzen der Schwermetalle, speziell von denen des Bleies und des Zinns. Nur durch einen genialen Kunstgriff gelang es ihm, hier das wichtige Gesetz experimentell festzustellen. Er ließ nämlich das bei der Elektrolyse sich bildende Halogen an der Anode direkt absorbieren, indem er als Anodenmaterial dasjenige Metall wählte, das bei der Elektrolyse des geschmolzenen Salzes sich an der Kathode abschied. So nahm er bei Chlorblei eine Anode von Blei; dieses setzte sich mit dem entstehenden Chlor sofort zu Chlor-

¹ OSTWALD, *Elektrochemie*, 504.

blei um, während sich an der Kathode ebensoviel Blei niederschlug, als an der Anode durch das Chlor gebunden wurde. Auf diese Weise gelang es ihm, bei geschmolzenem Chlorblei die Richtigkeit des Gesetzes nachzuweisen. Dabei kam es ihm zu statten, daß er bei Temperaturen arbeitete, bei welchen Einflüsse anderer Art, wie sie in der Folge klargelegt werden, sich nicht wesentlich bemerkbar machen konnten. FARADAY mag bei seinen Untersuchungen über Chlorblei etwa bei 540—600° gearbeitet haben: hätte er die Elektrolysen bei höherer Temperatur ausgeführt, so wäre es ihm trotz der Chlorabsorption schwierig gewesen, hier den Beweis der Richtigkeit seines Gesetzes zu erbringen.

In der Folgezeit wurde dann das FARADAY'sche Gesetz der festen elektrolytischen Aktion, teils von ihm selbst, teils von anderen Forschern auf die wässerigen Lösungen übertragen und die Gültigkeit desselben auch dort nachgewiesen. Ferner wurde das Gesetz nach allen Richtungen auf seine Genauigkeit geprüft und es zeigte sich, daß es zu jenen Naturgesetzen gehört, denen man in jeder Hinsicht allerstrengste Gültigkeit zuschreiben muß. Das FARADAY'sche Gesetz wurde geprüft in Bezug auf Proportionalität zwischen Elektrizitätsmenge und Stoffmenge und in Bezug auf die Äquivalenz der Stoffmengen unter einander, es wurde ferner untersucht in Bezug auf seine Gültigkeit bei sehr starken, als auch bei sehr schwachen Strömen; überall erwies es sich als mit vollkommener Exaktheit geltend.¹

Nichtsdestoweniger finden sich überall in der Praxis der elektrolytischen Prozesse scheinbare Ausnahmen davon. Dieselben sind darauf zurückzuführen, daß in den meisten Fällen sich an den Elektroden sekundäre Reaktionen abspielen, die die einfache Gültigkeit des Gesetzes verwischen. Man giebt deshalb die thatsächlich an den Elektroden gefundenen Mengen in Prozenten der nach dem FARADAY'schen Gesetz zu erwartenden Mengen an. Die so erhaltenen Zahlen werden als „Stromausbeute“ bezeichnet.

Die Stromausbeute bei den verschiedenen elektrolytischen Prozessen hängt erfahrungsgemäß von den mannigfachsten Einflüssen unter denen die Elektrolyse ausgeführt wird, ab. Konzentration der Lösung, Material und Dimensionen der Elektroden, Temperatur des Elektrolyten, Konstruktion des Apparates u. s. w. sind alle von größter Wichtigkeit, indem die störenden Nebenreaktionen

¹ Vgl. hierüber OSTWALD, *Lehrbuch* II, 581.

nachdem, gefördert oder unterdrückt werden. Aus diesem Grunde wird sogar oft eine Stromausbeutebestimmung geradezu für die Güte der Konstruktion irgend eines elektrolytischen Troges ausschlaggebend sein können.

Es muß nun auffällig erscheinen, daß, während auf dem Gebiete der wässerigen Lösungen Stromausbeutebestimmungen auf der Tagesordnung stehen, in dieser Beziehung das Gebiet der geschmolzenen Salze vollkommen vernachlässigt ist.

In der Litteratur finden sich, seit den Untersuchungen von FARADAY über die quantitative Elektrolyse geschmolzener Salze, nur ganz spärliche, vereinzelte und rein gelegentliche Angaben über Stromausbeuten. Hier ist insbesondere BUNSEN¹ zu erwähnen, der nicht versäumt hat, bei der Ausarbeitung seiner berühmten Darstellungsmethode gewisser Metalle aus geschmolzenen Salzen hierbei auch die zu erhaltenden Stromausbeuten anzugeben. Ferner sind Angaben von BORCHERS,² OETTEL,³ LORENZ⁴ zu erwähnen, welche diese gelegentlich der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen gemacht haben, sowie verschiedene Angaben aus der Praxis, in Patentschriften und dergl. Aber alle diese Angaben tragen einen rein gelegentlichen Charakter, beziehen sich auf irgend eine spezielle Versuchsanordnung oder dergl.

Eine systematische Untersuchung über die Stromausbeute bei geschmolzenen Salzen, über den Einfluß der verschiedenen Umstände der Elektrolyse, die Art der Apparate u. s. w. ist bisher überhaupt noch niemals angestellt worden, denn selbst FARADAY hat sich nicht die Frage vorgelegt, welche Umstände die Erfüllung seines Gesetzes bei den geschmolzenen Salzen verhindern können.

Herr Prof. Dr. R. LORENZ veranlasste mich, diese Lücke auszufüllen und ein derartiges Studium systematisch in Angriff zu nehmen.

Die mir gestellte Aufgabe glaubte ich am besten in der Weise lösen zu können, daß ich zunächst die Stromausbeute auf ihre Abhängigkeit 1. von der Temperatur, 2. von der Stromdichte und 3. vom Elektrodenabstand bei verschiedenen Elektrolyten untersuchte. Dazu gesellte sich das Studium der verschiedenen Apparate. Nach Untersuchung des Einflusses aller dieser Umstände war man

¹ *Pogg. Ann.* 91, 92, 94, 101, 155.

² BORCHERS, *Elektrometallurgie*.

³ *Zeitschr. Elektrochem.* 1895, 396.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 10.

dann im stande, die Störungen zu eliminieren und mußte so zu der exakten Angabe der Bedingungen gelangen, unter denen das FARADAY'sche Gesetz quantitativ bei den geschmolzenen Salzen erfüllt ist. Es sei vorab bemerkt, daß dieses Ziel in der vorliegenden Arbeit vollauf als erreicht zu betrachten ist.

Bei der nachstehenden Arbeit war jedoch neben dem allgemeinen Gesichtspunkt auch noch der spezielle maßgebend, daß im hiesigen Laboratorium die Polarisationen der geschmolzenen Halogenverbindungen der Schwermetalle von V. CZEPIŃSKI und O. H. WEBER gemessen worden sind. Zu diesen Messungen konnte nunmehr die Untersuchung der Stromausbeute in denselben Apparaten und unter den gleichen Bedingungen ergänzend hinzutreten. Über die Resultate meiner Arbeit in dieser Hinsicht ist bereits von R. LORENZ¹ ein kurzer vorläufiger Bericht erschienen. Ferner wurde, während diese Untersuchung im Gang war, eine Arbeit von CHARLES CORNFIELD GARRARD² „Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte“ aus dem Göttinger elektrochemischen Laboratorium publiziert. Es war geboten, auch diese Versuchsanordnung in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Erster Teil.

Über die Änderung der Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

A. Verhalten der Elektrolyte im V-Rohr.

Versuchsanordnung.

(Fig. 1.) Für diesen ersten Teil der Experimentaluntersuchung wurde folgende Versuchsanordnung gewählt: Von der Akkumulatorenbatterie herkommend, durchfloß der Strom zuerst drei Regulierwiderstände, von denen der erste die rohe Einstellung auf ganze Ampères (eine Drahtwicklung = 10 Ω), der zweite die feinere Einstellung (eine Drahtwicklung = 1 Ω) und der dritte,

¹ *Z. anorg. Chem.* **23**, 97.

² *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 214.

ein Längsdraht mit verschiebbarem Reiter, die feinste Einstellung ermöglichte. Von hier passierte der Strom zwei hintereinander geschaltete Kupfervoltmeter, um die durchgegangene Strommenge zu messen und gleichzeitig eine Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen zu haben. Hierauf gelangte der Strom zur Kohlenanode,

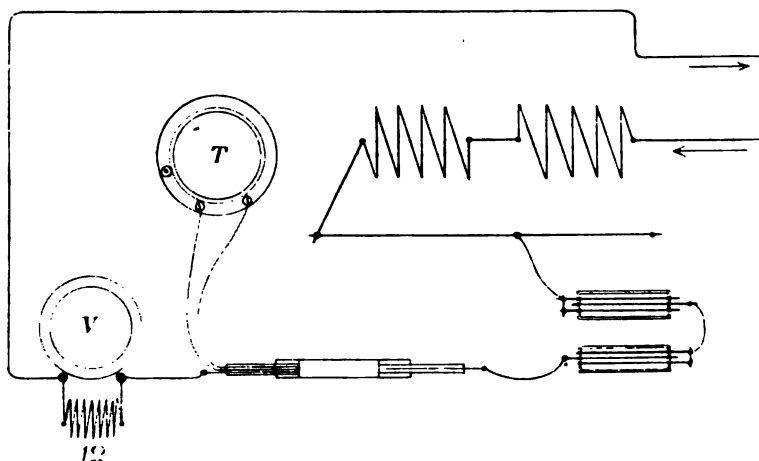


Fig. 1.

durch das elektrolytische Bad zur Kohlenkathode und von da zu einem Voltmeter, das über einen Widerstand von $1\ \Omega$ geschaltet war, so daß die Stromstärke direkt in Ampères abgelesen werden konnte; vom Voltmeter kehrte der Strom zurück zur Akkumulatorenbatterie.

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach LE CHATELIER, mit Hilfe eines Thermoskopes von KEISER & SCHMIDT in Berlin, gemessen. Die beiden Drähte wurden bis zur Lötstelle durch ein schwer schmelzbares Kapillarrohr isoliert. Der Teil des Thermoelementes, der in das V-Rohr kam, wurde in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr gesteckt, um die Lötstelle vor dem Angriff der geschmolzenen Substanzen zu schützen. Beide Drähte wurden bis zum Thermoskop durch Glasröhren (wie in der Abhandlung von CZEPINSKI angegeben), an den Umbiegstellen durch Kautschukstückchen isoliert. Auf diese Weise waren irgend welche Störungen bei den Messungen ausgeschlossen. Die Ablesung am Thermoskop erfolgte auf ganze Grade, wobei die Zimmertemperatur an einem beim Thermoskop liegenden Thermometer abgelesen und zu der gefundenen Temperatur zugezählt wurde.

Der Schmelzofen (Fig. 2), der zur Aufnahme des V-Rohres diente, besteht im wesentlichen aus einem auf hohen Füßen stehenden, schmiedeeisernen Kasten, dessen Raum eine abgestumpfte, umgekehrte Pyramide mit langgestreckter, rechteckiger Basis darstellt. Die ganze vordere Wand des Ofens ist um ein Scharnier drehbar und konnte als Regulierthüre und zur Beobachtung der Schmelze verwendet werden. Die Innenseite des Ofens, welche dem

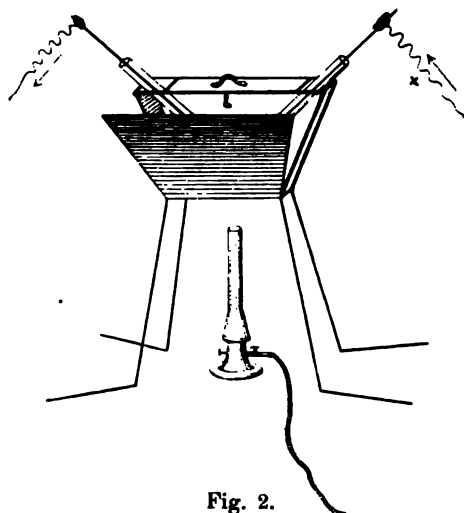


Fig. 2.

Feuer am meisten ausgesetzt ist, war mit Asbest ausgefüllt. Der Raum zwischen den hohen Füßen diente zur Aufnahme der Heizquelle; als solche kam bei Temperaturen bis zu 900° ein Teclubrenner, bei höheren Temperaturen eine Gebläseflamme zur Verwendung.

Zu V-Röhren eigneten sich nur solche aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, womit man bis zu Temperaturen von 700° experimentieren konnte, darüber hinaus wurden Röhren aus Porzellan genommen.

Als Elektrodenmaterial dienten cylindrische Kohlenstäbe von 4—4.5 mm Durchmesser.

Von äußerster Wichtigkeit für das Gelingen der Versuche war die Konstanthaltung der Temperatur. Der Ofen eignete sich dazu in vortrefflicher Weise. Nach vielen Versuchen hat sich folgendes ergeben: Man giebt der Flamme eine bestimmte Größe und heizt damit die Schmelze. Die Badtemperatur wird zuerst rasch, nach und nach immer langsamer steigen; schließlich kommt ein Punkt,

wo ebensoviele Wärme ausgestrahlt als zugeführt wird, d. h. die Badtemperatur erreicht für die gegebene Flammengröße ihr Maximum. Wenn nicht starke äußere Störungen, wie Luftzug und dgl., einwirken, behält das Bad diese Maximaltemperatur bei, die Schwankungen betragen dann höchstens 6—8°. Bei einiger Übung erkennt man leicht von Auge, wie groß ungefähr die Flamme sein muß, um eine gewisse Badtemperatur zu erreichen, z. B. 600°; es möge sich dann die Badtemperatur zunächst auf 648° eingestellt haben. Man ändert nun nichts mehr an der Flamme, sondern öffnet langsam die Ofenthür, wodurch mehr Wärme ausgestrahlt wird und das Temperaturmaximum sinkt. So kann durch sorgfältiges Hin- und Herschieben der Thüre die gewünschte Temperatur hergestellt werden. Erst wenn diese erreicht und während 5 Minuten konstant ist, kann die Elektrolyse beginnen. Wenn sich während des Versuches größere Temperaturschwankungen als 3—4° einstellen, so werden sie durch die Ofenthüre rasch und sehr gut reguliert. Im Verlauf der Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß im Beginn der Elektrolyse die Temperatur regelmäÙig um 5—10° ansteigt, daß daher anfangs noch einmal eine Regulierung zu erfolgen hat. Diese Erhöhung ist eine Folge der Wärmeproduktion durch den Strom. Um diese nachträgliche Änderung zu vermeiden, stellt man gleich die Temperatur etwa 5°, bei stärkeren Strömen 10° unter die gewünschte Temperatur ein; bei Beginn der Elektrolyse wird dann sehr rasch der gewollte Wärmegrad erreicht. Die Ablesung der Temperatur erfolgte bei den ersten Versuchen jede Minute. Es hat sich dabei erwiesen, daß bei vorsichtiger Behandlung der Apparatur, bei zwei gleichen Versuchen, die mittleren Temperaturen um nicht mehr als 1° differierten und daß die maximale Temperaturschwankung 8° betrug. Dieses Resultat genügt für die vorliegenden Zwecke vollkommen. Bei der Temperaturvariation ging man von 100° zu 100° vor, dabei hat ein mittlerer Fehler von 4—5° keine wesentliche Bedeutung. Nach einiger Übung in der Temperaturregulierung wurden die Ablesungen nur noch alle 5 Minuten vorgenommen; gleichwohl ist das Thermoskop auch in der Zwischenzeit nie ganz außer Acht zu lassen, da größere Temperaturschwankungen in der Regel auf störende Vorgänge im elektrolytischen Bad hinwiesen, so z. B. auf Glüherscheinungen an den Elektroden.

Die Stromstärke konnte mit Hilfe der drei Regulierwiderstandsvorrichtungen sofort auf das genaueste eingestellt werden. Der

Strom wurde der im hiesigen Institut vorhandenen **Akkumulatoren-batterie**, die eine Spannung von 24 Volt besitzt, entnommen. Da aber oft die **Widerstände** des elektrolytischen Bades, besonders bei einer später zu behandelnden Kombination, sehr groß waren, stand noch eine zweite Leitung von einer kleinen Dynamomaschine mit 75 Volt Spannung zur Verfügung.

Zur Feststellung des Elektrodenabstandes wurde die **Kathode** derart festgeklemmt, daß ihr eines Ende auf dem tiefsten Punkte des **V-Rohres** aufruhte. Die **Anode** wurde ebenfalls befestigt, aber so, daß sie in ihrer Klemmschraube nach oben und unten verschoben werden konnte. Es ist darauf zu achten, daß die **Anode** genau in der **Mitte** der **V-Rohrachse** sich befindet und nirgends an die Glaswandung anstößt. Zur Messung der Elektrodenentfernung wurde die **Anode** zunächst so weit gegen die **Kathode** geschoben, daß sie auf dieser aufruhte. In diesem Zustande wurde die **Länge** des **Anodenstückes**, welches über die Klemmschraube hinausragte, gemessen. Wenn man nun die **Anode** zurückzog, so nahm dieses Stück um so viel zu, als die Entfernung von den beiden Elektroden zunahm. Damit war eine bequeme Methode der Abstandsmessung gegeben. Um zu verhindern, daß sich die **V-Röhre** während des Versuches im Ofen verschiebt und dadurch eine wesentliche Änderung des Elektrodenabstandes veranlaßt, wurde sie durch Glasstäbe im Ofen festgeklemmt.

Die **Kupfervoltmeter** wurden in der Regel für Ströme von 1—2 Ampères gebraucht, bei Strömen über 2 Ampères wurden sie neben einander geschaltet. Die Vergleichsresultate bei Hintereinanderschaltung zeigten sehr gute Übereinstimmung. Die **Voltmeterflüssigkeit** wurde vielfach erneuert, ebenso die **Kupferkathoden**.

Auf die Behandlung der **Reguli** wird später eingegangen.

Hier möchte ich noch auf die früher kurz erwähnten **Glüherscheinungen** eingehen. Es kommt im Verlauf der **Elektrolyse** oft vor, daß an der **Anode** **Glüherscheinungen** auftreten; dies zeigt sich gewöhnlich durch starkes Schwanken der **Stromstärke** und der **Temperatur** an. Bei Strömen bis zu 3 Ampères bringt man das **Phänomen** immer zum Verschwinden dadurch, daß man die **Anode** der **Kathode** etwas nähert; 1 mm genügt in der Regel. Bei **Stromstärken** gegen 5 Ampères und mehr bringt man das **Glühen** momentan auch zum Verschwinden; allein es tritt bald wieder auf.

Chlorblei.

Die Experimentaluntersuchungen nahmen von demjenigen Salzen Ausgang, welches schon FARADAY zur Begründung seines Gesetzes wählte. Das Chlorblei ist relativ leicht zu handhaben und die Elektrolyse verläuft glatt; dabei ist es in hohem Maße geeignet. Die Einflüsse bei der Elektrolyse nachzuweisen. Der Schmelzpunkt des Chlorbleis liegt nach GRÄTZ¹ bei 510° nach O. H. WEBER² bei 6°; ich fand ihn bei 509°. Der Siedepunkt liegt nach CARNELLEY und WILLIAMS³ zwischen 861 und 954°; ich ermittelte ihn, in voller Übereinstimmung mit O. H. WEBER, bei 956°.

Die Elektrolyse von Bleichlorid wurde schon von R. LORENZ³ beschrieben. Das Bleichlorid läßt sich gut in die V-Röhren einschmelzen und ist geschmolzen eine klare, gelbe Flüssigkeit, die den Strom gut leitet.

Zunächst wurden einige Probeelektrolysen ausgeführt, einerseits, um die Apparatur handhaben zu lernen, andererseits aber, um das Verhalten des Elektrolyten zu studieren. Es zeigte sich dabei die wichtige Thatsache, daß es nicht gleichgültig ist, ob man Chlorblei anwende, das bereits zur Elektrolyse gedient hat, oder ganz reines Chlorblei. Im ersteren Falle erhielt ich immer konstantere Resultate als mit reinem Chlorblei. Die Bedeutung dieser Thatsache ist dann in der Folge aufgeklärt worden. Um stets mit reichem Material arbeiten zu können, wurde eine größere Menge Chlorblei in einer Emailschale während 2 Stunden über reinem Blei geschmolzen und die Schmelze nachher langsam erstarren gelassen. Das so behandelte, vom zurückbleibenden Regulus befreite Chlorblei stellte dasselbe Material dar, das auch bei der Elektrolyse von reinem Chlorblei entsteht, da auch letzteres über reinem Blei geschmolzen ist.

Der bei der Elektrolyse sich bildende Bleiregulus wurde auf folgende Weise behandelt: Der von Chlorbleikrystallen umgebene Regulus wurde mit einem runden Glasstab geschlagen; dabei sprang das Chlorblei bis auf ganz kleine Reste ab. Der so von der Hauptmasse des Chlorbleis befreite Regulus wurde dann in siedendes Wasser gebracht und so vollständig gereinigt. Diese Reinigungsoperationen wurden mit einem vorher gewogenen Bleiregulus durch-

¹ *Z. anorg. Chem.* 10, 86.

² *Z. anorg. Chem.* 21, 322.

³ *Z. anorg. Chem.* 10, 86.

geführt und es zeigte sich, daß der Gewichtsverlust hierbei höchstens 0.5 mg betrug.

Nachdem so das Material und die Behandlung der Apparatur vorbereitet waren, wurde zu den Versuchen geschritten.

a) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten. Elektrodenabstand 35 mm.

Temperatur	Ausbeute bei 2.0 Amp. Stromstärke	
540°	96.10	96.33 %
	96.55	
600°	93.05	92.93 „
	92.80	
700°	88.03	87.57 „
	87.11	
800°	64.48	65.87 „
	67.25	
900°	40.40	37.99 „
	35.58	
956° Sdp.	0.00	0.00 „
	0.00	

Von Wichtigkeit war, die Ausbeuteänderung bei Variation der Temperatur, je nach der Größe der Stromstärke, zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate dieser Untersuchungen:

Temperatur.	Ausbeute.		
	bei 0.5 Amp.	1.0 Amp.	3.0 Amp.
540°	87.65 %	92.14 %	97.32 %
600°	80.05 „	87.65 „	96.40 „
700°	66.74 „	76.58 „	92.04 „
800°	42.37 „	54.87 „	72.56 „
850°	7.03 „	—	—
900°	—	12.31 „	44.35 „
920°	—	3.15 „	—
956° Siedepunkt	—	—	0 „

(Siehe Kurve S. 265.)

Diese Versuchsreihen zeigen uns das erwartete Resultat, daß die Ausbeute mit steigender Temperatur stets abnimmt. Während die Kurven anfänglich beinahe gerade verlaufen, zeigen sie ungefähr bei 700° Knicke. Dies dürfte mit der Thatsache zusammenhängen, daß, wie SCHULLER¹ angiebt, das Blei bei beginnender Rotglut schon deutliche Destillation zeigt. Sodann ist noch bemerkenswert, daß bei Siedetemperatur des Chlorbleis die Elektrolyse desselben keinen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 1884, 1550.

nachweisbaren Regulus mehr liefert; bei geringer Stromstärke zeigt sich dies schon bei niedrigerer Temperatur.

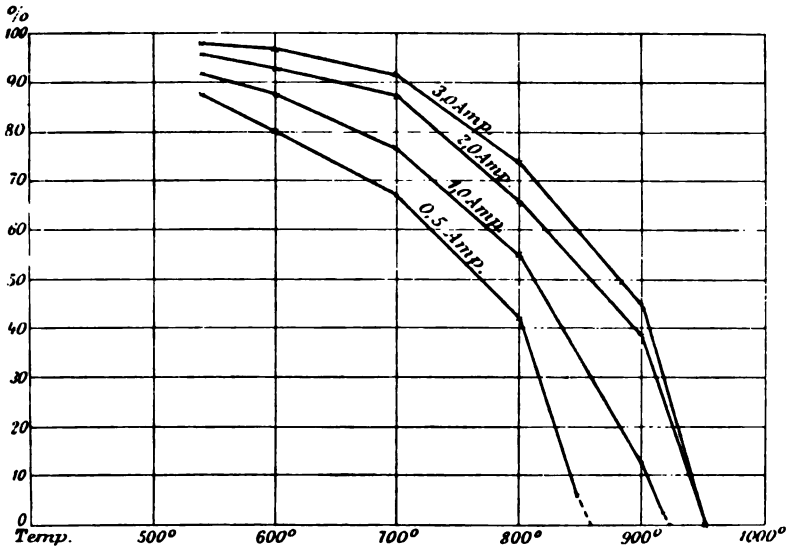


Fig. 3. Chlorblei. Einfluss der Temperatur.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°.	Elektrodenabstand 35 mm.
Stromstärke in Amp.	Ausbeute
0.5	80.05 %
1.0	87.63 "
1.5	91.05 "
2.0	92.93 "
3.0	96.40 "
3.0	96.92 "
5.0 (schwankend, Glüherscheinungen)	93.86 "

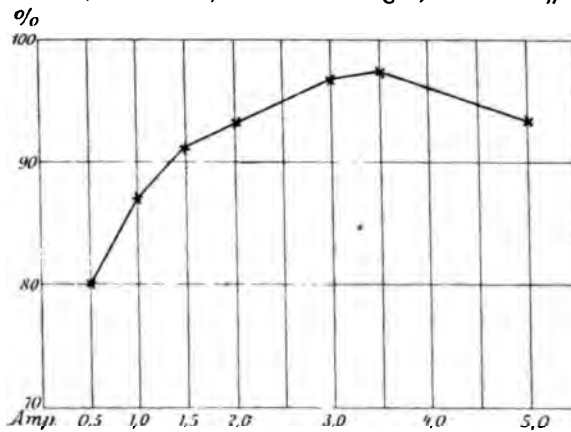


Fig. 4. Chlorblei. Einfluss der Stromdichte.

Wir beobachten ein regelmäßiges Steigen der Ausbeute, bei Zunahme der Stromdichte, bis zu dem Punkt, wo die Stromstärke so groß ist, daß dauernd Glüherscheinungen an der Anode auftreten. Es ist nicht aufgeklärt, ob das Sinken der Ausbeute bei 5 Amp. auf die Glüherscheinungen als solche zurückzuführen ist, oder ob nicht vielmehr die dabei auftretenden Schwankungen der Stromstärke daran schuld sind, so daß die Ausbeute nicht einer Stromstärke von 5 Amp., sondern einer mittleren Stromstärke von 2.5 Amp. entsprechen muß.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Temperatur 600°.	Stromstärke 1.0 Amp.
Entfernung in mm	Ausbeute
2.5	77.50 %
5.0	79.23 „
10	81.26 „
25	85.35 „
35	87.63 „
60	87.54 „

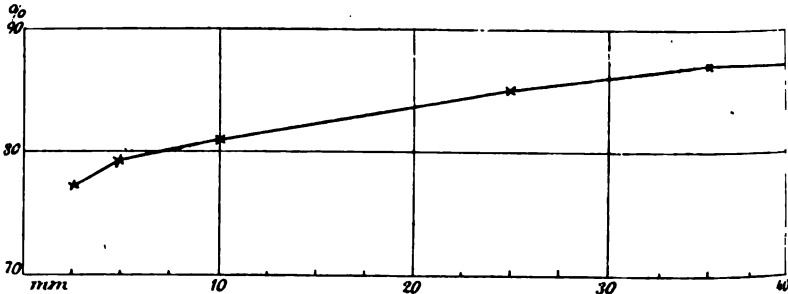


Fig. 5. Chlorblei. Einfluss des Elektrodenabstandes.

Diese Versuchsreihe mußte bei 1.0 Amp. durchgeführt werden, weil bei 2.0 Amp. das Kurvenbild nicht so charakteristisch ausfällt; die Unterschiede in der Ausbeute bei Variation des Abstandes werden so klein, daß sie innerhalb der Versuchsfehler liegen, wobei es nicht möglich ist, eine Kurve zu erhalten, welche die Abhängigkeit nachzuweisen im stande ist. Über diese Kurve läßt sich sagen, daß die Ausbeute zunimmt mit wachsender Entfernung, daß aber bei einem Elektrodenabstand von 30 mm die Entfernung, auch wenn sie um 10 mm variiert, keinen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute mehr besitzt.

Von Bedeutung ist die Wirkung, welche bei gleichem Elektrodenabstand die Tiefe, mit der die Anode in das Bad eintaucht, hervorzubringen im stande ist, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

Temperatur 600°		Elektrodenabstand 20 mm	
Stromstärke 1.0 Amp.			
Tiefe des Eintauchens der Anode	Ausbeute		
in mm			
5	86.08	85.84 %	
	85.60		
55	83.20	83.00 „	
	82.80		
50 mm Unterschied			2.84 %

Wir sehen hier die Thatsache, daßs, je tiefer die Anode bei gleichem Elektrodenabstand in das Bad eintaucht, um so geringer die Ausbeute wird. Es ist daher für die Versuche notwendig, die Schicht des geschmolzenen Salzes in der V-Röhre immer ungefähr gleich hoch gehen zu lassen, so daßs bei gleichem Elektrodenabstand das sich entwickelnde Chlor eine gleiche Schichthöhe zu durchstreichen hat; denn die Änderung der Ausbeute ist offenbar damit in Zusammenhang zu bringen.

Aus den bisherigen Ergebnissen folgt, daßs die Ausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei in hohem Mafse abhängt von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand. Bei der Erklärung dieser Einflüsse kommt uns das Verhalten des Elektrolyten bei der Elektrolyse zu statten. Es zeigt sich nämlich, daßs bei einer gewissen Temperatur (600—700°) der Elektrolyt im Kathodenraum schwarz erscheint, während der Anodenraum besonders da, wo sich das Chlor entwickelt, gelb und klar ist. Über dem Regulus, gegen die Anode hin, bilden sich schwarze Schlieren, die durch das Chlor wieder zerstört werden. Wir haben es nicht mit Kohlentheilchen, sondern offenbar mit Bleinebeln zu thun. Wenn wir nämlich auf höhere oder niedrigere Temperatur gehen, so wird sowohl Kathoden- als Anodenraum rotgelb; nur unmittelbar über dem Regulus können wir auch dann noch eine schwarze Schlierenschicht beobachten.

Die Natur der hier beschriebenen Erscheinung in der Schmelze ist zunächst nicht ohne weiteres klar. Es könnte vorliegen 1. eine Auflösung des Metalles in der Schmelze oder 2. eine Zerstäubung. In letzterem Falle würde das Metall in Form von äußerst feinen Nebeln mechanisch in der Schmelze suspendiert sein. Auf

jeden Fall zeigt es sich aber, daß die Erscheinung in hohem Maße von der Temperatur bzw. der Dampfspannung des Metalles abhängt. Bei leichter flüchtigen Metallen tritt sie bei niedrigerer Temperatur ein, als bei schwerer flüchtigen. Auch ist das Vordringen der gefärbten Masse in der Schmelze ebenfalls sehr abhängig von der Temperatur, so daß sich ein Vorgang entwickelt, der völlig einer Diffusion gleich kommt. Es war daher wichtig, diesen Vorgang spezieller zu verfolgen. Er ist in der vorliegenden Arbeit stets unter dem Namen eines „Diffusionsvorganges“ angeführt, ohne daß hierdurch eine definitive Ansicht über seine wirkliche Natur ausgesprochen werden soll. Dieselbe muß vielmehr speziellen Untersuchungen anheimgestellt werden. Für die vorliegenden Zwecke handelte es sich in erster Linie darum, festzustellen, welche qualitativen und quantitativen Einflüsse dieser Diffusionsvorgang des Metalles in die Schmelze auf die Stromausbeute ausübt.

Diffusionsversuche.

Es war voranzusehen, dass der „Diffusionsvorgang“ des Metalles in die Schmelze in mehrfacher Weise die Stromausbeute beeinflussen konnte.

1. Denkt man sich einen Tropfen von geschmolzenem Metall abgeschieden in einer absolut metallfreien Schmelze, so wird dieselbe lösend auf das Metall einwirken, ein Teil des Tropfens diffundiert also in die Schmelze hinein, die Größe des Regulus vermindert sich, die Stromausbeute wird demgemäß verringert, da ein kleinerer Regulus zur Wägung gelangt, als thatsächlich abgeschieden worden ist, oder aber (je nach der Geschwindigkeit der Abscheidung) wird vielleicht von vornherein ein Teil des Metalles in Lösung bleiben. Bei einem Elektrolyten, welcher schon mit Metall gesättigt ist, wird dieser Fehler weniger ausmachen oder ganz verschwinden.

2. Wenn der Elektrolyt bereits mit Metall gesättigt ist, kann der Fall eintreten, daß an der Badoberfläche Metalldampf an die Luft tritt, dort entweder oxydiert wird, oder sich an den kälteren Teilen des Rohres kondensiert. In diesem Falle wird ein kontinuierlicher Diffusionsprozess des Metalles durch die Schmelze hindurch stattfinden, der ebenfalls Verluste an abgeschiedener Substanz bedingen wird. Dieser Vorgang wird aber eine andere Geschwindigkeit besitzen, als die Sättigung des Elek-

trolyten mit Metall und daher wiederum Fehler anderer Gröfsenordnung bedingen.

3. Endlich wird die Metalllösung in der Schmelze an die Anode gelangen können und dort mit einer bestimmten Geschwindigkeit von dem überschüssigen Chlor verzehrt werden. Auch hierdurch müssen wiederum neue Anteile des Regulus in Lösung gehen und die Stromausbeute wird auch dadurch verringert werden.

Im folgenden ist versucht worden, diese verschiedenen Fehlerquellen qualitativ zu studieren und quantitativ bezüglich ihres Einflusses auf die Stromausbeute thunlichst festzustellen.

Diese Untersuchungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: In einem schwer schmelzbaren Reagensglas wurde Chlorblei geschmolzen und auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Hierauf führte man einen gewogenen Bleiregulus in das Bad ein und hielt die Temperatur während einer gewissen Zeit konstant. Nachher liess man abkühlen und bestimmte den Gewichtsverlust des Bleiregulus. Dieser Verlust musste einer „Diffusion“ des Bleis in die Schmelze zuzuschreiben sein.

1. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
580°	40 Min.	0.0052 g 0.0064 g
700°	40 „	0.0478 g 0.0492 g
956° Sdp. d. PbCl ₂	14 „	0.8212 g

Aus dieser Zusammenstellung ist leicht ersichtlich, dass der Bleiverlust mit zunehmender Temperatur steigt. Bei Siedetemperatur des Chlorbleis ist er ganz erheblich, da hier zur einfachen Diffusion noch eine Bewegung des Bades hinzutritt und dadurch eine raschere Fortbewegung des Bleis in der Schmelze bewirkt.

Diffusion der Bleidämpfe durch den Elektrolyten hindurch.

Es war nun wesentlich, nachzuweisen, dass nicht nur eine Lösung des Bleis im Elektrolyten erfolgt, sondern auch Bleidampf aus diesem wegdiffundiert. Schon die grosse Steigerung des Bleiverlustes mit zunehmender Temperatur legte diese Ansicht nahe. Das Chlorblei zeigte sich nach der Elektrolyse an der Grenzschicht zwischen Bad und Luft viel schwärzer, auch waren hier regelmässig schwarze und rote Ringe nachzuweisen. Eine Untersuchung der

schwarzen Chlorbleimassen ergab, daß sie Bleioxyd und Blei enthielten. Die roten Ringe sind ebenfalls als oxydisches Blei anzusehen.

Die folgenden Diffusionsversuche bestätigten nun, daß in der That ein Verlust durch den Elektrolyten hindurch stattfindet. Zunächst konnte nachgewiesen werden, daß bei gleicher Temperatur der „Diffusionsverlust“ abhängt von der Zeit. Hätte man es im allgemeinen stets nur mit einer Auflösung von Blei in der Schmelze zu thun, so müßte bei gleicher angewendeter Stoffmenge und gleicher Temperatur der Bleiverlust unabhängig von der Zeit sein, insofern der „Diffusionsversuch“ mindestens so lange dauert, daß die ganze Schmelze mit Blei gesättigt ist. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr ist scheinbar eine Sättigung nie zu erreichen, die Verluste sind stets von der Zeit abhängig, wie folgende Tabelle zeigt.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur	Zeit	Bleiverlust
700°	40 Min.	0.0485 g
700°	180 „	0.1084 g

Einen weiteren Beweis, daß ein Verlust durch den Elektrolyten hindurch stattfindet, liefert das Verhalten des Bleiverlustes je nach der Höhe der Chlorbleischicht über dem Bleiregulus. Je niedriger diese Schicht, um so größer der Bleiverlust. Im Falle einer bloßen Auflösung des Bleis bis zu Sättigung der Schmelze müßte umgekehrt der Verlust bei niedriger Schicht kleiner als bei höherer Schicht sein.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Höhe der Chlorbleischicht über dem Regulus.

Höhe	Zeit	Temperatur	Verlust
30 mm	40 Min.	650°	0.0225 g
10 „	40 „	650°	0.0523 g

Ferner zeigte sich, daß auch die Weite der Röhren, also die Größe der Oberfläche gegen die Luft, von Bedeutung ist, und zwar nimmt der Verlust mit größerer Oberfläche zu.

Alle diese Thatsachen zusammen beweisen, daß das Blei schon bei niedriger Temperatur in der Schmelze sich auflöst, daß diese „Diffusion“ mit der Temperatur zunimmt und endlich, daß eine gewisse Menge durch das Bad hindurch in die Luft diffundirt, wo sie sich teils als Blei, teils als Oxyd an die Glaswandung ansetzt.

Löslichkeit des Bleis in der Schmelze.

Nachdem in den vorstehenden Versuchen der Einfluß gezeigt worden ist, den die Diffusion des Bleis in die Schmelze (als Lösung) und durch die Schmelze hindurch ausübt — zwei Erscheinungen, die, wie erwiesen, nicht leicht von einander zu trennen sind — war es von großer Wichtigkeit, experimentell nachzuweisen, daß die Löslichkeit des Bleis in der Schmelze wirklich mit steigender Temperatur zunimmt. Diesem Versuche stellten sich sofort einige Hindernisse entgegen. Wie aus den vorstehenden „Diffusionsversuchen“ hervorgeht, war eine Bestimmung der Sättigung unmöglich, da das Blei jederzeit auch wieder aus der Schmelze heraus diffundiert. Es wurde daher darauf verzichtet, die Löslichkeit in diesem Sinne zu bestimmen. An Stelle dessen sollte bloß relativ ermittelt werden, ob dieselbe mit steigender Temperatur zunimmt oder konstant bleibt. Zu diesem Zwecke sollten gleiche Beobachtungszeiten für den Vorgang als Ausgangspunkt gewählt werden. Man hätte nun daran denken können, den Versuch in der Weise auszuführen, daß die Schmelze eine bestimmte Zeit hindurch bei verschiedenen Temperaturen mit Blei erhitzt wird, hierauf abgekühlt, das Rohr zerschlagen und der Verlust an Blei durch Wägung bestimmt wird. Ist Zeit und Menge der Schmelze so gewählt, daß eine Diffusion nach außen möglichst vermieden wird, so würden die so gewonnenen Verluste einigermaßen Auskunft geben über die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur; Voraussetzung wäre nur, daß die Geschwindigkeit der Auflösung hierbei schon eliminiert wäre. Dieselbe ist so groß, daß dies einigermaßen eintritt. In dieser Weise ist aber der Versuch nicht ausführbar, und zwar infolge einer Erscheinung, die bei dieser Gelegenheit ganz allgemein hervorgehoben werden muß. Erhitzt man ein geschmolzenes Salz über seinem Metall, so steigen dunkle Wolken von dem Metalle in die Schmelze auf und bilden schließlich eine klare Lösung des Metalles in der Schmelze. Beim Abkühlen verdichtet sich diese Lösung zu schwarzen Nebeln, welche sich ziemlich rasch und mit sehr scharfer Oberflächenabgrenzung wieder auf das Metall herabsenken und von dem Regulus wieder aufgesogen werden. Man hat es daher im allgemeinen bei Elektrolyten über ihren Metallen stets sowohl mit Lösung, als mit Metallnebelbildung zu thun.

Um nun die relative Löslichkeit diesen Erfahrungen gemäß

dennoch zu bestimmen, wurde folgendermaßen verfahren: Ein schwer schmelzbares Reagensglas, wie schon für die früheren Diffusionsversuche verwendet, wurde am unteren Ende hakenartig umgebogen, wie die Fig. 6 zeigt. Es wurden damit zwei Versuche ausgeführt: 1. Das Reagensglas wurde mit 40 g Chlorblei gefüllt, auf 750° erhitzt, ein gewogener Bleiregulus hineingeworfen und während 15 Min. die Temperatur konstant gehalten. Hierauf ließ man langsam abkühlen, klopfte das Chlorblei heraus und wog den Regulus zurück.

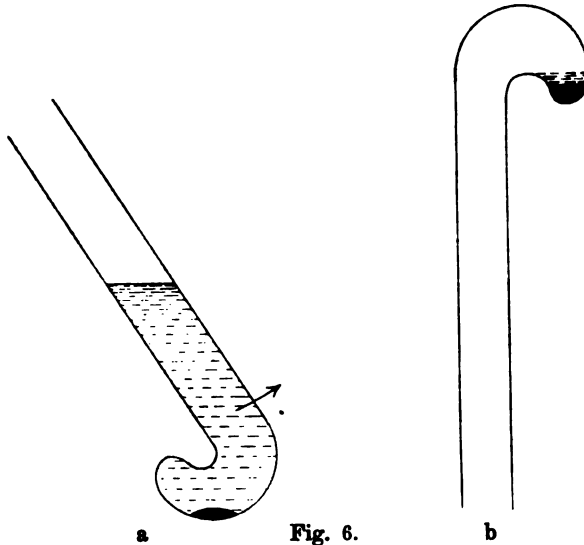


Fig. 6.

2. Das gleiche Reagensglas wieder mit 40 g Chlorblei gefüllt, in gleicher Weise wie vorhin verfahren, aber nun, statt abkühlen zu lassen, bei 750° das Reagensglas in der Richtung des Pfeiles gedreht (Stellung Fig. 6b), die Schmelze ausfließen gelassen, so daß nur der Regulus mit einer kleinen Chlorbleischicht in dem Zipfel des Reagensglases zurückblieb. Hierauf wurde auch dieser Regulus zurückgewogen. Folgendes sind die Resultate dieser Versuche:

	Temperatur	Zeit	Verlust
40 g Chlorblei	750°	15 Min. ohne Ausfließen	0.0232 g
40 g "	750°	15 " mit "	0.0609
40 g "	750°	15 " " "	0.0632
40 g Chlorblei lösen bei 750°			0.0839 g Blei
mehr als bei 509°.			

Wir sehen also, daß die Löslichkeit des Bleis in Chlorblei ganz erheblich zunimmt mit steigender Temperatur. Dem entspricht,

wie schon früher angedeutet, das Verhalten der Schmelze über dem Regulus bei verschiedenen Temperaturen. Bei 600° ist die Schmelze gelb, nur unmittelbar über dem Regulus liegt eine schwarze Schicht. Um 650° herum wird die Schmelze schwarz und bei einer Temperatur von 700° wieder rotgelb. Beim Erkalten tritt wieder derselbe Farbenwechsel ein.

Einfluss des Diffusionsverlustes und der Löslichkeit des Metalles in der Schmelze auf die Stromausbeute.

Es wäre nun denkbar, dass, wenn man die Diffusionsverluste zu der bei der Elektrolyse gefundenen Ausbeute hinzu addiert, die Stromausbeute vielleicht dem FARADAY'schen Gesetze entsprechen würde. Die Ausbeute bei 700° ist beispielsweise 88.03%; den Diffusionsverlust mitgerechnet, ergibt sich ein Maximum von 90.35%. In der That steigt also die so gefundene Stromausbeute um ein beträchtliches gegen die direkt ermittelte. Andererseits ist aber gerade hieraus zu ersehen, dass bei der Elektrolyse auf die Ausbeute von weit größerem Einfluss die Wirkung des Chlors auf die in der Schmelze sich vorfindende Bleilösung ist. Das an der Anode entwickelte Chlor verzehrt, wie schon der Augenschein bei der Elektrolyse lehrt, die schwarzen Schlieren aus der Schmelze, ja es ist nicht unmöglich, dass es sogar bis zum Regulus vordringt und dort das Blei direkt angreift. Indem das Chlor die Bleischlieren wegnimmt, kann die Diffusion beschleunigt werden und daher ist es erklärlich, dass die Bleiverluste bei der Elektrolyse weit größer sind, als bei den bloßen Diffusionsversuchen.

Theorie der Elektrolyse von Chlorblei.

Die Elektrolyse des Chlorbleis im V-Rohr gestaltet sich nach den vorstehenden Untersuchungen folgendermaßen: Bei Anwendung einer Schmelze von reinem Chlorblei wird zunächst an der Kathode Blei, an der Anode Chlor abgeschieden. Das sich abscheidende Chlor wird teilweise von der Schmelze gelöst (die Löslichkeit scheint eine sehr geringe zu sein), ebenso aber in viel höherem Maße wird das sich abscheidende Blei gelöst. Es steigt in schwarzen Schlieren von der Kathode auf, den ganzen Elektolyten erfüllend. An einer bestimmten Stelle des Rohres (meist sehr nahe der Anode) trifft es mit dem abgeschiedenen Chlor zusammen und wird dort wieder zu $PbCl_2$ regeneriert. Andererseits dampft es aus dem Elektolyten (im

kathodischen Schenkel des Rohres) in die Luft. Durch beide Vorgänge wird eine Sättigung des Elektrolyten mit „Blei“ (Mischung von Lösung und Nebeln) verhindert, vielmehr werden dadurch stets neue Bleiverluste herbeigeführt. Gleichzeitig bildet sich ein starker Reststrom aus, der bisher bei den geschmolzenen Salzen schon wiederholt, von verschiedener Seite, zu einer Verwechslung mit metallischer Leitung Veranlassung gegeben hat. Das Spiel der hier beschriebenen Einzelvorgänge, von denen jeder in verschiedener Weise von Temperatur, Zeit u. s. w. abhängig ist, bedingt mit der variablen Geschwindigkeit der Abscheidung, durch verschiedene Stromstärke bedingt, den Verlauf der Stromausbeute. Zu diesen kommen noch die rein mechanischen Umrührungsbewegungen, welche der Elektrolyt durch die Gasentwicklung an der Anode erleidet und die sich bis in das Innere des Elektrolyten und zur Kathode fortpflanzen. Die Stromausbeute nimmt zu bei sinkender Temperatur, wachsender Stromdichte und wachsendem Elektrodenabstand. Im Lichte obiger Anschauungen und Untersuchungen erscheint dies völlig begreiflich. Bei sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Metalles in der Schmelze ab, ebenso die Diffusion desselben durch die Schmelze an die Luft und an die Anode. Dementsprechend wird der Reststrom (bei konstanter Stromstärke) mit sinkender Temperatur ebenfalls abnehmen. Mit wachsender Stromstärke muß die Ausbeute, unter sonst gleichen Bedingungen, zunehmen, weil die Geschwindigkeit der Abscheidung mehr und mehr die Geschwindigkeit der Verluste überwiegt. Der wachsende Elektrodenabstand vermehrt die Ausbeute aus zwei Gründen. Erstens ist (in gleichen Zeiten der Elektrolyse) die Diffusion bis zur Anode und die Sättigung des Elektrolyten schwerer zu erreichen. Zweitens, und das ist das Wesentliche, wird der Einfluß der mechanischen Umrührung des Elektrolyten durch die Gasentwicklung mit steigendem Elektrodenabstand verringert. So findet auch die Tatsache, daß, je tiefer die Anode in das Bad eintaucht, um so schlechter die Ausbeute ist, ihre Erklärung.

Bromblei.

Das Bromblei schmilzt etwas niedriger als die entsprechende Chlorverbindung, nach CARNELLEY bei 499°; EHRHARDT und O. H. WEBER¹ geben den Schmelzpunkt zu 490° an, ich fand ihn um 480° herum.

¹ *Z. anorg. Chem.* 19, 252.

Es besitzt im Gegensatz zu Chlorblei eine sehr starke Unterkühlung, wie schon CZEPINSKI¹ beobachtete (390—400°). Ich fand diese regelmäßig bei 382°. Der Siedepunkt wurde zu 921° gefunden, nach den Angaben von O. H. WEBER² liegt er bei 918—920°.

Die Elektrolyse des Brombleis gestaltet sich analog derjenigen des Chlorbleis. Das Ausgangsmaterial wurde auch hier zunächst über Blei geschmolzen, so daß immer gleiches Bromblei zur Verwendung kam.

Die Behandlung des Bleiregulus war eine ähnliche wie beim Chlorblei; nur ist zu bemerken, daß die letzten Reste von Bromblei sich nur schwer in Wasser lösen und daß daher die Reinigung länger dauert.

Versuchsanordnung und Ausführung waren die gleichen wie beim Chlorblei, so daß ich direkt zu den Resultaten übergehen kann.

a) Variation der Temperatur.

Temperatur	Elektrodenabstand 35 mm			
	Dauer der Elektrolysen 40 Min.		2.5 Amp.	3.0 Amp.
	Stromstärke 2.0 Amp.			
	Ausbeute			
440°	96.50	95.85 %	96.82 %	97.09 %
	95.20			
500°	91.36	90.89 „	93.76 „	95.80 „
	90.41			
600°	87.74	88.40 „	92.10 „	95.42 „
	89.05			
700°	82.43	81.52 „	85.79 „	89.95 „
	80.60			
800°	65.83	68.19 „	—	—
	70.75			
900°	38.35	35.65 „	—	—
	32.95			
921° Sdp.	9.62	7.20 „	—	—
	4.78			

(Siehe Kurve S. 276.)

Der Kurvenverlauf ist im allgemeinen derselbe wie beim Chlorblei; doch sind die entsprechenden Resultate beim Bromblei etwas ungünstiger, wohl infolge der stärkeren depolarisierenden Wirkung des Broms. Wir können beim Bromblei bei Unterkühlung bis 440° arbeiten; daher kommt es, daß die Kurve gleich zu Anfang stärker

¹ Vergl. O. H. WEBER, *Z. anorg. Chem.* 21, 382.

² *Z. anorg. Chem.* 21, 330.

sinkt als in der Folge. Die Übereinstimmung bei zwei gleichen Versuchen ist nicht so gut wie beim Chlorblei. Wir erhalten hier zum Unterschiede von Chlorblei, selbst bei Siedetemperatur eine, wenn auch geringe Ausbeute. Es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, daß der Siedepunkt 35° niedriger liegt.

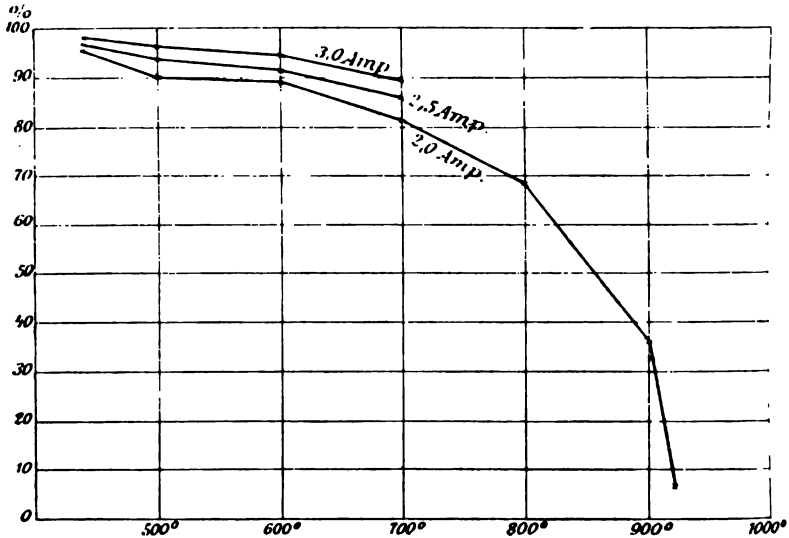


Fig. 7. Bromblei. Einfluss der Temperatur.

Ich habe hier die Beobachtung gemacht, daß, wenn das Brom in der Schmelze über die „Bleinebel“ die Oberhand gewinnt, dann die Ausbeute bei einer Temperatur von 600° bis auf 60% hinuntergehen kann, also einen ganz anormalen Kurvenverlauf bedingt; die Schmelze erscheint in diesem Fall ganz gelbgrün. Wenn die Schmelze vor dem Versuch mit Blei gesättigt ist, so erhalten wir in der Regel auch bei 600° den normalen Kurvenverlauf. Ich mache hier deshalb darauf aufmerksam, weil uns dann beim Jodblei die gleiche Erscheinung, nur weit besser ausgeprägt, begegnen wird.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°		Elektrodenabstand 85 mm
Stromstärke in Amp.		Ausbeute
0.5		46.95 %
1.0		64.20 „
2.0		88.40 „
3.0		95.42 „
3.5		96.05 „

Die Ausbeute variiert bei Änderung der Stromdichte in gleichem Sinne wie beim Chlorblei, nur viel intensiver.

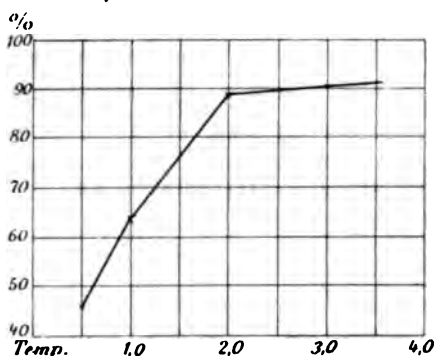


Fig. 8. Bromblei. Einfluss der Stromdichte.

c) Variation des Elektrodenabstandes.
Temperatur 600° Stromstärke 2.0 Amp.

Elektrodenabstand	Ausbeute
5 mm	70.82 %
10 „	81.85 „
35 „	88.40 „
100 „	92.02 „

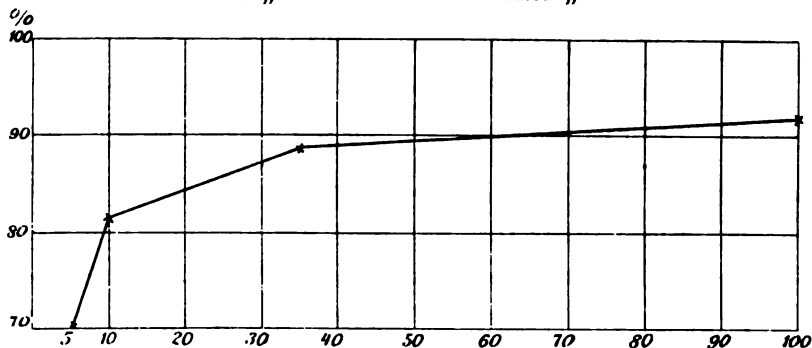


Fig. 9. Bromblei. Einfluss des Elektrodenabstandes.

Auch hier nimmt die Ausbeute zu mit steigendem Elektrodenabstand. Das Kurvenbild ist ausgeprägter als beim Chlorblei.

Bei der Elektrolyse selbst macht man noch folgende Beobachtungen: Die Schmelze ist zwischen 500—600° dunkel schwarzbraun mit einem Stich ins rötliche; bei 700° wird sie jedoch rot durchscheinend. Es ist dies auch hier auf einen Lösungsvorgang des Bleis zurückzuführen. An den obersten Schichten der Schmelze sammelt sich, ähnlich wie beim Bleichlorid, fein verteiltes Blei mit Bleioxyd an, auch die rötlichen Ringe kommen hier vor.

Diffusionsversuche.

Die Diffusionsversuche wurden in gleicher Weise durchgeführt wie beim Chlorblei; ich kann daher eine nähere Erläuterung derselben hier übergehen, indem ich auf früheres verweise. Die Resultate sind folgende:

1. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
500°	30 Min.	0.0054 g
700°	30 „	0.1052 g
921° Sdp.	30 „	0.8442 g

Der Bleiverlust nimmt hier ziemlich rasch zu mit der Temperatur.

2. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur	Zeit	Verlust
921°	30 Min.	0.8442 g
921°	60 „	1.4700 g

Auch hier erhalten wir eine der Zeit entsprechende Zunahme des Bleiverlustes.

3. Abhängigkeit der Löslichkeit des Bleis in Bleibromid von der Temperatur.

Stoffmenge	Temperatur	Zeit	Verlust
55 g PbBr ₂	700°	30 Min. mit Ausgiessen	0.1652 g
55 g „	700°	30 „ ohne „	0.0605 g

55 g PbBr₂ lösen bei 700° 0.1047 g Blei
mehr als bei 480°.

Die Diffusionsfähigkeit des Bleis durch geschmolzenes Bleibromid zeigt sich im wesentlichen etwas höher als durch Bleichlorid.

Fassen wir die Resultate über die Elektrolyse des geschmolzenen Bleibromids zusammen, so können wir sagen:

Die Ausbeute an Blei bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleibromid hängt wie beim Chlorblei ab von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand, und zwar nimmt sie zu: mit sinkender Temperatur, steigender Stromdichte und wachsendem Elektrodenabstand.

Als Ursache ist auch hier die Diffusion von Blei in die Schmelze hinein und durch dieselbe hindurch anzusehen. Dabei kommt aber wahrscheinlich bei niedriger Temperatur auch eine direkte Diffusion des Broms in die Schmelze hinein in Betracht, welche abnorme Schwankungen in der Ausbeute bedingen kann.

Zu den einfachen Verlusten durch „Diffusion“ gesellt sich auch hier der Verlust durch den Angriff der „Bleischlieren“ durch das abgeschiedene Brom. Es muß bei diesem Punkte hervorgehoben werden, daß die Löslichkeit des Broms in der Schmelze anscheinend eine ganz erheblich größere ist als die des Chlors. Dem entspricht es, daß die Stromausbeute unter sonst gleichen Umständen bei der Elektrolyse von Bromblei beträchtlich kleiner wird wie beim Chlorblei. Zu dem, bei beiden Substanzen ziemlich gleichen Einfluß des Bleis (d. h. der Kathode) tritt hier ein erhöhter Einfluß der Anode hinzu.

Jodblei.

Das Jodblei schmilzt nach CARNELLEY¹ zwischen 380 und 385°. Das Jodblei scheint sich beim Schmelzen etwas zu zersetzen; ich beobachtete stets eine geringe Jodentwicklung, konnte aber nicht ermitteln, ob dieselbe von einer Verunreinigung durch PbJ_4 herrührt, oder ob sie auch beim reinen Jodblei vorkommt. Für die Versuche war dies ohne Belang, da sich ja gleich beim Beginn der Elektrolyse Jod entwickelt und es daher gleichgültig ist, ob die Schmelze schon etwas jodhaltig war, oder erst durch die Elektrolyse Jod aufnimmt.

Das Jodblei wurde wie die anderen Bleihalogene vor den Versuchen über Blei geschmolzen.

Der Bleiregulus ist hier noch schwieriger zu behandeln als beim Bromblei; es gelingt kaum, alles Jodblei zu entfernen; allein die Ausbeuten schwanken so stark, daß dies für die Resultate nicht von Belang ist.

Schon FARADAY hatte dieses Salz der Elektrolyse unterworfen und in Bezug auf sein Gesetz sehr schlechte Resultate erhalten. In voller Übereinstimmung damit befinden sich auch die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

(Siehe Tabelle S. 280.)

Hier beobachten wir die eigentümliche Erscheinung, daß die Ausbeute mit steigender Temperatur zunehmen kann. Wie schon FARADAY angedeutet hat, soll sich bei niedrigerer Temperatur bei der Elektrolyse eine Verbindung PbJ_4 bilden; damit erklärte FARADAY die schlechte Ausbeute, die man erhält. Es ist nun höchst wahrscheinlich, daß bei Temperaturen von 800° das Perjodid vollständig

¹ *Z. anorg. Chem.* **19**, 256.

a) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 40 Min.

Stromstärke 1.5 Amp. Elektrodenabstand 30 mm

Temperatur	Ausbeute	
430°	60.22	59.11 %
	58.00	
600°	39.05	39.00 „
	43.40	
	34.56	
800°	65.30	62.13 „
	58.97	
900°	39.95	38.76 „
	37.57	

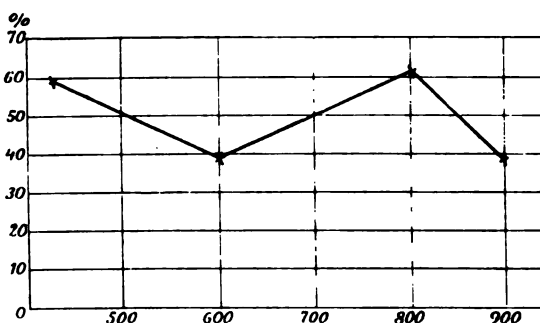


Fig. 10. Jodblei. Einfluss der Temperatur.

dissoziiert in PbJ_2 und J_2 , das also die Bildung des Perjodids bei dieser Temperatur nicht mehr eintreten kann. In diesem Falle haben wir dann wesentlich eine Elektrolyse von PbJ_2 , und als störende Wirkung tritt nur die einfache „Bleidiffusion“ hinzu. Von 800° an verhält sich die Kurve in der That wie diejenige von Chlor- und Bromblei. Andererseits ist aber auch möglich, das sich bei niederer Temperatur das Jod mit dem Blei energisch verbinden kann, bei höherer Temperatur dagegen diese Verbindung nicht mehr eintritt. Gegen letztere Annahme spricht folgender Versuch: Ein gewogener Bleiregulus wurde in die auf 600° erwärmte Schmelze von PbJ_2 gebracht und diese während 30 Minuten auf gleicher Temperatur erhalten.

In dieser Zeit wurde 10 g fein zerriebenes Jod in kleinen Portionen nach und nach in die Schmelze eingetragen. Der beobachtete Bleiverlust betrug nur 0.064 g. Wäre das Jod als solches bei einer Temperatur von 600° von starker Wirkung auf das Blei, so wäre ein bedeutend größerer Bleiverlust zu erwarten gewesen.

in Verlust von 0.064 g in 30 Minuten kann sehr wohl auf bloße Bleidiffusion“ zurückzuführen sein. Unter diesen Umständen bleibt es nur die Annahme der Bildung von PbJ_4 , welche noch dadurch bestätigt wird, daß elektrolysiertes PbJ_2 beim Schmelzen stark Jod entwickelt, während reines PbJ_2 höchstens eine schwache oder gar keine Jodentwicklung zeigt.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°	Elektrodenabstand 30 mm
Stromstärke in Amp.	Ausbeute
0.7	12.98 %
1.5	39.00 „
4.5	67.32 „

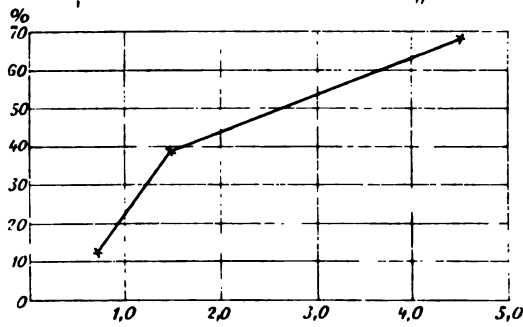


Fig. 11. Jodblei. Einfluß der Stromdichte.

Die Ausbeute sinkt rapid mit fallender Stromstärke, weit stärker als dies beim Chlor- oder Bromblei der Fall ist.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Temperatur 600°	Stromstärke 1.5 Amp.
Elektrodenabstand	Ausbeute
5 mm	18.81 %
30 „	39.00 „
60 „	65.18 „

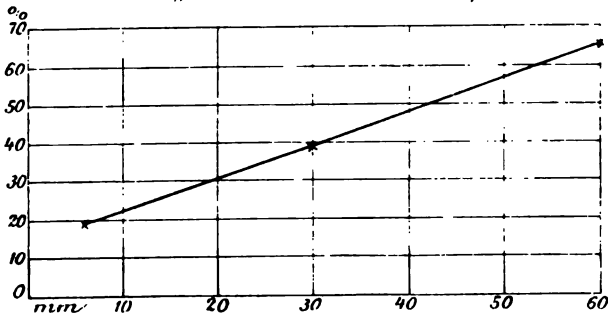


Fig. 12. Jodblei. Einfluß des Elektrodenabstandes.

Die Kurve verläuft nahezu gerade; der Einfluss des Elektrodenabstandes ist hier weit bedeutender als beim Chlor- und Bromblei.

Was im allgemeinen die Elektrolyse des PbJ_2 betrifft, so sind jedenfalls die Vorgänge komplizierter Natur; das zeigt sich schon in der schlechten Übereinstimmung zweier gleich angelegter Versuche. Neben einer Bildung von PbJ_2 , geht vielleicht an der Luft eine Zersetzung in Bleioxyd und Jod vor sich.

Mit Rücksicht auf die sehr schwere Behandlung des mit Bleijodid verunreinigten Regulus wurde hier von Diffusionsversuchen abgesehen; doch ist als sicher anzunehmen, dass auch hier eine „Diffusion“, analog wie beim Chlor- und Bromblei, stattfindet. Dies zeigt der Verlauf der Temperaturkurve, welche sich bei höherer Temperatur ganz an diejenige des Chlor- und Brombleis anschliesst.

Die Resultate der Elektrolyse von Jodblei lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Die Ausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei hängt ebenfalls ab von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand.

Die Ausbeute steigt bei wachsender Stromdichte und erhöhtem Elektrodenabstand; dagegen zeigt die Temperaturkurve einen Wechsel zwischen Fallen und Steigen bei Zunahme der Temperatur.

Diese Ergebnisse sind auch hier auf Diffusionsvorgänge zurückzuführen; die im allgemeinen bedeutend niedrigere Ausbeute, als die entsprechende beim Chlor- und Bromblei, scheint einer Bildung von Bleiperjodid zuzuschreiben zu sein; diese Erscheinung bildet zugleich eine Erklärung für die abnormen Ausbeuteverhältnisse bei Variation der Temperatur.

Es ist nun interessant, das Verhalten der verschiedenen Kurven bei den drei Halogenverbindungen des Bleis mit einander zu vergleichen.

(Siehe Kurve S. 283.)

Den regelmässigsten Verlauf zeigt die Kurve des Bleichlorids den unregelmässigsten diejenige des Bleijodids. Die Kurve des Brombleis schmiegt sich eng an die des Chlorbleis an, während das Bleijodid bis 800° eine Sonderstellung einnimmt und erst von hier an analog verläuft.

Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie bei niederer Temperatur beim Chlorblei am günstigsten, beim Jodblei am schlechtesten. Bei höherer Temperatur stellt sich dagegen das Jodblei am besten.

1. Variation der Temperatur.

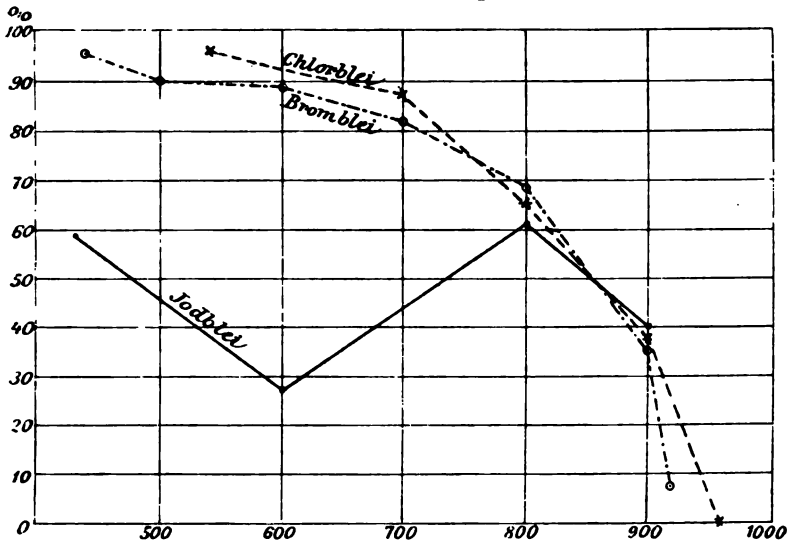


Fig. 13.

2. Variation der Stromdichte.

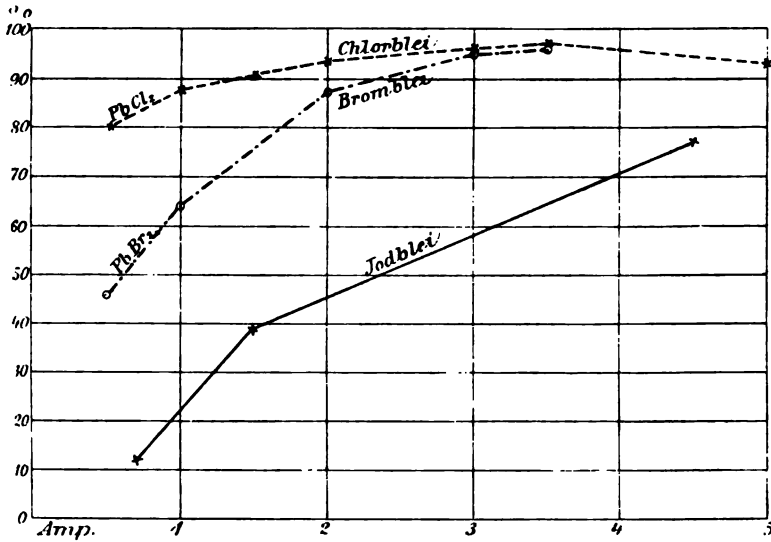


Fig. 14.

Alle drei Kurven verlaufen im gleichen Sinne; aber während
 beim Bromblei und vor allem beim Jodblei bei schwachen Strömen
 die Ausbeute stark sinkt, vermag sie sich beim Chlorblei auf einer

ziemlichen Höhe zu erhalten. Auch hier ist das Chlorblei weitaus am besten gestellt; jedoch schmiegt sich die Brombleikurve von 3 Amp. an eng an die des Chlorbleis, während die Jodbleikurve ganz gesondert verläuft.

3. Variation des Elektrodenabstandes.

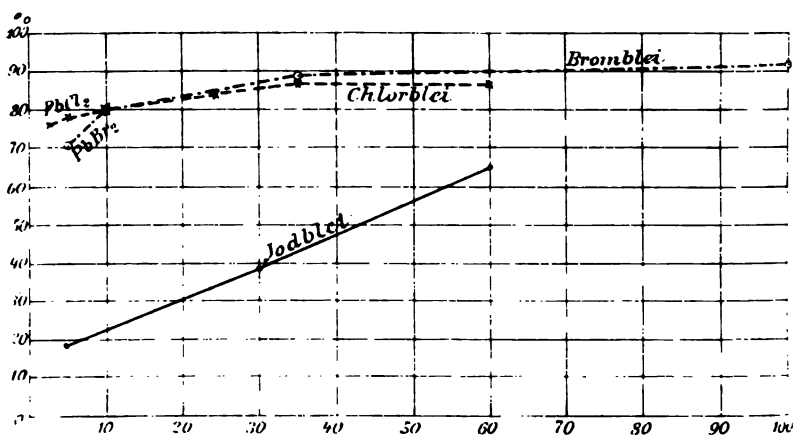


Fig. 15.

Die Kurven von Bleichlorid und Bleibromid zeigen nichts Charakteristisches; nur bei ganz kleinen Elektrodenabständen wird die Ausbeute erheblich vermindert. Die Kurve für Bleijodid verläuft sehr regelmäßsrig und zeigt eine bedeutende Abhängigkeit der Ausbeute vom Elektrodenabstand. Die Bleichloridkurve verläuft deshalb unterhalb derjenigen des Bleibromids, weil beim Chlorblei bei 1.0 Amp., beim Bromblei dagegen bei 2.0 Amp. gearbeitet wurde.

Chlorzink.

Der Schmelzpunkt des Chlorzinks liegt nach R. LORENZ¹ bei 250°, BRAUN² 262°, SCHULTZE³ 290—297°, nach eigenen Beobachtungen unscharf bei 290°.

Der Schmelzpunkt des Zinks ist nach Versuchen von VICTOR MEYER⁴ bei 419°.

¹ *Z. anorg. Chem.* 10, 82.

² *Ann. Phys. Chem.* (1875) 154, 186.

³ *Z. anorg. Chem.* 20, 337.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1893) 26, 2446.

Der Siedepunkt des Chlorzinks wurde von VICTOR MEYER¹ bei 730° gefunden; ich fand ihn bei 732°.

R. LORENZ hat schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, daß sich das Chlorzink durch bloßes Erhitzen, selbst bis zum Siedepunkt, nicht vollständig entwässern läßt. Das Chlorzink ist also stets etwas wasserhaltig; dies zeigt sich bei der Elektrolyse in unangenehmer Weise, indem sich solches Chlorzink sehr bald trübt und nicht mehr klärt. Erst den Untersuchungen von SCHULTZE² ist es gelungen, über die Verhältnisse bei der Elektrolyse von Chlorzink völlige Klarheit zu schaffen. Danach läßt sich ein mit HCl gesättigtes Chlorzink sehr leicht und glatt elektrolysieren. Solange die Schmelze HCl-haltig ist, wird an der Kathode neben Zink Wasserstoff entwickelt. Der Elektrolyt bleibt klar, und so kann man den Vorgang ganz genau verfolgen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, ist der Elektrolyt wasserklar und farblos. An der Kathode scheidet sich glatt das Zink ab; an der Anode das Chlor; eine Trübung des Bades tritt nicht mehr ein. Dieses durch die Elektrolyse von HCl gereinigte Chlorzink ist absolut wasserfrei und rein.

Die Vorbereitung des Chlorzinks erfolgte nach den Angaben von SCHULTZE³ in folgender Weise: Man digeriert das wasserhaltige, vorher umgeschmolzene Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter HCl, dampft die breiartige Masse ein und verdrängt alles Wasser samt einem grossen Teil von HCl. Dieses Chlorzink enthält immer noch etwas HCl und stellt das geeignete Versuchsmaterial dar. Wie ich durch Versuche festgestellt habe, geht es nicht etwa an, durch Einleiten von HCl in geschmolzenes, wasserhaltiges Chlorzink dieses zu entwässern; bei Schmelztemperatur zerfällt sich das im wasserhaltigen Chlorzink vorhandene $Zn(OH)_2$ mit HCl nicht mehr umzusetzen.

Für die quantitativen Bestimmungen der Stromausbeute kam vor allem darauf an, im Moment, wo das Chlorzink völlig von HCl befreit war, die Elektrolyse einzusetzen. Es handelte sich also darum, den bei der „Entsalzsäuerung“ gebildeten Zinkregulus aus dem Bad wegzuschaffen. Zunächst wäre daran zu denken, das reine, umgeschmolzene Chlorzink in eine andere V-Röhre überzugießen; allein

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) 25, 622.

² *Z. anorg. Chem.* 20, 323.

³ *Z. anorg. Chem.* 20, 330.

die Abkühlung ist dabei so groß, daß bereits eine Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft stattfindet. Bei höherer Temperatur ist die Gefahr, daß die V-Röhren beim Übergießen springen, sehr groß; dazu kommt, daß kleine Kügelchen vom Zinkregulus trotz aller Sorgfalt oft mit übergegossen werden. Das Übergießen hat außerdem den Nachteil großen Zeitverlustes und in Anbetracht der unangenehmen Eigenschaften des Chlorzinks wäre die Durchführung

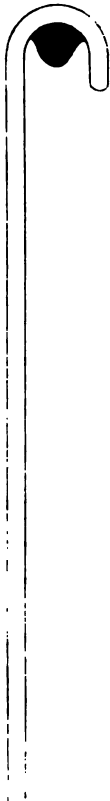


Fig. 16.

äußerst umständlich und für größere Versuchsreihen geradezu unmöglich gewesen. Da kam nun die Natur des Zinks trefflich zu statten. Zink schmilzt bei 419° , Chlorzink schon bei 290° ; das Zink erstarrt also, während die Schmelze noch flüssig bleibt. Daher lag der Gedanke nahe, die Schmelze nach der Entsäuerung auf 410° abzukühlen, hierauf den erstarrten Zinkregulus herauszufischen, um nachher sofort bei gewünschter Temperatur die Bestimmungselektrolyse zu beginnen. Um den Regulus bequem herauszubekommen, wurde ein hakenförmig umgebogener Glasstab verwendet, dessen Hakenöffnung so breit war, daß er leicht in das V-Rohr hineingesteckt werden konnte (Fig. 16). Der Regulus wurde an der tiefsten Stelle des V-Rohres mit dem Instrument gepackt und dann sorgfältig an der Wandung entlang aus der V-Röhre herausgezogen und auf einem Glasteller aufgefangen. Auf diese Weise gelang es sehr gut, zunächst das Bad für die eigentlichen Bestimmungen durch Entsäuerung vorzubereiten, hierauf im gleichen Bade eine Bestimmung nach der anderen vorzunehmen, indem jeweils nur der Regulus herausgefischt wurde, um sofort eine neue Bestimmung anzusetzen. Dasselbe Bad diente für 3—4 Bestimmungen. Die Zeitersparnis bei dieser Methode ist ganz bedeutend. Ich bemerke noch, daß ich, während der Regulus aus dem einen Schenkel des V-Rohres herausgezogen wurde, den anderen durch einen Kork verschloß. So behandelt blieb das Bad stets klar und zeigte bei der Bestimmungselektrolyse keine Wasserstoffentwicklung mehr.

Die Behandlung des Regulus war hier die denkbar einfachste; er wurde in warmes Wasser gegeben, sofort herausgezogen und mit Filterpapier getrocknet. Er zeigte jene eigentümliche kristalline Struktur bei diesen Versuchen nicht so schön, wie sie SCHULTZE

bei seinen Untersuchungen erhalten hat, was wohl dem Umstand zuzuschreiben ist, dass der Regulus um 400° aus dem Bad entfernt wurde und daher keine allmähliche Abkühlung vor sich gehen konnte.

Alle Gegenstände, welche in das reine Chlorzinkbad eingetaucht wurden, als Kohlenelektroden, Thermoelement und Regulushaken, wurden vor dem Gebrauch sorgfältig ausgeglüht, damit keinerlei Feuchtigkeit in das Bad hineinkam.

Im übrigen wurden genau die gleichen Versuchsreihen durchgeführt, wie beim Chlorblei.

a) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 40 Min.

Stromstärke 1.5 Amp. Elektrodenabstand 300 mm

Temperatur	Ausbeute	
		%
500°	90.89	90.20
	89.50	
600°	79.50	79.25
	79.00	
680°	55.68	58.91
	52.14	
732° Sdp.	8.49	6.36
	4.22	

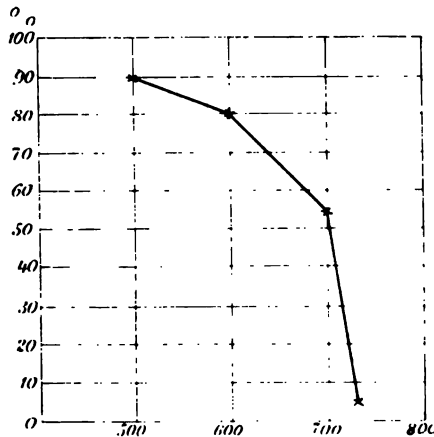


Fig. 17. Chlorzink. Einfluss der Temperatur.

Die Kurve nimmt einen ähnlichen Verlauf wie diejenige des Chlorbleis; nur fällt sie viel rascher, weil der Siedepunkt des Zinks viel niedriger ist, als derjenige des Bleis und auch das Zinkchlorid bedeutend niedriger siedet, als das Chlorblei.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 500°	Elektrodenabstand 30 mm
Stromstärke in Amp.	Ausbeute (Mittel)
0.5	70.47 %
1.0	83.20 „
1.5	90.20 „
2.0	93.42 „
3.0	97.65 „
5.0	97.90 „

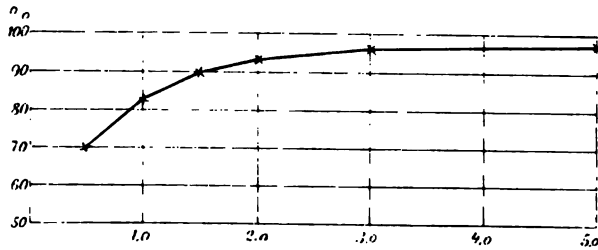


Fig. 18. Chlorzink. Einfluss der Stromdichte.

Die Ausbeute nimmt zu mit steigender Stromdichte; auch hier ist jedoch der Unterschied bei Strömen über 2 Amp. nicht mehr erheblich. Die Kurve verläuft sehr regelmässig und analog denen der Bleihalogene.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Stromstärke 1.5 Amp.	Temperatur 600°
Entfernung	Ausbeute
2 mm	68.80 %
6 „	73.02 „
10 „	74.79 „
30 „	79.80 „
60 „	84.20 „

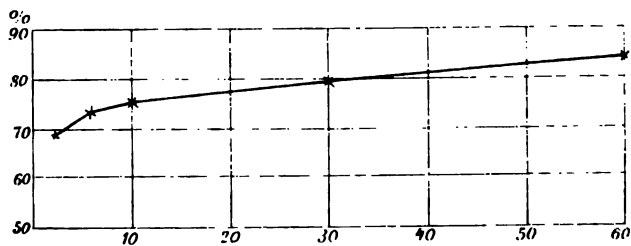


Fig. 19. Chlorzink. Einfluss des Elektrodenabstandes.

Die Kurve verläuft in gleicher Weise wie die analoge beim Chlor- und Bromblei.

Wie sehr die Wahl der Gröfse der Konstanten auch hier für das Kurvenbild in Betracht kommt, zeigt folgende Zusammenstellung der Variation der Stromdichte, bei welcher diese einmal bei einer Temperatur von 500°, sodann bei einer Temperatur von 600° durchgeführt wurde.

Stromstärke in Amp.	500°	600°
	Ausbeute	Ausbeute
0.5	70.47 %	49.61 %
1.5	90.20 „	79.25 „
3.0	97.65 „	88.50 „

Die Unterschiede in den Ausbeuten bei 600° sind bedeutend gröfser, als diejenigen bei 500°

Diffusionsversuche.

In ganz gleicher Weise wie bei Chlor- und Bromblei wurden auch beim Chlorzink „Diffusionsversuche“ angestellt. Das Chlorzink wurde dabei immer zunächst durch Elektrolyse entsalzsäuert.

1. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
500°	40 Min.	0.0233 g
600°	40 „	0.0689 g
700°	40 „	0.2185 g
732° Sdp.	12 „	0.2827 g

2. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Zeit.

Zeit	Temperatur	Verlust
40 Min.	700°	0.2185 g
80 „	700°	0.3794 g

3. Löslichkeit des Zinks in Chlorzink bei verschiedenen Temperaturen.

Zeit	Temperatur	Verlust
30 g ZnCl ₂ 30 Min.	700° ohne Ausgiefsen	0.1982 g
30 g „ 30 „	700° mit „	0.2388 g
30 g ZnCl ₂ lösen bei	700°	0.0406 g Zink

mehr als bei 290°.

Zu bemerken ist, dafs diese Zahlen nur für wasser- und salzsäurefreies Chlorzink gelten. Bei HCl-Gehalt ist der Zinkverlust infolge der Bildung von ZnCl₂ gröfser, bei Wassergehalt dagegen wird die Löslichkeit von Zink in Chlorzink zurückgedrängt.

Was das Verhalten bei der Elektrolyse anbetrifft, so ist zu bemerken, daß das Bad auch bei höherer Temperatur vollständig klar bleibt und sich nicht etwa durch Zinknebel trübt; dagegen ist ein Farbenunterschied von Anoden- und Kathodenschenkel zu konstatieren. Der Anodenschenkel ist durch das Chlor etwas gelblich gefärbt, während der Kathodenschenkel grauweiß ist. Bei 650° wird die Schmelze durchwegs gelb, wohl eine Folge der höheren Löslichkeit des Zinks.

Zunächst bestätigen die Versuche die Angaben von SCHULTZE in Bezug auf die Reindarstellung von Chlorzink in vollem Umfange.

Überblicken wir weiter die Resultate, welche die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks uns geliefert hat, so ist zu sagen:

Auch bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink hängt die Ausbeute ab von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand.

Die Stromausbeute nimmt zu wie beim Chlor- und Bromblei bei sinkender Temperatur, steigender Stromdichte und wachsendem Elektrodenabstand.

Diese Abweichungen sind auch hier eine Folge der Diffusion von Metall in das elektrolytische Bad.

Die Löslichkeit des Zinks in Chlorzink nimmt zu mit steigender Temperatur.

Auch hier erfolgt eine Wiedervereinigung von Zink im Anodenraum mit Chlor.

Die Diffusion des Zinks ist bedeutend stärker als die des Bleis. Dementsprechend ist auch die Ausbeute bei gleichen Bedingungen beim Chlorzink eine schlechtere, als bei den untersuchten Bleiverbindungen (ausgenommen PbJ_2): dagegen glaube ich, daß der Wirkung des Chlors auf das Zink eine etwas geringere Bedeutung beigelegt werden muß.

Zu bemerken ist noch, daß die Leitfähigkeit des reinen Chlorzinks erheblich geringer ist, als diejenige des Chlor- und Brombleis.

Zinnchlorür.

Dieses Salz wurde schon von FARADAY in seiner Untersuchung über das Gesetz der festen chemischen Aktion elektrolysiert.

Schmelzpunkt 280° (?). Den Siedepunkt fand ich zu 629°. Die Elektrolyse geht glatt von statten. Sie bietet einiges Interesse, weil das Chlor nicht als solches entweicht, sondern mit dem Zinnchlorür

sich zu Zinntetrachlorid verbindet, was die stetig sich entwickelnden weißen Wolken an der Anode bestätigen.

Das SnCl_2 schmilzt bei relativ niedriger Temperatur zu einer gelben, bald infolge von Zersetzungs Vorgängen schwarz werdenden Masse. Das Zinnchlorür läßt sich geschmolzen leicht in eine andere V-Röhre übergießen. Die Versuche wurden dementsprechend durchgeführt; denn beim Abkühlen nimmt Zinnchlorür bedeutend Wasser auf, welches dann beim erneuten Schmelzen eine weitere Zersetzung herbeiführt. Es wurde in folgender Weise verfahren: Man ließ die der Elektrolyse unterworfenen Schmelze auf 340° abkühlen, hob die V-Röhre mit einer Zange aus dem Ofen und goß den Inhalt sorgfältig in eine bereitstehende, auf etwa 400° vorgewärmte V-Röhre. Der Zinnregulus blieb als Ganzes stets im hinteren Teile der V-Röhre und wurde durch die rasch erstarrende Zinnchlorürmasse gehalten. Diese Behandlung bot noch den besonderen Vorteil, daß der Regulus beim Erstarren kein Loch erhält. Dies konnte bei den Blei- und Zinkreguli nicht erreicht werden, vielmehr enthielten diese stets eine grubenförmige Vertiefung (Loch), welche auf beistehender Figur (20) zur Anschauung gebracht ist. In der so gebildeten Vertiefung sitzen dann meist Reste, der Schmelze ziemlich fest anhaftend, auf deren sorgfältige Reinigung und Entfernung vor der Wägung ganz besonders geachtet werden mußte. Die Bildung dieses Loches beruht nicht etwa auf einer Zusammenziehung des Regulus, sondern vielmehr auf einer Eindrückung der über dem Regulus erstarrenden Schmelze, in dessen noch weiche Masse. Dies wird dadurch ersichtlich, daß auch bei Zinnreguli ein solches Loch erhalten wird, wenn man dieselben unter der Schmelze erstarren läßt.



Fig. 20.

Die Behandlung des Regulus war die gleiche wie beim Zink. Das Zinnchlorür löst sich äußerst leicht, zum Teil unter Hydrolyse in Wasser.

Die Reguli zeichnen sich aus durch starken Metallglanz.

Es wurden die gleichen Versuchsreihen, wie bei den bereits behandelten Salzen durchgeführt und folgende Resultate erzielt:

(Siehe Tabelle S. 292.)

Die Ausbeute nimmt ab mit steigender Temperatur; dem entsprechend sinkt die Kurve bis 600° regelmäßig, dort knickt sie infolge des Einflusses der Siedebewegung plötzlich um.

a) Variation der Temperatur.

Stromstärke 1.5 Amp.	Elektrodenabstand 20 mm	
Temperatur	Ausbeute	
300°	94.86	94.60 %
	94.34	
400°	93.38	92.95 „
	92.52	
500°	90.46	89.95 „
	89.44	
600°	86.56	85.67 „
	84.78	
629° Sdp.	68.70	67.17 „
	65.63	

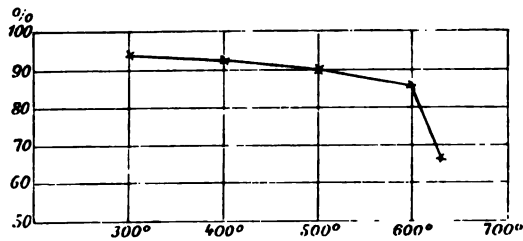


Fig. 21. Zinnchlorür. Einfluß der Temperatur.

Bei 300°, wie bei 400°, ist es notwendig, diejenige Stelle der Anode, wo sich das SnCl_4 entwickelt, speziell zu erhitzen, damit dasselbe entweichen kann, weil sonst das SnCl_4 als schweres Gas die Schmelze in den Kathodenschenkel hinübertreibt und so die Elektrolyse stört.

Die Resultate sind im Verhältnis zu denjenigen des PbCl_2 , PbBr_2 und ZnCl_2 etwas schlechter. Es ist dies nicht sowohl eine Folge des niederen Schmelzpunktes des Zinns, als vielmehr vor allem eine Folge der Auflösung von SnCl_4 in der Schmelze, durch die das Zinn wieder zu Zinnchlorür umgesetzt wird.

b) Variation der Stromdichte.

Temperatur 600°	Elektrodenabstand 20 mm	
Stromstärke in Amp.	Ausbeute	
0.5	70.45 %	
1.5	85.67 „	
2.5	87.89 „	
3.0	88.25 „	

(Siehe Kurve S. 293.)

Die Ausbeute nimmt zu mit wachsender Stromdichte und der Kurvenverlauf ist analog dem der früher behandelten Salze.

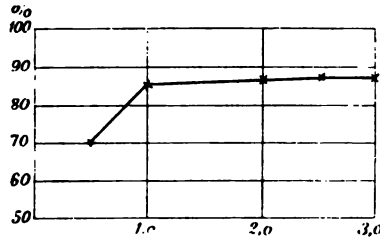


Fig. 22. Zinnchlorür. Einfluss der Stromdichte.

c) Variation des Elektrodenabstandes.

Temperatur 600°	Stromstärke 1.5 Amp.
Elektrodenabstand	Ausbeute
5 mm	82.11 %
20 „	85.67 „
50 „	86.72 „

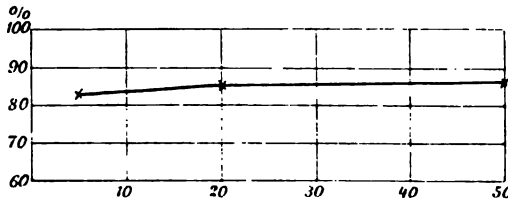


Fig. 23. Zinnchlorür. Einfluss des Elektrodenabstandes.

Die Kurve verläuft sehr flach und beweist eine geringe Abhängigkeit der Ausbeute vom Elektrodenabstand. Ich glaube dies auf die gute Löslichkeit des SnCl_2 in geschmolzenem SnCl_4 zurückführen zu müssen, da in diesem Fall der Zinnverlust ziemlich unabhängig vom Elektrodenabstand ist.

Diffusionsversuche.

1. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Temperatur.

Temperatur	Zeit	Verlust
400°	30 Min.	0.0027 g
600°	30 „	0.0110 g
629° Sdp.	30 „	0.0219 g

2. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Zeit.

Temperatur	Zeit	Verlust
600°	30 Min.	0.0110 g
600°	60 „	0.0203 g

3. Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur.

	Temperatur	Zeit	Verlust
30 g SnCl ₂	629°	30 Min. mit Ausgießen	0.0610 g
30 g „	629°	30 „ ohne „	0.0219 g
30 g SnCl ₂ lösen bei 629°			0.0391 g Zinn
mehr als bei 400°.			

Die „Diffusion“ des Zinns verhält sich analog wie die des Bleis und Zinks, nur ist sie in Übereinstimmung mit dem hohen Siedepunkt des Zinns bedeutend geringer.

Was das Verhalten des Elektrolyten während der Elektrolyse betrifft, so ist folgendes zu sagen: Die Schmelze ist bei niedrigerer Temperatur schwarz, bei Siedetemperatur elektrolysiert, wird sie ganz klar gelbrot; um den Regulus schwebt eine schwarze Schicht, ähnlich wie wir es beim Chlorblei beobachtet haben. Lassen wir langsam erkalten, so scheidet sich in der Schmelze allmählich eine dunkle Schicht von Zinn (Nebeln) aus, die sich langsam gegen den Regulus hin senkt; die darüberstehende Schmelze bleibt dann auch bei niedrigerer Temperatur gelb und klar. Der Grund, warum die Schmelze erst bei Siedetemperatur klar wird, liegt wohl darin, daß erst bei dieser Temperatur sämtliches Wasser und HCl entweicht. Daher wurde die Schmelze vor jeder Elektrolyse auf Siedetemperatur gebracht, doch konnte es nicht erreicht werden, daß die Schmelze bei niedrigerer Temperatur während der Elektrolyse klar bleibt; ob das eine Wirkung des SnCl₂ ist, ist nicht aufgeklärt.

Daß wir es auch hier mit einer Metalllösung zu thun haben, konnte sehr gut nachgewiesen werden. Die SnCl₂-Schicht unmittelbar am Regulus war ganz schwarz, während die übrige Schmelze rötlich war. Diese Regulusschicht erwies sich als stark zinnhaltig.

Cadmiumchlorid.

Die Elektrolyse des Cadmiumchlorids wurde schon von R. LORENZ¹ beschrieben. Den Schmelzpunkt fand CARNELLEY zu 541°, GRAETZ 530°, O. H. WEBER² 566—570°, ich fand ihn zu 565°. Der Siedepunkt liegt nach CARNELLEY und WILLIAMS bei 861—954°, nach O. H. WEBER bei 964°. Infolge des hohen Schmelzpunktes des Cadmiumchlorids und des relativ niederen Siedepunktes des

¹ *Z. anorg. Chem.* 10, 88.

² *Ebenda* 21, 344.

Cadmiums (BECQUEREL 770°, O. H. WEBER 770—780°) ist eine starke Cadmiumdiffusion in das Cadmiumchloridbad und dementsprechend bei der Elektrolyse eine sehr kleine Ausbeute an Regulus zu erwarten. R. LORENZ, der mit unreinem Material arbeitete, erhielt stets etwas Cadmiumregulus. Mit ganz reinem CdCl_2 , wie es bei meinen Versuchen vorlag, war die Elektrolyse noch bedeutend schwieriger. Gleich zu Beginn der Elektrolyse sehen wir von der Kathode aus schwarze Wolken von Cadmiumdampf die gelbe Flüssigkeit durchsetzen; die Schmelze wird in kurzer Zeit dunkelbraun. Nur auf der Anodenseite, wo sich das Chlor entwickelt, wird sie von Zeit zu Zeit etwas durchsichtig gelb; wir können dabei verfolgen, wie das Chlor die Cadmiumdämpfe verzehrt. Auf der Seite der Anode sammelt sich während der Elektrolyse über der Schmelze eine Kruste von reinem, schneeweißem CdCl_2 , ein Produkt der Umsetzung von Chlor mit Cadmiumdampf. Die Kathodenseite zeigt nur graue, mit Cadmiumdampf gesättigte Schmelze.

Bei meinen Versuchen erhielt ich nur einmal bei sehr hoher Stromdichte einen Regulus, der einer Ausbeute von 15,45% entsprach. Die Schmelze war aber vollkommen mit Cadmiumnebeln erfüllt, so daß dieselbe zu einer homogenen, grauen, krystallinen Masse erstarrt, während das reine Salz weiß ist.

Das Cadmiumchlorid bildet den extremsten Fall in der bisher untersuchten Reihe von Salzen. Die Wirkung des Chlors, sowie die Anwesenheit von Cadmiumnebeln läßt sich hier direkt nachweisen und verfolgen. An die Durchführung von Vergleichsversuchen ist daher nicht zu denken.

Immerhin war es interessant, wenigstens einen Diffusionsversuch auszuführen. In einem Reagenrohr aus schwer schmelzbarem Glas wurden 32 g CdCl_2 geschmolzen und auf 650° erhitzt; hierauf ein Cadmiumregulus von 4 g eingegeben. Der Cadmiumverlust nach einer Erwärmungsdauer von 30 Minuten betrug 2.197 g. Ein solcher Diffusionsverlust erklärt uns vollkommen, warum wir bei der Elektrolyse keinen Regulus erhalten können; denn zu diesem einfachen Verlust kommt bei der Elektrolyse noch derjenige hinzu, der durch die Wirkung des Chlors bedingt wird. Bei diesem Diffusionsversuch des Cadmiums können wir sehr gut die Diffusion der Dämpfe aus dem Elektrolyten heraus nachweisen, indem sich an der Glaswandung über der Schmelze Cadmiumtröpfchen ansammeln, die sogar mit bloßem Auge wahrzunehmen sind.

Wismuthchlorid.

In ähnlicher Weise wie beim Cadmiumchlorid gestaltet sich die Elektrolyse von Wismuthchlorid. Das Wismuthchlorid schmilzt bei niedrigerer Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit; durch die Elektrolyse wird diese sofort schwarz gefärbt, während nur der Anodenschenkel, wo sich das Chlor entwickelt, wasserklar bleibt. Einen Regulus bekommt man auch hier nicht. Die erstarrte Schmelze ist ganz durchsetzt von Wismutmetall und stellt eine grauschwarze, metallisch glänzende Krystallmasse dar.

Der Elektrolyt ist äußerst schwierig zu handhaben; Schmelzpunkt und Siedepunkt liegen nur etwa 150° auseinander und die Schmelztemperatur ist so niedrig, daß sie durch eine freie Flamme nicht konstant gehalten werden kann. Unter diesen Umständen wurde auf weitere Untersuchungen mit BiCl_3 verzichtet.

Resultate.

Fassen wir die Resultate dieses ersten Teiles der Arbeit zusammen, so ergibt sich folgendes:

Bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen nimmt die Stromausbeute stets ab mit steigender Temperatur (Ausnahme PbJ_2 , $600\text{--}800^{\circ}$), mit sinkender Stromdichte und mit abnehmendem Elektrodenabstand.

Als Ursache dieser Erscheinung, die keine Analogie bei den wässrigen Lösungen findet, haben vor allem die „Diffusionsversuche“ folgendes festzustellen vermocht:

1. Geschmolzene Metalle lösen sich sehr erheblich in ihren geschmolzenen Halogenverbindungen.

2. Das Lösungsvermögen der geschmolzenen Salze für Metall nimmt zu mit steigender Temperatur.

3. Es erfolgt eine Diffusion der Metalle aus der Schmelze in die Luft. Wir haben also neben der einfachen Lösung auch durch den Elektrolyten hindurch, eine Metalldestillation.

4. Die Diffusion durch den Elektrolyten hindurch nimmt ebenfalls zu mit steigender Temperatur.

5. Infolge der Diffusionserscheinungen in der Schmelze wird bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze im Anodenraum eine Umkehr der Reaktion hervorgerufen, indem sich das Anionmolekül mit dem gelösten Kationmolekül wieder zu Salz vereinigt. Dadurch entsteht ein wesentlicher direkter Verlust an Metallausbeute; außerdem wird die Diffusion im Bade beschleunigt. Neben dieser Erscheinung kann das Anionmolekül auch direkt bis zum Metallregulus vordringen, um dort das Metall anzugreifen.

Verbindet sich das Anionmolekül mit dem Salze zu einer neuen Verbindung, so ist diese befähigt mit dem Metall wieder eine umgekehrte Reaktion einzugehen. (Beispiel: $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$.)

Die Verbindungsfähigkeit von Anionmolekül mit Kationmolekül hängt ab von der Temperatur.

Außer von Temperatur, Stromdichte und Elektrodenabstand ist daher die Stromausbeute weiter abhängig:

a) von der Höhe der geschmolzenen Salzschrift über dem Regulus: der Diffusionsverlust als Dampf aus dem Elektrolyten heraus nimmt ab, je höher diese Schicht ist;

b) von der Tiefe, mit welcher die Anode in das Bad eintaucht: die Ausbeute nimmt mit der Tiefe ab;

c) von der Größe der Badoberfläche gegen die Luft: der Diffusionsverlust aus dem Elektrolyten heraus, nimmt zu mit wachsender Oberfläche;

d) von Verunreinigungen des Bades, da die Löslichkeit der Metalle durch solche zurückgedrängt wird: die Ausbeute steigt daher oft bei Anwendung unreineren Materials.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die bisher völlig neue Tatsache, daß in einem Apparat, wie er durch das V-Rohr dargestellt wird, auf keine Weise eine Elektrolyse geschmolzener Salze mit den vom FARADAY'schen Gesetz geforderten Stromausbeuten erreicht werden kann. Es tritt unter allen Umständen ein Reststrom auf, von solcher Beträchtlichkeit, wie er bei wässrigen Lösungen auch nicht annähernd beobachtet werden kann. Ja bei starker Flüchtigkeit und Löslichkeit des Metalles in den Schmelzen kann derselbe zur Haupterscheinung werden, es können 90, ja unter

Umständen 100% des hindurchgesandten Stromes scheinbar ohne elektrolytische Wirkung den Elektrolyten passieren.

Nachdem aber auf solche Weise der Mechanismus des so entstehenden Reststromes festgelegt worden war (zugleich mit der Erkennung der anderen Ursachen von Materialverlusten, namentlich an der Kathode), mußte naturgemäß das Ziel der nun folgenden Untersuchungen darauf gerichtet sein, alle störenden Einflüsse (insbesondere diejenigen des Reststromes) auszuschließen, um so zu einer quantitativen elektrolytischen Behandlung der geschmolzenen Salze zu gelangen. Hierbei mußte sich mit Sicherheit herausstellen, ob die bisher gewonnenen Anschauungen richtig und ausreichend zur Erklärung der Störungen bei der Stromausbeute sind. Es mag vorweg bemerkt werden, daß die folgenden Untersuchungen dargethan haben, daß diese Anschauungen völlig zutreffend waren. Man war im stande, der Reihe nach durch Vermeidung der einzelnen Arten der Verluste immer höhere und höhere Stromausbeuten zu erzielen, die sich dann, bis auf die letzten, nicht zu vermeidenden Störungen völlig den vom FARADAY'schen Gesetz geforderten angeschlossen.

Bevor ich jedoch zur Besprechung der hierher gehörigen Versuche übergehe, seien noch einige Versuche mit einem anderen, in Bezug auf die Stromausbeuten minderwertigen elektrolytischen Troge mitgeteilt, die in einiger Hinsicht noch spezielles Interesse besitzen.

B. Verhalten der Elektrolyte im cylinderförmigen Rohre.

Die Untersuchungen der Elektrolyse geschmolzener Salze im cylinderförmigen Rohre mit parallelstehenden Elektroden ist aus mehrfachen Gründen von Wichtigkeit. Einmal gelangt diese Versuchsanordnung in der Technik und bei präparativen Arbeiten im Laboratorium in Gestalt von einfachen Tiegeln, in welche die Elektroden von oben eintauchen, als der scheinbar einfachste und nächstliegende Apparat, vielfach zu Verwendung. Als ähnliche Apparate sind auch solche anzusehen, bei denen die Tiegel aus Metall sind und gleichzeitig als Elektrode dienen, während ein Kohlenstab oder dergleichen von oben her in den Tiegel hineinragt. Schließlich gehören dem Typus nach auch in diese Kategorie die Versuche im elektrischen Lichtbogen, sei es, daß beide Elektroden

von oben her in den Tiegel (schief) hineinragen, sei es, daß der Tiegel seitlich behufs Elektrodenzuführung durchbohrt ist, oder der eine Pol von unten zugeführt wird. Was zunächst die Elektrolyse der leicht schmelzbaren Elektrolyte (von denen hier ausschließlich die Rede ist) anbelangt, so wurde wohl zuerst immer versucht, dieselbe im Tiegel auszuführen. Auch BUNSEN hat seine Untersuchungen über geschmolzene Salze alle im Tiegel ausgeführt. Mit der Anwendung von Tiegeln bei der Elektrolyse geschmolzener Salze bereitet man sich jedoch vielfach ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten. Die Oberfläche der Schmelze ist bei diesen viel zu sehr mit der Luft in Berührung, außerdem sind die Tiegel vielfach durchlässig für Feuergase, welche sich an den Reaktionen im Tiegel beteiligen können. Wie mir Prof. R. LORENZ mitteilt, hat derselbe bereits vor Veröffentlichung seiner ersten Arbeit über die Elektrolyse geschmolzener Salze eine ausgedehnte Untersuchung aller Arten von Tiegeln und aller möglichen Versuchsanordnungen in denselben für diesen Zweck unternommen, welche in der betreffenden Arbeit (S. 81) lediglich nur äußerst kurz angedeutet ist. Es ergab sich, daß die Tiegelhöhe und die Undurchlässigkeit für die Feuergase die Grundbedingung zur glatten Elektrolyse geschmolzener Salze abgeben. Aus diesem Grunde folgte mit Notwendigkeit die Anwendung von röhrenförmigen Apparaten aus Glas oder Porzellan, wie sie in der Folgezeit zur Elektrolyse von geschmolzenen Salzen nur noch verwendet werden sollten. In einer systematisch qualitativen Untersuchung der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen von W. HAMPE benutzte dieser ebenfalls ein Reagenrohr aus schwer schmelzbarem Glas, ferner ist von R. LORENZ nach diesen Prinzipien der in seiner Arbeit angegebene, schief liegende, cylinderförmige Elektrolyseur für geschmolzene Salze mit vier Elektroden konstruiert worden. In diesem Apparat versuchte derselbe auch schon einen (allerdings sehr ungenau durchgeführten und unzuverlässigen) Stromausbeuteversuch. Ferner bestimmte er in einem solchen Apparat zum erstenmale die Zersetzungsspannung eines geschmolzenen Salzes nach der Methode von LE BLANC. In neuerer Zeit versuchte nun CH. C. GARRARD ebenfalls, die Zersetzungsspannungen von geschmolzenen Salzen in einem derartigen Troge zu bestimmen. Aus allen diesen Gründen mußte die Untersuchung eines solchen Troges mit den hier aus einander gesetzten Prinzipien als wünschenswert erscheinen. Nach den gewonnenen Erfahrungen konnte erwartet werden, daß in einem derartigen Apparate die

Stromausbeuteverhältnisse äußerst ungünstige sein würden, da infolge der parallel in den Trog hereinragenden Elektroden die Mischung der anodisch und kathodisch ausgeschiedenen Materialien eine noch gröfsere sein mufs, als im V-Rohr und demgemäß der Reststrom ganz ungewöhnlich hohe Beträge annehmen mufs. R. LORENZ hat eine derartige Versuchsanordnung als eine niedere Stufe der Entwicklung der Versuchstechnik mit geschmolzenen Salzen bezeichnet.¹

Der Apparat, in welchem die folgenden Versuche ausgeführt wurden, ist in beistehender Figur abgebildet.

Er besteht im wesentlichen aus einem schwer schmelzbaren Reagensglas von 12 mm innerem Durchmesser. Die 3 mm dicken Elektroden laufen parallel und besitzen, infolge der Enge der Glasröhre, einen Abstand von höchstens 3—4 mm. Die Kathode ruht auf dem Boden des Reagensglases auf, während die Anode nur wenige Millimeter über dem Boden sich befindet. Die geschmolzene Chlorbleischicht besafs eine Höhe von 1.5—2.0 cm. Diffusion und Depolarisierung sind sehr grofs, wie die folgenden Versuche beweisen.



Fig. 24.

1. Variation der Stromstärke.

Dauer der Elektrolyse	40 Min.	Temperatur	600°
Stromstärke in Amp.	Ausbeute		
0.5	59.13	54.77	%
	50.40		
1.0	30.15	33.81	„
	37.46		
1.5	15.60	21.34	„
	20.85		
	27.56		

Bei dieser Kombination stossen wir zunächst auf die merkwürdige Thatsache, daß die Ausbeute mit wachsender Stromstärke abnehmen kann. Diese Erscheinung ist folgendermassen zu erklären: Bei starker Stromstärke wird sehr viel Metall abgeschieden, Diffusion und Wiedervereinigung der abgeschiedenen Stoffe können daher

¹ Z. anorg. Chem. 23, 7.

bald eintreten. Dementsprechend beobachtet man zu Beginn der Elektrolyse eine starke Chlorentwicklung, die nach und nach schwächer wird und schliesslich ganz aufzuhören scheint. Es braucht offenbar eine gewisse Menge Metall, damit Diffusion und Wiedervereinigung in wirksamer Weise zur Geltung kommen. Bei schwachen Strömen dauert es viel länger, bis diese Menge abgeschieden ist und deshalb haben wir bei gleicher Zeitdauer der Elektrolyse in der Zelle bei schwachen Strömen grössere Ausbeuten, als bei starken. Mit anderen Worten: Die Bildungsgeschwindigkeit und Verlustgeschwindigkeit der ausgeschiedenen Materialien stehen hier bei jeder Stromstärke in einem gewissen bestimmten Zusammenhange. Die Vermischungsmöglichkeit (Diffusion und mechanische Umrührung) ist bei dieser Versuchsanordnung unter allen Umständen eine sehr grosse, aber demgegenüber steht die Thatsache, dass, wenn die Bildungsgeschwindigkeit klein ist (schwache Stromstärke), dann auch nur wenig Stoff zur Diffusion bereit steht; daraus folgt also eine gleichzeitige geringe Verlustgeschwindigkeit. Ist hingegen die Bildungsgeschwindigkeit gross (grosse Stromstärke), so wächst gleichzeitig die Diffusion und daher die Verlustgeschwindigkeit. Nach dieser Berechnung war zu erwarten, dass, wenn man künstlich z. B. die Diffusion unterstützen würde, dann der Charakter des Troges als einem zu enormen Restströmen geneigten Apparat deutlich zum Ausdruck kommen müsse. Dass sich die Sache so verhält, zeigt folgender Versuch: Ein gewogener Bleiregulus von 1 g wurde in die auf 600° erhitzte Schmelze eingegeben und hierauf bei 0.5 Amp. elektrolysiert. Die Ausbeute betrug jetzt, bei einer Elektrolysierungsdauer von 40 Min., 0%.

Hiernach ist also die soeben entwickelte Theorie der Elektrolyse in diesem Troge als begründet anzusehen. Und es liegt in der That — dass die Ausbeute mit sinkender Stromstärke in diesem Troge steigt — nur daran, dass eben eine in der Zeiteinheit geringe Menge ausgeschiedener Materialien auch nur eine geringe Verlustgeschwindigkeit verursachen kann. Diese Ergebnisse mussten daher mit Konsequenz zu Untersuchungen über die Änderung der Stromausbeute mit der Zeit, bei konstanter Stromstärke führen. Denn es ist ersichtlich, dass sich infolge anfangs geringer Verlustgeschwindigkeit im Troge (weil noch wenig abgeschieden ist) die Materialien mit grösserer Stromausbeute anhäufen werden. Hierdurch wird aber die Verlustgeschwindigkeit successive erhöht werden (gerade als wenn man die Materialien, wie bei obigem Versuch, künstlich zusetzt) und demgemäss nun die Stromausbeute mit

Stromausbeuteverhältnisse äußerst ungünstige sein würden, da infolge der parallel in den Trog hereinragenden Elektroden die Mischung der anodisch und kathodisch ausgeschiedenen Materialien eine noch größere sein muß, als im V-Rohr und demgemäß der Reststrom ganz ungewöhnlich hohe Beträge annehmen muß. R. LORENZ hat eine derartige Versuchsanordnung als eine niedere Stufe der Entwicklung der Versuchstechnik mit geschmolzenen Salzen bezeichnet.¹

Der Apparat, in welchem die folgenden Versuche ausgeführt wurden, ist in beistehender Figur abgebildet.

Er besteht im wesentlichen aus einem schwer schmelzbaren Reagensglas von 12 mm innerem Durchmesser. Die 3 mm dicken Elektroden laufen parallel und besitzen, infolge der Enge der Glasröhre, einen Abstand von höchstens 3—4 mm. Die Kathode ruht auf dem Boden des Reagensglases auf, während die Anode nur wenige Millimeter über dem Boden sich befindet. Die geschmolzene Chlorbleischicht besaß eine Höhe von 1.5—2.0 cm. Diffusion und Depolarisierung sind sehr groß, wie die folgenden Versuche beweisen.



Fig. 24.

1. Variation der Stromstärke.

Dauer der Elektrolyse 40 Min.	Temperatur 600°	
Stromstärke in Amp.	Ausbeute	
0.5	59.13	54.77 %
	50.40	
1.0	30.15	33.81 „
	37.46	
1.5	15.60	21.34 „
	20.85	
	27.56	

Bei dieser Kombination stoßen wir zunächst auf die merkwürdige Thatsache, daß die Ausbeute mit wachsender Stromstärke abnehmen kann. Diese Erscheinung ist folgendermaßen zu erklären: Bei starker Stromstärke wird sehr viel Metall abgeschieden, Diffusion und Wiedervereinigung der abgeschiedenen Stoffe können daher

¹ Z. anorg. Chem. 23, 7.

Zweiter Teil.

Die quantitative Elektrolyse geschmolzener Salze.

Ich gehe nunmehr über zu der Beschreibung der quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze.

Wie schon erwähnt, kam es darauf an, alle die Ausbeute schädigenden Faktoren entweder ganz zu eliminieren, oder doch wenigstens auf ein Minimum zurückzudrängen.

Die „Diffusion“ ist nie völlig zu eliminieren, aber dadurch auf ein Minimum zu reduzieren, daß man bei ganz niedriger Badtemperatur arbeitet, möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Salzes, wo die Löslichkeit des Metaldampfes beinahe Null ist.

Die Diffusion durch den Elektrolyten hindurch ist wenigstens im Kathodenschenkel dadurch völlig wegzuschaffen, daß man die oberste Salzsicht während der Elektrolyse ausfrieren läßt, ein Prinzip, welches bereits von BUNSEN in seinen berühmten Untersuchungen mit Erfolg angewendet worden ist. Es wird in diesem Falle dadurch bewerkstelligt, daß die Heizquelle wesentlich auf die Anodenseite gestellt wird.

Um die Ausbeute weiter zu vermehren, wählen wir eine sehr hohe Salzsicht und lassen die Anode nur 5 mm tief ins Bad eintauchen. Hierdurch wird die mechanische Umrührung des Elektrolyten thunlichst vermieden.

Für die Ausbeute weit wichtiger ist aber die Verhinderung der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Stoffe. Hier giebt es, wenn wir von der technisch nicht in Betracht kommenden Kombination FARADAY'S (Anwendung einer löslichen Anode) absehen, nur einen Ausweg, nämlich Trennung von Anoden- und Kathodenraum.

Auf die sorgfältige Trennung von Kathoden- und Anodenraum bei der kurzen Elektrolyse der geschmolzenen Salze zum Zwecke der Polarisationsmessung ist in unserem Laboratorium bereits von O. H. WEBER hingearbeitet worden. Er verwendet zu diesem Zwecke zwei unten U-förmig umgebogene Röhren für die Aufnahme der Elektroden, welche gemeinsam in ein größeres Cylinderrohr mit dem Elektrolyten eintauchten. Ein derartiger Apparat ist zum ersten Male im Laboratorium von OSTWALD von LASH MILLER¹ zur Mes-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) 10, 459.

wachsender Elektrolysezeit sinken. Dies ist, wie folgende Versuche zeigen, in äußerst rapider Weise der Fall.

Abhängigkeit der Stromausbeute von der Elektrolysezeit.

Zeit in Min.	Temperatur	0.5 Amp. Ausbeute	1.0 Amp. Ausbeute	1.5 Amp. Ausbeute
4	600°	—	83.45 %	76.89 %
40	600°	54.77 %	33.81 „	21.34 „
90	600°	40.56 „	23.97 „	10.15 „

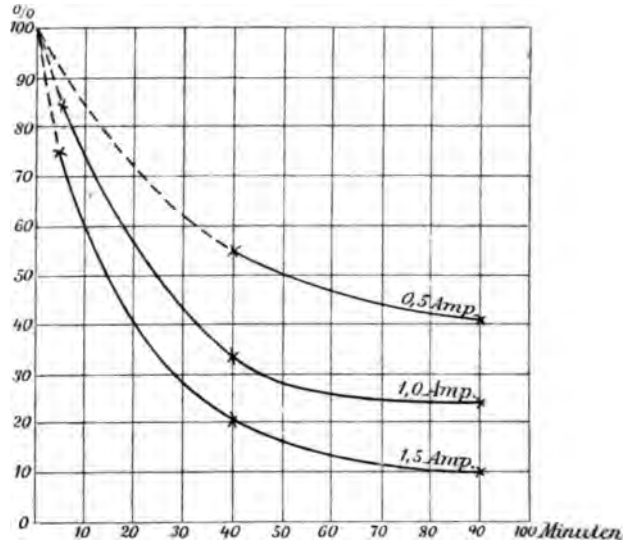


Fig. 25. Bleichlorid. Abhängigkeit der Stromausbeute von der Zeit.

Die hier erhaltenen Kurven scheinen sich, wenn man sie extrapoliert (gestrichelte Zeichnung in der Figur) bei 100% Stromausbeute zu schneiden. Es würde also in unendlich kurzer Zeit der Elektrolyse (d. h. zu Beginn) das FARADAY'sche Gesetz hier erfüllt sein. Doch ist zu bemerken, daß auch dies nur eine rein theoretische Vermutung ist, in Wirklichkeit wird auch schon im ersten Momente des Stromschlusses das abgeschiedene Metall durch seine Löslichkeit in der Schmelze ganz beträchtlich vermindert sein müssen. Leider ist eine Beobachtung dieses Teiles der Kurven unmöglich, es ist jedoch anzunehmen, daß der Einfluss des Verlustes durch Löslichkeit sogar die Oberhand gewinnen könnte; an dieser Stelle müßten dann die Kurven einen Knick aufweisen und wieder den niederen Stromausbeuteprozenten zustreben.

nen. Da das Anionmolekül aus dem Bad in die Luft entweichen muß, wurde zunächst eine Kohlenelektrode von 2 mm Durchmesser in eine Glasröhre von 8 mm innerem Durchmesser und diese in ein Reagensglas, ähnlich demjenigen der Kathode, gesteckt; der Durchmesser dieses Reagensglases war etwa 15 mm. Das Loch des Reagensglases war hier nur 40 mm vom Boden entfernt. Das innere Glasrohr, in welches die Anode frei hineinzuliegen kam, war am unteren Ende zweizackig ausgebrochen, damit es nicht vollständig auf dem Reagensglasboden aufruhen und so die Verbindung von Anoden- und Kathodenraum stören konnte. Diese eingekapselte Anode wurde so in das V-Rohr eingesetzt, daß sie auf der Kathodenhülse auflag. (Fig. 26.)

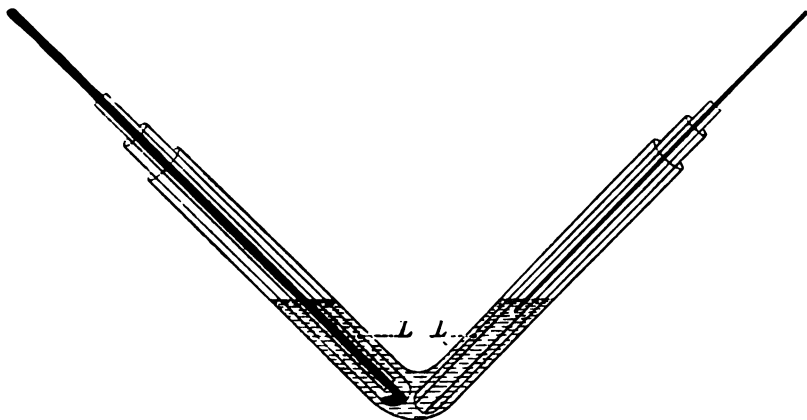
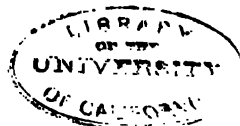


Fig. 26.

Mit dieser Kombination wurden die Versuche durchgeführt. Es leuchtet sofort ein, daß der zu überwindende Widerstand bei dieser Anordnung sehr groß ist. Ich habe alle Versuche mit einem Strom von 75 Volt Spannung ausgeführt und dabei im Maximum eine Stromstärke von 2 Amp. erhalten.

Bei den ersten Versuchen wurde die Einkapselung schrittweise vorgenommen: zuerst die Anode allein eingekapselt, dann die Kathode allein und schließlich beide zusammen. Dabei war der Einfluss, den die Einkapselung jeder Elektrode hatte, genau zu verfolgen. Es wurde bei möglichst niedriger Temperatur elektrolysiert.



sung von geschmolzenen Ketten zur Anwendung gekommen; zur Elektrolyse wurde er aber bisher nicht verwendet. Es sollte jedoch im folgenden nicht von einem fertigen Apparat ausgegangen werden, sondern gemäß dem Ziele der Untersuchung sollte die Einwirkung der Eliminierung der verschiedenen Verlustumstände auf die Verbesserung der Stromausbeute successive studiert werden. Demgemäß wurde das Prinzip der „Einkapselung“ der Elektroden aufgenommen, aber nicht sogleich völlig durchgeführt, sondern zuert an Anode und Kathode einzeln zur Anwendung gebracht und ferner in verschiedenem Grade verfolgt. Um die Versuche möglichst den bisherigen Erfahrungen anschließen zu können, wurde das V-Rohr beibehalten. Erst nachdem dieser Teil der Untersuchungen abgeschlossen war, wurde ebenfalls die von O. H. WEBER gebrauchte Versuchsanordnung in den Kreis der Untersuchung gezogen.

A. Quantitative Elektrolyse im V-Rohr.

Versuchsanordnung.

1. Einkapselung der Kathode.

Die Kohlenelektrode wurde zunächst in eine scharf anliegende Hülse aus schwer schmelzbarem Glas gesteckt, die bis über die V-Röhre hinausragte (siehe Fig. 26); am unteren Ende der Hülse ragte die Kohle etwa 5 mm frei hervor. Diese isolierte Elektrode kam nun in ein schwer schmelzbares Reagensglas von 13 mm innerem Durchmesser, welches in einer Höhe von 45 mm vom Boden mit einem runden Loch (s. Fig. 26 bei *L*) von 3 mm Durchmesser versehen war. Dieses Loch hatte den Zweck, eine Verbindung des Kathodenraumes mit dem V-Rohrraum und dadurch auch mit dem Anodenraum herzustellen. Das Reagensglas samt der isolierten Elektrode kam nun in den einen Schenkel des V-Rohres zu liegen. Die V-Rohre wurden hier zur Aufnahme der Elektrodenkapseln entsprechend weiter gewählt, als bei den früheren Versuchen, und zwar hatten sie einen inneren Durchmesser von 23 mm, so daß die Kathodenkapsel leicht neben der Hülse des Thermoelementes in einem Schenkel Platz fand. Das Loch des Reagensglases wurde aufwärts gestellt, so daß die flüssige Schmelze leicht zirkulieren konnte.

2. Einkapselung der Anode.

In ähnlicher Weise wurde auch die Anode eingekapselt, jedoch mit einigen, den Funktionen der Anode entsprechenden Modifikatio-

Metall umgeschmolzen war. Hierdurch ist der Verlust durch Löslichkeit bei 520° ebenfalls vermieden. Der Verlust durch Diffusion des Metaldampfes nach außen ist aber (wie schon erwähnt) durch das Ausfrieren der Badoberfläche vermieden.

Die Einkapselung beider Elektroden, unter Berücksichtigung aller dieser die Ausbeute beeinflussenden Faktoren bringt beim Chlorblei die genaue Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes mit sich. Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen ist man jetzt unabhängig von der Stromstärke geworden. Dafs man auch von der Temperatur unabhängig ist, wird weiter unten ausführlich gezeigt werden. Damit ist erwiesen, dafs im ersten Teil dieser Arbeit sämtliche Einflüsse, welche die Ausbeute zu vermindern im stande sind, aufgedeckt wurden. Der noch vorhandene, kaum in Betracht kommende Rest von im Mittel 0.02% dürfte auf den Versuchsfehlern beruhen, die durch Behandlung des Regulus mit kochendem Wasser herbeigeführt werden. Dieselben betragen nämlich 0.05% im Maximum.

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung ist aufserdem ein neuer experimenteller Beweis der Richtigkeit des FARADAY'schen Gesetzes bei den geschmolzenen Salzen erbracht, in direktem Anschlufs und in Ergänzung der Versuche von FARADAY.

Bleibromid.

a) Einkapselung der Anode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.5 Amp.	96.45	96.74 %
480°	1.5 „	96.83	
480°	1.5 „	96.95	

b) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.5 Amp.	99.45	99.31 %
480°	1.5 „	99.17	
480°	1.5 „	99.32	

c) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.0 Amp.	99.95	99.94 %
480°	1.0 „	99.97	
480°	1.0 „	99.89	

Auch beim Bleibromid finden wir den gleichen Einfluß der Einkapselung der Elektroden wie beim Chlorblei. Die Einkapselung

beider Elektroden zeigt uns auch hier das FARADAY'sche Gesetz erfüllt. Der kleine Fehlbetrag ist auf eine geringe Diffusion des Bleis in das Kathodenrohr zurückzuführen, da es bei diesen Versuchen wegen zu großer Unterkühlung nicht möglich ist, die Schmelze auszufrieren.

Jodblei.

Bei der Einkapselung der Anode ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Jod sich in fester Form an die Anodenkapsel ansetzt und dadurch leicht eine Verstopfung herbeiführt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man die Stelle, wo sich das Jod absetzt, auf höhere Temperatur und treibt so das Jod aus dem Anodenraum hinaus.

Von einer Einkapselung der Anode allein wurde hier Abstand genommen.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
450°	1.5 Amp.	94.50	
450°	1.5 „	95.05	94.76 %
450°	1.5 „	94.72	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
480°	1.0 Amp.	96.25	
480°	1.0 „	96.70	96.48 %
480°	1.0 „	96.69	

Die Resultate des PbJ_2 sind deshalb von Wichtigkeit, weil wir bei den früheren Versuchen nicht einmal eine Annäherung an das FARADAY'sche Gesetz erzielt haben. Bei den erwähnten Versuchen erhalten wir zwar nicht wie beim Chlor- und Bromblei die Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes, aber doch eine sehr gute Annäherung. Der Fehlbetrag scheint hier auf eine Wirkung von PbJ_4 auf Pb zurückzuführen zu sein.

Chlorzink.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
600°	1.0 Amp.	95.62	
600°	1.0 „	95.48	95.64 %
600°	1.0 „	95.82	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
600°	0.5 Amp.	92.16	
600°	0.5 „	91.54	91.88 %
600°	0.5 „	91.95	

Die Leitfähigkeit des Chlorzinks ist ohnehin schon gering; durch die Einkapselung wächst aber der Widerstand des Bades noch bedeutend. Um unter diesen Umständen einen einigermaßen starken Strom zu erhalten, mußte bei höherer Temperatur gearbeitet werden. Bei 600° ist die Diffusion des Zinks schon so beträchtlich, daß bei Einkapselung beider Elektroden die Ausbeute scheinbar zurückgeht. Daß wir es hier mit einem Diffusionsverlust zu thun haben, zeigte ein Diffusionsversuch. Bei 600° wurde ein gewogener Zinkregulus in den eingekapselten Kathodenraum eingeführt; nach 40 Minuten (Dauer der Elektrolyse) zeigte sich ein Zinkverlust von 0.0130 g. Wenn man diesen Verlust in Rechnung zieht, so erhält man bei Einkapselung beider Elektroden eine Ausbeute von 99.38%.

Zinnchlorür.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
300°	1.8 Amp.	98.05	97.85 %
300°	1.8 „	97.64	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
400°	1.8 Amp.	98.30	98.47 %
400°	1.8 „	98.64	

Auch hier gilt die gleiche Bemerkung wie beim Jodblei, nämlich, daß das an der Anode sich bildende SnCl_4 , infolge der Enge der Röhre, bei der Einkapselung leicht eine Verstopfung herbeiführen kann. Verkürzung des inneren Kapselrohres und Erhitzung an der Anode gestatten auch hier, die Versuche glatt auszuführen.

Der Grund, warum man hier nicht auf 100% kommt, liegt entweder darin, daß das SnCl_4 doch in den Kathodenraum gelangen kann, oder aber, daß das SnCl_2 etwas HCl enthält. Eine Wasserstoffentwicklung ist hier wegen der dunkel gefärbten Schmelze nicht zu bemerken.

Immerhin beobachtete man eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute bei Einkapselung der Elektroden. Die Annäherung an die genaue Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes ist auch hier eine beträchtliche.

Cadmiumchlorid.

Chlorcadmium leitet den Strom auch eingekapselt sehr gut. Es wurden sofort beide Elektroden eingekapselt. Gleich bei Beginn

der Elektrolyse sah man die Kathodenkapsel sich dunkel färben, während die übrige Schmelze klar gelb blieb. Ganz allmählich kamen dann die dunklen Cadmiumnebel aus dem Kathodenraum hervor und breiteten sich zwischen Kathoden- und Anodenraum aus. Der eigentliche Anodenraum in der Kapsel blieb immer gelb und klar. Es vermochte wohl nur wenig Cadmium hinein zu gelangen und dieses wurde sofort durch das Chlor verzehrt.

Bei der enormen Diffusionsfähigkeit des Cadmiums durch die Schmelze, die, wie ersichtlich, selbst durch die Kapsellöcher noch stattfindet, ist eine Übereinstimmung der Stromausbeute mit dem FARADAY'schen Gesetz natürlich nicht zu erwarten, die folgenden Zahlen sind jedoch ein beträchtlicher Fortschritt.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute
600°	1.5 Amp.	76.32 %
600°	1.5 „	78.45 „
600°	2.0 „	84.20 „
600°	2.0 „	82.59 „

Interessant sind die Resultate im Vergleich mit denjenigen ohne Einkapselung der Elektroden; während man dort bei einer Stromstärke von 2.0 Amp. keine Ausbeute erhält, kommen wir hier bis auf 80%. Bei der großen Löslichkeit des Cadmiums in Chlorcadmium bei 600° dürfen wir die Abweichung vom FARADAY'schen Gesetz ebenfalls der Metaldiffusion zur Anode zuschreiben.

B. Quantitative Elektrolyse im cylinderförmigen Rohre.

Der cylinderförmige Trog, wie er hier zur Anwendung kam, nebst der dazu gehörigen Versuchsanordnung (Ofen, Gebläseluft u. s. w.), ist ausführlich in der Arbeit von O. H. WEBER mitgeteilt, so daß auf eine Beschreibung verzichtet werden kann. Der Apparat wurde ohne Abänderung übernommen. Die Resultate sind dieselben wie die eben mitgeteilten, nur mit dem kleinen Unterschied, daß hier das Ausfrierenlassen des Elektrolyten unterbleiben mußte. Außerdem eignete sich die Versuchsanordnung besser zum Studium der Frage, ob man bei genügender Trennung des Anoden- von dem Kathodenraum, wie theoretisch zu erwarten, thatsächlich auch von dem Einfluß der Temperatur auf die Stromausbeute unabhängig wird. Daß der Einfluß der Stromstärke eliminiert wird, ist oben schon wiederholt dargethan worden.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

Chlorblei.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
560°	0.7 Amp.	99.32	99.22 %
		99.12	
560°	1.0 „	99.52	99.45 %
		99.38	

Chlorcadmium.

Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
620°	1.5 Amp.	83.42	83.97 %
		84.51	
620°	2.0 „	86.23	86.69 %
		87.15	

Chlorsilber.

Endlich sei hier noch ein Versuch erwähnt, der mit Chlorsilber ausgeführt wurde. Dieses Salz in den Kreis der Stromausbeuteversuche und der quantitativen Elektrolyse zu ziehen, war deshalb jetzt nicht möglich, weil sich das Silber aus geschmolzenem Chlorsilber dendritenförmig abscheidet und sich dann zu feinen Nadeln im Elektrolyten suspendiert und nicht zur Wägung gelangen kann. Bei Polarisationsversuchen, wo es sich nur darum handelt, kürzere Stromstöße durch den Elektrolyten hindurch zu senden, kommt dieser Übelstand nicht in Frage. Während er hier ein Hindernis auftritt. Er konnte jedoch in der hier benutzten Versuchsanordnung umgangen werden, weil dieselbe (Porzellan) auch für sehr hohe Temperaturen brauchbar ist. Demgemäß wurde ein Ausbringungsversuch aus geschmolzenem Chlorsilber bei so hoher Temperatur (1050°) vorgenommen, daß das Silber sich als geschmolzener Regulus abschied. Der Versuch ergab nun die Eigenschaft, daß das ausgebrachte Silber mehr betrug als dem **RADAY**'schen Gesetz entspricht. Gleichzeitig war aber auch in der Anodenkapsel (neben Chlor) etwas Silber ausgeschieden. Es ist diesen Unregelmäßigkeiten davon her, daß das Chlorsilber bei diesen Temperaturen von der Porzellanmasse sehr heftig, unter Reduktion zu metallischem Silber, angegriffen wird. Diese Beobachtung steht in völligem Einklange mit der von **O. H. WEBER**, der aus diesem Grunde die Silberkette nicht bis zu so hohen Temperaturen weiter verfolgen konnte, resp. Unregelmäßigkeiten erhielt. Subtrahiert man das im Anodenraum abgeschiedene Silber von dem

im Kathodenraum, so ist die Stromausbeute immer noch über 100%. Dies rührt daher, daß das im Anodenraum zurückbleibende Silber nur den Rest darstellt, der dort nicht vom Chlor verzehrt worden ist. Immerhin läßt dieser Versuch den qualitativen Schluß zu, daß auch bei so hohen Temperaturen, wie sie hier zur Anwendung kamen, die Stromausbeute dem FARADAY'schen Gesetze noch entsprechen muß und mithin die Wirksamkeit des Prinzipes der Trennung von Anoden- und Kathodenraum sich noch bewährt.

Einfluß der Temperatur.

Im weiteren wurde nun noch in dem Cylinderapparat eine Versuchsreihe durchgeführt, die den Zweck hatte, nachzuweisen, daß bei Einkapselung der Elektroden die Ausbeute nur in ganz unerheblicher Weise von der Temperatur abhängig ist. Zur Verwendung gelangte Chlorblei.

Temperatur	Ausbeute
560°	99.45 %
600°	99.25 „
700°	98.45 „
800°	97.76 „
860°	96.84 „

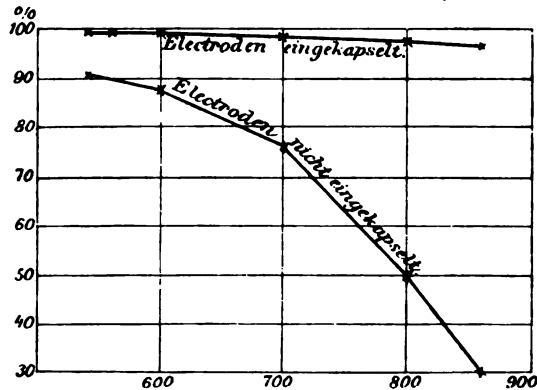


Fig. 27.

Die beiden Kurven zeigen einen recht erheblichen Unterschied. Die Ausbeute ändert sich bei Einkapselung der Elektroden mit steigender Temperatur nur wenig. Der Reststrom verschwindet noch bei hohen Temperaturen, nur die einfache Bleidiffusion nach außen kommt bei der Ausbeute in Betracht.

C. Geschmolzene Lösungen.

Mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtungen zur quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze konnte nun auch der Nachweis erbracht werden, daß die Ausbringung von geschmolzenem Metall aus geschmolzenen Lösungen ebenfalls dem FARADAY'schen Gesetze gemäß geleitet werden kann. Zu diesem Zwecke wurde in eine äquivalent molekulare Mischung von geschmolzenem LiCl, NaCl, KCl Chlorblei eingetragen. Die Eigenschaften einer solchen Mischung in elektrochemischer Hinsicht sind von Herrn P. RIEDER in unserem Laboratorium eingehend studiert worden. Ihm verdanke ich die Anweisungen zur richtigen Behandlung dieses Elektrolyten. Die so gewonnene Bleilösung wurde bei 680° mit 1.5 Amp. im V-Rohre mit Einkapselung elektrolysiert; die Stromausbeute ergab sich zu 98.33%. Der Regulus war reines Blei und enthielt kein Alkali-metall eingeschlossen.

D. Anwendung von Thondiaphragmen.

Wenn es auch durch die Einkapselung beider Elektroden gelingt, den Reststrom zwischen Anion- und Kationmolekel bei der Elektrolyse zu verhindern, so besitzt diese Anordnung doch den Nachteil, daß man mit viel höher gespannten Strömen arbeiten muß; der Widerstand des Bades ist zu groß. Dies wird bei Anwendung von Thondiaphragmen beseitigt. Folgendes ist die hierbei verwendete Versuchsanordnung: In einen Porzellanbecher von 8 cm Durchmesser und 14 cm Höhe wurden 2 Thonzellen von 1 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gesteckt. Als Lösungsmittel kam eine äquimolekulare Mischung von NaCl und KCl, Schmelzpunkt 670° zur Verwendung. Der Becher mit der Schmelze wurde in einem Fletscherofen erhitzt. Sobald das Lösungsmittel geschmolzen war, wurde PbCl₂ eingegeben; dieses löste sich klar und homogen in der Schmelze auf. Hierauf wurden die beiden Thonzellen eingesetzt und mit der flüssigen Schmelze gefüllt, aber so, daß der obere Rand der Zellen über das Niveau der Schmelze hinausragte. In jede der beiden Zellen kam eine Elektrode, und zwar tauchten beide bis auf den Zellboden in die Flüssigkeit ein. Der Strom mußte auf diese Weise durch die Thonwandungen hindurch, d. h. diese dienten als Diaphragma.

Die Elektrolyse geht genau gleich vor sich, wie bei Anwendung von Thondiaphragmen in wässrigen Lösungen. Der Widerstand des Bades ist aber bedeutend geringer, als bei eingekapselten Elektroden und doch erhält man hier eine Stromausbeute, die derjenigen bei Einkapselung der Elektroden nicht nachsteht, wie die folgenden Resultate zeigen:

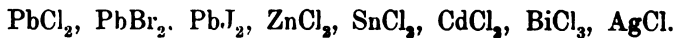
Temperatur	Stromstärke	Ausbeute	
640°	1.5 Amp.	99.15 99.02	99.09 %
700°	1.5 „	98.54 98.82	98.43 %

Der Fehlbetrag bis 100% entspricht auch hier dem einfachen Diffusionsverlust an Blei nach außen bei den entsprechenden Temperaturen.

Zusammenfassung und Resultate.

In der vorliegenden Arbeit „Über die Anwendung des Gesetzes von FARADAY bei der Elektrolyse geschmolzener Salze“ wurde die Stromausbeute unter den verschiedensten Verhältnissen und unter Anwendung verschiedener Apparate bestimmt, sowie die Ursachen der Stromverluste festgestellt. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, die Bedingungen, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zur Erfüllung des FARADAY'schen Gesetzes nötig sind, präzise anzugeben und durch den Versuch zu bestätigen.

Zur Elektrolyse gelangten folgende Substanzen:



Die Resultate der Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Weder im V-Rohr (wie es von FARADAY zuerst angewendet wurde), noch im cylindrischen Troge, noch in irgend einem einfacheren Apparate, der keine besondere Vorrichtung zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes enthält, läßt sich eine quantitative Zerlegung geschmolzener Salze dem FARADAY'schen Gesetze gemäß durchführen.

2. Die auf solche Weise erhaltenen Stromausbeuten hängen vielmehr von Temperatur, Stromstärke und Elektrodenabstand, sowie

von der Zeitdauer der Elektrolyse und der Konstruktion des Apparates ab. Die Abweichungen der Ausbeuten vom FARADAY'schen Gesetz sind hierbei sehr große und können unter besonderen Umständen sogar bis zu 100% betragen.

3. Die Ursachen der mangelhaften Stromausbeute sind:

a) Der sich ausbildende Reststrom. Derselbe rührt von der Diffusion der ausgeschiedenen anodischen und kathodischen Körper und deren Wiedervereinigung im Elektrolyten her. Hierbei kommt den Metallen der Hauptanteil zu. Teils lösen sich dieselben im Elektrolyten, teils bilden sie darin Nebel von fein verteilten Metalltröpfchen. Die Halogene spielen hingegen bei der Ausbildung des Reststromes eine geringere Rolle. Von ihnen wirkt das Jod stärker als das Brom und dieses stärker als das Chlor. Mit steigender Temperatur steigt die Reststrombildung. Diese wird weiter unterstützt durch die mechanischen Bewegungen im Elektrolyten und alle sie fördernden Umstände, hierher gehört ebenfalls die Temperatur, ferner die Entfernung der Elektroden, sowie ihre Lage im Troge.

b) Die Löslichkeit und Nebelbildung der Metalle im Elektrolyten. Dieselbe verringert die Stromausbeute durch einfachen Verlust an abgeschiedenem Material. Die Löslichkeit und Nebelbildung steht in einem deutlichen Zusammenhange mit deren Dampfspannung, sie tritt auf, wenn diese merklich wird, steigt mit steigender Temperatur und ist bei gleicher Temperatur groß bei stark flüchtigen und klein bei schwach flüchtigen Metallen.

c) Die Diffusion von Metaldämpfen aus der Schmelze. Dieselbe steigt mit steigender Temperatur und Sättigung der Schmelze und verursacht einen ebenfalls rein mechanischen Verlust an ausgeschiedenem Material.

4. Nach Beseitigung aller der unter 3. besprochenen Umstände erfolgt die Elektrolyse der geschmolzenen Salze quantitativ nach dem FARADAY'schen Gesetz und ist unabhängig von Stromstärke, Zeitdauer des Versuches und Temperatur. Die unter 3. angegebenen Umstände geben also sämtliche auftretenden Störungen erschöpfend wieder. Die Beseitigung derselben erfolgt:

a) Der Reststrom wird entfernt durch völlige Trennung der Anode von der Kathode mit Hilfe von hierzu geeigneten Konstruktionen, Schaffung eines gesonderten Anoden- und Kathodenraumes.

b) Die Fehler, welche durch Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen entstehen, werden beseitigt durch vorherige Sättigung der Schmelzen mit Metall bei den betreffenden Temperaturen.

c) Die Diffusion von Metaldämpfen in die Luft kann durch Einfrierenlassen der Oberfläche der Schmelze im Kathodenraume vermieden werden.

5. Geschmolzene Lösungen können ebenso behandelt werden wie die homogenen Salze.

6. Die Trennung der Anode und Kathode kann durch Thondiaphragmen quantitativ erfolgen.

Die vorstehende Arbeit wurde im Sommersemester 1899 und Wintersemester 1899/1900 im Elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. RICHARD LORENZ, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung und den Beistand, den er mir jederzeit bei derselben hat zu teil werden lassen.

*Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.
Februar 1900.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1900.

Referate.

Allgemeines.

Die Beziehungen der physikalischen Chemie zur technischen Chemie, von W. D. BANCROFT. (*Amer. Chem. Soc.* **21**, 1101—1107.)

Der Verfasser sucht den Nachweis zu führen, daß eine tüchtige Ausbildung in der allgemeinen, physikalischen Chemie die beste Vorbereitung auch für den technischen Chemiker ist. *F. W. Küster.*

Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck, von O. BLEIER und L. KOHN. (*Monatsh. f. Chem.* **20**, 909—925.)

Zur Diffusionstheorie, von O. WIEDEBURG. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 586—592.)

Antimontrichlorid in der Kryoskopie, von ST. TOLLOCZKO. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 705—710.)

Über die wahre und die scheinbare Gefrierterperatur und die Gefriermethoden, von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 579—585.)

Zur Kinetik der Reaktionen mit Nebenwirkung, von R. WEGSCHEIDER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 593—600.)

Anwendung der Phasenregel auf Legierungen und Gesteine, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* **130**, 85—87.)

Zur Gibbs'schen Phasenregel, von C. H. WIND. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 390—397.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, von H. GOLDSCHMIDT (nach Versuchen von A. MESSERSCHMIDT). (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 235—249.)

Über die Löslichkeit von Äthylacetat in wässrigen Salzlösungen, von H. EULER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 360—369.)

Über reziproke Salzpaare. II. Die Gleichgewichtserscheinungen reziproker Salzpaare bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Doppelsalzes.

II. Teil, von W. MEYERHOFFER und A. P. SAUNDERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 370—389.)

Untersuchungen über Adsorption, von J. G. C. VRIENS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 330—334.)

Die elektrolytische Dissoziation gewisser Salze in Methyl- und Äthylalkohol, gemessen nach der Siedepunktmethode, von H. C. JONES. (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 114—141.)

Der Verfasser hat eine, wie es scheint recht zweckmäßige Vervollkommnung am Siedeapparate angebracht. Das Quecksilbergefäß des Thermometers ist, um es gegen die Strahlung und gegen das aus dem Kühler zurückkommende, kalte Lösungsmittel zu schützen, mit einem weiteren Platinmantel umgeben, der unten im Füllmaterial steht und oben über das Niveau der Flüssigkeit emporragt. Gelöst in Wasser, in Methylalkohol und in Äthylalkohol wurden für die folgenden Salze die angegebenen Ionisationen gefunden (Prozente ionisiert):

	Normal	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
KJ	0.1	88 %	52 %	25 %
NaJ	0.1	84	60	33
NH ₄ J	0.1	—	50	—
KBr	0.1	86	50	—
NaBr	0.1	86	60	24
NH ₄ Br	0.2	—	49	21
KC ₂ H ₃ O ₂	0.1	83	36	16
NaC ₂ H ₃ O ₂	0.1	—	38	14
Ca(NO ₃) ₂	0.1	—	15	5

Die Dielektrizitätskonstanten sind für Wasser 75.5—80; für Methylalkohol 32.6—34.05. für Äthylalkohol 25.7—26.0 (NERNST'sche Regel).

F. W. Küster.

Ermittlung der Ionisation komplexer Lösungen gegebener Konzentration und das umgekehrte Problem, von J. G. MAC GREGOR. (*Transact. Nova Scotian Inst. Sc.* **10**, 67—78.)

Eine neue Art Umwandlungselement, von E. COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 623—627.)

Studien über umkehrbare photochemische Prozesse, von R. LUTHER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 628—680.)

Anorganische Chemie.

Zur Kenntnis der elektrolytischen Herstellung von Hypochlorit, von A. SIEVERTS. (*Zeitschr. Elektrochem.* **6**, 364—370.)

er die Dampfdichte des Schwefels, von O. BLEIER und L. KOHN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 50—51.)

Drückt man den Siedepunkt des Schwefels durch Druckverminderung mählich von 310 auf 199° herunter, so geht die Dampfdichte allmählich von 7.44 auf 7.85 herauf, wodurch in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen anderer zu schliessen ist, daß der Schwefel zunächst Dampfmoleküle S₈ bildet.

Wann wird man endlich anfangen Dampfdichtebestimmungen allgemein auf Luft gleich 1 auf Sauerstoff gleich 32 zu beziehen?

F. W. Küster.

r Kenntnis der hydroschwefligen Säure, von A. BERNTHSEN und M. BAZLEN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 126—132.)

r Geschichte der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 80—81.)

er die Oxydation des Hydroxylamins, von G. VON KNORRE und K. ARNDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 30—42.)

perimentelle Untersuchungen über neue Explosivstoffe IV, von U. ALVISI. (*Gazz. chim.* 29, II, 478—490.)

rkommen von Vanad, Molybdän und Chrom in den Pflanzen, von E. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* 130, 91—92.)

er das Kohlenstoffmolekül und die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen, von W. VAUBEL. (*Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 60—63.)

Es wird in bekannter Weise lustig weiter darauf losgerechnet und den Diamant die Formel C_{37.7}, für die amorphe Kohle C₂₄ gefunden. Ist nur gut, daß Herr VAUBEL so in genialer Weise von Zeit zu Zeit beladene Aufgaben löst, für deren Inangriffnahme uns sonst alle Hilfsmittel fehlen.

F. W. Küster.

nfuß von Wasser auf die Verbindung von Kohlenoxyd, ein Beweis für „Kontaktwirkung“, von G. MARTIN. (*Chem. News* 81, 25—27.)

lgemeine Verbreitung von Titan, von CH. BACKERVILLE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 21, 1099—1101.)

er eine von Thorverbindungen ausgehende radioaktive Substanz, von E. RUTHERFORD. (*Philos. Mag.* 49, 1—14.)

ysikalisch-chemische Studien am Zinn, von E. COHEN und C. VON ELJK. (*Zeitschr. phys. Chem.* 30, 601—622.)

er die Änderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat bei 32° durch Kaliumnitrat, von WOLF MÜLLER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 31, 354—359.)

Aus den Beobachtungen berechnet der Verfasser im Anschluß an ROTHMUND (siehe *Jahrb. d. Chem.* 1898, 17), daß sich die Molekeln des Kaliumnitrates in den festen Phasen, welche oberhalb und unterhalb von 32° die stabilen sind, zu einander verhalten wie 4:3, daß dementsprechend auch die Formeln des krystallisierten Ammoniumnitrates $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_4$ und $(\text{NH}_4\text{NO}_3)_3$ seien. Der Referent hält es für viel wahrscheinlicher, daß das Verhältnis in Wahrheit 1:1 ist, und daß dem Ammoniumnitrat dementsprechend in beiden Formen dasselbe Molekulargewicht zukommt, indem ein Fall von einfacher physikalischer Isomerie vorliegt.

F. W. Küster.

Analytische Chemie.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen,
von G. WYROUBOFF (*Bull. Soc. Chim. Par.* [3] 21, 1046—1049.)

In den Arbeiten von KÜSTER und THIEL über den genannten Gegenstand vermißt der Verfasser einen Hinweis auf die Ursache des Mitfallens von Eisen mit dem Baryumsulfat. Er behauptet, dasselbe falle als $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ mit aus. Daß das nicht richtig ist, haben frühere Versuche von JANNASCH schon ergeben. Auch beanstandet er die Anwendung von Oxalsäure bei der Schwefelsäurebestimmung, weil dadurch die Sicherheit der Bestimmung Schaden litte. Daß dem nicht so ist, haben aber die Analysen von KÜSTER und THIEL gezeigt, und diese sind inzwischen von verschiedenen Seiten nachgeprüft und durchaus richtig befunden worden. Der Verfasser bringt noch weitere Bedenken vor. Dieselben dürften beseitigt werden durch das Studium der dritten Veröffentlichung von KÜSTER und THIEL über den fraglichen Gegenstand.

F. W. Küster.

Neue mikrochemische Reaktionen des Kupfers, von Pozzi-Escot.
(*Compt. rend.* 130, 90—91.)

Über schnelle Bestimmung des Reinheitsgrades in Kupfersulfaten des Handels und der Menge des Kupfersulfats im Schwefelkupfer, von C. MONTANARI. (*Staz. sperim. agrar. ital.* 32, 479—485.)

Das neue Reaktiv Wagner für die Bestimmung des löslichen Anhydrids in den Thomasschlacken, von A. CASALI. (*Staz. sperim. agrar. ital.* 32, 486—488.)

Die Absorption.

6. Abhandlung.

Die Absorption von Stoffen aus Lösungen.

VON J. M. VAN BEMMELEN.

Mit 4 Figuren im Text.

Inhalt: I. Einleitung. — II. Teilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei flüssigen Schichten S. 327. — III. Teilung eines gelösten Stoffes zwischen einem absorbierenden Körper und der Lösung S. 328. — IV. Absorption von Stoffen, die in kolloidaler Lösung sind S. 332. — V. Absorption von kristalloidalen Stoffen aus homogenen Lösungen S. 334. — VI. Die bei der Absorption aus Lösungen wirksamen Faktoren S. 338. A. Die Art und die Struktur des absorbierenden Stoffes S. 338. B. Die Art der Lösungsflüssigkeit S. 341. C. Die Art des gelösten Stoffes S. 341. D. Der Zustand des absorbierten Stoffes in der Lösung S. 344. E. Die Temperatur S. 345. — VII. Gang der Absorption S. 345. — VIII. Der Absorptionsfaktor k . Die Absorptionskurve (C , C') S. 347. — IX. Absorption aus einer Lösung von zwei Stoffen. Chemische Reaktionen dabei S. 356. — X. Absorption aus Salzlösungen, wobei Hydrolyse stattfindet. a) Salze von schwachen Säuren S. 360. b) Salze von starken Säuren und Basen S. 363. — XI. Verlust des Absorptionsvermögens durch Modifikation der Struktur, oder durch Übergang in den kristallinen Zustand S. 370—372.

I. Einleitung

Die Absorptionserscheinungen, die ich in meinen vorigen Abhandlungen betrachtet habe, finden bei Kolloiden, im allgemeinen bei Stoffen in amorphem Zustande, statt, nicht bei Stoffen im kristalloidalen Zustande.

Diese Absorption ist keine chemische Bindung. Das Wasser (der Alkohol, die Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w.) in den Hydrogels (bezw. Alkoholgels u. s. w.) ist nicht chemisch gebunden, sondern in denselben absorbiert, wie ich dies, namentlich bei den Hydrogels von Oxyden, zu zeigen versucht habe. Ich habe diese Körper

daher Absorptionsverbindungen genannt und angezeigt, daß ihre Zusammensetzung abhängig ist:

1. vom Kolloid (Hydrogel), und zwar

a) von ihrer Struktur-Membran mit offenem Netzgewebe oder geschlossenem Wabengewebe, oder Globuliten;

b) von den Modifikationen im Gewebe, entweder durch die Umstände bei der Gelbildung oder durch die Zeit, oder durch die Wärme, oder durch die Einwirkung von anderen Stoffen hervorgerufen;

c) von der chemischen Zusammensetzung des Kolloids, insoweit verschiedene Oxyde, Salze u. s. w. Gels bilden, die in ihrem Bau verschieden sind, und verschiedene Modifikationen erleiden;

2. von der Temperatur;

3. von der Konzentration der Gasphase, d. h. vom Dampfdruck des absorbierten Gases oder der absorbierten Flüssigkeit.

Weiter habe ich gezeigt, daß für diese Gels in der Formel¹

$$\frac{C''}{C'} = F(k)$$

der Absorptionsfaktor k keine Konstante ist, wenn auch die Temperatur und der Zustand des Gels konstant sind, sondern von der Konzentration selbst abhängig ist, nach einer noch unbekanntem Funktion. Mit der Zunahme der Konzentration nimmt k im allgemeinen stark ab. Bei der Gelbildung trennt sich die Flüssigkeit in ein Gewebe (L_1^{koll}) und eine Flüssigkeit (L_2^{fl}).

Das Gewebe hält Flüssigkeit absorbiert und schließt in seinem Netzwerk eine große Menge Flüssigkeit ein. Diese letzte ist mit einer gewissen Kraft gebunden, denn wenn der Gel reversibel und diese Flüssigkeit verdunstet ist (wobei das Volum eingeschrumpft ist), quillt er in derselben wieder zum vorigen Volum auf. Die Kraft, womit die Flüssigkeit im Gel angezogen ist (der Druck), muß in allen Schichten eine verschiedene sein. Der Druck muß am größten sein im Gelgewebe selbst, und in jeder Flüssigkeitsschicht abnehmen, nachdem diese weiter vom Gewebe entfernt ist. In der Grenzschicht muß sie bei der herrschenden Temperatur im Gleichgewicht sein mit der Gasphase. Das stimmt auch mit den

¹ C' = Konzentration des absorbierten Stoffes (Wasser u. s. w.) im Kolloid,
 C'' = Konzentration der Gasphase.

Erscheinungen beim Auspressen der Gels überein. Bei einem sehr geringen Druck läßt sich schon eine große Menge Flüssigkeit auspressen. Je nachdem die Flüssigkeit sich im Gel verringert, muß der Druck vergrößert werden, um weitere Mengen auszupressen, und zu Hunderten und Tausenden von Atmosphären¹ wachsen. Bei den nicht oder nur schwach reversiblen Gels, wie von SiO_2 , Fe_2O_3 , CuO u. s. w., gilt dasselbe für die Auspressung derselben.² Sind sie entwässert durch Verdampfung (bei einer gewissen Temperatur), so absorbieren sie noch mit großer Kraft eine bedeutende Menge Gas in den Hohlräumen des Gewebes;³ und ebenso bei Wiederwässerung eine gewisse Menge Flüssigkeit; doch findet dabei keine oder nur eine geringe Volumänderung statt. MEISSNER hat bestimmt, daß, bei Wiederwässerung von 1 g entwässerten Hydrogels von SiO_2 , die dabei entwickelte Wärme 3.8 Kalorien beträgt.⁴

Ähnlich sind die Absorptionserscheinungen bei porösen Substanzen, wie Kohle, Kaolin u. s. w., und die Verdichtungen von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche, wie z. B. auf Glaspulver u. s. w. Auch bei diesen muß man annehmen, daß die an der absorbierenden Oberfläche liegende Grenzschicht der absorbierten Substanz unter dem größten Druck steht, und die andere Grenzschicht (an der Seite der Gasphase) mit dem Druck der Gasphase Gleichgewicht hält. LAGERGREN hat neuerdings aus thermodynamischen Berechnungen abgeleitet, daß der mittlere Druck, worunter die gesamten Flüssigkeitsschichten in Kieselsäure, Tierkohle, Kaolin oder auf Glaspulver absorbiert sind, einige Tausende (7—10) von Atmosphären beträgt, und daß daraus die bei der Absorption entwickelte Wärme zu erklären ist. Das gilt auch für Flüssigkeiten wie Brom, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Für 1 g Tierkohle und Wasser hat CHAPPUIS experimentell eine Menge von 8 Kalorien gefunden⁵ (nach MEISSNER 4 Kal.).

¹ Erste Abhandlung: *Z. anorg. Chem.* 13, 236.

² Zweite Abhandl.: *Z. anorg. Chem.* 18, 26, 27 und Vierte Abhandl., ebenda 20, 189.

³ Dritte Abhandl.: *Z. anorg. Chem.* 18, 114—117. Die Luft in dem entwässerten Gewebe des Hydrogels von SiO_2 ist darin unter einem mittleren Druck von 4.2 Atm. absorbiert.

⁴ Die Wärmeentwicklung bei Befeuchtung von getrockneten Gels, wie SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , mit Wasser oder Salzlösungen ist auch konstatiert von GORE, *Phil. Magaz.* (1894) 37, 306.

⁵ Also für 1 g auf der Kohle verdichtetes Wasser: 36 Kal. Zu dieser Wärmeentwicklung sollte ein Druck von 6150 Atm. nötig sein.

Auch BERTHELOT hat bestimmt, daß die Absorption von SO_2 , NH_3 durch Kohle eine Wärme entwickelt, die größer ist als die Verdichtungswärme derselben zu einer Flüssigkeit bei derselben Temperatur.¹

Der Geschwindigkeitsgang bei der Verdampfung der Flüssigkeit im Hydrogel, wie auch bei der Wiederwässerung (unter einer bestimmten Dampfspannung) stimmt mit obiger Betrachtung überein. Die Geschwindigkeit nimmt ab, je nachdem die absorbierte Menge bei der Entwässerung abnimmt, und bei der Wiederwässerung zunimmt.²

Allen diesen Erscheinungen entspricht die Form der Isotherme (C' , C''),³ wie ich diese für den Hydrogels von SiO_2 ,⁴ CuO ,⁵ Fe_2O_3 ,⁶ bestimmt habe. Sie macht ersichtlich, daß der Absorptionsfaktor $\frac{C''}{C'} = F(k)$, welcher ein Mittelwert ist aus den Absorptionsfaktoren in jeder Schicht, von der Endkonzentration selbst abhängt, und mit der Zunahme der Konzentration abnimmt.

Die Frage entsteht nun, ob man die obenerwähnten Erscheinungen bei Gels und bei porösen Substanzen, wie Kohle, Kaolin, oder an der Oberfläche von Körpern, wie Glaspulver u. s. w., alle unter dem Namen Absorption zusammenfassen darf. Es ist ein spezifischer Unterschied zwischen denselben angenommen. Man hat vorgeschlagen, die Verdichtung von Gasen und Flüssigkeiten in porösen Körpern und auf Oberflächen von nicht porösen Körpern Adsorptionserscheinungen zu nennen, und das Wort Absorption zu beschränken für die Erscheinungen, wobei man annimmt, daß die Moleküle des absorbierten Stoffes und die Moleküle des absorbierenden Stoffes einander gegenseitig ganz durchdringen. Dies ist der Fall, wenn ein Gas (oder eine Flüssigkeit, oder ein fester Körper)

¹ Die Wärmeentwicklung bei Befeuchtung von porösen Substanzen wie Kohle, Bimsstein, Graphit, Amylum mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist auch konstatiert von F. MARTINI, *Il Nuovo Cim.* (1897) 6, 58.

² *Z. anorg. Chem.* 13, Abh. I, 246—249, und die Tabellen II—IV, 323, 324.

³ Siehe die Bemerkung auf S. 322.

⁴ *Z. anorg. Chem.*, Abh. I, 336 und Fig. 1—14.

⁵ Ebenda 5, 471, und Fig. 1.

⁶ Ebenda 20, Abh. IV, 187—192, und Fig. 1, S. 207.

in einer Flüssigkeit gelöst wird, und also dieses Lösungsmittel durchdringt und damit eine homogene Lösung bildet. Im Fall, daß sowohl der absorbierende Körper wie der absorbierte fest ist, wird jetzt eine feste Lösung angenommen.

Eine homogene flüssige oder feste Lösung ist auch optisch homogen. Die gelösten Moleküle und die lösenden zeigen kein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen (optisch Vakuum).¹ Das letztere ist eine der Kriterien für wahre Lösungen und für wahre Mischkrystalle, welche beide (nach der Phasenlehre) nur eine Phase bei den Gleichgewichten in heterogenen Systemen darstellen.

Nimmt man den obenerwähnten Unterschied beim Gebrauch der Wörter Absorption und Adsorption an, so gehören die Erscheinungen bei porösen Stoffen (wie Kohle) und auf Oberflächen (wie Glaspulver) zu den Adsorptionen. Jedoch muß man bedenken, daß auch bei porösen Körpern die Erscheinungen in Räumen von äußerst geringen Dimensionen stattfinden. LAGERGREN berechnet die absorbierende Oberfläche in 1 g Tierkohle auf $4M^2$ und die Anzahl der Kohlekörnchen auf 1.4 Billionen.

Für die Gels ist es fraglich, ob man nicht beide: Ad- und Absorption annehmen muß.

Man stelle sich einen porösen Körper vor, in welchem die Kanäle einen Diameter haben, welcher sehr groß ist im Vergleich mit der Abmessung der Molen, aus welchen der Körper aufgebaut ist. In diesem Fall kann man sich das Ganze in Volumelementen verteilt denken, welche entweder ganz aus den Molen des festen Körpers, oder aus der absorbierten Flüssigkeit bestehen, oder aus beiden. Es besteht also eine gewisse Diskontinuität, und man kann nach der obigen Definition von Adsorption sprechen. Je nachdem die Abmessungen der Kanäle kleiner sind und sich der Abmessung der Molen nähern, verschwindet die Diskontinuität der verschiedenen Volumelemente, und bildet sich ein langsamer Übergang zu der Absorption.

In den Gels bildet das Maschwerk ein Netz von Raumhöhlen oder Kanälen, welche Flüssigkeit einschließen; diese Flüssigkeit (oder Lösung) ist auf den Gewebewänden verdichtet — was also im obigen Sinne eine Adsorption darstellt. In den Gewebewänden selbst — und also in Räumen von viel geringerer Abmessung als die Hohlräume des Maschwerkes — sind auch Flüssigkeitsmolekülen

¹ SPRING, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1899) 18, 153 und 233.

oder Molen zwischen den noch teilweise flüssigen Molen des Kolloids eingeschlossen. Stellen diese vielleicht schon eine Absorption dar oder wenigstens einen Übergang dazu?

Diese Frage ist schwer zu beantworten, weil wir von den Abmessungen dieser Molen und Räume keine Kenntnis haben.

Dafs sie klein sind, lehrt die Beobachtung, z. B. bei der Kieselsäure. Bei der Entwässerung schrumpft dieser Gel zusammen und verschwinden die ursprünglich weiten Raumböhlen des Maschwerkes mehr und mehr, je nachdem das darin eingeschlossene Wasser verdampft. Wenn der Kieselsäure-Gel bei der Entwässerung (15%) den sogenannten Umschlagspunkt erreicht hat (den Punkt O auf der Entwässerungskurve, wo der Wassergehalt nur 2—1.6 Mol. beträgt),¹ so schrumpft er bei der weiteren Entwässerung nicht weiter zusammen. Sein Wassergehalt geht bis auf 0.2 H_2O herab, und dabei bekommt er allmählich mehr und mehr wasserleere Hohlräume, worin Luft kondensiert wird.² Dennoch wird er dabei durchsichtig, optisch homogen, was beweist, wie klein diese Räume sind. Das Wasser, welches der Gel in der letzten Periode der Entwässerung zwischen O_1 und O_0 ³ verliert, ist das am stärksten gebundene. Man würde es also betrachten können als aus den Gewebewänden selbst herkommend und absorbiert. Jedoch weil BÜTSCHLI die Struktur der Kieselsäure im Umschlagspunkte O als einen bei stärkerer Vergrößerung sichtbaren Wabenbau erkannt hat, und weil auch HARDY bei Kieselsäure eine offene Netzstruktur erwähnt, so darf auch dieses Wasser, wenigstens zum größten Teil, als adsorbiert betrachtet werden. Bei Gels, welche keine Hohlräume bei der Entwässerung bekommen, nähert sich vielleicht das in den Gewebewänden anwesende Wasser dem Zustande der festen Lösung, wenn die Entwässerung so weit fortgeschritten ist, dafs der Gel fest geworden ist und nur noch einzelne Moleküle Wasser enthält. Dann würde von Absorption im obigen Sinne die Rede sein.

Nun darf man die Erscheinung bei der Eindringung der Lösung u. s. w. in die Raumböhlen oder Kanäle von Kohle u. s. w., von Kieselsäure u. s. w., wenn auch deren Abmessungen höchst gering sind (siehe LAGERGREN'S Schätzung oben S. 325), nicht ohne weiteres identifizieren mit der Erscheinung der Eindringung in die

¹ *Z. anorg. Chem.* 18, 104—108, und die schematische Figur S. 100.

² *Ebenda* 18, 114—117.

³ *Ebenda*. Siehe die schematische Figur S. 100. Im Punkt O_1 , ist der Gel durchsichtig geworden.

Wände selbst des Gelgewebes, wenn da eine molekulare Durchdringung stattfinden¹ sollte. Die Erscheinungen werden nicht demselben Gesetze gehorchen.² Wie wird man jedoch diese beiden Wirkungen unterscheiden, indem man nicht sicher davor ist, inwiefern die Flüssigkeit in den Gewebewänden der Gels nicht adsorbiert, sondern absorbiert ist?

In der Unmöglichkeit, diese beiden Wirkungen (wenn die zweite wirklich stattfindet) bei den Erscheinungen von einander zu trennen, so wende ich im folgenden vorläufig nur ein Wort an, und zwar das von mir in früheren Abhandlungen gebrauchte Wort Absorption.

II. Teilung einer löslichen Substanz zwischen zwei flüchtigen Schichten.

Bei der Trennung einer Lösung von zwei Substanzen A und B in zwei flüssige Schichten³ L_1^n und L_2^n , bei einer gewissen Temperatur, mittels einer gewissen Menge eines dritten löslichen Stoffes (wovon SCHREINEMAKERS⁴ und neulich DE BRUYN⁵ viele Beispiele genau untersucht haben), verteilt sich dieser dritte Stoff (C) zwischen den beiden Schichten. Die zwei Schichten haben eine ungleiche Zusammensetzung, was den Gehalt an A und B anbetrifft, und ebenso an C, in Übereinstimmung: 1. mit der verschiedenen Löslichkeit von C in A und in B; 2. mit dem Einfluss, den die Anwesenheit von B in L_1^n und von A in L_2^n auf die Löslichkeit von C in A und in B hat; 3. von der erreichbaren Konzentration (also von der Menge von C).

Der Teilungskoeffizient ist also keine Konstante.

Bei sehr verdünnten Lösungen nähert sich jedoch der Teilungskoeffizient einem Grenzwert. Dieser Grenzwert ist der sogenannte

¹ Oder wenn wenigstens die Molen des Kolloidgewebes und die Räume zwischen denselben von derselben sehr kleinen Größenordnung sind.

² Bei molekularer Durchdringung sollte das HENRY'sche Gesetz gelten. Doch ist es möglich, daß die Wirkung des absorbierten Stoffes C auf das Gelgewebe das Gesetz aufhebt.

³ Siehe darüber ausführlicher: Zweite Abhandlung, S. 16, 17: Trennung einer Lösung in zwei Schichten.

⁴ Z. B. durch NaCl in einer Lösung von Wasser und Bernsteinsäurenitril; von Wasser und Phenol u. s. w.; *Zeitschr. phys. Chem.* 23, 417.

⁵ DE BRUYN, *Zeitschr. phys. Chem.* (1900) 32, 63. Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen in Systemen von Wasser-, Alkohol-, Alkalisals.

Teilungsfaktor, der irrtümlich als eine Konstante bezeichnet worden ist. Je nachdem die Konzentration zunimmt, ändert sich der Teilungsfaktor und nähert sich — wenn eine Faltepunktlösung besteht — der Einheit, da die zwei flüssigen Phasen in diesem Punkt identisch werden. Ist die gelöste Substanz teilweise als Doppel-, teilweise als Einzelmoleküle, oder als Ionen in Lösung, dann hat der Teilungsfaktor für jede Art Moleküle einen besonderen Wert.

III. Teilung eines gelösten Stoffes zwischen dem absorbierenden Körper und der Lösung.

Unter einem „gelösten Stoff“ verstehe ich, daß er in wahrer homogener Lösung verkehrt, d. h. daß die Moleküle der Lösung und des gelösten Stoffes sich ganz durchdrungen haben und gar keine Trennung zwischen beiden zu einem Sol (nach GRAHAM's Bezeichnung) stattgefunden hat. Als Kriterien dafür gelten: daß ein Lichtstrahl sich durch die Lösung fortpflanzt, ohne innere Reflexion und demzufolge Polarisierung (TYNDALL's Versuch) und also ein optisches Vakuum (SPRING) darstellt — daß der gelöste Stoff durch poröse Thonzellen filtriert — daß er den Siedepunkt der Lösung erhöht — und diffundieren kann.¹ Das alles gilt von starken anorganischen Säuren, starken anorganischen Basen, Chlorüren, Nitraten, Sulfaten von Alkalien und alkalischen Erden, Zink, Cadmium, Mangan, Kobalt, Nickel u. a. Dagegen muß man von den wässerigen Lösungen der Chlorüre, von Aluminium, Chromium, Eisen, annehmen, daß sie schon in gewissem Maße hydrolysiert sind und also den Anfang einer Solbildung erlitten haben. Das ist noch mehr der Fall, wenn die Oxyde (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3) in den wässerigen Lösungen der Chlorüre gelöst sind. Derselbe Stoff kann in dem einen Lösungsmittel homogen, in dem anderen als Sol in Lösung sein, z. B. Fuch sine ist homogen gelöst in Alkohol, Gerbsäure in Essigsäure, Kongorot in Alkalien; im Wasser dagegen sind diese Stoffe nicht homogen gelöst (PICKTON, LINDER, SPRING²). Bei der Teilung eines gelösten Stoffes zwischen dem absorbierenden Körper und der Lösung lassen sich verschiedene Fälle unterscheiden.

¹ Siehe LINDER und PICKTON: Solution and Pseudosolution, *Journ. Chem. Soc.* (1892) 92, 148—172; SPRING (1899), *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 18, 233.

² Auch die Lösungen von Preufsischblau, Williamsonsblau, Phenylblau und die alkoholischen Lösungen von Kolophen, Kanadabalsam, Mastik sind nicht homogen, sondern kolloidal (Sols).

1. Wenn der Gel sich in einer Lösung bildet (= Trennung der Lösung in L_1^{koll} und L_2^{n}), in welcher ein dritter krystalloidaler Stoff C gelöst ist.¹ Im allgemeinen wird dann der Gehalt an C in beiden verschieden sein.

2. Wenn der reine Hydrogel² mit einer wässerigen Lösung (bezw. der Alkogel mit einer alkoholischen Lösung u. s. w.) von C zusammengebracht wird. Der Stoff C wird dann so lange diffundieren nach dem Gel, bis der Gehalt desselben Gleichgewicht macht mit dem Gehalt der Lösung.

3. Wenn der reine Gel bei der Versuchstemperatur getrocknet ist (durch Aussetzen am Dampfvakuum) und dann mit der Lösung von C wieder behandelt wird. Je nach dem Grad seiner Reversibilität wird dann der Gel eine größere oder kleinere Menge der ganzen Lösung absorbieren³ und wird C außerdem aus der übrigen Lösung nach dem Gel diffundieren (oder umgekehrt), bis Gleichgewicht entstanden ist.

4. Wenn der absorbierende Körper eine trockene, poröse Substanz ist, wie Kohle, Kaolin u. s. w. Die Wirkung ist dann dieselbe, wie sub 3. beschrieben ist.

Bei diesen Absorptionen kann der absorbierende Körper einen größeren, gleichen oder kleineren Gehalt an C als die Flüssigkeit bekommen.⁴

¹ Dies findet statt z. B., wenn drei Stoffe zusammen eine Lösung bilden, und durch Temperaturänderung eine derselben sich als Gel abscheidet. Oder wenn die Zufügung einer krystalloidalen Substanz die Gelbildung in einer Lösung von zwei Stoffen verursacht. So scheidet sich der Hydrogel von SiO_2 aus einer alkalischen Lösung durch Neutralisieren mit Salzsäure ab, und der Hydrogel von Al_2O_3 aus der Lösung eines Salzes durch Neutralisieren mit Kali u. s. w. (Siehe über die Gelbildung ausführlich zweite Abhandlung *Z. anorg. Chem.* 18, 20, 21.)

² Der reine Gel kann erhalten sein durch Gelatinierung eines reinen (durch Dialysieren bereiteten) Sols, oder durch Auswaschen, wenn er aus einer Lösung durch eine dritte Substanz zur Abscheidung gekommen ist.

³ Die wieder aufquellbaren Gels, wie Gelatine und Agar, absorbieren, wenn sie getrocknet sind, wieder die (sehr große) Menge Flüssigkeit, welche sie bei ihrer Bildung enthielten; wenigstens insoweit diese Menge nicht durch C etwas abgeändert wird. Der getrocknete Kieselsäuregel ($\text{SiO}_2 \cdot 0.2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) absorbiert ± 1.6 bis $\pm 4.3 \text{H}_2\text{O}$, je nach den Modifikationen, die er erlitten hat. Der getrocknete Eisenoxydgel ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$) absorbiert $2.1 \text{H}_2\text{O}$ u. s. w. (alles bei 15°).

⁴ Im folgenden nenne ich zur Abkürzung den absorbierenden Körper P (im Fall eines Gels L_1^{koll}), die Flüssigkeit L (im Fall eines Gels L_2^{n}), und den gelösten krystalloidalen Stoff C.

Dabei erhebt sich jedoch die Frage, was unter Gehalt oder Konzentration bei einem Kolloid verstanden werden muß. Das ist früher oft unbestimmt gelassen oder nicht genau definiert, weil man die Flüssigkeit, in P (oder in L_1^{koll}) anwesend, außer Betrachtung liefs. Bringt man diese als Lösungswasser in Rechnung und vergleicht dessen Gehalt (C'') mit dem Gehalt von L (C') um die Größe der Absorption zu messen, dann bleibt es fraglich, ob die ganze Menge Flüssigkeit, in P absorbiert, als Lösungswasser betrachtet werden darf.

Diese Frage habe ich ausführlich behandelt für die Absorption von HCl und KCl durch Metazinnsäure in der 5. Abhandlung.¹ Es hat sich da herausgestellt, daß diese Frage sich noch nicht beantworten läßt. Wir können nicht beurteilen, was in den allerkleinsten Räumen des Gewebes selbst stattfindet, z. B. ob da nicht ein Teil der Flüssigkeit so gut wie in den festen Zustand übergeht, wenn der Gel nach der Entwässerung und Wiederwässerung nur noch wenige Moleküle Flüssigkeit absorbiert hält. So bleibt dann über die Menge Lösungswasser im Gel oder im allgemeinen in P eine Unsicherheit übrig. Bei der folgenden Betrachtung der drei obengenannten Fälle ist darauf Rücksicht genommen.

Erster Fall: $C'' > C'$.

Dieser Fall kommt unzweifelhaft vor: 1. Wenn die Konzentration der Lösung L nach der Absorption abgenommen hat und P anfänglich keine Flüssigkeit enthält, wie getrocknete Kohle, Kaolin u. s. w. Die absorbierte Flüssigkeit in P muß dann reicher an C sein als L. 2. Wenn P Flüssigkeit absorbiert hält (wie bei Gels der Fall ist) und die Berechnung ergibt, daß $C'' > C'$ ist, selbst wenn der ganze Flüssigkeitsgehalt des Gels als Lösungsflüssigkeit von C in Rechnung gebracht wird.

In diesem Falle ist die Absorptionskraft, von P auf C ausgeübt, größer als die Lösungskraft von L auf C. Das spezifische Absorptionsvermögen von P für C kommt dann am Tage.

Viele Beispiele davon sind beobachtet, wie bei Brom, Jod, organische Säuren, Basen, Farbstoffen aus verschiedenen Lösungsmitteln durch Kohle, und wie bei Säuren, Basen, Salzen aus wässrigen Lösungen durch Hydrogels von Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 , bei Geweben u. s. w.

¹ Z. anorg. Chem. 23, 115—118.

Zweiter Fall: $C'' = C'$.

In diesem Falle ist die Absorptionskraft von P auf C nicht größer, als die Lösungskraft von L. Innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration ist die Absorption von C in P also proportional der Konzentration von L, denn die Flüssigkeit samt ihrem Salze wird in P, wenn dieser getrocknet ist, absorbiert; oder, wenn P schon Flüssigkeit enthält, verteilt sich C zwischen beiden gleichmäßig.

In diesem Falle, der ungefähr zutrifft z. B. beim Kieselsäurehydrogel für Säuren und Alkalisalze, tritt die Unsicherheit hervor, wieviel Kolloidflüssigkeit als Lösungswasser zu betrachten ist.

Außerdem hat LAGERGREN darauf aufmerksam gemacht, daß C'' etwas größer als C' werden kann, ohne daß die spezifische Anziehung von P auf C davon die Ursache ist, nämlich wenn die Löslichkeit von C in der absorbierten Flüssigkeit vergrößert ist infolge des ungeheueren Absorptionsdruckes. Das ist der Fall für Salze, die sich durch den Druck kontrahieren.

Im Falle $C'' = C'$ für eine Lösungsflüssigkeit von C ist, beweist dies noch nicht, daß P keine Absorptionskraft für C hat, denn C'' kann $> C'$ sein für eine andere Lösungsflüssigkeit.

Dritter Fall: $C'' < C'$.

Dieser Fall stellt eine negative Absorption dar. Auf diesen Fall hat LAGERGREN zuerst aufmerksam gemacht. Er hat sie beobachtet bei der Behandlung von Kohle und von Kaolin mit wässrigen Lösungen von NaCl, Na_2SO_4 , KCl, NH_4Cl . Die Konzentration der Lösung wurde etwas stärker, also muß sie in der absorbierten Wasserschicht abgenommen haben. LAGERGREN erklärt es aus dem ungeheueren Druck in dieser Schicht (siehe S. 323), welcher bei Salzen, die sich durch den Druck ausdehnen, die Löslichkeit verringert.¹

Bei Salzen, die aus Lösungen durch Kolloide, poröse Stoffe u. s. w. nur sehr schwach absorbiert werden, kann also der Einfluß des Absorptionsdruckes auf die Löslichkeit scheinbar eine kleine positive

¹ LAGERGREN, S. 34—38 seiner Abhandlung:

Für NaCl in wässriger Lösung hat bei Druckerhöhung erst eine Kontraktion statt, und bei noch höheren Drucken (schon unter 900 Atm.) eine Ausdehnung (BRAUN, STACKELBERG).

Für NH_4Cl fängt die negative Absorption schon bei ± 500 Atm. an.

Bei Na_2SO_4 geht die Kontraktion erst bei 2—3000 Atm. in Ausdehnung über (BRAUN) u. s. w.

oder negative Absorption hervorrufen, die jedoch keine eigentliche Absorption ist, denn diese muß die Folge einer spezifischen Anziehung von P auf C sein.

Bei der Absorption von Stoffen (C) aus Lösungen durch poröse Substanzen, wie Kohle u. s. w., darf man annehmen, daß die Konzentration der absorbierten Flüssigkeit an C in den darauffolgenden Schichtchen (worin man sich die ganze Flüssigkeitsschicht verteilt denken kann) im allgemeinen eine verschiedene ist. Im Fall, daß die Anziehung von P auf C größer als von L auf C ist, muß das äußerste Grenzschichtchen eine Konzentration haben, nur wenig von L_2^n verschieden. Die darauffolgenden Schichtchen müssen eine zunehmende Konzentration besitzen, insofern nicht der Einfluss des Absorptionsdruckes auf die Löslichkeit der Substanz C darin eine Abänderung hervorbringt, so daß die Grenzschicht an der Seite von P, wo der Absorptionsdruck am größten ist, nicht die konzentrierteste ist.

Der Betrag der experimentell gefundenen Absorption von C muß ein Mittelwert aus allen Schichtchen sein.

Bei einem Kolloid ist die Sache noch komplizierter. Für die in den Gewebszellen eingeschlossene Flüssigkeit gilt wohl dasselbe, was für die Flüssigkeit in den Hohlräumen der Kohle u. s. w. oben angeführt ist. Doch für die Flüssigkeit, die mit dem Kolloid die Wände des Gewebes bildet, ist dies fraglich, weil so geringe Dimensionen der Räume (worin die Flüssigkeit absorbiert ist) vorkommen können, daß — wie oben (S. 326) auseinander gesetzt ist — von einer Moleküldurchdringung (einer festen Lösung) oder von einem Übergang dazu die Rede sein kann.

Daß bei der Absorption von Stoffen aus Lösungen Wärmeentwicklung stattfindet, ist anzunehmen. Dieselbe ist nach meinem Wissen konstatiert von VIGNON¹ bei der Absorption von Säuren (HCl, H₂SO₄) und Basen (KOH, NaOH) durch Seide und Wolle, schwächer durch Baumwolle, — und von KÖRNER bei der Absorption von Gerbsäure durch die Tierhaut.²

IV. Absorption von Stoffen, die in kolloidaler Lösung (Sol) sind.

In folgendem will ich versuchen zu zeigen, inwiefern die Gesetze, die ich oben für die Absorption von Gasen und Flüssigkeiten

¹ *Compt. rend.* 110, 286, 909.

² T. KÖRNER, Zehnter Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen. 1899. S. 37.

angegeben habe (S. 322—324) auch auf die Absorption von (krystalloidalen) Stoffen aus homogenen Lösungen anwendbar sind.

Ich schliesse also dabei die Stoffe aus, die schon als „Sol“ in kolloidaler Lösung sind. Ich rechne dazu nicht allein die bekannten Hydrosols von Elementen (wie Se, Ag, Au u. s. w.), von Oxyden (wie SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 u. s. w.), von Sulfuren (wie As_2S_3 , CuS , Sb_2S_3 u. s. w.), sondern auch die oben (S. 328) erwähnten Salzlösungen, wo die Basen mehr oder weniger durch Hydrolyse im Solzustande verkehren. Diese hydrolysierten Stoffe stehen dem flüssigen Zustande noch sehr nahe, doch verkehren schon im ersten Stadium einer Trennung von der übrigen Flüssigkeit.

Solche im Solzustande verkehrenden Kolloide werden durch poröse Stoffe, wie Kohle, Pflanzengewebe u. s. w., in gewissen Fällen ganz absorbiert. Der Hydrosol von As_2S_3 (aus As_2O_3 aq und H_2S frisch bereitet) giebt z. B. an Tierkohle alles As_2S_3 ab. Das Klären von opalisierenden, trüben, durch Farbstoffe im Solzustande gefärbte Flüssigkeiten mittels einer darin hervorgebrachten Gelbildung beruht auch auf einer Absorption dieser Sols durch den gerinnenden Gel. So wie zwei verschiedene Flüssigkeiten anziehende Molekularkräfte auf einander ausüben, so hat dies auch zwischen zwei Kolloiden statt, oder zwischen einer festen porösen Substanz und einem Kolloid im Solzustande. Im allgemeinen ist diese Absorption eine starke, so daß oft alles absorbiert wird und keine Teilung stattfindet. Doch können Lösungsmittel das absorbierte Kolloid wieder dem absorbierenden Körper allmählich entziehen, wenn sie es in wahre Lösung zurückzubringen vermögen.

Zum selben Falle müssen auch wahrscheinlich diejenigen Färbeprozesse gebracht werden, wobei organische Gewebe mit Farbstoffen im Solzustand (sei es auch im ersten Stadium) behandelt werden. So z. B. Seide und Wolle mit Fuchsin und mit Kongorot in wässriger Lösung (S. 328). Bei der Gerberei absorbiert die Tierhaut die Gerbsäure, welche im Wasser sich in kolloidaler Lösung befindet; dadurch wird die Permeabilität der Haut aufgehoben, und damit größtenteils ihr Absorptionsvermögen für Wasser.¹ Als Absorptionsverbindungen zwischen Kolloiden müssen

¹ KÖRNER, Jahresbericht u. s. w., S. 35. „Leder ist tierische Haut, welche durch Einlagerung eines Gerbstoffes das Vermögen der molekularen Imbibition mehr oder weniger verloren hat und nur noch kapillares Imbibitionsvermögen besitzt.“

nach meiner Ansicht die amorphen Komplexe betrachtet werden, die oft bei Niederschlägen entstehen, und denen man oft irrtümlich chemische Formeln zugeschrieben hat. Als Beispiel führe ich das amorphe Schwefelselenium, aus Selenigsäurelösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, an, worin S und Se in variablen Proportionen ein kolloidales Komplex bilden; ebenso Schwefeltellur,¹ Schwefelgold,² Jodschwefel, Schwefelantimon, Sb_2S_3 und Sb_2S_5 ,³ u. s. w. So bilden auch Fe_2O_3 mit FeO , PbO_2 mit PbO , MnO_2 mit MnO und mit anderen kolloidalen Oxyden, Fe_2O_3 mit Cr_2O_3 ,⁴ amorphe und kolloidale Komplexe oder Absorptionsverbindungen in unbestimmten Proportionen, welche den Charakter der chemischen Verbindung noch nicht besitzen und keiner chemischen Formel entsprechen.

Alle diese Absorptionsverbindungen zwischen zwei oder mehr Kolloiden, oder zwischen amorphen porösen Körpern und Kolloiden sind noch nicht in ihrem Entstehen, in ihrer Zusammensetzung und in ihren möglichen Gleichgewichtszuständen auf solche Weise untersucht, daß sich daraus allgemeine und gesetzmäßige Folgerungen ableiten lassen. Ich beschränke mich darum hier darauf, dieselben von den Absorptionsverbindungen zwischen absorbierenden Körpern und kristalloidalen Stoffen zu unterscheiden, was bisher meines Wissens vernachlässigt ist.

V. Die Absorption von kristalloidalen Stoffen aus homogenen Lösungen.

Es ist weit davon entfernt, daß diese Absorptionserscheinungen bis jetzt gründlich untersucht sind. Nur für einzelne Fälle ist die Abhängigkeit derselben von den verschiedenen, auf S. 322 genannten Faktoren untersucht, wie sich aus der folgenden Übersicht ergibt.

Die Absorption, welche stattfindet, wenn ein Hydrosol (z. B. von Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Sb_2S_3 u. s. w.) durch eine Lösung einer Säure, Base oder eines Salzes bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen zu einem Hydrogel wird, ist noch nicht untersucht. Nur die Grenzkonzentrationen, d. h. die höchste

¹ HOFMANN u. KRÜSS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1887, 2369.

² BRAUNER, *Journ. Chem. Soc.* 1889, 320, 382.

³ KLPNER, *Journ. prakt. Chem.* (1899) 59, 150, 353; WILK, *Fresenius' Zeitschrift* 1891, 428.

⁴ MAYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1889, 2627

Verdünnung, welche die Gelabscheidung sogleich hervorbringt, sind für einige Stoffe (Säuren, Salze) bei dem Hydrogel von As_2S_3 bestimmt worden bei der gewöhnlichen Temperatur.¹

Dabei haben sich einige Regelmäßigkeiten hervorgethan. Die Salze (mit starken Säuren) der trivalenten Elemente (Fe_3 , Al_3 , Cr_3) haben das stärkste Gerinnungsvermögen (Grenzkonz. $\pm 1/50000$). Darauf folgen die Salze der divalenten Elemente (Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Grenzkonz. 5—10 mal größer), deren Wirkung von einander so gut wie nicht verschieden ist;² schwächer wirken die Salze der monovalenten, etwas stärker die starken anorganischen Säuren. Von den Säuren haben die letztgenannten das stärkste Gerinnungsvermögen; ein schwächeres besitzen Phosphorsäure, Oxalsäure. Im allgemeinen haben Elektrolyte eine Wirkung und Nicht-elektrolyte keine.³ Dagegen haben Kohlensäure, Borsäure, die schwachen organischen Säuren, wie Weinstein-, Bernstein-, Essigsäure, gar keine Wirkung. Inwiefern jedoch die Größe des Atomgewichtes, oder die Größe der Ionisation der Elektrolyte, oder umgekehrt die Größe der Hydrolysisierung (z. B. bei den Salzen der trivalenten Elemente), oder die im Gel absorbierte Menge des Gerinnungsmittels, die wirksamen Faktoren sind, das ist noch

¹ Von SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* (1882) 24, 442, und später auch von LINDER u. PICTON (1895), *Journ. Chem. Soc.* 67, 63. Einzelne derartige Beobachtungen sind noch gemacht über die Gerinnung des kolloidalen Schwefels aus Lösungen von SO_2 und H_2S (*Journ. prakt. Chem.* [2] 20, 276 von STINGL u. MORAWSKY). Ebenso von CRUM über Gerinnung von Al_2O_3 aus dem Sol desselben, durch langes Kochen des basischen Acetats erhalten. (*Ann. Chim. Pharm.* [1854] 89, 169.)

² Eine Ausnahme machen die Chlorüre von Pb und Hg, deren Gerinnungsvermögen viel stärker ist. Jedoch diese Salze sind nach SPRING nicht in homogener Lösung, indem dagegen die Salze der obengenannten divalenten Elemente keine Hydrolysisierung verraten.

³ BREDIG (*Journ. angew. Chem.* 1898, 954) fand, daß Aceton, Zucker, Ureum eine kolloidale Goldlösung, durch elektrische Verstäubung bereitet, nicht koagulieren. Siehe weiter LOTTERMOSEB, *Journ. prakt. Chem.* [2] 56, 241, Über Gerinnung von kolloidaler Silberlösung. Über den Absatz von Suspensionen durch verschiedene Stoffe, und die davon notwendige Menge, wurden Untersuchungen gemacht durch AD. MAIER, „Über die Einwirkung von Salzlösungen auf die Absetzungsverhältnisse thoniger Erden“ (WOLLNY'S *Forschungen auf dem Gebiet der Agrikulturphysik* (1878) 2, Heft 3), und durch G. BODLÄNDER, „Über Suspensionen“ (*Neues Jahrb. Mineral.* 1898, II, 148—168). BODLÄNDER fand, daß Elektrolyte das in Wasser suspendierte Kaolin zur Flockung bringen, Nichtelektrolyte dagegen nicht.

ganz unbekannt. Außerdem gelten die Zahlen nur für die gewöhnlichen Temperaturen und einen kurzen Zeitraum.¹

Was nun die Absorption des Gerinnungsmittels anbetrifft, so ist in einigen Fällen schon beobachtet, daß die kleine Menge Säure, Base, Salz u. s. w., welche genügt, um die Gelabscheidung hervorzubringen, im Gel absorbiert wird, z. B. die Schwefelsäure, wodurch ein Sol von Al_2O_3 gelatiniert (WALTER CRUM).² Gleiches beobachtete ich für das Kali, wodurch ein Sol von Metazinnsäure zum Gel wird.

Jedoch fehlen hier genügende Beobachtungen, um festzustellen, welche Bedeutung diese Absorption für die Gelbildung hat.

Die Absorption, welche stattfindet, wenn bei chemischer Wechselwirkung zwischen zwei chemischen Verbindungen³ ein Niederschlag im Gelzustande entsteht (im allgemeinen im amorphen Zustande), und wenn dabei die gelöst bleibende (krystalloideale) Verbindung mehr oder weniger absorbiert wird⁴ — diese Absorption ist ebenso wenig quantitativ bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen untersucht. Diese absorbierten Stoffe können dabei auf merkwürdige Weise die Eigenschaften der kolloidalen Stoffe, was die Zurückkehr zum Solzustande betrifft, ändern.

So schleppt die Metazinnsäure, wenn sie aus einer Lösung, bei Anwesenheit von Eisen, durch Salpetersäure abgeschieden wird, Ferrinitrat mit; sie bekommt dadurch die Eigenschaft, durch Behandlung mit Wasser wieder zum Hydrosol zu werden.⁵

Ein zweites Beispiel davon ist LINDER und PICRON's Beobachtung, daß die durch H_2S präzipitierten Hydrogels von CuS , HgS , As_2S_3 , CdS nicht allein eine gewisse Menge H_2S absorbiert halten können, sondern auch unter gewissen Umständen durch eine gewisse Menge H_2S wieder zum Hydrosol werden können.⁶

¹ Nach längerer Zeit oder durch anhaltendes Schütteln findet die Gerinnung wohl bei einer noch geringeren Konzentration statt (SCHULZE).

² *Ann. Chim. Phys.* (1854) 89, 156.

³ Z. B. zwischen Salzen und Basen, zwischen Salzen und Salzen.

⁴ Hierzu gehört die bekannte Erscheinung, daß diese Gels sich beschwerlich auswaschen lassen.

⁵ F. H. VAN LEENT, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 1898, 17, 86.

⁶ *Journ. Chem. Soc.* (1892) 61, 114. LINDER und PICRON meinen ein bestimmtes Molekülerhältnis zwischen H_2S und dem Kolloid annehmen zu müssen, nämlich:

Reihen von Absorptionsversuchen mit reinen und ganz umkehrbaren Gels, d. h. solche, die nach Eintrocknen, in der Flüssigkeit (worin sie entstanden waren) wieder zum ursprünglichen Volum aufquellen, sind nach meinem Wissen bis jetzt noch nicht gemacht. Dagegen sind für Gels, die nach dem Eintrocknen bei 15° nur beschränkte Mengen von Flüssigkeit wieder absorbieren, einige Reihen Absorptionsversuche, mit verschiedenen Lösungen, publiziert. Aufser meinen früheren Bestimmungen¹ der Absorption von Säuren (von Cl, NO₃, SO₄) und ihrer Kaliumsalze durch Hydrogels von SiO₂, SnO₂, MnO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, worunter zwei ausführliche: nämlich von Schwefelsäure durch sogenannte Metazinnsäure und von Kaliumsulfat durch den (nach FRÉMY bereiteten) Hydrogel von MnO₂; aufser diesen Bestimmungen habe ich neuerdings² zwei Reihen von Absorptionsversuchen von Salzsäure und von Chlorkalium durch Metazinnsäure publiziert. Auch haben KROECKER³ und G. C. SCHMIDT⁴ einige Versuchsreihen veröffentlicht über die Absorption von J, Br, Essigsäure, HCl, H₂SO₄, KOH, NaOH, KJ und KBr durch Kohle aus wässriger und einzelne aus alkoholischer oder essigsaurer Lösung. WALKER machte Versuche über die Absorption von Farbstoffen durch Seide.⁵ LAGERGREN machte einige Versuche über die Absorption von Oxalsäure, Bernsteinsäure und einigen Alkalisalzen und alkalischen Erdsalzen durch Tierkohle und Kaolin (einzelne mit Glaspulver).⁶

	im Sol	im Gel
CuS	1 : 7	1 : 7
HgS	1 : 31	1 : 62
As ₂ S ₃	1 : 8	1 : 16
CdS	1 : 22	
ZnS	1 : 7	{ 1 : ± 14 1 : 9*

* Bei einer anderen Bestimmung.

Von einer chemischen Verbindung kann jedoch hier keine Rede sein; wahrscheinlich nur von Grenz-Konzentrationen.

¹ *Journ. pr. Chem.* 23, 324—349 u. 379—396; *Landw. Vers.-Stat.* 35, 69—136.

² *Z. anorg. Chem.* 23, 111—125.

³ Inaug. Dissert. 1892. Über die Adsorption gelöster Körper durch Kohle.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* (1895) 15, 56.

⁵ *Journ. Chem. Soc.* (1896) 69, 1331.

⁶ *Bih. till. k. Svenska Vet. Akad. Handl.* 24, II, Nr. 4 (1899).

VI. Die bei der Absorption wirksamen Faktoren.

Die Absorption von kristalloidalen Stoffen ist abhängig von:

- A der Art und dem Bau des Kolloids (oder im allgemeinen des amorphen Stoffes),
- B der Art des Lösungsmittels,
- C der Art des gelösten Stoffes,
- D dem Zustand der Moleküle des gelösten Stoffes,
- E der Temperatur.

A. Abhängigkeit von der Art und dem Bau der absorbierenden Stoffe.

Alle Kolloiden, und im allgemeinen alle amorphen Substanzen, haben mehr oder weniger ein Absorptionsvermögen für kristalloidale Substanzen. Insofern sollte man geneigt sein anzunehmen, daß diese Absorption eine allgemeine physische Eigenschaft wäre, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, und nur vom Bau des absorbierenden Stoffes abhängig. Dieser hat in Wirklichkeit sehr großen Einfluß, wie sich z. B. aus den verschiedenen Absorptionsvermögen bei Zuckerkohle, Holzkohle, Tierkohle ergibt, und bei auf verschiedene Weise bereiteten oder modifizierten Gels derselben chemischen Verbindung. Indem ich später darauf zurückkomme, ob das Absorptionsvermögen von der chemischen Natur an und für sich abhängig ist, so bemerke ich hier nur, daß die chemische Natur gewiß Einfluß hat auf den Bau. So bilden Gelatine, Agar, umkehrbare Gels; Kieselsäure, Zinnoxid u. s. w. nicht umkehrbare Gels. Doch ist dieser Einfluß noch ganz unbekannt.

Wir müssen uns also auf die Thatsache beschränken, daß jede Änderung im Bau des Gelgewebes eine Änderung im Absorptionsvermögen hervorbringt. So fand ich, daß das rote kolloidale MnO_2 (nach FREMY bereitet) Säuren und Salze aus wässriger Lösung stärker absorbiert als das schwarze ¹ (durch Chlor aus einer Mangan-

¹ Z. B.: 100 mg-Mol. MnO_2 absorbieren:

	das rote	das schwarze
Aus 40 ccm Wasser mit 10 mg-Mol. K_2SO_4	5.4 mg-Mol. K_2SO_4	1.65 mg-Mol. K_2SO_4
„ 40 „ „ „ 10 „ H_2SO_4	3.9 ^s „ H_2SO_4	1.1 ^s „ H_2SO_4
„ 200 „ „ „ 20 „ KOH	29.6 „ KOH	1.68 „ KOH

salzlösung bereit). Ebenso absorbiert der Hydrogel von SnO_2 (sogenannte Zinnsäure, frisch aus SnCl_4 mit Wasser bereit und bei 15° getrocknet) stärker Säuren, Basen, Salze, als der bei 15° getrocknete Hydrogel von sogenannter Metazinnssäure.¹ Wird der

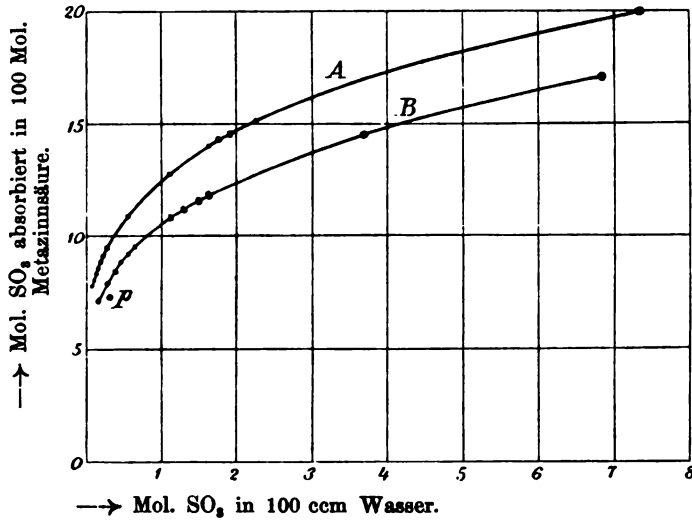


Fig. 1.

letztere getrocknet und erwärmt, dann entsteht dadurch eine neue Änderung, wodurch sein Absorptionsvermögen für Wasser, und zu gleicher Zeit für Schwefelsäure, in wässriger Lösung abnimmt — wie aus Fig. 1 erhellt. *A* ist die Absorptionskurve für eine Metazinnssäure, aus Sn mit Salpetersäure bereit, ausgewaschen und lufttrocken geworden (Gehalt 2.1 Mol. H_2O), welche im gesättigten Wasserdampf einen Gehalt annahm von 2.3 H_2O

B ist die Absorptionskurve für dieselbe Metazinnssäure, nachdem sie bei gelinder Wärme getrocknet war, welche im gesättigten Wasserdampf einen Gehalt bekam von 1.95 H_2O .

¹ Z. B.: 100 mg-Mol. SnO_2 absorbieren:

	Zinnsäure	Metazinnssäure
Aus 40 ccm Wasser mit 10 mg-Mol. K_2SO_4	2 mg-Mol.	1.6 mg-Mol.
„ 50 „ „ „ 10 „ H_2SO_4	8 „	7 ⁴ „
„ 80 „ „ „ 20 „ H_2SO_4	9 ⁵ „	8 ⁵ „

23*

P ist ein Punkt, erhalten, nachdem sie bei 100° getrocknet war, und ist wieder niedriger gelegen; er zeigt also an, daß bei gleicher Endstärke der Lösung (derselben Abscisse) die absorbierte Menge kleiner geworden ist.

Man kann im allgemeinen annehmen, daß jede Modifikation in der Struktur, welche durch die Berührung mit der Lösung nicht umkehrbar ist, das Absorptionsvermögen für gelöste Stoffe abändert. Diese Modifikationen sind unendlich viele und kontinuierliche.

Wie HARDY¹ sehr richtig bemerkt hat, hängt die Struktur eines Gels außer von der chemischen Natur desselben von den folgenden Faktoren ab:

1. Der Art der Substanz, welche die Gelbildung hervorbringt.
2. Der Konzentration derselben in der Lösung.
3. Der Konzentration der gelatinierenden Substanz.
4. Der Temperatur.

Diese Faktoren bestimmen, ob das Kolloid ein offenes Netzwerk oder einen geschlossenen Wabenbau bildet, oder nur aus absonderlichen Körnchen (Globuliten, Granularkörper) besteht; sie bestimmen außerdem, wie dick die Wände und wie klein die Interstitien oder Hohlräume sind.

Weiter können bei nicht umkehrbaren Gels (wie ich bei SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Si(O)_2 u. s. w. angezeigt habe) durch Erwärmung, Druck, Zeitwirkung nicht umkehrbare Modifikationen stattfinden. Alle diese Modifikationen erzeugen eine weitere Trennung des L_1^{koll}

¹ On the Structure of Cell-protoplasm. *Journ. Physiology* (1899) 24, 158. HARDY giebt viele interessante Beispiele davon bei Eiweiß, Gelatine, Agar.

So beobachtete er eine körnige Abscheidung (Granular precipitate) bei starker Verdünnung, wo sich also kein Gewebe bilden konnte.

Beim Eiweiß brachte eine Lösung von HgCl_2 ein Gel mit offener Netzstruktur hervor, um so dichter je nachdem die Eiweißlösung konzentrierter war.

Eine HgCl_2 -Lösung, oder Alkohol, ergab in einer verdünnten Gelatine-lösung eine offene Netzstruktur (Vesicles deformed to polyhedra by mutual pression). Auch kommt ein Wabenbau hervor, wenn das Gerinnungsmittel im Überschufs ist.

HgCl_2 erzeugt in Eiweißlösung ein Netzwerk, dessen Maschen (1.7 Mikron) dreimal so lang sind, als durch Osmiumsäure (0.5 Mikron), und fast doppelt so lang, als durch Sulfoeyankalium hervorgebracht wird.

Wenn Gelatine durch Formalin koaguliert wird, hat sie ihre Umkehrbarkeit (Wiederaufquellung) eingebüßt; desgleichen Eiweiß durch HgCl_2 u. s. w.

von L_1^n — eine Verdickung und Zusammenziehung der Wände, eine Verengung der Hohlräume — also eine Änderung der Kapillarkräfte, wodurch auch der Absorptionskoeffizient des Kolloids sich abändert.

Das Verhältnis, das zwischen dem Bau des Kolloids (Granularkörper, Netzwerk, Wabenbau, Verdickung der Wände, Verengung der Höhlen) und ihr Absorptionsvermögen für krystalloïdale Stoffe aus Lösungen besteht, ist noch sehr wenig bekannt. Ein weites Untersuchungsfeld steht hier offen.

B. Von der Art der Lösungsflüssigkeit.

Obleich die Kolloide und porösen amorphen Stoffe homogene Lösungen von krystalloïdalen Stoffen im ganzen absorbieren, so ist doch das Lösungsmittel ein wirksamer Faktor bei der Absorption. Erstens ist die Wirkung von L auf C (welche dessen Löslichkeit bestimmt) der spezifischen Absorptionkraft von P auf C entgegengesetzt.¹ Viele Beobachtungen können daraus erklärt werden. So wird Pikrinsäure, welche löslicher in Alkohol als in Wasser ist, in größerer Menge durch Seide aus der wässerigen als aus der alkoholischen Lösung absorbiert (WALKER und APPLEYARD). Jodium, welches löslicher ist in Alkohol als in Essigsäure, wird durch Pflanzenkohle stärker absorbiert aus essigsaurer als aus alkoholischer Lösung (KRÖCKER). Zweitens kommt die Wirkung von P auf L in Betracht; dadurch kann die Löslichkeit von C in L geändert werden; für den Absorptionsdruck hat LAGERGREN dies zuerst hervorgehoben, wie oben mitgeteilt ist (S. 331). Drittens kann L den Bau von P abändern, wodurch auch dessen Absorptionsvermögen geändert wird. Das Lösungsmittel kann außerdem, wie LAGERGREN bemerkt, noch eine spezifische, uns unbekannte Wirkung ausüben, welche die Absorption verhindert oder befördert. Es ist darum nicht zu wundern, daß manche Fälle noch nicht erklärt werden können, z. B. daß die Seide keine Pikrinsäure aus einer Benzol-lösung absorbiert, wohl aber aus alkoholischer Lösung, obwohl die Pikrinsäure weniger löslich ist in Benzol als in Alkohol.

C. Von der Art der gelösten Substanz.

Die Gels, ebenso poröse amorphe Stoffe (Kohle, Kaolin u. s. w.), können allerhand chemische Verbindungen aus homogenen Lösungen absorbieren: Elemente, anorganische und organische Säuren, Basen,

¹ Das macht sich auch bemerkbar, wenn ein Kolloïd eine Substanz C absorbiert hat und nur durch wiederholtes Auswaschen mit L davon allmählich befreit werden kann.

Salze u. s. w. So absorbiert z. B. der Hydrogel von Al_2O_3 und der Hydrogel von Fe_2O_3 : Schwefelsäure, Alkalien, Alkalisalze, wie K_2SO_4 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — noch stärker das Karbonat von K und NH_4 .¹ — organische Farbstoffe u. s. w. Wäre die Absorption unabhängig von der chemischen Natur von C, dann würde P, aus Lösungen in derselben Flüssigkeit L, verschiedene (in L gleichlösliche) Substanzen C in gleicher Molekülmenge absorbieren.² Die Molekularkräfte zwischen P und verschiedenen Stoffen C würden dann einander gleich sein müssen. Dies ist im allgemeinen nicht der Fall. Die chemische Natur von C hat in vielen Fällen großen Einfluss.

Wenn P und C sich nach der gewöhnlichen chemischen Auffassung indifferent verhalten, so findet zwar oft eine Absorption statt, jedoch in vielen Fällen eine nur schwache. So beobachtete ich eine schwache Absorption von Kalisalzen (Chlorür, Nitrat) durch die lufttrockenen Hydrogels von SiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , BeO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 .³ Das Kaliumsulfat wird oft stärker absorbiert, z. B. durch MnO_2 , SnO_2 u. s. w. Doch scheint es, daß in manchen Fällen die Absorption sich hervorthut als ein Vorläufer der chemischen Verbindung. So fand ich, daß der Hydrogel von SiO_2 viel stärker die Alkalien und den Kalk absorbiert, als die starken Säuren (von SO_4 , NO_3 , Cl) und ihre Alkalisalze, selbst in dem Fall, wenn Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure dieser Absorption von alkalischer Base entgegen wirken (siehe unten S. 360). Das rote MnO_2 (nach FRÉMY), welches bekanntlich chemische Verbindungen mit starken Basen bilden kann und auch saure Eigenschaften aufweist, absorbiert nicht stark KCl und KNO_3 , besser Schwefelsäure und K_2SO_4 , noch besser alkalische Basen; selbst Kali kann es aus diesem Kaliumsalze entbinden (siehe unten S. 364). Metazinnsäure absorbiert KCl schwach, dagegen HCl sehr stark, wie ich in meiner letzten Abhandlung mitgeteilt habe.⁴

Viele organischen Gewebe zeigen ein sehr verschiedenes Ab-

¹ WARINGTON, *Journ. prakt. Chem.* (1868) 104, 316.

² Vorausgesetzt, daß dieser keine Modifikation bei der Absorption erleidet.

³ Siehe für SiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , *Journ. prakt. Chem.* 23, 327, 331, 340, 343, 345. Für BeO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 siehe die Tabelle in *Landw. Ver. Stat.* 35, 82. Auch wenn die absorbierte Menge Salz auf dem ganzen Wassergehalt des Kolloids verteilt wird, ergibt sich (außer für BeO) ein stärkerer Salzgehalt dieses Wassers als desjenigen der Endlösung L_1^a , was ein spezifisches Absorptionsvermögen dieser Stoffe für das Alkalisalz beweist.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 23, 111.

sorptionsvermögen für verschiedene Farbstoffe. Jenachdem diese letzten basischer oder saurer Natur sind, hat man auch den Geweben, von welchen sie absorbiert werden, eine saure oder basische Natur zugeschrieben,¹ obgleich keine chemische Verbindung gebildet wird. Es ist nicht unmöglich, daß diese organischen Gewebe Karboxylgruppen oder Amidogruppen enthalten, welche die Absorption von Basen oder Säuren, in oben beschriebenen Sinne, begünstigen. Daß Seide aromatische Säuren besser als Fettsäuren absorbiert (WALKER), hat möglicherweise eine ähnliche Ursache.

In vielen Fällen kann der absorbierte Stoff, wenn die Konzentration der Lösung (L_2^n) einen gewissen Gehalt erreicht hat, den Gel (L_2^{koll}) wieder zum Sol machen; so Salzsäure und Kali die Metazinnsäure, Kali die Kieselsäure u. s. w. Bei stärkerer Einwirkung der Salzsäure oder des Kalis, z. B. durch Temperaturerhöhung oder durch Übermaß, kann der Sol in eine wahre homogene Lösung übergehen, und kann daraus eine chemische Verbindung zur Abscheidung gebracht werden. Es scheint Fälle zu geben, wo diese Solbildung (nach GRAHAM: Peptonisierung), ebenso wie die Stärke der Absorption, mitunter gleichen Tritt hält mit der Fähigkeit des absorbierenden Kolloids, sich unter anderen Umständen mit dem absorbierten Stoff chemisch zu verbinden.

In Hinsicht darauf, daß die Absorption in vielen Fällen eine starke ist, wenn unter anderen Umständen oder durch allmähliche innere Umsetzungen eine chemische Verbindung entstehen kann, ist es von Interesse, daß bei doppelten Umsetzungen in Lösungen (z. B. zwischen Salzen und Salzen) der neue Körper so oft kolloidal niederschlägt und sich später durch innere Modifikation in eine chemische Verbindung umsetzt, welche krystalloidal und einer chemischen Formel entsprechend geworden ist. Denn es ist dabei fraglich, ob diese zuerst entstehenden kolloidalen Niederschläge (Phosphate, Borate, Karbonate u. s. w.) wohl immer nach einfachen Atomverhältnissen zusammengesetzt und nicht oft Absorptionsverbindungen sind, oder einen Übergang von Absorptionsverbindungen zu chemischen Verbindungen darstellen. Von den Absorptionsverbindungen mit Wasser, z. B. den Hydrogels von SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO , MgO , CuO , SnO_2 , ist die Zusammensetzung unter verschiedenen Dampfdrücken (bei 15°) nach meinen früheren Unter-

¹ VIGNON schreibt Seide und Wolle sowohl saure als basische Eigenschaften zu, doch der Baumwolle nur saure Eigenschaften, und zwar schwächere.

suchungen bekannt; von einigen ist auch der Übergang zur chemischen Verbindung konstatiert (von Al_2O_3 , BeO , CuO). Von den übrigen muß fast noch alles untersucht werden.¹ Wie oft sind nicht Niederschläge analysiert, welche noch keine konstante Zusammensetzung hatten und wofür falsche Formeln aufgestellt sind.

D. Von dem Zustande der Moleküle der absorbierten Substanz in der Lösungsflüssigkeit.

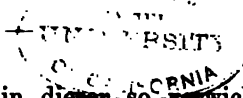
Es muß einen Unterschied bei der Absorption machen, ob der gelöste Stoff als doppelte, als einzelne oder als ionisierte Moleküle vorkommt. Der Teilungskoeffizient zwischen L_1^{koll} und L^i muß für jede dieser Molekülarten ein anderer sein. Jedoch von diesem Einfluß ist noch nichts Sicheres bekannt.

Man hat schon behauptet, daß die Ionen stärker als normale Moleküle absorbiert werden, ja selbst, daß der Teilungskoeffizient für Ionen eine Konstante sein sollte. Die erste Behauptung ist gar nicht bewiesen²; die zweite ist gewiß nicht wahr, wie aus der Absorptionskurve von so stark ionisierten Stoffen wie HCl und KCl durch Metazinnsäure sich ergeben hat.³ Der Einfluß des Ionisations-

¹ So hat BLARFZ (1887), *Compt. rend.* 104, 270, aus einer Lösung von Phosphorsäure und Kalk im Übermaß (oder aus Phosphorsäure, Chlorcalcium und Kali) ein kolloidales Calciumphosphat, (und auf dieselbe Weise Baryumphosphat) erhalten, welches mehr als 3 Mol. CaO (resp. BaO), selbst nach dem Auswaschen noch 3.3 Mol. enthält. Wie die Zusammensetzung von der Endkonzentration der Lösung abhängig war, ist noch nicht untersucht. Wahrscheinlich gehört auch das folgende Beispiel dazu. WÖHLER (*Ann. Chim. Phys.* (1837) 41, 344) hat angeblich eine chemische Verbindung $Ag_2O \cdot 2PbO$, erhalten, aus Silber- und Bleilösung durch Kali- oder Natronlauge. Unter Einhaltung von WÖHLER's Bedingungen erhielt ASTON (*Journ. Chem. Soc.* (1891) 1, 1093) nur variable Komplexe von Ag_2O und PbO , welche bis 49% Ag_2O enthielten. Die Formel erheischt 34.23%. Durch längeres Verweilen unter einer Lösung von Natronlauge ging das Komplex schließlich in $(Ag_2O)^2PbO$ über.

² So sagt LAGERGREN nach meiner Ansicht sehr richtig: „Bei der Färbung von Seide nehmen WALKER und APPELYARD an, daß die Adsorption um so größer sein sollte, je vollständiger die Ionisation ist. Für Säuren desselben Typus wird diese Vermutung ziemlich bestätigt. In den meisten Fällen versagt sie aber vollständig. Benzoesäure besteht in wässriger Lösung fast ausschließlich aus normalen Molekülen; sie wird jedoch in weit höherem Grade als die meisten anderen Stoffe absorbiert. Jodium besitzt in Alkohol und Essigsäure normale Molekulargröße, wird jedoch aus beiden Lösungsmitteln in bedeutenden Mengen absorbiert.“ (S. 7 u. 8 seiner Abh.)

³ 5. Abhandlung. *Z. anorg. Chem.* 23, 111—125.



zustandes auf die Absorption kann in dieser so verwickelten Erscheinung noch nicht isoliert werden.

Die Vermutung ist vielleicht nicht unbegründet, daß die Ionen bei ihrer Absorption aus Lösungen mehr oder weniger im absorbierten Körper zu normalen Molekülen zusammentreten, indem die Absorption eines Stoffes einen Übergang desselben zu einem mehr verdichteten, festeren Zustand darstellt.

E. Von der Temperatur.

Die Kurven C' , C'' , welche ich für die Abhängigkeit der Absorption von den Endkonzentrationen gegeben habe, gelten nur für eine Temperatur ($\pm 15^\circ$). Für jede Temperatur muß die Kurve sich ändern. Dafür fehlen bis jetzt Versuchsreihen. Im allgemeinen kann man annehmen, daß das Absorptionsvermögen von P für C mit der Temperatur abnimmt,¹ namentlich wo das Lösungsvermögen von L für C zunimmt, ebenso wie das Absorptionsvermögen von P für L selbst mit der Temperatur abnimmt.

Es können jedoch Fälle vorkommen, wobei das Verhältnis zwischen dem Lösungsvermögen von L und dem Absorptionsvermögen von P für C sich bei höheren oder niederen Temperaturen bedeutend ändert.

VII. Gang der Absorption gelöster Stoffe.

Der Gang ist ein ähnlicher wie bei der Absorption der Flüssigkeit selbst.² Die Absorption von C fängt nach allen meinen Beobachtungen mit großer Geschwindigkeit an und nimmt fortwährend

¹ LAGERGREN bestätigte dies vor kurzem bei der Absorption von Oxalsäure und Bernsteinsäure durch Tierkohle:

	Temperatur	Oxalsäure	Bernsteinsäure
Durch eine gewisse Menge Tierkohle wurden absorbiert aus einer gewissen Menge Lösung von einer gewissen Konzentration.	0°	1.00	1.00
	35°	0.58	0.78

Die bei 0° absorbierte Menge ist als Einheit genommen. (Siehe Seite 14 seiner Abhandlung.)

² Wenn z. B. der Gel von Kieselsäure über Schwefelsäure entwässert ist und dann einem höheren Dampfdruck ausgesetzt wird, ist der Gang der Wieder-

ab, je nachdem mehr absorbiert ist und sie sich dem Gleichgewichtszustand annähert. Beim anhaltenden Schütteln wird dieser meistens innerhalb ein bis drei Stunden erreicht.

Dieser Gang ist in Übereinstimmung mit der auf Seite 332 gegebenen Vorstellung. In der Umhüllungssphäre der Kolloidteilchen (oder der sonstigen porösen, amorphen Substanz) müssen die der absorbierenden Oberfläche am nächsten liegenden Schichten wo die Anziehung die höchste ist, zuerst gesättigt werden, und nachher allmählich die weiter gelegenen Schichten, wo die Anziehung schwächer ist, mit zunehmender Langsamkeit. Außerdem muß die Absorptionsgeschwindigkeit abnehmen, weil die Konzentration der Lösung abnimmt.

Die Kurve (t, c) ¹ bildet also eine asymptotisch verlaufende Linie. Eine solche ist zuerst von LAGERGREN bestimmt für Tierkohle mit Oxalsäure und mit Bernsteinsäure.²

wässerung, als Funktion der Zeit, derselbe wie bei der Entwässerung. Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasserdampf nimmt fortwährend ab, bis das Gleichgewicht erreicht ist; Gleiches gilt für die Geschwindigkeit der Entwässerung.

¹ t = Zeit, c = Konzentration von C in L_0 koll.

² Wie die untenstehende Tabelle anzeigt, fand er den Gang übereinstimmend mit der Formel:

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

worin X den Gleichgewichtszustand vorstellt und x die in jedem Zeitgenblick (t) erhaltene Absorption. Den Koeffizienten k hat er aus den Versuchen berechnet.

Oxalsäure.

	nach	5'	10'	30'	1h	X
Gefunden	$x =$	46	90	151	198	
Berechnet (nach der Formel)	$x =$	42	76	168	215	240

Bernsteinsäure.

Gefunden	$x =$	54	96	221	314	
Berechnet	$x =$	57	104	227	304	349

VIII. Der Absorptionsfaktor (K). Die Absorptionskurven (C' , C'').

Wenn die Temperatur konstant ist und der Zustand von P während der Absorption sich nicht modifiziert, so ist die Absorption von C, aus verschiedenen Mengen L mit verschiedenen Konzentrationen (an C) abhängig befunden von der Endkonzentration, die sich im Gleichgewichtszustand einstellen kann.

Wie oben gesagt, muß C in den durch P absorbierten Schichten von L ungleich verteilt sein, aber wie, läßt sich nicht angeben. Auch muß der Absorptionsdruck und müssen noch andere Einflüsse auf die Verteilung von C in den nachfolgenden Schichten sich geltend machen. Ist in der Formel (S. 322):

$$\frac{C''}{C'} = K$$

K eine Konstante, dann ist die Absorption im ganzen an C' proportional. Wenn dagegen K mit der Konzentration, nach einer gewissen Funktion, abnimmt, dann wird die Absorption keinen gleichen Schritt mit der Konzentration von L_2 ⁿ halten, sondern fortwährend abnehmen.

Dies letzte ist in Übereinstimmung mit allen Absorptionsversuchen, welche eine spezifische Absorption von P auf C ergeben haben. Die Funktion, nach welcher K von der Konzentration abhängt, ist ganz unbekannt. Jedoch aus dem Obigen folgt schon, daß die Gleichgewichtskonzentration, welche sich einstellen kann, den Betrag der Absorption bestimmt.

Daraus lassen sich jetzt die Erscheinungen ableiten, welche die Versuche gelehrt haben.

1. Ist Gleichgewicht bekommen, so kann die Flüssigkeit L_2 ⁿ entfernt oder beliebig vermehrt werden, ohne daß der Gleichgewichtszustand sich ändert.¹

¹ So wurde z. B. im folgenden Absorptionsversuch erhalten:

Tabelle I.

	mg-Mol. Meta sinsäure	In Lösung		Absorbiert
		mg-Mol. SO ₂	ccm Wasser	mg-Mol. SO ₂
Anfangszustand	100	10	40	
Endzustand	100	2.6	40	7.4

2. Je nachdem mehr Lösung und solche von größerer Konzentration gegeben wird, kann die Endkonzentration und also auch die Absorption im Kolloid größer sein;¹ jedoch nähert sie sich einem Grenzwert, denn die Versuche mit SnO₂, MnO₂ u. s. w. haben gelehrt, daß der Absorptionsfaktor *K* im allgemeinen mit der Zunahme der absorbierten Menge stark abnimmt, so daß die Endkonzentration von L^n viel schneller wächst als von L_1^{koll} .

Also betrug der Endgehalt der Lösung: in 1 ccm Flüssigkeit 0.065 mg-Mol. SO₂. Darauf wurden 20 ccm zur Analyse aufgehoben und durch 40 ccm Flüssigkeit derselben Stärke ersetzt. Nach neuem Schütteln wurde gefunden in 1 ccm Flüssigkeit 0.064 mg-Mol. SO₂.

¹ Das ergibt sich z. B. aus den folgenden Versuchen: (Die Moleküle sind Milligramm-Moleküle).

1. Wenn die Menge der Lösung konstant ist, jedoch von verschiedener Konzentration:

Tabelle II.

		Absorbiert	Endstärke der Lösung in 100 ccm
100 Mol. Metazinnssäure absorbierten:	aus 20 ccm mit 10 Mol. SO ₂	8.0 ^r Mol. SO ₂	9.6 Mol. SO ₂
	„ 20 „ „ 20 „ „	10.3 ^e „ „	48.0 „ „
	„ 20 „ „ 50 „ „	15.0 ^e „ „	174.0 „ „

2. Wenn die initiale Menge Lösung verschieden ist, jedoch von derselben Konzentration:

Tabelle III.

		Absorbiert	Endstärke der Lösung in 100 ccm
100 Mol. Metazinnssäure absorbierten:	aus 40 ccm mit 10 Mol. SO ₂	8 Mol. SO ₂	5.0 Mol. SO ₂
	„ 80 „ „ 20 „ „	9.8 „ „	12.8 „ „
	„ 400 „ „ 100 „ „	11.5 „ „	22.2 „ „

Wenn in einer Reihe von Versuchen, mit gleichen Mengen des absorbierenden Stoffes, die initiale Menge sowohl wie die Konzentration der Lösung bei jedem Versuche verschieden sind, dann wird die Gleichgewichtskonzentration von L_1^n eine höhere sein, wenn mehr absorbiert ist, und umgekehrt.

Wenn zufälligerweise in zwei dieser Versuchen — wobei die initiale Menge Lösung und Konzentration verschieden sind — dieselbe Menge absorbiert ist, dann muß auch die Endkonzentration von L_1^n eine gleiche gefunden werden. Dies wurde in den folgenden Versuchen bestätigt:

(Fortsetzung der Note auf S. 349.)

Ich gebe die folgenden Beispiele von der Abnahme von K zwischen der verdünntesten (A) und der konzentriertesten (B) Gleichgewichtszusammensetzung von L_2^n in einigen Reihen von Absorptionsversuchen. Der zu der verdünntesten Lösung (A) gehörige Wert von K ist = 100 gestellt.

Tabelle V.

	Gleichgewichts-Konzentration von L_2^n Auf 100 g Wasser	K
Versuchsreihe von Metazinn säure und Schwefelsäure	A 0.288 g = 3.6 Mol. SO_2 B 27 g = 338 Mol. SO_2	100 2.5
Versuchsreihe von Metazinn säure und Salzsäure	A 0.015 g = 0.39 Mol. HCl B 5.897 g = 162 Mol. HCl	100 3.3
Versuchsreihe vom roten kolloidalen MnO_2 und Kaliumsulfat	A 0.363 g = 2.09 Mol. K_2SO_4 B 10.06 g = 57.9 Mol. K_2SO_4	100 14 ^a
Versuchsreihe von Metazinn säure und Chlorkalium	A 0.410 g = 5.5 Mol. KCl B 32.5 g = 436 Mol. KCl	100 50

Der Gang der Absorption, was den Absorptionsfaktor K betrifft, läßt sich erst übersehen, wenn man die einander zugehörigen

Tabelle IV.

Anfangszustand der Lösung ccm Mol. SO_2	100 Mol. Metazinn säure absorbierten Mol. SO_2	Endkonzentration der Lösung in 100 ccm Mo. SO_2
40 10	7.4	6.4
200 20	7.5	6.3
10 10	8.5 ^b	14.4
80 20	8.5 ^b	14.0
400 50	8.2 ^c	10.5
180 29	8.2 ^c	11.5

ccm Mol. K_2SO_4	100 Mol. rotes Kolloid von MnO_2 absorbierten Mol. K_2SO_4	in 100 ccm Mol. K_2SO_4
3.8 4.7	5.1 ^d	8.8 ^e
150 18.42	5.1 ^d	8.8 ^e

Werte der Konzentration von L_1^{koll} ($= C'$) und von L_2^n ($= C$) graphisch vorstellt durch eine Kurve (C, C'). In den drei obenerwähnten von mir untersuchten Fällen: — Metazinnssäure mit Schwefelsäure (Fig. 1, S. 339) und mit Salzsäure (Fig. 1 in der 5. Abhandl.)

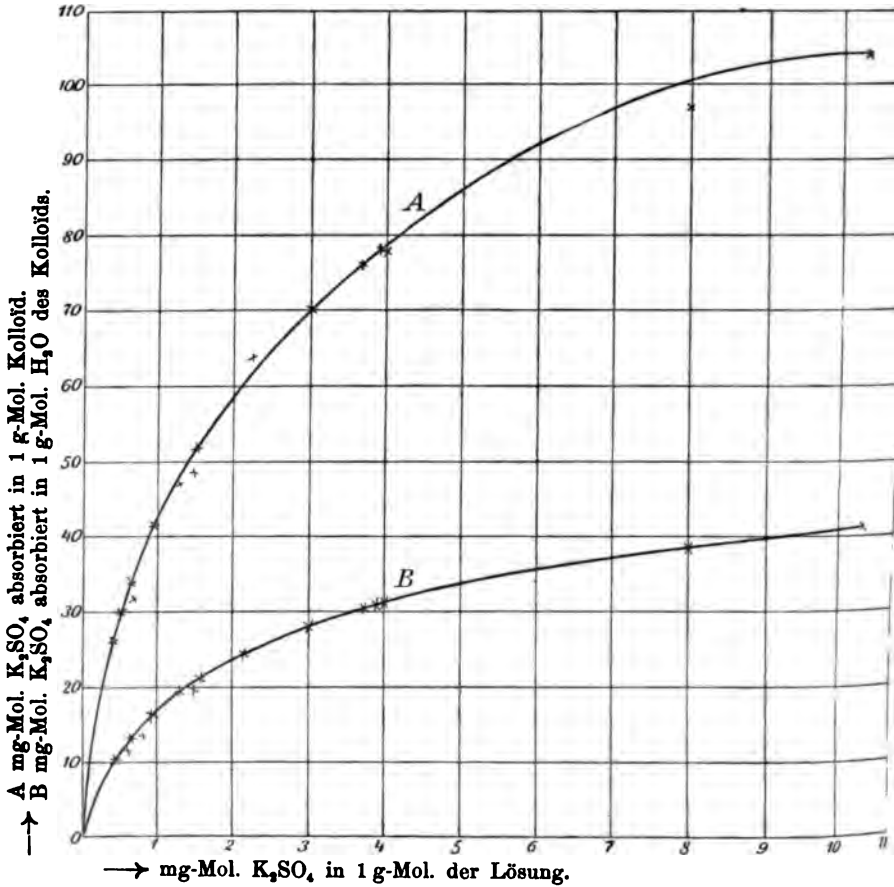


Fig. 2.

— rotes, kolloidales Manganperoxyd mit Kaliumsulfat (Fig. 2)¹ — steigt diese Kurve erst stark, doch nimmt die Steigung fortwährend

¹ *Z. anorg. Chem.* 23, 117.

² Zur Raumersparnis ist die Skala der Ordinate C' zehnmal kleiner genommen als die der Abscisse C . Das Kolloid hatte die Zusammensetzung $MnO_2 \cdot 2.5H_2O$ in gesättigtem Wasserdampf bei 15° . Das Verhältnis zwischen den Ordinaten der Kurve B und denen der Kurve A ist also = 1 : 2.5.

ab und nähert sich die Kurve der horizontalen Richtung, parallel der Abscissenachse, welche die Werte von C' angiebt. Ist das spezifische Absorptionsvermögen für C null oder schwach, dann nähert sich K bald einem Grenzwert (wird annähernd konstant), und die Kurve (C' , C'') nähert sich einer Geraden. Diesen Fall beobachtete ich bei der Kieselsäure für Säuren und Salze (HCl , NH_4OH , H_2SO_4 , KCl , KNO_3 , K_2SO_4), wie auch später G. C. SCHMIDT.¹ Die Absorption besteht dann hauptsächlich darin, daß soviel von C in das Wasser des Kolloids diffundiert, bis es gleiche Konzentration mit L_2^{fl} hat. Nur wenig mehr wird absorbiert, weil das spezifische Absorptionsvermögen der Kieselsäure für C sehr schwach ist.² Wird die Konzentration von L_2^{fl} stärker, dann wächst auch die Konzentration von L_1^{koll} annähernd daran proportional. Falls das Kolloid entwässert ist, so absorbiert es fast ungeändert die Lösung selbst, bis sie damit gesättigt ist, so daß die Zusammensetzung der übrigen Lösung (L_2^{fl}) nur wenig oder nicht geändert ist.³

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 56.

² Die Absorption kann selbst in geringem Maße negativ sein, wenn die Löslichkeit des absorbierten Stoffes durch den Absorptionsdruck veringert wird. Siehe S. 331 und die folgende Tabelle VI.

³ Ich habe dies bewiesen für den Hydrogel von Kieselsäure, der als $SiO_2 \pm 4H_2O$ und als $SiO_2 \cdot 0.2H_2O$ zu den Absorptionsversuchen benutzt wurde (*Journ. prakt. Chem.* (1888) 23, 329. 10 g $SiO_2 \cdot 4H_2O$ absorbierten aus Lösungen von HCl , NH_4OH , H_2SO_4 , KCl , KNO_3 , K_2SO_4 die folgenden Mengen (die Äquivalente sind wieder mg-Äqu.):

Tabelle VI.

Initiale Stärke der Lösung	Absorbiert
100 ccm Wasser enthielten . . . 20 Äqu. Salz	0.8—1.1 Äqu. Säure oder Salz
100 „ „ „ 2.5 × 20 = 50 „ „	2.15—2.5 „ „ „ „
100 „ „ „ 5 × 20 = 100 „ „	4.00—4.6 „ „ „ „

Also war die Absorption annähernd der Konzentration von L_1^{fl} proportional. Bei dem K_2SO_4 zeigte sich eine etwas stärkere Absorption.

Wurde dagegen bei 100° getrocknete Kieselsäure, die nur $0.2H_2O$ enthält, mit Salzlösung behandelt, dann blieb die Konzentration derselben fast ungeändert.

Tabelle VII.

	Initiale Stärke der Lösung	Endstärke der Lösung	Differenz
20 g Kieselsäure mit 100 ccm Lösung von KCl	0.20 Äqu. in 1 ccm	0.198 ⁵ Äqu. in 1 ccm	0.001 ⁵
10 g Kieselsäure mit 100 ccm Lösung von K_2SO_4	0.498 Äqu. in 1 ccm	0.496 Äqu. in 1 ccm	0.002

Der Teilungs- oder Absorptions-Koeffizient K also ist = 1 oder fast = 1. Es hat dies nichts mit dem HENRY'schen Gesetz zu schaffen, und von einer festen Lösung ist keine Rede, wie früher wohl vermutet wurde.¹ Es hat keine andere Bedeutung, als daß das Kolloid das Wasser (oder eine andere Flüssigkeit) samt dem darin gelösten Stoff in unverändertem, oder nur wenig verändertem Verhältnis in seinen Hohlräumen (Poren, Gewebe) absorbiert, und daß die Absorptionskraft der Kieselsäure auf Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Kaliumchlorür, Kaliumnitrat nicht oder fast nicht größer ist als die Lösungskraft des Wassers.

Die Absorptionsversuche mit Tier- und Pflanzenkohle oder mit anderen amorphen, porösen Substanzen geben ähnliche Resultate. Wenn daraus C' und C'' berechnet werden, kann damit eine Kurve konstruiert werden, die eine ähnliche Form hat und wobei also K mit der Konzentrationszunahme abnimmt. So fand G. C. SCHMIDT K abnehmend bei Tierkohle und Blutkohle² für Essigsäure, Weinstensäure, Oxalsäure in wässriger Lösung, für Jodium in Alkohol oder Benzol gelöst; und ebenso bei Cellulose und Seide für Pikrinsäure und Eosin in wässriger Lösung. Dasselbe gilt für die Versuche von KROECKER mit Tierkohle, Pflanzenkohle, Zuckerkohle und verschiedenen Substanzen (Säuren, Alkalien, KJ, BrK, Br₂, Cl₂) in wässriger, J₂ auch in alkoholischer und essigsaurer Lösung.³

Durch einen dazu geeigneten Versuch (siehe S. 328—329 der zitierten Abhandlung) wurde bewiesen, daß die getrocknete Kieselsäure wieder so viel Wasser aufnahm, als sie durch Trocknen verloren hatte ($\pm 4H_2O$). Weil die Konzentration ungeändert blieb, ist also auch erwiesen, daß die Salzlösung fast ungeändert absorbiert wurde.

¹ G. C. SCHMIDT, *Zeitschr. phys. Chem.* 15, 56.

² Beide mit Salzsäure gereinigt.

³ Inaugural-Dissertation: Über die Adsorption gelöster Körper durch Kohle, Berlin 1892. Ich habe dafür aus allen Versuchen von KROECKER auf gleiche Mengen Kohle berechnet, Kurven (C' , C'') graphisch konstruiert, was er nachgelassen hat.

Bei einigen Versuchen hat er dieselbe Menge und dieselbe Konzentration der Lösungen genommen, und die Menge Kohle variiert. Die Kurve (C' , C'') hat die gute Form (d. h. erst steigend und dann sich einer Richtung annähernd parallel an der Abscissenachse (C')) für Pflanzenkohle mit der alkoholischen und essigsaurer Lösung von J₂. Die Kurve für Zuckerkohle ist zu verwerfen, namentlich mit der alkoholischen Lösung, weil die Menge Kohle viel zu gering

In vielen Fällen darf man das Färben von organischen Geweben als einen Absorptionsprozess betrachten, namentlich wenn aus den

war. Bei den Versuchen mit Brom und Chlor waren die Störungen zu groß, doch kommt die Form der Kurve einigermaßen zum Vorschein. — Die wenigen (nur 2) Versuche mit HCl, H₂SO₄, KOH, NaOH sind wohl zu ungenau, wie auch die mit JNa und BrK.

Bei anderen Versuchen hat er die Konzentration variiert, indem die Menge Kohle und das Volum der Lösung dieselben waren. Die Zahl der Versuche ist zu gering (nur 3), doch kommt die Form der Kurve schon ungefähr zum Vorschein für HCl, H₂SO₄, KOH, NaOH; auch einigermaßen bei JK mit Blutkohle. Die Kurve für JNa ist ganz ungereimt; doch wurden diese Versuche gestört durch eine teilweise Zersetzung dieser Salze in Säure und Basis, indem nur die Säure absorbiert wurde. Diese Zersetzung ist wahrscheinlich einer Unreinheit der Kohle zuzuschreiben, denn LAOBERGER beobachtete bei seinen Absorptionsversuchen mit Kohle keine derartige Zersetzung und schreibt die von КРОЕССКЕ beobachtete Zersetzung einem Alkaligehalt der Kohle zu (siehe seine Beweisführung S. 16—17 seiner Abhandlung).

In einer anderen Reihe von Bestimmungen wurde das Volum der Lösung variiert, gegenüber derselben Menge Kohle und derselben Konzentration. Diese Reihe ist wohl zu ungenau, denn die Menge Kohle war zu klein um Gleichgewicht zu erreichen.

Für Pflanzenkohle mit alkoholischer Jodlösung, wie auch mit essigsaurer Lösung, wurden 1. die Mengen Kohle und 2. die Stärke der Lösung variiert. Die aus den Versuchen mit alkoholischer Lösung konstruierten Kurven sind

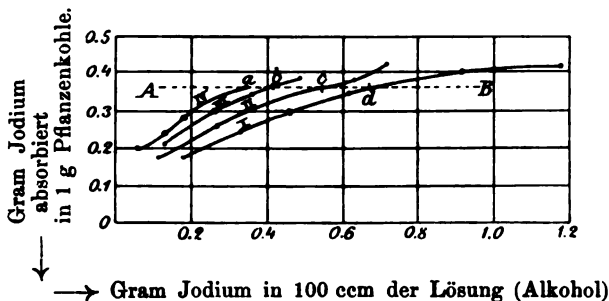


Fig. 3.

in Fig. 3 gezeichnet. Zwar haben sie die gute Form, doch sie decken sich nicht. Statt eine einzige Kurve zu bilden, giebt jede der vier Konzentrationen eine Kurve, was darauf weist, daß das Gleichgewicht nicht erhalten war und Störungen stattgefunden haben. Man ziehe dafür eine horizontale Linie AB durch Fig. 3; diese schneidet die 4 Kurven in vier Punkten a, b, c, d, was bedeutet, daß gleiche Mengen Pflanzenkohle, die eine gleiche Menge Jod absorbiert haben, dessenungeachtet mit Lösungen verschiedener Stärke in Gleichgewicht gekommen sind. Dieses Ergebnis der Versuche ist ungereimt. Die Versuche

Versuchen sich ergibt, daß ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Farbstofflösung und der Konzentration des Gewebes an Farbstoff sich einstellt.¹ Fuch sine bildet mit Alkohol eine homogene Lösung (S. 328); wird nun Seide, welche mit Fuch sine gefärbt ist, mit Alkohol behandelt, so giebt sie an diesen wieder einen Teil ihres Farbstoffes ab, und zwar in einem gewissen Verhältnis zur Stärke des Alkohols. Wird dieser mit Wasser verdünnt, so absorbiert die Seide den Farbstoff, je nach dem Grad der Verdünnung, zurück (OTTO WITT).²

Daß bei solchen Vorgängen das Verhältnis zwischen den Endkonzentrationen — im Gewebe und in der Farbstofflösung — keine Konstante ist, sondern eine Funktion der Endkonzentration, haben WALKER und APPEYARD durch ihre Absorptionsversuche mit Seide

mit essigsaurer Jodlösung in drei Konzentrationen ergeben auch drei Kurven statt eine, sowohl für Pflanzkohle wie für Zuckerkohle (Fig. 4). Jedoch fallen die Kurven für Pflanzkohle durch einander hin und lassen sich also annähernd zu einer einzigen Kurve kombinieren.

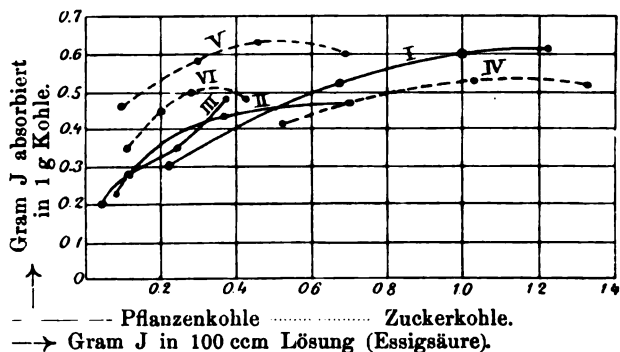


Fig. 4.

KROECKER hat die Versuche auf einer anderen Weise berechnet, nämlich: wie die Adsorption abhängig ist von der angewendeten Kohlenmenge, bei gleichbleibender Konzentration der Lösung.

¹ Es kommen natürlich Fälle vor, wie bei der Teilung einer löslichen Substanz zwischen zwei Flüssigkeitsschichten, daß das Gewebe so gut wie allen Farbstoff aus der Lösung absorbiert.

² O. WITT hält viele derartige Färbungen mit Tierfarbstoffen für Lösungsprozesse und nicht für Bildung von chemischen Verbindungen. Er betrachtet in diesen Fällen den Farbstoff als im Faser gelöst, so daß sowohl in dem Gewebe wie in der Farbstofflösung eine Verbindung in unbestimmten Proportionen anwesend ist. Er bringt dafür noch folgende Beweise bei: die Farbe rot, blau

und Lösungen von Pikrinsäure konstatiert.¹ Die Endkonzentration der Seide nahm viel langsamer zu als die Endkonzentration der Lösung. Erwähnenswert ist, daß er bei Umkehrung des Versuches denselben Gleichgewichtszustand erhalten hat. Für eine gegebene Endkonzentration der Lösung erhielt er nämlich bei 60° dieselbe Endkonzentration der Seide, sowohl wenn die Pikrinsäure anfänglich ganz in Wasser gelöst, als wenn sie anfänglich in der Seide absorbiert war. Nur stellt sich das Gleichgewicht viel rascher ein zwischen Seide und Pikrinsäurelösung, als zwischen Seide, welche Pikrinsäure absorbiert hält, und Wasser.

Diese Versuche beweisen, daß die Färbung von Seide durch Pikrinsäure einen Absorptionsprozeß darstellt, der den oben behandelten ähnlich ist.

Weil nun bei allen diesen Absorptionsvorgängen der Absorptionsfaktor K eine unbekannte Funktion ist, nicht allein von der Temperatur, sondern auch von dem Bau der absorbierenden Substanz, von der Art der Flüssigkeit und von der Konzentration der Flüssigkeit (L_2^n), so können wir dieselbe nicht berechnen, selbst nicht im Fall, daß die Temperatur und der Energiezustand der absorbierenden Substanz konstant sind.

Darum ist es um so mehr erwünscht, daß das Untersuchungsmaterial so viel als möglich vermehrt wird mit neuen Reihen von Absorptionsversuchen, mit verschiedenen Gels und verschiedenen Lösungen.

violett ist im Gewebe dieselbe wie in der Lösung, und nicht diejenige, welche der Farbstoff im festen Zustand besitzt. So würde z. B. Fuchsin im letzten Fall das Gewebe nicht rot, sondern metallgrün färben, und viele blaue Farbstoffe würden es nicht blau, sondern kupferrotartig färben.

Was WITT einen Lösungsprozeß (feste Lösung) nennt, muß nach meiner Ansicht als ein Absorptionsprozeß betrachtet werden, weil hier keine molekulare Durchdringung stattfindet.

¹ WALKER giebt dafür in einem bestimmten Fall eine Formel. Für eine Reihe von Versuchen, wobei 2 Gram Seide mit Lösungen von Pikrinsäure bei 80° in Gleichgewicht gebracht wurden, war die folgende Formel anwendbar:

$$C_s = 35,5 \sqrt[2.7]{C_w}$$

C_s = Endkonzentration der Seide

C_w = „ „ der wässrigen Lösung.

Aus den Versuchen folgt:

Indem die Lösung zunahm von: 0.084 mg bis 7 mg im ccm,
nahm der Gehalt der Seide nur zu von: 13 „ „ 75 „ „ g
Journ. Chem. Soc. (1896) 69, 1331—1348).

Jedenfalls ergibt sich schon jetzt, daß auch die Absorptionserscheinungen aus Lösungen ausser dem Gebiete der gewöhnlichen chemischen Verbindung stehen, und daß die Molekularkräfte (Kapillare) dabei eine große Rolle spielen.

**IX. Absorption aus einer Lösung von zwei Stoffen.
Chemische Reaktionen dabei.**

Ein absorbierender Körper (P) kann aus homogenen Lösungen zwei (oder mehr) Stoffe zu gleicher Zeit absorbieren. So absorbierte z. B. 1 Mol. des oft erwähnten Hydrogels von MnO_2 , aus einer wässrigen Lösung, neben 0.21 Mol. CaO noch 1.1 Mol. NH_3 . Innerhalb gewisser Grenzen wird im allgemeinen aus verdünnten Lösungen so viel absorbiert, als dem Absorptionsvermögen von P, unter den Umständen des Versuches, für jede der gelösten Substanzen (C_1 , C_2 u. s. w.) entspricht. Doch bei konzentrierten Lösungen müssen wohl die absorbierten Mengen von C_1 und C_2 auf einander von Einfluß sein. Wenn P mit einer Lösung von C_1 ins Gleichgewicht gekommen ist, und ein zweiter Stoff C_2 wird in die Lösung gebracht, dann kann teilweise Verdrängung (Substitution) von C_1 durch C_2 stattfinden, wobei die größere Absorptionskraft entweder für C_1 oder für C_2 in das Spiel kommt. Diese Wirkung muß oft eine komplizierte sein, denn C_1 und C_2 können einander Löslichkeit in L ändern.¹ Systematisch sind diese Fälle noch nicht untersucht, entweder für Gels, oder für poröse amorphe Substanzen; nur allgemeine Beobachtungen sind gemacht worden.

Dazu gehört z. B. die Beobachtung, daß man aus kolloidalen Niederschlägen, welche eine Säure oder eine Base oder ein Salz absorbiert halten, diese viel schneller entfernen kann mit einer Lösung, z. B. eines Salzes, als mit reinem Wasser. Wenn Wasser den letzten Rest im Kolloid fast nicht mehr weiter auswäscht, so kann der Rest noch mit dieser Lösung ausgezogen werden. So fand ich² solches für

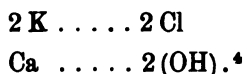
Aluminiumchlorür aus SiO_2 -Hydrogel	}	mittels einer Lösung von KCl oder K_2SO_4 .
Schwefelsäure aus rotem MnO_2 -Hydrogel		
Chlorcalcium aus Cr_2O_3 -Hydrogel		

¹ Z. B. HCl verringert die Löslichkeit von KCl im Wasser.

² *Journ. pr. Chem.* (1880) 23, 386—387.

LINDER und PRYTON¹ machten eine ähnliche Beobachtung. Eine kleine Menge Baryumhydroxyd, welche im Hydrogel von As₂S₃ absorbiert war,² und daraus mit Wasser nicht ausgezogen werden konnte, wurde durch eine Behandlung mit Calciumnitratlösung in Lösung gebracht. Ebenso konnte absorbiertes Calciumhydroxyd durch eine Kobaltlösung in Lösung gebracht werden, und umgekehrt.

Einige Fälle sind untersucht, wobei eine chemische Substitution stattfindet; z. B. wenn L_1^{koll} schon eine Base absorbiert hat und sich im Gleichgewicht gestellt mit einer Lösung eines Salzes einer anderen Base. Die Basen können einander dann zu einem gewissen Grade substituieren. So fand ich,³ daß die Kieselsäure sehr stark KOH absorbiert, wie auch Ca(OH)², doch von KCl nicht oder fast nicht mehr, als der Löslichkeit von KCl in dem Gelwasser entspricht. Wird nun Kieselsäure, welche CaO absorbiert hält, mit einer Lösung von KCl behandelt, dann substituiert K eine große Menge von Ca in L_1^{koll} , und das Chlor bleibt, wo es war. Wendet man die Iontentheorie an, so kommt das absorbierende Gewebe in Berührung mit:



Wenn nun 2 (KOH) absorbiert, und in der Lösung bleibt Ca 2 Cl. In dem Gleichgewicht entsteht zwischen dem L_1^{koll} mit seinem absorbierten Kali und Kalk (nebst der kleinen Menge im Gelwasser gelösten KCl), und dem L_2^{n} mit seiner Konzentration an KCl und Cl₂ — alles gemäß der einander widerstreitenden Lösungs- und Absorptionstensionen und gemäß der Konzentrationen, wovon die Lösungs- und Absorptionstensionen wieder eine Funktion sind.

¹ Journ. Chem. Soc. (1892) 61, 114—148.

² Siehe über diese Absorption unten S. 369.

³ 20 g Hydrogel von der Zusammensetzung SiO₂ ± 4H₂O absorbierten:

				In Lösung geblieben
aus 100 ccm mit	7.5 Mol. KOH	6.9 Mol.		0.6 Mol.
aus 100 ccm mit	15.0 „ „	13.24 „		1.76 „

Aus 100 ccm einer Lösung von gesättigtem Kalkwasser absorbierten 1.5 g SiO₂ · 0.15H₂O fast allen Kalk (91%).

⁴ Denn das Wasser wird etwas vom absorbierten Ca(OH)² wieder in Lösung gezogen.

Als eine Substitution dieser Art sind wahrscheinlich auch Erscheinungen zu betrachten, wie die folgende: Das Manganperoxyd, welches aus einer Manganlösung durch Oxydation mit Chameleonlösung im kolloidalen Zustande niedergeschlagen wird, hält eine gewisse Menge MnO absorbiert. Diese Menge MnO kann durch Behandlung mit Salzlösungen von Ca, Ba, Zn, Cu u. s. w. durch die entsprechenden Oxyde substituiert und also wieder in Lösung gebracht werden. Wird also vorher die Manganlösung mit einer genügenden Menge einer dieser Salze versetzt, so wird die Absorption von MnO verhindert.¹

Derselben Art sind die Erscheinungen der Absorption bei Ackererden und künstlichen kolloidalen Calciumaluminiumsilikaten,² wenn sie mit Lösungen von Salzen (Chlortüren, Nitraten, Sulfaten von Alkalien und alkalischen Erden) Gleichgewicht machen. Die Komplexe von kolloidalen Eisenaluminiumsilikaten und von Humus bringen die Absorption hervor. Werden sie aus der Ackererde entfernt, dann hört das Absorptionsvermögen auf. Fehlen sie in der Erde, dann fehlt auch die Absorption. Diese kolloidalen Komplexe haben ein gewisses Absorptionsvermögen für Basen, wie Kali, Ammoniak, Magnesia, Kalk, Natron. Diese Basen werden also aus ihren Lösungen in bedeutenden Mengen absorbiert. Weil nun die kolloidalen Komplexe in ihrem natürlichen Zustande (d. h. in der Ackererde) eine gewisse Menge Kalk, Natron, Magnesia, Ammoniak, Kali absorbiert halten, so können sie — unter äquivalenten Auswechselungen mit diesen Basen — aus Salzlösungen eine gewisse Menge der Base absorbieren. Der Säuregehalt der Lösung bleibt dabei ungeändert.

Diese Substitution entspricht der verschiedenen Stärke des Absorptionsvermögens der kolloidalen Silikat- und Humuskomplexe für jede dieser Basen. Für Kali ist das Vermögen stärker als für Magnesia, für Magnesia stärker als für Kalk und Natron. Daher

¹ Nach der bekannten Methode von VOLHARD für Manganbestimmung. — *Ann. Chem.* (1879) 198, 325.

² Wenn man Lösungen von Kieselsäure, Alkalien, Chloraluminium (oder Fe₂Cl₆) Chlorcalcium u. s. w. zusammen bringt, erhält man solche kolloidalen Komplexe, welche SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O enthalten und deren Eigenschaften denen der Thone ähnlich sind. G. J. MULDER-RAUTENBERG-LEMBERG. *Zeitschr. Geolog. Ges.* 28. 574. Über die Versuche von RAUTENBERG mit diesen künstlichen Silikaten und mit Bolus siehe meine Abhandlung, *Landw. Vers. Stat.* (1878) 21, 139—141.

wird das Kali aus seinen Salzlösungen am meisten absorbiert gegen Auswechsellung mit den vier anderen (am meisten Kalk und Natron); darum auch wird das absorbierte Kali am wenigsten durch Kalk und Natronsalzlösungen wieder in Lösung zurückgebracht u. s. w. Bei diesen Absorptionen sind dieselben Gesetze gültig, welche oben erwähnt sind (S. 347—351).¹ Der Absorptionsfaktor hängt von der zu erreichenden Endkonzentration ab, und nimmt mit der Zunahme derselben stark ab.² Alle Absorptionsversuche mit Ackererde, Bolus u. s. w. bestätigen dies.

Eine spezifische Absorption der genannten Salze (in ihrem Ganzen) üben diese kolloidalen Komplexe nicht oder fast nicht aus; werden diese Salze absorbiert, dann ist das in den kolloidalen Komplexen (Humus, lösliches Silikat, kaolinische Thonteilchen) absorbierte Wasser die Hauptursache davon. In dasselbe diffundiert Salz aus der Salzlösung, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Man bemerkt diese Absorption des ganzen Salzes nur wenig bei lufttrockener thoniger Erde, weil deren Wassergehalt nur einzelne Gewichtsprocente beträgt; dagegen deutlich, wenn die Erde sich mit Wasserdampf gesättigt hat (in einem Raum mit gesättigter Dampfspannung). Ist dagegen die Erde über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet, dann verschwindet scheinbar die Absorption, weil diese Erde die ganze Salzlösung absorbiert.³ Es kann auch vorkommen, wie es der Fall ist bei Moorböden, daß die Salzlösung konzentrierter wird, und also eine negative Absorption beobachtet wird; der Humus absorbiert das Wasser und nur einen Teil eines Salzgehaltes;⁴ das Salz (HCl) ist also weniger löslich im Absorptionswasser des Humusstoffes, als im freien Wasser.

Wenn ein humusarmer Thonboden durch starke Salzsäure seines kolloidalen Silikats beraubt, ist und dann noch eine Absorption zeigt aus Lösungen von Alkalien und Alkalisalzen mit schwachen Säuren, dann ist dies — wie ich bewiesen habe — nur der Kieselsäure zuzuschreiben, welche bei der Zersetzung der Silikate

¹ Siehe hierüber ausführlich meine Abhandlung: „Das Absorptionsvermögen der Ackererde“ (1888) 35, 104—136.

² So ist die Grenze der Zunahme vom absorbierten Kali oder Ammoniak in der Ackererde bei steigender Konzentration der Lösung eines Kali- oder Ammoniumsalmes (womit sie in Gleichgewicht kommt) bald erreicht; z. B. durch eine 10—15%ige Lösung von Salmiak (KETNER).

³ Siehe den experimentellen Beweis und die ausführliche Betrachtung hierüber *Landw. Vers.-Stat.* (1888) 35, 120—127.

⁴ Ebenda S. 132—134.

durch die starke Salzsäure unlöslich im Wasser zurückgeblieben ist und ein so starkes Absorptionsvermögen für Basen besitzt. Durch Behandlung dieser Erde mit Kalk, Natron u. s. w., selbst mit Lösungen von Alkalikarbonaten, kann derselben das Vermögen Basen aus Salzlösungen (z. B. KCl) zu absorbieren, zurückgegeben werden, weil dann die Auswechslung von Na oder Ca gegen K aufs neue stattfinden kann.¹

Bei der Färberei von organischen Geweben kommen auch gewifs Absorptionen mit Substitution vor, jedoch sind diese noch zu wenig untersucht.²

X. Absorption aus Salzlösungen, wobei Hydrolyse hervorgebracht wird.

Viele derartige Zersetzungen habe ich beobachtet, nicht allein von Salzen mit schwachen Säuren, sondern merkwürdigerweise auch von Salzen mit starken Säuren und Basen.

a) Salze von schwachen Säuren.

Die kolloidale Kieselsäure absorbiert aus der wässrigen Lösung von K_2CO_3 und von Na_2CO_3 eine gewisse Menge Alkali, und es bildet sich eine äquivalente Menge Bikarbonat in L_2^n ;³ ebenso aus Na_2HPO_4 aq, unter Bildung einer äquivalenten Menge NaH_2PO_4 ;⁴ desgleichen aus Borat unter Bildung von Biborat.⁵ Selbst wenn $CaCO_3$ in Wasser (worin es in geringer Menge löslich ist) suspendiert ist, absorbiert die Kieselsäure etwas Kalk, indem äquivalent-gemäfs $CaH_2(CO_3)_2$ in Lösung kommt.⁶

¹ Siehe *Landw. Vers.-Stat.* 23, 265—298, und die Tabellen der Versuche S. 299—303.

² KNECHT hat beobachtet, dafs Wolle oder Seide aus Salzsäurehaltigen Lösungen von Fuch sine, Chrysoïdine, Kristallviolett die Farbebasis aufnimmt, aber keine Salzsäure. Diese wird unvermindert in der Lösung zurückgefunden. Dennoch bleibt die Lösung neutral, weil Ammon (und ein organischer basischer Körper) aus dem Gewebe mit der Farbebasis ausgewechselt hat. Auf Grund dieser Substitution schließt KNECHT, dafs in diesen Fällen das Färben keine Absorption, sondern die Bildung einer chemischen Verbindung ist. (Berichte (1888), 1556). Viel wahrscheinlicher scheint mir eine Absorption mit Substitution.

³ *Landw. Vers.-Stat.* 23, 302: Versuche LV, LVI.

⁴ Ebenda: Versuch LVII.

⁵ Ebenda: Versuche XLIII, XLIV.

⁶ Ebenda: Versuche LVIII, LIX.

Man kann sich vorstellen, daß die Absorption der Base bei denjenigen Salzmolekülen anfängt, welche schon in der Lösung hydrolysiert sind, und daß sich äquivalentgemäß saures Salz bildet; wonach die Hydrolyse von neuen Molekülen und die Absorption ihrer Base so lange stattfinden, bis Gleichgewicht eingetreten ist zwischen dem Absorptionsvermögen von L_1^{koll} für KOH (oder NaOH, Ca(OH)_2 u. s. w.) einerseits, der Lösungskraft des Wassers und der chemischen Anziehung der Säure andererseits — bei der herrschenden Temperatur, und gemäß der Endkonzentrationen die erreicht werden können. Die Gesetze der Absorption sind auch hier gültig. Ist ein Salz mit einer schwachen Säure anwesend, z. B. CaCO_3 , dann kann die Kieselsäure auch aus einem Salze mit einer starken Säure (z. B. KCl) eine gewisse Menge der starken Base absorbieren, indem die folgende Reaktion stattfindet:



Diese 2 (KOH) werden absorbiert.

Wie der Gang der Wirkungen ist, wodurch aus CaCO_3 und dem gelösten KCl die Stoffe entstehen, welche im zweiten Glied dieser Gleichung geschrieben sind, darüber lassen sich wieder verschiedene Vorstellungen machen. Eine nicht unwahrscheinliche ist, daß die Wirkung anfängt von dem hydrolysierten Teil der geringen Menge CaCO_3 , welche sich im Wasser löst.¹ Das Kolloid kann dieses Calciumhydroxyd absorbieren und die Substitution durch KCl stattfinden, wie S. 357 dargelegt ist. Oder es absorbiert gleich die Ionen 2(OH) des Calciumhydroxyds und entsprechendes K aus der Lösung, indem die Ionen Ca und 2 Cl an ihrer Stelle bleiben. Diese Wirkungen wiederholen sich dann zwischen neuen Molekülen CaCO_3 und KCl, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Meine Analysen der Lösungen, nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hat, haben bewiesen, daß ihre Zusammensetzung dem zweiten Glied der obigen Vergleichung entspricht.²

¹ Ich fand, daß (bei 15°) 100 ccm Wasser 6 mg CaCO_3 lösen (1878) *Landw. Vers.-Stat.* 23, 280.

² Ich führe als Beispiel die zwei folgenden Versuche an (siehe *Landw. Vers.-Stat.* (1888) 35, 303: Versuch I. 20 g eines Hydrogels von Kieselsäure, soweit entwässert, dass die Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \pm 4 \text{H}_2\text{O}$ hatte, wurde bei 100° getrocknet. Der Wassergehalt sank dadurch auf $\pm 0.15 \text{H}_2\text{O}$. Der getrocknete Stoff wurde in Gleichgewicht gebracht mit einer Lösung von 40 mg-Molek. KCl in 200 ccm Wasser, denen 2 g CaCO_3 zugemischt waren.

Auch poröse Stoffe können Salze zersetzen. Zuckerkohle absorbiert aus Salzlösungen mit schwachen Basen die Base teilweise

Absorbiert: 2.1 mg-Mol. KOH	In Lösung gefunden: $\left\{ \begin{array}{l} 87.9 \text{ mg-Äqu. K} \\ 3.6 \text{ " Ca} \\ 40.1 \text{ " Cl} \\ 2.8 \text{ " CO}_2 \end{array} \right.$
------------------------------------	---

Nimmt man noch obiger chemischer Formel an, daß äquivalentgemäß so viel CaCl_2 gebildet ist als Kali absorbiert (= 2.1 mg-Äqu.), und dementsprechend 2.1 Äqu. Calciumbikarbonat gebildet, so wird für diese Lösung die folgende Zusammensetzung berechnet:

Berechnet:	Gefunden zu viel oder zu wenig
87.9 mg-Äqu. KCl	+ 0.1 mg-Atom Chlor
2.1 " CaCl_2 = 1.05 mg-Mol.	
2.1 " CO_2 { = 0.52 ⁵ mg-Mol.	
1.05 " CaO { Calciumbikarbonat	
0.5 " $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{CaO} \end{array} \right.$ { = 0.25 mg-Mol. Calciumkarbonat	- 0.02 ⁵ mg-Atom Calcium

Die kleine Differenz zwischen „Berechnet“ und „Gefunden“ liegt für das Ca innerhalb der Analysenfehler; wahrscheinlich auch für das Chlor. Die Analyse bestätigt also die obige Formel. War wirklich etwas mehr Chlor in der Lösung als berechnet wird, dann würde dies auf eine geringere Löslichkeit von KCl in dem absorbierten Gelwasser weisen.

Eine Absorption von KCl selbst machte sich nicht bemerkbar, weil der Gel nicht allein Wasser, sondern auch das darin gelöste Salz absorbierte, so daß die Lösung denselben Chlorgehalt behielt.

Versuch II. Bei dem zweiten Versuch wurde die Kieselsäure nicht getrocknet auf 100°, und enthielt also noch $\pm 4\text{H}_2\text{O}$ Gelwasser. Dementsprechend wurde auch KCl absorbiert, denn das Wasser im Gel absorbierte KCl aus der Lösung, so daß der Chlorgehalt der Lösung abnahm. Sonst war die Absorption dieselbe wie beim Versuch I. 20 g Kieselsäure von der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \pm 4\text{H}_2\text{O}$, mit 2 g CaCO_3 gemischt, wurden in Gleichgewicht gebracht mit einer Lösung von 40 mg-Mol. KCl in 200 ccm Wasser:

Absorbiert: 1.9 mg-Mol. KOH 1.64 " KCl	In Lösung gefunden: $\left\{ \begin{array}{l} 36.46 \text{ mg-Äqu. K} \\ 3.88 \text{ " Ca} \\ 38.36 \text{ " Cl} \\ 2.8 \text{ " CO}_2 \end{array} \right.$
--	--

woraus sich wieder für die Zusammenstellung der Endlösung berechnen läßt:

unter Freiwerdung der Säure.¹ Umgekehrt kommt es vor, daß Kolloide bei der Absorption von Salzen einen Teil davon zersetzen und die Säure absorbieren, so daß die Base frei wird. WARRINGTON hat solches beobachtet bei den Hydrogels von Al_2O_3 und Fe_2O_3 , welche er mit Lösungen von Kalium- und Ammoniumsalzen (von CO_3 , SO_4 , Cl , NO_3) behandelte. Namentlich war die Absorption von Schwefelsäure aus $(NH_4)_2SO_4$ bedeutend.² Darum ist eben merkwürdig, daß dem Hydrogel von Eisenoxyd ein Absorptionsvermögen für Basen nicht fehlt, denn es absorbiert Kalk aus Kalkwasser (CHATELIER).³

b) Salze von starken Säuren und Basen.

Höchst merkwürdig ist es, daß es Hydrogels giebt, die stark konstituierte Salze, wie die Alkalichlorüre, Nitrate, Sulfate, in wässe-

		Gefunden zu viel oder zu wenig
36.46 mg-Mol.	KCl	
1.90 mg-Äq.	$CaCl_2 = 0.95$ mg-Mol.	
1.90 „	CO_3 { = 0.47 ⁵ mg-Mol.	
0.95 „	CaO { Bikarbonat von Ca	
1.03 { „	CaO { = 0.51 ⁵ mg-Mol.	
	CO_3 { Karbonat von Ca	-0.06 mg-Mol. CO_2

Das kleine Defizit (0.06⁵ mg Mol.) in der gefundenen Menge CO_2 liegt innerhalb der Analysenfehler. Die in der Lösung verschwundene Menge KCl (1.64 mg-Mol.) läßt sich erklären. Denn sie beantwortet eine Verdünnung der Lösung mit 8.9 ccm, wie sich aus der Berechnung ergibt:

$$\frac{40 \text{ ccm}}{(200 + x) \text{ ccm}} \times 200 \text{ ccm} = 38.3 \text{ ccm}$$

$$x = 8.9 \text{ ccm.}$$

Nun enthielten die 20 g Kieselsäure $\frac{20000}{60 + 72} \times 4 \times 18 \text{ mg} = 10.9 \text{ g}$ Wasser. Der größte Teil dieses Wassers kann als Lösungswasser für das KCl betrachtet werden; es nähert sich dem berechneten Wert von 8.9 Cl.

Aus der Lösung ist also so viel KCl in das Kolloïdwasser der Kieselsäure übergegangen, bis beide ungefähr die gleiche Konzentration an KCl hatten.

Die übrigen Versuche LXII, LXIII, LXIV wurden mit zu kleinen Mengen Kieselsäure oder Chlorkalium ausgeführt, so daß die Resultate nicht deutlich genug herauskamen.

¹ HOFFMANN und KRÜSS, *Z. anorg. Chem.* 3, 89.

² *Journ. pr. Chem.* (1868) 104, 316.

³ *Annales des Mines* 1887.

riger Lösung hydrolytisch zersetzen können und das Alkali absorbieren, wodurch freie Säure in die Lösung kommt. Besonders beim roten Hydrogel von MnO_2 (nach FREMY bereitet) ist diese Erscheinung deutlich.¹ Dieses Kolloid hat ein Absorptionsvermögen für Basen, für Salze und für Säuren, wie aus den folgenden Versuchen erhellt (Tab. VIII). Der Hydrogel war so weit bei 15° getrocknet, daß er noch ± 2.5 Mol. H_2O enthielt. In den Versuchen I—IV wurden 100 mg-Mol. davon mit 40 ccm einer Lösung von $\frac{1}{2}$ mg-Äqu. = $\frac{1}{4}$ Mol. im ccm [H_2SO_4 , K_2SO_4 , $(KCl)^2$, $(KNO_3)^2$]² in Gleichgewicht gebracht. In Versuch V bestand die Lösung aus 20 ccm Wasser, enthaltend $\frac{1}{4}$ mg-Mol. K_2O im Cubikcentimeter.

Der Endzustand wird in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle VIII.

Folge-Nr. des Versuches	Anfangszusand	Endzustand			$\frac{C_1''}{C}$ = K_1	$\frac{C_2''}{C}$ = K_2
	100 mg-Mol. $MnO_2 \cdot 2.5 H_2O$ mit 40 ccm Lösung enthaltend mg-Mol.	der Lösung C	des Kolloids C_1''	des Kolloid- wassers C_2''		
		1 g-Mol. H_2O enthält mg-Mol.	1 g-Mol. Kolloid enthält absorbiert mg-Mol.	1 g-Mol. Wasser im Kolloid enthält mg-Mol.		
I	10 H_2SO_4	2.7	39 ⁵	15 ³	14 ⁶	5.8 ⁵
II	10 K_2SO_4	2.0 ⁷	54	21 ⁶	26 ⁶	10.4 ³
III	10 $(KCl)^2$	3.8 ²	15	6	8.9	1.5 ⁶
IV	10 $(KNO_3)^2$	3.7 ¹	17 ⁵	7	4.7	18 ³
V	50 mg-Mol. K_2O in 200 ccm Wasser gelöst	2.8	186	74	66 ⁴	26 ⁶

Die Werte von K_2 zeigen an, daß das kolloidale MnO_2 auch ein spezifisches Absorptionsvermögen besitzt für KCl und KNO_3 , denn diese Werte sind > 1 , selbst wenn man alles Kolloidwasser als

¹ GORGEU hat zuerst mitgeteilt, daß der aus Lösungen abgeschiedene, wasserhaltige Mangandioxyd eine saure Reaktion hervorbringt in wässerigen Lösungen von Alkalisalzen und alkalischen Erdsalzen (*Ann. Chim. Phys.* (1862) [3] 66, 153). Auch ALDER WRIGHT und MENKE haben die Zersetzung vermutet (*Journ. Chem. Soc.* (1880) 37, 22).

² Zur besseren Vergleichung ist alles auf äquivalenten Mengen Kalium berechnet, also auf K_2SO_4 , $(KCl)^2$, $(KNO_3)^2$, K_2O .

Lösungswasser betrachtet. Das Absorptionsvermögen ist größer für Schwefelsäure, noch viel größer für K_2SO_4 , am größten für KOH. Der Grenzwert für K_2SO_4 bei 15° wurde gefunden, indem so viel K_2SO_4 in die Lösung gebracht wurde, bis eine gesättigte Lösung von K_2SO_4 entstanden war. Es war dann absorbiert:

in 1 g-Mol. Kolloid 105 mg-Mol. K_2SO_4
 die Endstärke der Lösung¹ betrug $C' = 10.4$ „ „ in 1 g-Mol. H_2O
 „ „ des Kolloids „ $C_1'' = 105$
 „ „ des Kolloidwassers $C_2'' = 42$,

Also:

$$K_1 = \frac{C_1''}{C'} = 10$$

$$K_2 = \frac{C_2''}{C'} = 4.$$

Der Grenzwert für KOH war schwer zu bestimmen, weil Kali so stark löslich in Wasser ist, und der Wassergehalt des Kolloids in einer so starken Kalilösung unsicher wird. Aus 200 ccm Kalilösung von zunehmender Konzentration absorbierten 100 mg-Mol. des Kolloids die folgenden Mengen:

Tabelle IX.

Folge-Nr. des Versuchs	Anfangszustand der Lösung	Endzustand			$\frac{C_1''}{C'}$ = K_1	$\frac{C_2''}{C'}$ = K_2
		der Lösung C'	des Kolloids			
	1 g-Mol. enthielt mg-Mol. KOH	1 g-Mol. enthielt mg-Mol. KOH	1 g-Mol. enthielt mg-Mol. KOH	1 g-Mol. Wasser ent- hielt mg-Mol. KOH		
I	4 ¹	1.3 ⁸	296	118	215	86
II	9	5.5 ⁸	372	148	66 ⁷	27
III	18	14.4	402	160	28	11 ⁸
IV	266	259.7	730	292	2 ⁸	1 ¹

¹ Wie in den früher mitgeteilten Versuchen (*Z. anorg. Chem.* 23, 116) und wie oben (S. 322) bedeutet:

C' die Endkonzentration der Lösung L_2^n ;

C_1'' die Konzentration des Kolloids an absorbierter Substanz, in mg-Mol., auf 1 g-Mol. des Kolloids berechnet;

C_2'' die Konzentration des Kolloidwassers an absorbierter Substanz, wenn der ganze Wassergehalt (also 2.5 Mol. H_2O) als Lösungswasser für die absorbierte Menge Substanz betrachtet wird. Auch diese ist berechnet als mg-Moleküle auf 1 g-Mol. Wasser.

Aus einer verdünnten Lösung absorbiert also 1 Mol. MnO_2 schon 0.3 Mol. KOH ; aus einer sehr konzentrierten \pm 0.7 Mol. Die letzte Zahl ist natürlich einigermassen unsicher, weil es möglich ist, daß in einer so starken Kalilösung eine gewisse Menge Kolloidwasser zur Lösung übertritt.

Was nun die aus Salzen absorbierte Menge Kali anbetrifft, indem eine entsprechende Menge Schwefelsäure frei wird, das erhellt aus der folgenden Tabelle, welche diese Mengen für die Versuche II—V von Tabelle VIII (S. 364) enthält.

Tabelle X.

Folge-Nr.		Kali absorbiert von 1 g-Mol. Kolloid	Kali absorbiert von 1 g-Mol. H_2O im Kolloid
		mg-Mol. K_2O	mg-Mol. K_2O
II	K_2SO_4	5	1
III	$(\text{KCl})^2$	2 ⁵	0.5
IV	$(\text{KNO}_3)^3$	8 ⁵	1.6
Wird die Lösung verdünnt, dann nimmt die Menge Kali zu:			
V	40 Mol. $(\text{KCl})^2$ gelöst in 400 ccm Wasser	18	7 ²

Aus einer Versuchsreihe (18 Versuche)¹ mit K_2SO_4 , wobei die Endkonzentrationen der Lösung an K_2SO_4 variierten zwischen 0.37⁶ und 10.4 mg-Mol. in 1 g-Mol. Wasser, und an freie Schwefelsäure zwischen 0.054 und 0.234 mg-Mol. in 1 g-Mol. Wasser ergab sich:

1. daß die absorbierte Menge K_2SO_4 abhängig ist von der zu erreichenden Endkonzentration, und daß der Absorptionsfaktor K stark abnimmt. Die Kurve auf S. 350 macht dies anschaulich;

2. daß die Menge gebundenes Kali zunimmt, sowohl mit der zunehmenden Konzentration des Salzes, wie mit der zunehmenden Verdünnung der Schwefelsäure in der Endlösung. Das K_2SO_4 in Lösung wirkt also der frei gewordenen Schwefelsäure entgegen, in ihrer Zurückwirkung auf das absorbierte Kali, zweifelsohne durch die Bildung von saurem Kalisalz (KHSO_4). Ebenso schwächt das Wasser die anziehende Kraft der freien Schwefelsäure auf das ab-

¹ Journ. prakt. Chem. (1880) 23, 344—345.

sorbierte Kali ab. Je nachdem also die gleiche Menge Kolloid mit einer konzentrierten K_2SO_4 -Lösung und einem größeren Volum derselben in Gleichgewicht kommt, nimmt die absorbierte Menge KOH zu.¹

Man hat also:²

$$C''_{KOH} = f(C'_{K_2SO_4}, C'_{SO_2})$$

und zwar derart, daß C''_{KOH} zunimmt mit $C'_{K_2SO_4}$, und abnimmt mit C'_{SO_2} .³

¹ Das ergibt sich aus der folgenden Übersicht der Versuchsreihen:

Tabelle XI.

Anfangszustand der Versuche	Endzustand der Versuche	In den Versuchen war also
100 mg-Mol. MnO_2 , 2.5 H_2O mit einer Lösung von:	mg-Mol. KOH absorbiert	
5—25 mg-Mol. K_2SO_4 in 100 ccm	von 0.54—1.56	Die Konzentration zunehmend
zweimal (5—25 mg-Mol. K_2SO_4) in 200 ccm	„ 1.32—2.26	Idem, und zweimal mehr Volum
dreimal (5—25 mg-Mol. K_2SO_4) in 300 ccm	„ 2.22—3.04	Idem, und dreimal mehr Volum
viermal (5—25 mg-Mol. K_2SO_4) in 400 ccm	„ 2.44—3.28	Idem, und viermal mehr Volum
300 mg-Mol. K_2SO_4 in 500 ccm	4.58	Idem, und fünfmal mehr Volum

² C''_{KOH} = die Zahl der mg-Mol. Kali durch 1 g-Mol. des Kolloids absorbiert.

$C'_{K_2SO_4}$ = die Endkonzentr. der Lösung an Kaliumsulfat.

C'_{SO_2} = „ „ „ „ „ Schwefelsäure.

³ So wurde z. B. gefunden:

Wenn $C'_{K_2SO_4}$ zunimmt und C'_{SO_2} denselben Wert hat, nimmt C''_{K_2O} zu. In den folgenden drei Versuchsreihen war der Wert von C'_{SO_2} annähernd gleich:

$C'_{K_2SO_4}$	C'_{SO_2}	C''_{K_2O}
3.16	0.32	1.11
3.89	0.30	1.22
8.44	0.35	1.43
7.96	0.45	1.36
22.74	0.41	1.64
52.6	0.43	2.17
57.9	0.46	2.29

Stellt man also die Werte von $C'_{K_2SO_4}$, C'_{SO_3} , C''_{KOH} durch drei rechteckige Koordinaten x , y , z , graphisch dar, so liegen die Werte (x) für C''_{KOH} in einer gebogenen Fläche, welche in der Richtung von x (K_2SO_4) steigt, und in der Richtung von y (SO_3) herabfällt.¹

Den Einfluss der im Kolloid absorbierten Menge von K_2SO_4 auf die absorbierte Menge von KOH habe ich noch nicht untersucht. Ich hoffe durch eine gröfsere Zahl von Absorptionsversuchen, wobei die Verhältnisse zwischen $C'_{K_2SO_4}$ und C''_{KOH} noch mehr variieren als bei den bis jetzt gemachten Versuchen, dazu im stande zu sein.

Noch andere Beispiele von ähnlichen Zersetzungen der Alkalisalze sind bekannt. TOMMASI hat zuerst dieselben bei dem Hydrogel von CuO beobachtet für KCl, KBr, KJ. Säure wird absorbiert, freies Alkali kommt in Lösung. SPRING und LUCION² haben es be-

$C'_{K_2SO_4}$	C'_{SO_3}	C''_{K_2O}
5.26	0.55	0.55
8.77	0.58	0.79
20.60	0.57	1.13
21.83	0.52	1.52

Wenn $C'_{K_2SO_4}$ denselben Wert erhält, jedoch C'_{SO_3} zunimmt, so nimmt C''_{K_2O} ab:

8.44	0.36	1.43
8.87	0.53	0.79
8.83	1.29	0.45
22.74	0.41	1.64
21.83	0.51	1.52
20.60	0.57	1.13

Nehmen $C'_{K_2SO_4}$ und C'_{SO_3} beide zu, so kann es vorkommen, dafs C''_{K_2O} gleichen Wert erhält:

8.87	0.53	0.79
17.15	0.78	0.78
3.49	0.37	1.11
20.60	0.57	1.13
3.89	0.30 ³	1.22
44.55	0.62	1.24

u. s. w.

¹ Das ergab sich aus einer graphischen Konstruktion im Raum. Die Zahl der Versuche ist jedoch noch nicht groß genug gewesen, um eine befriedigende Abbildung davon zu publizieren.

² Z. anorg. Chem. (1892) 2, 195.

stätigt. Von KCl wird eine geringe Menge zersetzt, etwas mehr von KBr, noch mehr von KJ. Bei KBr, und namentlich bei KJ, hat überdies Reduktion statt, so daß sich etwas Cu_2Br_2 und Cu_2J_2 bildet und Sauerstoff sich entbindet, welches nach SPRING und LUCRON vorübergehend K_2O_2 und daraus H_2O_2 bildet. Auch in BaCl_2 - und ZnCl_2 -Lösungen bildet sich einiges basisches Salz, was eine Absorption von HCl beweist.

Die Wirkung ist um so besser, nachdem der Gel rascher nach seiner Bereitung benutzt wird (siehe S. 338). Daß auch ganze Salze und selbst KOH durch den Hydrogel von CuO absorbiert werden, beweist die Thatsache, daß der aus CuSO_4 -Lösung durch Kali präzipitierte Gel nur mühsam durch Auswaschen von K_2SO_4 zu befreien ist und ebenso von KOH, wenn diese im Übermaß zugegeben ist.

Diese Zersetzung der Alkalisalze (von Cl, Br, J) ist allerdings nicht so stark wie von K_2SO_4 durch den roten Hydrogel von MnO_2 .

Die kolloidalen Humussubstanzen, z. B. die sog. Ulmus- und Humussäure, vermögen auch in geringer Menge Chlorammonium, selbst gelöste Karbonate, Phosphate,¹ Borate zu zersetzen; indem sie Base absorbieren und saures Salz bilden, welches die Lösung sauer macht. Darum erhält man eine saure Lösung, wenn man eine humushaltige Ackererde mit Salmiaklösung digeriert.²

Daß die Hydrogels von Fe_2O_3 und Al_2O_3 aus Lösungen von Ammoniaksalzen etwas Säure absorbieren und Ammoniak frei machen, hat WARINGTON beobachtet.³

Höchst merkwürdig ist die Zersetzung von Salzen, welche LINDER und PICTON beobachtet haben, als sie den Hydrosol von As_2S_3 durch ein Salz (z. B. BaCl_2 oder CaCl_2) zur Gerinnung als Gel brachten. Eine kleine Menge Baryum ($2\frac{1}{2}$ mg auf 1 g As_2S_3) verschwand aus der Lösung und wurde als Baryumhydroxyd vom Gel absorbiert, denn der Chlorgehalt der Lösung blieb ungeändert. Diese Base wurde so stark absorbiert, dass sie sich nicht durch Wasser

¹ G. J. MULDER, „Chemie der Ackerkrume“. In der holländischen Ausgabe (1860) I, 440.

A. KÖNIG, *Landw. Jahrb.* (1882) 11, 1—56.

² Ich habe dies schon 1856 bemerkt, als ich viele und dabei thonreiche Ackererden, die bezw. auch humusreich waren, mit Wasser auszog, welche ich mit etwas NH_4Cl versetzt hatte, um den Thon zur Senkung zu bringen.

³ *Journ. prakt. Chem.* (1868) 104, 316.

ganz auswaschen liefs. Mit einer Lösung von Calciumnitrat wurde sie ausgezogen, wie oben mitgeteilt (S. 357.)

Zu derselben Erscheinung gehört wohl die Zersetzung von gelösten Salzen durch animalische und vegetabilische Gewebe. Nach Léo VIGNON¹ absorbiert die mit Ätznatron und Chlorkalk gereinigte Baumwolle eine geringe Menge HgCl_2 aus sehr verdünnter wässriger Lösung und zersetzt davon einen kleinen Teil unter Absorption von HgO . Eine Bildung von Hg_2Cl_2 und die Oxydation der Cellulose durch den freiwerdenden Sauerstoff ist dabei bemerkbar, alles freilich in geringer Menge.

Sollte vielleicht der Freiwerdung von Salzsäure im Magen nicht ein ähnlicher Prozess zu Grunde liegen? Wenn in den Labdrüsen ein Kolloid Kali aus Chlorkalium absorbiert, dann kann HCl frei werden und aus den Drüsen in die Magenflüssigkeit diffundieren, indem das Kali im Kolloid absorbiert wird, welches durch die Drüsenwände nicht diffundiert.

Es ergibt sich aus allem diesem genügend, daß die hydrolytische Spaltung von Salzen unter dem Einfluß von Körpern, welche ein Absorptionsvermögen besitzen, eine allgemeine Erscheinung ist, welche gewifs noch ein eingehendes Studium erheischt. Vieles darin ist noch nicht erklärt.²

XI. Verlust des Absorptionsvermögens durch Modifikation des Gewebebaues und durch Übergang in den krystallinischen Zustand.

Die Gels können auf zweierlei Weise ihr Absorptionsvermögen für Wasser u. s. w. und zu gleicher Zeit für Stoffe in Lösung einbüßen.

1. Wenn sie in einen so dichten Zustand kommen, daß alle Poren oder Hohlräume verschwinden.

2. Wenn sie in ihrer Struktur durch die Hitze so weit modifiziert werden, daß sie in eine Substanz von viel größerer Dichte

¹ *Bull. Soc. Chim.* (1890) 3, 405; (1891) 5, 557. *C. R.* (1893) 116, 517 und 642.

² Ich verweise z. B. auf die Weißgerberei. Es findet dabei aus dem Gerbmittel (eine Alaun-Kochsalz-Lösung), eine Absorption von basischem Salze statt. Das Kochsalz ist zur Erzielung einer guten Gerbung unbedingt nötig. Dieser Prozess, wobei Substitution und Hydrolyse mitwirken können, ist aus den bis jetzt gemachten spärlichen Beobachtungen noch gar nicht erklärbar. (Siehe KÖRNER, Zehnter Jahresber. d. deutsch. Gerberschule, S. 38.)

übergegangen sind, wie ich das experimentell für SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. s. w. bewiesen habe.¹

3. Wenn sie in den krystalloidalen Zustand zu chemischen Hydraten übergehen,² wie ich für Berylloxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd bewiesen habe.³

Als Beispiel führe ich den Hydrogel von Al_2O_3 an; er absorbiert Säuren, Alkalien, Salze (S. 342). So fand⁴ ich für die Absorption von Kaliumsulfat durch 1 g-Mol. Hydrogel von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.55\text{H}_2\text{O}$ ⁵ aus einer Lösung von 1.8 mg-Mol. K_2SO_4 in 1 g-Mol. Wasser die folgenden Werte:

Tabelle XII.

C mg-Mol. K_2SO_4	C_1'' mg-Mol. K_2SO_4	C_2'' mg-Mol. K_2SO_4	K_1	K_2
1.64 ⁷	25.0	4.5 ⁶	15.6	2.7

Obleich die ursprüngliche Lösung bei diesem Versuch nicht stark war, so war die Absorption nicht unbedeutend. Dagegen: nachdem der Gel durch Lösung in Kali und daraus durch langsame Einwirkung von Kohlensäure als chemisches Hydrat — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — abgeschieden war, absorbierte dieses aus Lösungen von 1.8 und 5.4 mg-Mol. K_2SO_4 auf 1 g-Mol. H_2O nichts mehr. Gleiches wurde für den Hydrogel von BeO und für das krystallinische Hydrat ($\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) gefunden. Auch das Vermögen von einigen Oxyden, um als Hydrogels, bei der gewöhnlichen Temperatur, Hydrolyse von Salzen in deren Lösungen hervorzubringen, indem eine gewisse Menge Säure oder Base im Gel absorbiert wird — wie z. B. der Hydrogel von Kupferoxyd aus Alkalisalzen in wässriger Lösung Säure absorbiert (S. 368) — dieses Vermögen kommt diesen Oxyden in ihrem kolloidalen Zustande zu.

Denn krystallinisches Kupferoxydhydrat (nach BECQUEREL und

¹ Zweite Abh. *Z. anorg. Chem.* 18, 122—125.

² Transformation des Colloïdes en Substances cristallines. *Recueil Tr. Ch. Pays-Bas* (1888) 7, 63—67.

³ *Journ. prakt. Chem.* (1882) 26, 227. *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas* (1888) 7, 75—87.

⁴ *L'hydrogel d'alumine et l'hydrate d'alumine. Recueil* 7, 80—85.

⁵ Diese Menge Wasser hielt der Gel ungefähr unter gesättigtem Wasserdampf absorbiert.

nach BÖTTGER bereitet¹⁾, welches eine chemische Verbindung von der Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ darstellt, und welches Siedehitze unter Wasser vertragen kann, ohne Wasser zu verlieren, dieses Kupferoxydhydrat (Kupferhydroxyd) zersetzt nach meinen Versuchen eine 10%ige Lösung von Bromkalium bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst bei 30 und 45°, nicht. Es zersetzt eine 10%ige Jodkaliumlösung bei 30° in sehr geringem Maße und erst bei 45° etwas deutlicher.²

¹ Nach BECQUEREL: durch Einwirkung von CaCO_3 auf $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aq. und Digerieren mit Kalilösung. Nach BÖTTGER: durch Tröpfeln von H_2Naq . in eine siedende Lösung von CuSO_4 und Digerieren mit Kalilösung.

² *Z. anorg. Chem.* 5, 466.

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität, Februar 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1900.

Über einige zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbindungen.

Von

P. WALDEN.

Im Anschluß an eine kurze Mitteilung von J. v. ZAWIDZKI¹ über einige schon vor fünf Jahren in meinem Laboratorium ausgeführte Versuche zur Darstellung von Rhodanatokobaltianen möchte ich mir die nachstehenden Bemerkungen erlauben.

Um die von mir bereits an mehrfachen Typen durchgeführte „Bestimmung der Molekulargrößen von Salzen aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen“² auf weitere sogenannte Doppelsalze auszudehnen, hatte ich (1888) die Doppelcyanide von Kobalt, Nickel, Quecksilber, Silber, Cadmium, Zink dargestellt; auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit hatte sich vorher ergeben, daß Salze, wie Ferro- und Ferricyankalium, Kaliumplatinchlorid, Natriumplatincyankür, Chromicyankalium u. a., entgegen der damals üblichen Auffassung, nicht molekulare, sondern atomistische Verbindungen sind, also Salze von zwei-, drei- und vierbasischen Säuren; hiernach galt es nun, für die oben genannten Doppelcyanide von Kobalt, Nickel u. s. w. nachzusehen, ob und inwieweit auch für sie die damalige Auffassung als „Doppelsalze“, z. B. AgCN.KCN , $\text{Ni(CN)}_2.2\text{KCN}$ u. s. f., stichhaltig sei. Des weiteren wurden die „Doppelsalze“ auch anderer Säuren hergestellt, so das Kaliumplatinrhodanid, Kaliumchromrhodanid; da diese sich den analog gebauten Cyaniden gleich verhielten, so entstand der Gedanke, allen bekannten Cyaniddoppelverbindungen gleich zusammengesetzte Rhodanide parallel zu stellen. Um zu prüfen, wie weit die an den bisher bekannten

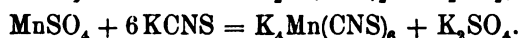
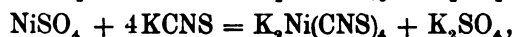
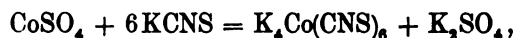
¹ *Z. anorg. Chem.* 22, 422; vgl. auch WERNER, ebenda 22, 91.

² WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 540 (1887); 2, 49 (1888).

Doppelrhodaniden bestätigt gefundene Analogie mit den Cyaniden allgemein sei, habe ich damals (1888) das Studium der Doppelrhodanide begonnen, indem ich die Synthese dieser Körper unternahm.

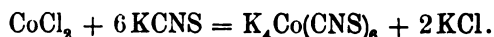
Die Darstellungsart war im Prinzip die folgende:

1. Die konzentrierten wässerigen Lösungen der betreffenden Sulfate (Metall-) wurden versetzt mit der berechneten Menge des Rhodanids (K-, NH₄- oder Ba-), z. B.



Das gebildete Sulfat wurde entweder durch Filtration (BaSO₄) entfernt, oder durch Zusatz von Alkohol gefällt [K₂SO₄·(NH₄)₂SO₄]; die klarfiltrierten Mutterlaugen wurden vorsichtig eingeeengt und zur Krystallisation gebracht;

2. die Metallchloride wurden in Alkohol gelöst und mit alkoholischen Lösungen der Rhodanide (K-, NH₄-) zur Umsetzung gebracht; das ausgeschiedene Kalium- oder Ammoniumchlorid wurde durch Filtration beseitigt, z. B.



Auf diesem Wege wurden erhalten: a) Doppelrhodanide des Kobalts, in langen indigoblauen Prismen, namentlich schön das Kaliumkobaltrhodanid, welches in konzentrierter wässriger, sowie in alkoholischer Lösung blaviolette Färbung zeigt; die vorläufigen Analysen ergaben damals die Zusammensetzung K₄Co(CNS)₆ + 6H₂O. Wurde das Ammoniumkobaltrhodanid mit konzentriertem wässrigem Ammoniak an der Luft wiederholt eingedampft, so resultierte erstens ein braunes, zweitens ein ziegelrotes Rhodanatokobaltiak. b) Kalium- (NH₄- und Ba-) Manganrhodanid, von welchem hellbraune und granatrote Krystalle erhalten wurden; die vorläufige Analyse der helleren Krystalle wies auf die Formel K₄Mn(CNS)₆ + 3H₂O hin. c) Kalium- (Ammonium- und Baryum-) Zinkrhodanid, in farblosen Nadeln erhältlich, wie das vorige in Alkohol leicht löslich; besitzt nach der damaligen Analyse die Zusammensetzung K₂Zn(CNS)₄ + 3H₂O. d) Kalium- (Ammonium- und Baryum-) Cadmiumrhodanid, in tafelförmigen (Ammonium-rhodanid) oder körnigen (Ba-salz) farblosen Krystallen. e) Kaliumquecksilberrhodanid, in Blättchen. f) Nickelrhodanide; von denselben wurden

beim Eindampfen mit wässrigem Ammoniak grünelbe Krystallkörner erhalten.¹

Das weitere analytische und physikalische Studium dieser zahlreichen Rhodanide ist leider bis zum heutigen Tage unterblieben; äußere Umstände haben mich sowohl, als auch Herrn v. ZAWIDZKI, den ich zur Wiederaufnahme meiner Beobachtungen veranlafste, in andere Forschungsgebiete geführt; auch gegenwärtig sehe ich keine Möglichkeit, das Versäumte nachzuholen und meine vor 13 Jahren beabsichtigten Vergleiche der Doppelcyanide mit den Doppelrhodaniden durchzuführen. So dürftig und unvollständig das Mitgeteilte auch sein mag, so erscheint es doch einigen Interesses wert, und ich möchte wünschen, daß jüngere Kräfte sich dieses Studiums annehmen und das von mir Erstrebte in vollkommenerem Mafse durchführen möchten. Zu diesem Behuf sei es noch gestattet, die Daten der elektrischen Leitfähigkeit für die oben angeführten Doppelcyanide hierherzusetzen, indem diese die eigentliche Veranlassung für das Hereinziehen der Doppelrhodanide in den Kreis des Studiums gegeben hatten. Die Messungen sind teils von mir, teils nachher durch Herrn v. ZAWIDZKI gemacht worden; μ_v bedeutet die molekulare Leitfähigkeit bei $t = 25^\circ \text{C}$. für eine Konzentration von einem Äquivalentgrammgewicht des Salzes in v Litern, $\Delta = (\mu_{1024} - \mu_{32})$.

	$v =$	32	64	128	256	512	1024	Δ	μ_∞
1. Kaliumsilbercyanid, $\text{KA}_g(\text{CN})_2$	$\mu =$	103.2	107.3	110.0	112.0	113.3	115.5	12.3	118.5
2. Kaliumquecksilbercyanid, $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$	„	113.1	118.0	120.3	125.1	128.5	134.8	21.7	140.8
3. Kaliumzinkcyanid, $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	„	117.5	121.5	124.6	127.4	129.8	132.4	14.9	138.4
4. Kaliumcadmiumcyanid, $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$	„	110.0	114.1	116.7	118.4	120.8	125.1	15.1	131.1
5. Nitroprussidnatrium, $\frac{1}{2}[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) + 2\text{H}_2\text{O}]$	„	92.1	96.5	100.4	103.6	106.6	109.3	17.2	115.3
6. Kaliumnickelcyanür, $\frac{1}{2}[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 + \text{H}_2\text{O}]$	„	126.2	131.5	136.1	140.1	143.4	146.6	20.4	152.6
7. Kaliumplatinulfocyanid, $\frac{1}{2}[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CNS})_6]$	„	100.8	104.9	108.2	112.0	115.1	118.0	17.2	124.0
8. Kaliumkobaltcyanid, $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$	„	121.5	128.4	136.1	141.7	146.6	151.4	29.9	159.4
9. Kaliummanganicyanid, $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$	„	126.3	130.5	134.7	135.3	138	143	16.7	?

¹ Die näheren Angaben über alle genannten Verbindungen sind durch eine unfreiwillige Zerstörung meiner damaligen Laboratoriumsnotizen leider unmöglich gemacht worden.

Die Δ -Werte zeigen, daß die Salze 1—8 sich recht befriedigend der Valenzregel¹ anpassen, somit sich als komplexe Salze ansprechen lassen, indem nur das Cadmium- und Zinksalz eine geringere Beständigkeit und eine wenn auch unbedeutende hydrolytische Spaltung erkennen lassen; das Mangansalz giebt fast momentan einen flockigen Niederschlag, infolgedessen sind die erhaltenen Daten nur Näherungswerte, die zudem von der Versuchsdauer beeinflußt werden.

Die Werte μ_{∞} stellen die Grenzwerte für die elektrische Leitfähigkeit der obigen komplexen Salze vor und sind auf Grund der von BREDIG² ermittelten Daten aus μ_{1024} berechnet worden; aus ihnen lassen sich durch Abzug der Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumions (= 70.6) und des Natriumions (= 49.2) die Wanderungsgeschwindigkeiten der nachstehenden Anionen ableiten:

- Für das einwertige Anion der Silbercyanwasserstoffsäure:
 $\text{Ag}(\text{CN})_2' = (118.5 - 70.6) = 47.9;$ ³
- für das zweiwertige Anion der Quecksilbercyanwasserstoffsäure:
 $\text{Hg}(\text{CN})_4'' = (140.8 - 70.6) = 70.2;$
- für das zweiwertige Anion der Zinkcyanwasserstoffsäure:
 $\text{Zn}(\text{CN})_4'' = (138.4 - 70.6) = 67.8;$
- für das zweiwertige Anion der Cadmiumcyanwasserstoffsäure:
 $\text{Cd}(\text{CN})_4'' = (131.1 - 70.6) = 60.5;$
- für das zweiwertige Nitroprussidion: $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})'' = (115.3 - 49.2) = 66.1;$
- für das zweiwertige Anion der Nickelcyanwasserstoffsäure:
 $\text{Ni}(\text{CN})_4'' = (152.6 - 70.6) = 82.0;$ ⁴
- für das zweiwertige Anion der Platinrhodanwasserstoffsäure:
 $\text{Pt}(\text{CNS})_6'' = (124.0 - 70.6) = 53.4;$
- für das dreiwertige Anion der Kobaltcyanwasserstoffsäure:
 $\text{Co}(\text{CN})_6'' = (159.4 - 70.6) = 88.8.$ ⁵

Unter Hinweis auf die soeben erschienene Untersuchung von H. SCHUMANN⁴ „Über die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak“ gestatte ich mir die Bemerkung, daß von mir ebenfalls das Studium der Einwirkung von flüssigem Schwefeldioxyd auf Stickstoffbasen eingeleitet worden ist,⁵ indem vornehmlich tertiäre

¹ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 75; 2, 843; WALDEN, ebenda 1, 529; 2, 49; BREDIG, ebenda 12, 231; 13, 197.

² BREDIG, ebenda 13, 198.

³ Vgl. auch BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 233, 236, 238.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 23, 43 (1900).

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2862 (1899).

und sekundäre Amine chemisch und physikalisch untersucht werden; es sei nur nebenbei bemerkt, daß auch tertiäre Basen, $\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{matrix}$, mit Schwefeldioxyd sich verbinden, bezw. in flüssigem Schwefeldioxyd eine oft beträchtliche elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Riga, Polytechnicum, Februar 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1900.

Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums.

Von

MORITZ ECKARDT und EDMUND GRAEFE.

(Vorläufige Mitteilung.)

Nachdem es uns gelungen ist, eine rationelle Methode zur Darstellung des Cäsiums¹ aufzufinden, war es unser ferneres Bestreben, näheres über das physikalische und chemische Verhalten dieses bisher so wenig bekannten Metalles zu erfahren.

Zur Feststellung der physikalischen Eigenschaften benutzen wir Cäsium, welches aus Cäsiumkarbonat, von TH. SCHUCHARDT in Görlitz bezogen, auf die schon beschriebene Methode² hergestellt war.

Das Karbonat erwies sich als spektralrein, so daß jeder Zweifel an der Reinheit des verwendeten Metalles hinfällig ist.

Bei unseren Arbeiten verwendeten wir mit Erfolg bei einigen Bestimmungen z. B. spezifisches Gewicht und Leitfähigkeit, das Quecksilber als Vergleichsflüssigkeit, da das Cäsium in flüssiger Form angewendet worden ist.

Dies konnten wir um so leichter thun, als die hierbei in Betracht kommenden physikalischen Konstanten des Quecksilbers sehr genau erforscht sind.

Das Arbeiten mit dem geschmolzenen Cs gestaltete sich insofern schwierig, als sich das Metall bei Berührung mit Luft sofort entzündet. Läßt man einen Tropfen herabfallen, so zerspringt derselbe in mehrere Kugeln, die brennend umherspringen, wie dies z. B. beim geschmolzenen, hochoberhitzten Antimon der Fall ist.

Um daher einer Entzündung vorzubeugen und um zugleich die Oxydation zu verhindern, die zu fehlerhaften Werten hätte Anlaß geben können, genügte es, das Metall in den zur Messung verwen-

¹ *Z. anorg. Chem.* 22 (1899), 158.

² *l. c.*

deten Apparaten mit einer, wenn auch sehr dünnen Paraffinölschicht zu bedecken.

Das spezifische Gewicht des Cs in geschmolzenem Zustande wurde zuerst festgestellt. Die gewöhnliche Methode, dasselbe durch Gewichtsabnahme in einer Flüssigkeit zu bestimmen, versagte, da das Metall in der benützten Flüssigkeit (Paraffinöl von 0.872 spez. Gew.) zu große Reibung erfuhr, sodass die Wage kaum noch auf die mg empfindlich war.

Wir führten dies nun folgendermassen aus: Kleine, hohle Glas- kugeln von bekanntem Gewicht (ähnlich wie solche bei der Titration der rauchenden Schwefelsäure zum Abwiegen benützt werden) saugten wir ganz voll Quecksilber, dessen Dichtigkeit wir bei der betreffenden Temperatur berechneten, und bestimmten sodann das absolute Gewicht dieser Pipetten mit dem Quecksilber.

Auf diese Weise wurde das Volumen der benützten Kugeln sehr genau ermittelt.

Darauf wurden die Kugeln mit flüssigem Cäsium von 40° voll- gesaugt, und nachdem das Cs erstarrt war, wobei eine Kontraktion erfolgte, gewogen und die Dichte bei dieser Temperatur wie folgt bestimmt:

1.8274	}	Wir arbeiteten dabei mit Mengen von je 8 g Cs.
1.8272		
1.8288		
1.8281		
1.8252		

Der Erstarrungspunkt des Cs ist durch mehrere Versuche übereinstimmend zu **26.37° C.** gefunden worden. ✓

Um die Leitfähigkeit des Metalles im flüssigen Zustande zu bestimmen, verfahren wir wie folgt:

Eine Glasröhre wurde mit Quecksilber gefüllt und dessen Wider- stand gemessen, dieselbe Glasröhre sodann voll Cs gesaugt und **abermals** gemessen, wobei infolge der starken Kontraktion beim Erstarren der Cäsiumfaden zerriss, so dass dessen Widerstand in festem Zustand auf diesem Wege nicht bestimmt werden konnte.

Nun führten wir die ca. einen Meter lange Glasröhre in eine andere mit heissem Wasser gefüllte Glasröhre ein und unterhielten durch zweckmäßige Rührvorrichtung die Temperatur des Bades möglichst gleichmässig, wobei, während das Wasser erkaltete, die Messungen stattfanden und dabei folgendes Resultat ergaben. Der Widerstand der Quecksilbersäule war 0.719 Ω bei 20°.

Der Widerstand des Cs dagegen war bei	{	44° = 0.324
		39° = 0.315
		34° = 0.314
		32° = 0.3125
		29° = 0.3025
		27° = 0.2972
		25° = ∞ ,

letzterer Wert (bei 25°) rührt daher, daß der Cäsiumfaden zerrissen war. Nimmt man die Leitfähigkeit des Quecksilbers (Silber 100) gleich 1.5 an, so ergibt sich für die Leitfähigkeit des Cs kurz oberhalb seines Schmelzpunktes (bei 27°) eine Leitfähigkeit von 3.63.

Bestimmung der spezifischen Wärme des Cäsiums.

Diese Bestimmung geschah mit dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter. Das Cs wurde in einem kleinen Glasgefäß, dessen spezifische Wärme vorher bestimmt war, auf 26° erwärmt und dann in das vom Eismantel umschlossene Kalorimetergefäß fallen gelassen. Um möglichst schnelle Ablesungen ausführen zu können, fanden wir es vorteilhaft, an die innere Wand des Gefäßes ein dünnes Silberblech dicht anzulegen, wodurch der Wärmeausgleich viel schneller erfolgte. Von der Strecke, die sich der Quecksilberfaden zusammenzog, wurde die durch das Glasgefäß allein hervorgerufene Kontraktion abgezogen und aus dem bleibenden Rest die spezifische Wärme des Cs bestimmt. Es wurde dieselbe im Mittel von sechs, gut mit einander übereinstimmenden Beobachtungen gefunden zu 0.04817,²⁶ so daß die Atomwärme 6.406 beträgt, was mit dem DULONG-PETIT'schen Gesetze in Einklang steht. War nun die spezifische Wärme bekannt, so war es ein leichtes, auch die Schmelzwärme des Cs zu bestimmen.

Ermittlung der Schmelzwärme des Cäsiums.

Dieselbe geschah nach derselben Methode und mit denselben Apparaten wie bei der Bestimmung der spezifischen Wärme des Cs. Nur wurde diesmal das mit dem Metall gefüllte Fläschchen kurz über den Schmelzpunkt des Metalles, auf 27°, in einem löffelartigen Thermometer erwärmt. Die Kontraktion, die durch das Fläschchen mit dem Metall bei dieser Temperatur durch die spezifische Wärme allein hervorgebracht werden sollte; ließ sich aus der spezifischen Wärme der Glassorte des Fläschchens (zu 0.17384 bestimmt) und der des Cs = 0.04817 berechnen. Die Differenz mit dem beobachteten Werte mußte durch die beim Erstarren des Metalles abgegebene Wärme hervorgerufen sein. Es wurde auf diese Weise aus

dem Mittel von sechs Beobachtungen die Schmelzwärme für 1 g Cs gefunden zu 3.73 cal. ✓

Volumenänderung des Cäsiums beim Erstarren.

Die Bestimmung desselben ist folgendermaßen ausgeführt worden. Eine Glaskugel, die auf beiden Seiten in Kapillaren auslief, wurde fast vollständig mit geschmolzenem Cs, und der noch übrig bleibende Raum mit Paraffinöl gefüllt. Nach dem Erstarren des Metalles wurde die Kugel gewogen. Es war nun über dem Paraffin infolge der Kontraktion des Metalles kein Übergang in den festen Zustand ein Luftraum entstanden, der mit Paraffinöl nachgefüllt wurde, und nun stellten wir nochmals das Gewicht fest. Sodann wurde die Kugel bis zum Schmelzen des Cs erwärmt und das aus der Kapillare infolge der Volumenvermehrung des Metalles herausgedrückte Paraffinöl mit Fliesspapier weggenommen und wiederum die Kugel gewogen. Es zeigte sich, daß die Gewichtszunahme, die das Gefäß beim Nachfüllen des Paraffins erfuhr, übereinstimmte mit der Abnahme beim Austreten desselben. Mehrmals wiederholte Versuche ergaben immer genau dasselbe Resultat. Aus dem bekannten Volumen des eingewogenen Cs, der Menge des nachgefüllten bzw. ausgetretenen Paraffins und dem spezifischen Gewicht desselben liefs sich die Volumenabnahme beim Übergang in den festen Zustand berechnen. Wir fanden, daß 1 ccm geschmolzenes Cs sich beim Erstarren um 0.02627 ccm. zusammenzieht, was einer Volumkontraktion von 2.627 % entspricht.

Ausdehnung des geschmolzenen Cäsiums.

Die Ausdehnung des Cs ist genau so festgestellt worden, wie die Volumenveränderung beim Schmelzen desselben. Die mit Cs und übergeschichtetem Paraffinöl gefüllte Kugel wurde bis zum Schmelzen des Cs erwärmt und, nachdem das ausgeflossene Paraffinöl weggenommen war, gewogen, alsdann weiter erwärmt und nach 10° Differenz, nachdem das nunmehr nur noch durch die Ausdehnung des flüssigen Cs herausgedrängte Paraffin weggenommen war, abermals gewogen. Dies wurde in Intervallen von 10° zu 10° C. fortgesetzt bis 100°. Aus dem bekannten Volumen des Metalles, dem spezifischen Gewichte des Paraffinöles und der Abnahme des Gewichtes zwischen den einzelnen Wägungen berechnete sich der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen Cs zu 0.000368

mit Berücksichtigung der kubischen Ausdehnung des Glases (0.0000268 REGNAULT), der faktische zu **0.0003948** pro 1° Temperaturzunahme.

Eine Abweichung davon konnten wir innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturen von 27°—100° nicht beobachten. Die Ausdehnung des Paraffinöles ist wegen der gegen das Cs ganz verschwindenden Menge in der Rechnung nicht berücksichtigt worden.

Spezifisches Gewicht des Cäsiums.

War die Ausdehnung des Cäsiums, sowie die Volumenveränderung beim Schmelzen bekannt, so erübrigt es noch, das spezifische Gewicht des festen Cs zu bestimmen. Die Rechnung führte zu folgenden Werten:

$$\begin{aligned} \text{Flüssiges Cs bei } 40^\circ \text{ C.} &= \mathbf{1.827}, \\ \text{„ „ bei } 27^\circ \text{ C.} &= \mathbf{1.836}, \end{aligned}$$

berechnet aus den Ausdehnungskoeffizienten.

Das spezifische Gewicht des festen Cs bei 26° fanden wir aus dem bei 27° und der Volumenverminderung beim Erstarren des Cs zu 1.886.

Diese letzte Zahl ist eine Bestätigung des schon früher von SETTEBERG gefundenen Wertes von 1.88.

Dies ist um so mehr von Interesse, als dieser Wert neuerdings¹ von E. MENCKE einer Revision unterzogen worden war; er fand das spezifische Gewicht des Cs zu 2.40003 und berechnete daraus das Atomvolumen zu 55.3 statt 70.6, wie es früher angenommen worden war.

Zusammenfassung der Resultate unserer Arbeit.

Es wurden bestimmt:

Spez. Gewicht des flüssigen Cs bei 40°	= 1.827
Spez. Gewicht des flüssigen Cs bei 27°	= 1.836
Spez. Gewicht des festen Cs bei 26°	= 1.886
Erstarrungspunkt des Cs	= 26.87°
Leitfähigkeit bei 27°	= 3.63 (Ag = 100)
Spezifische Wärme	= 0.04817
Atomwärme	= 6.406
Schmelzwärme	= 3.73 cal. pro 1 g
Kontraktion beim Erstarren	= 0.02627 pro 1 ccm = 2.627 Vol. Proz.
Ausdehnungskoeffizient	= 0.0003948.

¹ Chem. Centralbl. (1899).

Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule abgeschlossen im Dezember 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1900.

Über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen; eine Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen.¹

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS.²

Im vergangenen Jahre sind drei interessante Mitteilungen von KÜSTER und THIEL³ über mehrere Methoden erschienen, welche gestatten, Baryumsulfat eisenfrei aus eisenhaltigen Lösungen zu fällen. Eine der von ihnen vorgeschlagenen Methoden stellt eine ausgezeichnete Bereicherung unserer immer noch unvollkommenen analytischen Kenntnisse vor, und die Chemikerwelt ist ihnen für den bei aller Einfachheit sehr sinnreichen Vorschlag zu großem Dank verpflichtet.

Ogleich ich nun nicht im geringsten das Verdienst ihrer interessanten Arbeit schmälern möchte, muß ich doch auf verschiedene, denselben Gegenstand in theoretischer Hinsicht behandelnde Arbeiten aufmerksam machen, deren Erwähnung sie in ihren Arbeiten unterlassen haben.

In der ersten Abhandlung, in der KÜSTER und THIEL ihre bewundernswerte analytische Entdeckung aus einander setzen, schreiben sie die „Okklusion“ von Eisenoxydsulfat der Gegenwart von Ferrionen zu. Interessant ist, daß dieser Gedanke, dessen Unrichtigkeit sie nachher selbst nachgewiesen haben, sie zu dem gewünschten Ziele leiten sollte, woraus man schließen kann, daß selbst ein

¹ Auch teilweise in *Proc. Am. Ac.* veröffentlicht.

² Ins Deutsche übersetzt von S. STEINHÄUSER.

³ KÜSTER und THIEL, *Z. anorg. Chem.* 19, 97 (1899); 21, 73 (1899); 22, 424 (1900).

nicht richtiger Gedanke besser ist als gar keiner. OSTWALD¹ zeigt in einem Referat über diese Arbeit, daß nicht die Ferriionen, sondern höchstwahrscheinlich ein Molekularkomplex die Okklusion verschuldet, und KÜSTER und THIEL beschreiben in ihrer letzten Arbeit Versuche, welche die Richtigkeit von OSTWALD's Vermutung zweifellos bestätigen. Merkwürdigerweise halten sie indessen in ihrer Schlufszusammenfassung an der Erklärung fest, daß die Ferriionen das wirksame Agens sind.

Es ist ebenfalls auffallend, daß sie folgende Erklärung in einer vor mehr als zehn Jahren von Professor JANNASCH und mir veröffentlichten Abhandlung² übersehen haben sollten. Bei Besprechung der fraglichen Erscheinung sagten wir: „Es läßt sich unmittelbar annehmen, daß das Eisen als eine Doppelverbindung mit Baryum als Baryumferrisulfat gefällt wird, welches wahrscheinlich ein Molekül gebundenes Wasser (sog. Konstitutionswasser) enthält.“ KÜSTER und THIEL haben sich für den ersten Teil dieser unvollständigen Hypothese erklärt, anscheinend ohne zu wissen, daß die Hypothese an sich nicht neu ist. Sie haben außerdem der Substanz eine willkürliche Formel gegeben, wohingegen wir uns nicht erkühnten, ihre genaue Zusammensetzung oder den Vorgang ihrer Okklusion zu erklären.

Drei Jahre später beschrieb SCHNEIDER³ einige interessante Versuche, durch welche es wahrscheinlich gemacht wurde, daß die Okklusion des Doppelsalzes oder Komplexes eine Art fester Lösung ist. Der Gedanke war jener Zeit neu und fand keine allgemein günstige Aufnahme; aber die Kenntnis dieser Arbeit würde KÜSTER und THIEL Mühe erspart haben.

Nach weiteren zwei Jahren veröffentlichte GLADDING⁴ im Jahre 1894 eine Modifikation der LUNGE'schen Methode, Baryumsulfat eisenfrei zu fällen, die als die bequemste bis dahin veröffentlichte zu bezeichnen ist. Er fällte das Eisen mit Ammoniak, filtrierte, ohne besonders auszuwaschen, fügte nach dem Ansäuern des Filtrats einen Überschufs von Chlorbaryum hinzu und brachte dann die Hauptmenge des Baryumsulfats mit dem geringen Rest desselben Körpers, welcher aus dem Eisenhydroxyd erhalten wurde, zusammen. Der Hauptunterschied zwischen dieser Methode und der von KÜSTER

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 29, 340 (1899).

² JANNASCH u. RICHARDS, *Journ. pr. Chem.* [2] 39, 321 (1889).

³ E. A. SCHNEIDER, *Zeitsch. phys. Chem.* 10, 425 (1892).

⁴ T. S. GLADDING, *Journ. Am. Chem. Soc.* 16, 398 (1894); 17, 397 (1895).

und THIEL ist darin zu erblicken, daß sie bewiesen, es sei unnötig, das Eisenhydroxyd abzufiltrieren, bevor man das Chlorbaryum hinzufügt.

Es ist indessen höchstwahrscheinlich, daß KÜSTER und THIEL die Arbeit GLADDING's nicht kannten und daher den Vorgang ganz unabhängig entdeckten.

Nun müssen wir aber einige Augenblicke der Betrachtung der Natur und Ursache dieser Art Okklusion widmen. Erstlich muß sie scharf unterschieden werden von dem mechanischen Einschluss von Mutterlauge, welcher alle krystallinischen Niederschläge auszeichnet. Größere Krystalle enthalten zuweilen so viel eingeschlossene Mutterlauge, daß ihr Gewicht um mehrere Bruchteile eines Prozentes vermehrt wird; diese Verunreinigung besteht natürlich in der Hauptsache aus Wasser. Man kann jedoch leicht zeigen, daß dieser Einschluss nicht sehr bedeutend ist, wenn man etwa Calciumkarbonat aus einer Lösung fällt, die eine leicht nachzuweisende Substanz, wie Chlornatrium, in großer Menge enthält. Herr R. P. CUSHING war so freundlich, eine Anzahl solcher Versuche für mich anzustellen und fand, daß selbst in einer gesättigten Salzlösung nicht mehr als 0.1 % des Niederschlages aus Chlornatrium bestanden. Natürlich stellt dieser Wert das Maximum dar, denn etwas von der Substanz kann ebenso gut durch „Okklusion“ wie durch mechanischen „Einschluss“ mitgerissen worden sein.

Sehr verschieden von dem mechanischen Vorgang des Einschlusses zeigt sich das Verhalten des Baryumsulfats, bei dem die Verunreinigungen bis zu einem Betrag von mehreren Prozenten anwachsen können und der Fremdkörper gleichmäßig durch die ganze Masse verteilt ist. Die Versuche SCHNEIDER's zeigen, daß der Betrag der Okklusion in gleichem Masse, wenn auch nicht in genauem Verhältnis mit der steigenden Konzentration der Verunreinigung in der Lösung wächst. Es ist durchaus klar, daß wir hier einen Spezialfall des Gesetzes der Verteilung behandeln; KÜSTER und THIEL dachten offenbar an diese Möglichkeit, aber sie verfolgten den Gedanken nicht weiter. Nur kann hier die Verteilung allein im Augenblick der Fällung vor sich gehen, weil später die Starrheit des festen Körpers die freie Bewegung verhindert. Ich habe in der vorliegenden Abhandlung den Namen Okklusion für diese Erscheinung beibehalten, weil mir kein anderer Ausdruck so passend erscheint. Es besteht in der That eine gewisse

Ähnlichkeit zwischen der Okklusion des Wasserstoffes im Palladium und der gleichmäßigen Verteilung eines gelösten Körpers aus der Lösung heraus in einen festen Niederschlag hinein, und da der Name zu keinem Mißverständnis Anlaß geben kann, wird er seinem Zweck entsprechen.

Sicherlich dürfte das Studium des Gesetzes der Verteilung in anderen Fällen auch auf diesen durch Analogie einiges Licht werfen. Wenn Salzsäure zwischen ihrer wässerigen Lösung und dem dampfförmigen Zustand verteilt ist, so ist nur die Konzentration des undissoziierten Teiles bei der Verteilung interessiert, weil Ionen nur in Lösung bestehen können. Gleicherweise kommt nur der undissoziierte Teil der Säure in Betracht, wenn eine mächtig starke Säure zwischen Wasser und Äther verteilt ist, weil der Äther keine beträchtliche Dissoziation veranlaßt. Aus dieser Analogie könnte man folgern, daß die bei Fällungen mitgerissene Gruppe nicht aus Ionen, sondern vielmehr aus elektrisch neutralen Komplexen besteht. Diese Folgerung kann noch nicht mit voller Bestimmtheit ausgesprochen werden, denn wir wissen wenig darüber, wie weit die Dissoziation in festen Körpern gehen mag; aber klar beweisende Versuche vermögen diese Ansicht zu stützen. Im Jahre 1894 machten RICHARDS und PARKER¹ die Beobachtung, daß die Okklusion von Baryumchlorid durch Baryumsulfat sehr stark anwächst, wenn man zu der Chlorbaryumlösung vorher Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. So veranlaßte beispielsweise die Hinzufügung von 20 ccm konzentrierter Salzsäure fast doppelt so starke Okklusion wie die Zugabe von 10 ccm in einem anderen sonst ganz gleichen Versuche. Die Erscheinungen, welche die Vermischung zweier Flüssigkeiten begleiten, sind so unbestimmt, daß es gefährlich ist, die quantitative Deutung dieser Beziehungen zu versuchen; qualitativ steht dieses Resultat ganz im Einklang mit dem Gesetz der Massenwirkung, unter der Voraussetzung, daß man der undissoziierten Gruppe die Teilnahme daran zuschreibt.

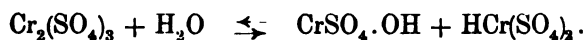
Über die Natur der elektrisch neutralen Gruppe, mit welcher wir es hier zu thun haben, kann man sich nicht leicht eine Vorstellung machen. KÜSTER und THIEL glauben, daß es $\text{Ba} [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ist, aber diese Vermutung ist noch ganz und gar unbewiesen. Die Analogie mit dem Chrom, welche sie anführen, ist ein

¹ *Proc. Am. Acad.* 31, 74 (1894). — *Z. anorg. Chem.* 8, 420, 1895.

ausgezeichneter Gedanke, aber sie wenden ihren nützlichen Vergleich nicht ganz glücklich an.

RECOURA,¹ WHITNEY² und andere haben gezeigt, daß eine „modifizierte“ grüne Lösung von Chromsulfat sicherlich Wasserstoffionen enthalten muß. Das heißt, die Lösung ist hydrolysiert und muß demnach gleichfalls einen basischen Komplex enthalten.³ Auch zeigte sich, daß in Gegenwart beträchtlicher Mengen freier Schwefelsäure ein entgegengesetzter Komplex, Chromschwefelsäure H_2SO_4 , $Cr_2(SO_4)_3$ (oder einfacher $HCr(SO_4)_2$) gebildet wird. Keiner dieser Herren hat jedoch die Erklärung durch den Vorschlag einer vollständigen Hypothese ergänzt. Dies möge im folgenden geschehen. —

Indem durch die fortschreitende Hydrolyse des normalen violetten Chromsalzes Säure freigemacht wird, muß durch eben diese Säure wenigstens zum teil Chromschwefelsäure gleichzeitig gebildet werden. Es muß also etwa die folgende Reaktion statt haben:



Dabei sind die genauen Verhältnisse vielleicht nicht ganz richtig representiert; doch stimmt diese Schreibweise mit den quantitativen Beobachtungen von WHITNEY und RECOURA ganz vortrefflich überein. Diese Forscher haben nämlich gefunden, daß je ein Chromsulfatmolekül im stande ist, ein Wasserstoffion zu liefern; sowie daß nur ein Drittel der Schwefelsäure sofort fällbar sei. Die Erklärung ist bei weitem einfacher als die verwickelten Annahmen von RECOURA.

Unserer früheren Hypothese gemäß, sollte diejenige Verbindung, die am wenigsten dissoziiert wird, hauptsächlich die Ursache der Okklusion im Bariumsulfat sein. Nun zeigen die Leitfähigkeitsmessungen von WHITNEY, daß der Säurekomplex viel weitgehender ionisiert ist, wie der basische. Daher vermute ich, daß es hauptsächlich der basische Komplex ist, der vom Niederschlag okkludiert ist.

Wenden wir uns nun zu den Ergebnissen der Arbeit von KÜSTER und THIEL, so finden wir andere Gründe, die das Vorhandensein eines basischen Komplexes in dem Niederschlage beweisen. Auf den Seiten 439—440 ihrer dritten Abhandlung zeigen

¹ RECOURA, *Ann. chim. phys.* [4] 7, 497.

² WHITNEY, *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 40 (1896).

³ Eine übersichtliche Zusammenstellung der zu Gunsten dieser Ansicht anführbaren Gründe findet sich in einer kürzlich erschienenen Arbeit von WHITNEY, *Journ. Am. Chem. Soc.* 21, 1075 (1899).

sie, daß Ansäuern die Okklusion des Eisenkomplexes sehr stark vermindert. Das stimmt vollkommen mit der hier vertretenen Ansicht überein; denn nach dem Massengesetz muß das Ansäuern die Konzentration des basischen Komplexes in der Lösung vermindern und folglich auch nach dem Verteilungsgesetz die Menge, welche in den Niederschlag geht. Allerdings wird nun wiederum die Beweiskraft dieser Beobachtung durch zwei Thatsachen geschwächt; erstens haben KÜSTER und THIEL hier nicht die Thatsache in Betracht gezogen, daß Salzsäure das Gewicht des Niederschlages durch Mitreißen von mehr Baryumchlorid vermehrt; und zweitens schafft das Ansäuern mit Salzsäure unzweifelhaft einen Chloridkomplex, welcher wohl nicht so stark durch das Baryumsulfat okkludiert wird wie der Sulfatkomplex. Um die Wirkung des Wasserstoffions ordentlich zu studieren, sollte man sich nicht einfach auf das Gesamtgewicht des gemischten Niederschlages verlassen, sondern sollte die in dem Niederschlag vorhandene Eisenmenge quantitativ bestimmen und sie mit der Menge vergleichen, welche in einem Niederschlag vorhanden ist, den man aus einer Lösung erhält, die dieselbe Menge Eisen und so viel Chlornatrium enthält, wie der in dem ersten Fall angewandten Menge Salzsäure entspricht. Trotz dieser Einwände ist aber die von KÜSTER und THIEL beobachtete Wirkung so groß, daß man einen Teil derselben der Wirkung des Wasserstoffions zuschreiben muß, und folglich auch annehmen kann, daß die betreffende Substanz ein basischer Komplex ist. KÜSTER und THIEL haben keine Erklärung für die Wirkung des Wasserstoffions gegeben.

Ferner zeigen KÜSTER und THIEL (S. 437—438), daß die durch die Verdünnung hervorgerufene Hydrolyse die Zufügung von viel Wasser verbietet, weil dadurch eine recht beträchtliche proportionale Zunahme am absorbierten Teil hervorgerufen wird. Dafür kann man ebensogut sagen, daß der betreffende Komplex basisch ist, denn diese Hydrolyse schließt unzweifelhaft die Ionisation des Wasserstoffes ein.

Noch ein anderer, obgleich weniger zwingender Beweisgrund für die basische Natur des Komplexes ist die Thatsache, daß JANNASCI und ich fanden, das unreine Baryumsulfat sei im stande, über 3% Wasser bei 250° zurückzuhalten. Obgleich es nicht unmöglich ist, daß dies wenigstens teilweise einfach mechanisch eingeschlossen oder als Krystallwasser vorhanden ist, so ist man doch geneigt

es teilweise der Existenz von Hydroxyd im Niederschlage zuzuschreiben.

Vor länger als einem Jahre begann ich die Okklusion mit Hilfe der bekannten Thatsache zu studieren, daß grünes Chromsulfat in großer Menge durch Baryumsulfat okkludiert wird.

Ich wählte Chrom anstatt Eisen, weil sein Komplex beständiger und gründlicher durchforscht ist. Die Untersuchung wurde von Hrn. R. P. CUSHING begonnen und wird jetzt von Hrn. F. BONNET fortgesetzt. Da das gefällte Baryumsulfat grün ist, so muß man unmittelbar annehmen, daß die grüne Modifikation oder der Komplex für die Okklusion verantwortlich ist. Die Arbeit ist noch nicht fertig zur Veröffentlichung, aber unsere Ergebnisse stimmen gut mit denen von KÜSTER und THEEL überein, während unsere Erklärung der in dieser Abhandlung gegebenen entspricht. Wir studieren ferner das Aluminiumsulfat, welches gleichfalls einen der Okklusion durch Baryumsulfat in beträchtlichem Maße unterliegenden Komplex zu bilden scheint.¹

Diese Abhandlung soll als Einleitung für zwei andere Abhandlungen über Spezialfälle von Okklusion dienen. Die Hauptpunkte, auf welche Nachdruck zu legen ist, sind folgende:

1. Okklusion aus Lösungen unterscheidet sich vom Einschluss dadurch, daß sie eine innigere und weniger mechanische Mischung darstellt.

2. Okklusion unterscheidet sich von Adsorption dadurch, daß sie die ganze Masse des Niederschlages angeht und nicht nur die Oberfläche. Deswegen findet Okklusion, wenn sich der Niederschlag einmal gebildet hat, nur mit sehr großer Langsamkeit statt, weil die festen Niederschläge schwer durchdringbar sind. Neue Beweise hierfür werden in einer der folgenden Abhandlungen erbracht werden.

3. Verschiedene Niederschläge haben eine wechselnde Fähigkeit, andere Substanzen zu okkludieren, wie verschiedene Flüssigkeiten sie haben, andere Substanzen aufzulösen. Diese Eigenschaft kann ebensowenig vorausgesagt werden, wie die Auflösungsfähigkeit.

4. Der Vorgang der Okklusion besteht wahrscheinlich in der Verteilung einer elektrisch neutralen, einfachen Substanz oder eines Komplexes zwischen der Lösung selber und dem festen Niederschlag im Augenblick, wo er sich in der Lösung bildet. Deswegen veranlaßt jede Änderung an den in Lösung befindlichen Substanzen,

¹ PECKHAM, *Journ. Am. Chem. Soc.* 21, 772 (1899).

welche die Konzentration in der Lösung der fraglichen Gruppe herabzumindern strebt, die Verringerung der okkludierten Menge.

5. Die Natur der Gruppen, welche beim Eisen, Chrom und Aluminium der Okklusion verfallen, ist noch nicht bestimmt; sie sind aber wahrscheinlich basischer Natur und identisch mit den basischen Komplexen von RACOURA und WHITNEY.

6. Die grüne Chromsulfatlösung enthält wahrscheinlich nicht nur einen basischen Komplex, sondern auch eine Chromschwefelsäure, die nicht durch Baryumlösungen fällbar ist. Diese Verbindung, ist nur wenig durch Baryumsulfat okkludiert, weil sie stark dissoziiert wird. Die ganze Sache wird jetzt hier weiter untersucht werden, weil die Hypothesen weitere experimentelle Prüfung verlangen.

Harvard University, Cambridge, Mass., 2. Febr. 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1900.

Referate.

Allgemeines.

Über anorganische Fermente, von G. BREDIG und R. MÜLLER VON BERNECK.
(*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 258—353.)

Die vorliegende Arbeit bildet einen sehr wertvollen Beitrag zu dem ebenso interessanten wie geheimnisvollen Kapitel der Katalysatoren. Als katalysierende Substanz diente eine kolloidale Platinlösung, welche man nach BREDIG aus einer Platinkathode durch den Lichtbogen unter Wasser erhält. Solche Präparate wirken ganz wie Platinmohr, gestatten aber ein genaues und bequemes Dosieren. In dieser Form wirkt Platin noch in ganz außerordentlicher Verdünnung. Ein Grammatom, gelöst in 70 Millionen Liter Wasser, beschleunigt die Zersetzung der mehr als millionenfachen Menge Wasserstoffsperoxyd noch sehr meßbar, und zwar verläuft die Zersetzung monomolekular nach dem Schema $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (also nicht $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$!). Fremde Stoffe beeinflussen die Wirkung des Platins in sehr verschiedener Weise oft sehr stark. Besonders interessant ist das „Vergiften“ des Platins. Merkwürdigerweise wird das Platin vielfach durch dieselben Stoffe „getötet“, welche auch die organischen Fermente unwirksam machen. So wirkt Blausäure 1:1000000 normal schon stark hemmend, fast ebenso stark Schwefelwasserstoff und Sublimat. Die Platinlösung hat weiter mit den organischen Fermenten noch das gemein, daß sie sich von der Vergiftung „wieder erholen“ kann. Die Wirkung des kolloidalen Platins auf Wasserstoffsperoxyd kann nicht (nach GERNEZ) dadurch erklärt werden, daß es die Übersättigung der Lösung an Sauerstoff mechanisch aufhebt, denn dann müßten poröse Körper (Glaspulver) ebenso wirken, es müßte aber auch das kolloidale Platin andere übersättigte Gaslösungen (Sodawasser) zum Aufschäumen bringen, was jedoch nicht der Fall ist. Da andere Kolloide nicht ebenso auf Wasserstoffsperoxyd wirken, bleibt die Erklärung des Vorganges einstweilen noch dunkel.

F. W. Küster.

Anorganische Chemie.

Über die Gips- und Anhydritlagerstätten in der Umgebung von Oulx,
von L. COLOMBA. (*Atti R. Accad. Torino* **32**, 1898.)

Zur Einwirkung des Magnesiums auf Salzlösungen, von H. MOURAOUR.
(*Compt. rend.* **130**, 140—141.)

Der Autor hat den schon mehrfach untersuchten Einfluß von Salzen auf die Wasserstoffentwicklung des Magnesiums mit Wasser weiter studiert. Er weiß die Erklärung des Phänomens nicht zu geben, und doch liegt sie so klar vor Augen: Die Lösung und damit die Wasserstoffentwicklung wird begünstigt, wenn entweder durch Hydrolyse die Konzentration der Wasserstoffionen vergrößert wird, oder wenn durch Vermehrung der Hydroxylionen (ebenfalls Hydrolyse) oder durch Komplexbildung die Konzentration der Magnesiumionen verkleinert wird. Salze, die weder hydrolysiert sind, noch zur Komplexbildung Veranlassung geben, wirken nicht

F. W. Küster.

Kupferzinkallophan, von G. D'ACHIARDI. (*Prozessi Soc. Tosc. Scienze naturali* **98**.)

Silberkeim- oder Subhaloidtheorie, von R. AEBEG. (*Arch. f. wiss. Photogr.* **1**, 268—272.)

Vorläufige Notiz über die Natur des latenten Bildes und den sog. Eder'schen Versuch, von R. LUTHER. (*Arch. f. wiss. Photogr.* **1**, 272—274.)

Ermittelung der korrodierenden Einwirkung einiger chemisch-technologisch in Betracht kommender Agentien auf die technisch wichtigsten Metalle, von A. GAWALOWSKI. (*Zeitschr. anal. Chem.* **38**, 769—774.)

Über Rhodiumcyanide, von E. LEIDÉ. (*Compt. rend.* **130**, 87—90.)

Über ein neues Trennungsverfahren der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria, von W. MUTHMANN und R. BÖHM. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 42—49.)

Über die rasche Lösung von geblühtem Eisenoxyd in Salzsäure, von H. BORNTÄGER. (*Zeitschr. anal. Chem.* **38**, 774.)

Das Wesen der Umwandlung von Violett in Grün in Lösungen von Chromsalzen, von W. R. WHITNEY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **21**, 1075—1084.)

Neues, kristallisiertes Molybdänsulfid, von M. GUICHARD. (*Compt. rend.* **130**, 137—139.)



Robert Wilhelm Bunsen.

Von

R. RATHKE.

Am 16. August vorigen Jahres ist ROBERT BUNSEN im höchsten Alter aus dem Leben geschieden, nachdem er — einer der größten Naturforscher aller Zeiten — bis vor einem Jahrzehnt, bis zu seinem 78. Jahre als Forscher und Lehrer eine unermüdliche Thätigkeit entfaltet hatte. Dieselbe gehörte zu ihrem größten Teile dem Gebiet der unorganischen Chemie an, und so hat diese Zeitschrift besonderen Grund, ihren Lesern ein Bild seines Lebens und Wirkens und eine kurze Darstellung seiner wichtigsten Arbeiten zu geben.

BUNSEN wurde am 31. März 1811 zu Göttingen geboren als der jüngste von vier Söhnen des Professors der Philologie und Bibliothekars CHRISTIAN BUNSEN und wuchs in einem äußerst glücklichen Familienleben unter der zärtlichen Liebe und Fürsorge der Eltern auf. Schon früh verriet sich seine ungewöhnliche Begabung. Mannigfache Anregung empfing er dadurch, daß im elterlichen Hause viel junge Ausländer verkehrten, was ihm auch die in jener Zeit sich sonst selten bietende Gelegenheit gab, sich eine gute Kenntnis fremder Sprachen zu erwerben, die ihm bald sehr zu statten kommen sollte. Kaum 17jährig bezog er im Frühling 1828 die Universität seiner Vaterstadt, woselbst er bei HAUSMANN Mineralogie, bei STROMEYER Chemie hörte; zu praktischen Übungen in der letzteren Wissenschaft boten die Universitäten damals bekanntlich keine Gelegenheit. Exkursionen in den nahen Harz regten das Interesse für Mineralogie und Geologie mächtig an, welches ihn dann durch das ganze Leben begleitet und zu höchst bedeutsamen

Untersuchungen geführt hat. Auch mathematische Studien trieb er mit Vorliebe und hat später seinen Schülern immer warm empfohlen, solche nicht zu versäumen. An studentischem Leben im gewöhnlichen Sinne hat er sich wohl kaum beteiligt; es wird berichtet, daß er still und zurückhaltend, doch voll des guten Humors gewesen sei, der später einen seiner hervorstechendsten Charakterzüge bildete. Als Knabe soll er übrigens äußerst lebhaften, ja heftigen Temperaments gewesen sein, wie man es in reiferen Jahren dem ruhigen, stets heiteren Manne kaum zugetraut hätte.

Bereits im Jahre 1830 gewann er einen akademischen Preis mit der umfangreichen, in elegantem Latein verfaßten Schrift: *Enumeratio ac descriptio hygrometorum*; dieselbe scheint zugleich als Inauguraldissertation gedient zu haben, da eine solche nirgends verzeichnet ist. Im Mai 1832, nach vierjährigem Studium, unternahm er dann zu seiner weiteren wissenschaftlichen Ausbildung eine große Reise (mit Hilfe eines von der hannöverschen Regierung hierzu bewilligten Stipendiums), welche ihn nach Berlin, Paris und Wien führte. Es ist bemerkenswert, mit welcher Selbständigkeit der einundzwanzigjährige Jüngling hierbei verfährt, um seine Kenntnisse zu vermehren. Weder in Berlin, noch in Wien hört er Vorlesungen, sondern zieht nur Gewinn aus dem persönlichen Verkehr mit hervorragenden Gelehrten, in ersterer Stadt mit dem Geologen WEISS, den Chemikern HERBSTÄDT und RUNGE, mit GUSTAV und HEINRICH ROSE und MITSCHERLICH; in Paris verkehrt er mit PELOUZE, REGNAULT, GAULTIER DE CLAUBRY, BROGNIARD u. a. und besucht hier (im Wintersemester 1832/33) auch einen Kursus in der Polytechnischen Schule, welche (sonst für Ausländer schwer zugänglich) auf Empfehlung von Gelehrten, die ihn bereits schätzen gelernt haben, sich ihm öffnet. Die hauptsächlichste Aufgabe ist ihm aber: mit eigenen Augen zu sehen. Er besucht Fabriken und Hüttenwerke (besonders in Frankreich, in Böhmen, Wien, Freiberg) und er durchwandert mit aufmerksamem Blick die verschiedensten Landschaften und Gebirge und treibt geognostische Studien, u. a. in der Eifel (wo er mit MITSCHERLICH drei Wochen verweilt) und in der Auvergne. Den größten Teil der Reise legte er zu Fuß zurück. Über Kassel und Nordhausen nach Berlin gelangt, verließ er dieses bereits am 30. Juli und wendete sich nach Gießen (wo er LIEBIG und den bei diesem zu Besuch weilenden WÖHLER kennen lernte) und wanderte weiter über Darmstadt, Heidelberg, das Siebengebirge, Bonn, die Eifel nach Trier, um am 30. September 1832

in Paris einzutreffen, wo er bis Mitte Mai des nächsten Jahres verweilte. Dann ging er nach Genf, fast durch die ganze Schweiz, über den Arlberg, Innsbruck, Salzburg nach Wien. Sein Aufenthalt daselbst währte $1\frac{1}{2}$ Monate bis zum Anfang des September, worauf er durch Niederösterreich, Böhmen, über Freiberg und Leipzig ins Elternhaus zurückkehrte.

In Göttingen habilitierte er sich als Privatdozent. Seine Vorlesungen übten bald eine große Anziehungskraft aus: im Wintersemester 1835 hatte er die für jene Zeit sehr beträchtliche Zahl von 44 Zuhörern. — In diese Jahre fallen seine ersten Experimentaluntersuchungen: eine solche „über Doppelcyanüre“,¹ in welcher er u. a. die Isomorphie des Ferrocyanammoniums mit dem Ferrocyankalium nachweist, und Krystallmessungen des entsprechenden Natriumsalzes, wie einer Verbindung des Ammoniumsalses mit Salmiak mitteilt; und eine gemeinsam mit BERTHOLD ausgeführte Arbeit, in welcher sie als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen eine Mischung von frisch gefälltem Eisenoxyd mit Magnesia empfehlen. Zu Beginn des Jahres 1836 wurde er als Nachfolger WÖHLER's, dem die durch den Tod STROMEYER's erledigte Professur in Göttingen übertragen war, an die Polytechnische Schule in Cassel berufen. Der Zeit, während welcher er an dieser thätig war, entstammen bereits die Anfänge höchst bedeutender Arbeiten, so die über organische Verbindungen des Arsens und über den Hochofenprozess. Im Herbst 1839 erhielt er dann einen Ruf als Professor und Direktor des chemischen Laboratoriums nach Marburg. Fand er an dieser Universität auch nach unseren heutigen Begriffen recht enge Verhältnisse vor, so waren doch in dem ehemaligen Deutschordenshause, welches das chemische nebst dem physikalischen Institute schon seit 1825 beherbergte, nach Verlegung des letzteren ausreichende Arbeitsräume geschaffen worden, welchen BUNSEN eine zweckmäßige Einrichtung gab; dazu erhielt er einen Fonds von 600 Thalern, welcher später auf 1000 Thaler erhöht, nach seinem Abgange übrigens sogleich wieder auf 700 Thaler reduziert wurde. So wurde es ihm möglich, dem von LIEBIG gegebenen Beispiele als einer der Ersten folgend, einen regelrechten praktischen Unterricht in der Chemie einzurichten. Der Ruf seiner hervorragenden Lehrgabe und Forscherthätigkeit sammelte bald eine kleine Schar tüchtiger Schüler um ihn, deren etwa 20 gleichzeitig in seinem

¹ *Pogg. Ann.* 34, 36.

Laboratorium arbeiteten. Unter ihnen befanden sich DEBUS, KOLBE der 1842 als sein Assistent nach Marburg kam, drei Jahre in dieser Stellung verblieb und später nochmals auf kurze Zeit zu ihm zurückkehrte), ferner die Engländer FRANKLAND und TYNDALL. Sie alle blickten im späteren Leben gern auf diese Zeit zurück und bezeugten oft, wieviel sie dem hochverehrten Manne verdankten. TYNDALL sagt von ihm: „Die hervorragendste Erscheinung an der Universität war BUNSEN. Ich blicke auf ihn zurück als auf den Mann, der meinem Ideal eines Universitätslehrers am nächsten kommt. Er war jeder Zoll ein Gentleman und ohne eine Spur von Affektation oder Pedanterie. Auf sein berühmtes Publikum über Elektrochemie freuten wir uns immer alle wie auf ein Fest.“ Diese Vorlesung war rein physikalisch; er besprach u. a. den Telegraphen und führte elektrisches Licht vor, letzteres mit Hilfe der von ihm erfundenen Kohle—Zink—Batterie. — Er hat der Universität Marburg zwölf Jahre angehört, und seine bedeutende und urwüchsige Persönlichkeit hat daselbst einen so starken Eindruck hinterlassen, daß die Erinnerung an ihn noch heute nach einem halben Jahrhundert hier lebendig ist auch in solchen Kreisen, die mit der Hochschule keinen näheren Zusammenhang haben.

1851 folgte BUNSEN einem Rufe nach Breslau, um aber schon im nächsten Jahre nach Heidelberg überzusiedeln, das ihm nun eine dauernde Heimat wurde. Hier, in dem von ihm neu geschaffenen Laboratorium, führte er jene lange Reihe glänzender Untersuchungen aus, die wir alle kennen, und sammelte in Arbeitssaal und Vorlesung während mehrerer Jahrzehnte eine große Zahl ausgezeichnete Schüler um sich, deren viele sich später einen guten Namen in der Wissenschaft erworben haben. Unter ihnen befanden sich auch immer zahlreiche Ausländer (Engländer, Amerikaner, Russen). Bis zu hohem Alter vermochte er die Bürde seines Amtes mit Freudigkeit zu tragen, und erst 1889 nötigten ihn die Last der Jahre und die mit ihnen nun doch endlich sich einstellenden Beschwerden, in den wohlverdienten Ruhestand zu treten. Er lebte seitdem in der Zurückgezogenheit am gleichen Orte, allgemein verehrt von den Bürgern der Stadt und Universität, zu deren Ruhm er lange Jahre so viel beigetragen hatte.

BUNSEN'S Leben wurde bestimmt und erfüllt von leidenschaftlicher Liebe zur Natur und umfassendem Erkenntnistrieb. Wenn mancher andere verdiente Gelehrte sich ein verhältnismäßig enges Gebiet erwählt und dieses mit unermüdlichem Fleiß durchforscht hat, so

darf man von BUNSEN im Gegenteil sagen: es giebt keinen Zweig der Wissenschaft von der unbelebten Natur, den er nicht gefördert hätte, und fast jede seiner Arbeiten war ein neuer und kühner Griff und den Fachgenossen eine Überraschung, wenngleich ihr innerer Zusammenhang nicht zu verkennen ist. Er war der Meister der unorganischen Chemie, als solcher von allen Mitlebenden anerkannt. Er machte den freiesten und umfassendsten Gebrauch von den Hilfsmitteln der Physik und hat dieselben in bedeutungsvollster Weise vermehrt, und gar manche seiner schönsten Arbeiten müssen der Physik mit gleichem oder größerem Rechte als der Chemie gezählt werden. Mineralogischen und geologischen Untersuchungen hat er viele Jahre hindurch ein besonderes Interesse zugewendet, und selbst die Meteorologie ist ihm für seine (mit ROSCOE ausgeführte) Arbeit über die chemische Wirkung des Lichtes zu Dank verpflichtet. Diese Weite des Gesichtskreises gab auch seiner Vorlesung einen eigenen Reiz; zumal in deren erstem allgemeinem Teil vergafs man zuweilen ganz den Chemiker und hörte nur noch den großen Naturforscher, dem die Weite des Himmelsraumes und die Tiefen der Erde ebensowenig fremd waren, wie die subtilsten Molekularvorgänge, welche in der Enge des Laboratoriums studiert werden wollen.

Was neben dieser Vielseitigkeit seine Forscherthätigkeit besonders charakterisiert, das ist seine vollkommene Originalität. Es war nicht seine Art, nach altbewährten Methoden verfahren, neue Thatsachen von größerer oder auch geringerer Bedeutung zu häufen, sondern seine größte Freude und Stärke war es, stets neue Wege zu ersinnen und auszubilden, und so hat er die Wissenschaft mit zahlreichen Methoden und Hilfsmitteln beschenkt, welche, nachdem das nächste Ziel erreicht war, ihr als wertvoller Besitz verblieben sind und fort und fort Früchte tragen. Wie könnten wir seine Methoden der Gasanalyse heute entbehren oder gar die Spektralanalyse? Und wie ganz undenkbar ist uns die tägliche Praxis des Laboratoriums ohne den „Bunsenbrenner“ und die Wasserluftpumpe! Höchste Bewunderung verdient die geniale Einfachheit und Sicherheit der Mittel, durch welche er seine Zwecke zu erreichen wufste. Ein ausgezeichnetes Beispiel derselben bietet die später zu besprechende Untersuchung über die Temperatur der Flamme, auf welche hier vorweg verwiesen sein möge. — Mit Eigenschaften und Verhalten unzähliger Substanzen ist neben BERZELIUS und WÖHLER wohl kein Chemiker je in ähnlichem Mafse wie BUNSEN

vertraut gewesen. Zumal seine Schüler hatten immer von neuem Gelegenheit, zu erkennen, mit welchem Scharfblick er alle Bedingungen übersah, von welchen das Gelingen der Arbeit abhing. Er war im Großen und im Kleinen der praktische aller Menschen, durch natürliche Anlage nicht minder als durch unvergleichlich reiche Erfahrung.

BUNSEN'S Gestalt und Haltung war imponierend. Er war groß, stark und wohlgebaut, die Gesichtszüge kraftvoll und schön, der Blick von herzegewinnender Güte, sein stets heiteres Antlitz erhellt durch einen Zug jenes guten Humors, von dem man viele Anekdoten zu erzählen wußte. Schon früh hatte er durch eine Explosion die Sehkraft des einen Auges fast ganz eingebüßt, wiewohl es äußerlich nicht verändert schien; daß er durch die Sorge, auch das andere Auge zu gefährden, sich in der Arbeit nie im geringsten hindern liefs, ist auch einer seiner Ruhmestitel. Oft beklagte er sich über einen gewissen Grad von Schwerhörigkeit; sie fiel im Gespräch nicht auf, und man sagte, sie diene ihm eigentlich nur dazu, zu überhören, was er nicht hören wolle, — doch hat sie leider, später zunehmend, ihm in den letzten Jahren allen Verkehr mehr und mehr erschwert. Das Glück, mit einer Reihe bedeutender Männer, wie KIRCHHOFF, KOPP, HELMHOLTZ, KÜHNE u. a. an derselben Hochschule zu wirken, schätzte er sehr hoch und nahm an ihren Arbeiten lebhaften Anteil; mit mehreren von ihnen (besonders mit den beiden erstgenannten) war er in enger Freundschaft verbunden und fand — selber unvermählt — im vertrauten Verkehr mit ihnen und ihren Familien Ersatz für die eigene Häuslichkeit. In einem Nachruf, den die Times ihm widmen (vermutlich durch die Feder seines Schülers und Freundes ROSCOE), heifst es von ihm: „Die, welche den Vorzug seines nahen Umganges genossen, ehrten in ihm den besten, treuesten und zartsinnigsten der Freunde. In den akademischen Kreisen wurde sein Erscheinen immer freudig begrüßt wegen seines einfachen und ursprünglichen Wesens, das den Schein verachtete und von jeder Prätension frei war; es trat dann bei ihm eine Fülle behaglicher Laune zu Tage, welche seiner Unterhaltung einen besonderen Reiz verlieh.“ Nicht nur sein Auftreten, sondern auch seine Denkweise war so überaus schlicht, so ganz auf das Wesentliche gerichtet, daß äußere Ehren, die ihm in reichstem Maße zu teil geworden sind, ihn mehr in Verlegenheit setzten, als daß er stolz darauf gewesen wäre. Wenn er einmal nicht vermeiden konnte, seine vielen Orden anzulegen, dann nahm er (so erzählt

man) seinen Weg durch menschenleere Seitengassen und knöpfte wohl im heißen Sommer den Überrock bis an den Hals zu, um sie den Blicken zu entziehen.

Besondere Freude hatte BUNSEN sein Leben lang (wie wohl jeder Naturforscher, der nicht ganz Spezialist ist) an ausgedehnten Reisen, und diese dürfen um so mehr hier erwähnt werden, als sie mit seinen geologischen Arbeiten zum Teil in nahem Zusammenhang stehen. — Von Marburg aus reiste er im Jahre 1840 nach England, 1841 gemeinsam mit PELOUZE nach Schweden; wahrscheinlich damals war es, daß er die persönliche Bekanntschaft von BERZELIUS machte, mit dem er auch in Briefwechsel gestanden hat. 1843 unternahm er eine große Reise nach Italien in Gemeinschaft mit seinem Freunde und Kollegen, dem geistvollen Theologen HENKE, dessen ausführliches Tagebuch über dieselbe ich habe einsehen dürfen. Die Fahrt ging zunächst nach Tirol, über Verona und Venedig nach Florenz. Hier besuchten sie u. a. den dort lebenden König von Holland, LUDWIG BONAPARTE (Vater NAPOLEON'S III.), von dem sie sehr freundlich aufgenommen wurden und dessen Neffe, ein Sohn LUCIAN'S, Prinz von CANINO, welcher sich als Zoologe einen Namen gemacht hat, BUNSEN durch die Laboratorien und naturwissenschaftlichen Institute der Stadt führte. Von Florenz aus bereiste er in Gesellschaft eines italienischen Ingenieurs, den er unterwegs kennen gelernt hatte, die durch ihre Borsäuregewinnung bekannten Maremmen von Toskana. Hier stieg er auch in ein seit kurzem eröffnetes Kohlenbergwerk hinab und hat über seine an demselben gemachten Beobachtungen berichtet.¹ Er bemerkt die mit der Tiefe ungewöhnlich schnell sich steigende Temperatur, welche offenbar durch die vulkanische Beschaffenheit der Gegend bedingt war; ferner aber erkennen wir aus dieser Mitteilung, daß er auch mit paläontologischen Details wohl vertraut war, auf Grund deren er das Alter der Kohle zu bestimmen sucht. — In Rom traf er mit dem Freunde wieder zusammen und verweilte längere Zeit dort, hauptsächlich an der so eigenartigen Physiognomie der Stadt, ihrem landschaftlichen Reiz und dem Leben und Treiben des Volkes sich erfreuend. Daß er aber auch ihre Kunstschatze verständnisvoll zu genießen wufste, bezeugten später die Abbildungen antiker Skulpturen, welche die Wände seines Studierzimmers schmückten. Endlich wurde auch Neapel besucht

¹ *Lieb. Ann.* 49.

und der Vesuv bestiegen, der, in mäßiger Thätigkeit begriffen, den Naturforscher noch mehr als alles, was er bisher gesehen, interessieren mochte; er sammelte an ihm mannigfache Mineralien und Gesteinsproben und stellte Beobachtungen über die Zersetzung der Lava und über die am Fusse des Vulkans hervorbrechenden Quellen an, über welche er in der Marburger naturforschenden Gesellschaft berichtet hat.

Diese Studien sind ihm dann zur Vorarbeit geworden für ein besonders bedeutungsvolles wissenschaftliches Unternehmen, an das er wenige Jahre später herangetreten ist: für seine Reise nach Island. Auf dieser Insel erfolgte im Sommer 1845 eine große Eruption; um dieselbe und ihre Folgeerscheinungen zu studieren, rüstete für das nächste Jahr der Göttinger Mineraloge SORTORIUS VON WALTERSHAUSEN eine Expedition, welche unter Protektion der dänischen Regierung stattfand und der sich auch BUNSEN, sowie der französische Mineraloge DESCLOISEAUX anschlossen. Der Aufenthalt auf Island währte vom 15. Mai bis zum 30. August 1846. Die Resultate seiner Beobachtungen und der nachfolgenden analytischen Arbeiten, welche über mehrere Jahre sich erstreckten, hat BUNSEN in einer Reihe von Abhandlungen¹ niedergelegt, über welche sogleich berichtet werden soll. Dieselben werden noch heute zu den allerwichtigsten und tiefgründigsten Studien gezählt, welche über vulkanische Erscheinungen überhaupt vorliegen. Nur einem zufälligen Umstande verdanken wir nähere Kenntnis davon, mit welcher Aufopferung, unter welchen Anstrengungen und ernstesten Gefahren diese Studien von BUNSEN durchgeführt wurden; in einer wissenschaftlichen Polemik seines Reisegefährten WALTERSHAUSEN glaubte er den Vorwurf leichtfertiger Beobachtung zu finden, und dieses war das Einzige, welches ihn, der sein Leben lang seine Person aufs strengste im Hintergrund zu halten gewohnt gewesen ist, zu einer lebhaften Entgegnung reizen konnte. „WALTERSHAUSEN weiß, daß ich den größten Teil der Zeit meines Aufenthaltes am Hekla dem Studium der dortigen Fumarolen gewidmet habe; er wird an den blutigen Spuren meiner Hände mehr als einmal die Anstrengungen haben ermessen können, mit denen ich die Grenze der verschiedenen Fumarolen in den scharfkantigen Trümmern und Schlackenhaufen der Lava verfolgt habe; er weiß, daß ich mitten zwischen diesen Dampfquellen mich mit den mühsamsten Experimentalunter-

¹ *Pogg. Ann.* 72, 81, 83. *Lieb. Ann.* 61, 62, 65, 89.

suchungen beschäftigt habe; er weiß, daß ich diese Untersuchungen über die Fumarolen des Kraterrückens hinaus bis in den tiefsten der neuen Heklakrater hinab verfolgt habe, jenen Krater, dessen Boden und dessen tiefere Fumarolenfelder nur Herrn DESCLOISEAUX und mir zu betreten vergönnt war; er hat es gewiß nicht vergessen, wie wir hoch am Hekla unter der Schneegrenze zusammentrafen, damals, als einer jener gewaltigen Stauborkane das Zelt über unseren Köpfen zusammenbrach und uns zur schleunigen Heimkehr nötigte; er weiß es daher, daß ich diesen Erscheinungen die größte Aufmerksamkeit zollte.“

In späteren Jahren pflegte BUNSEN die längeren Ferien gern zu ausgedehnten Reisen zu benutzen; es war das auch das einzige Mittel, um sich von seinem geliebten Laboratorium loszureißen und sich die doch so nötige Erholung zu gönnen. Die Ziele, die er sonst dabei verfolgte, waren (wie einer seiner ältesten Freunde mir schreibt) „ganz allgemeiner Art: durch eigene Anschauung seine Begriffe über menschliche Thätigkeit oder die großen Vorgänge in der Natur zu vermehren oder zu berichtigen.“ Oft begleiteten ihn dabei Heidelberger Freunde; so machte er mit dem Zoologen PAGENSTECHEER eine Reise nach der Insel Majorka, welche dieser geschildert hat. Seine unerschöpfliche Liebe zur Natur blieb ihm treu bis zu den letzten Tagen seines Lebens; als Augen und Kräfte den Dienst zu versagen begannen, war es noch seine größte Freude, weite Spazierfahrten durch die schöne Umgebung Heidelbergs zu machen.

Indem ich nun dazu übergehe, BUNSEN's einzelne Untersuchungen zu besprechen, werde ich wegen der Fülle derselben nur bei den wichtigsten verweilen können, andere kurz berühren; und ich werde mich nicht an ihre chronologische Folge binden, sondern sie nach dem Gegenstande gruppenweise zusammenfassen. Ich beginne mit den geologischen Arbeiten.

Die erste Frucht der isländischen Reise war die richtige Theorie des Geisir, für dessen in regelmäßigen Zwischenräumen wiederkehrende Eruptionen man bis dahin abenteuerliche Erklärungen gegeben hatte. Wenn an irgend einer Stelle des (etwa 70 Fuß tiefen) Quellschachtes das Wasser zum Kochen kommen soll, so muß, da zum Atmosphärendruck noch der Druck der darüber stehenden Wassersäule hinzukommt, die Temperatur den gewöhnlichen Siedepunkt des Wassers um so mehr überschreiten, je höher

diese Säule ist, in je größerer Tiefe also die betrachtete Stelle sich befindet. Es gelang nun, durch Thermometerbeobachtungen festzustellen, daß die Temperaturen mit der Tiefe ansteigen und einige Minuten vor einem Ausbruch zwar jenen variablen Siedepunkt nirgend erreichen, ihm aber ungefähr in der Mitte der Säule bis auf etwa 2° C. sich nähern. Wird nun durch aus den Nebengängen der Röhre eindringenden Dampf diese Wassermasse nur um wenige Fuß gehoben und dadurch unter verminderten Druck gesetzt, so muß der Wärmeüberschuß sogleich zur Dampfbildung verwendet werden; dadurch tritt eine weitere Hebung und Entlastung ein und diese führt zur plötzlichen Entwicklung einer großen Dampfmasse, welche das zerstäubte Wasser zu gewaltiger Höhe emporschleudert.

Zur Erkenntnis der chemischen Vorgänge, welche unter dem Einfluß vulkanischer Hitze vor sich gehen, brachte BUNSEN in den während der letzten Jahre von ihm ausgebildeten Methoden der Gasanalyse ein neues und äußerst wichtiges Hilfsmittel mit. Sodann wurde eine sehr große Zahl von Gesteinsanalysen ausgeführt; eine der Abhandlungen enthält weit über hundert Analysen der beiden Arten. Indem endlich unter Führung durch die an Ort und Stelle beobachteten Verhältnisse mehrfach Experimentaluntersuchungen zu Hilfe genommen wurden, gelang es, manche Fragen von fundamentaler Wichtigkeit der bisher rein hypothetischen Deutung zu entrücken und zum erstenmal einen soliden Boden für ihre Beantwortung zu gewinnen. — Woher stammt das Wasser der heißen vulkanischen Quellen? BUNSEN beweist, daß es nichts anderes ist, als Meteorwasser, welches durch Spaltensysteme zu heißen Schichten vorgedrungen war und durch hydrostatischen Druck an tiefer gelegener Stelle wieder zur Oberfläche gedrängt wird. Es ergibt sich das einmal aus seinem Gehalt an Stickstoff, welcher nicht größer ist, als dem Absorptionskoeffizienten dieses Gases unter dem Druck einer einfachen Atmosphäre entspricht, und weiter aus seinem Gehalt an Ammoniak. Denn dieser entstammt, wie BUNSEN überzeugend nachweist, der Zersetzung organischer Substanz, nämlich von Rasen und Gestrüpp, über welche glühende Lava geflossen ist, und fehlt denjenigen Quellen, welche in vegetationsloser Höhenregion entspringen. — In den Gasausströmungen findet sich häufig Wasserstoff, und zwar neben größeren oder geringeren Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Über seinen Ursprung hatte man verschiedene Hypothesen aufgestellt; bekannt ist die von DAVY, daß er auf die Zersetzung von Wasser durch Metalle

zurückzuführen sei. BUNSEN zeigt dem gegenüber, daß alle Prozesse ausgeschlossen sind, welche bei höherer Glüh-temperatur verlaufen, weil dabei durch Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Kohlen-säure Kohlenoxyd auftreten müßte, dieses aber niemals auf-gefunden wurde. Er findet, daß als einzige mögliche Quelle des Gases die schon bei mäßiger Hitze stattfindende Spaltung des Schwefelwasserstoffes in seine Elemente zu betrachten sei. Auf die ganzen Vorgänge wirft folgender Versuch ein helles Licht. Als Basaltbrocken in Schwefeldampf geglüht wurden (wobei schweflige Säure auftritt) und man dann in der Hitze Wasserdampf darüber leitete, wurde ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit (6%) Wasserstoff erhalten. So auch in der Natur erzeugt der aus der Tiefe dampfförmig aufsteigende Schwefel mit den Eisenoxyden des Gesteines schweflige Säure und Einfach-Schwefeleisen (erste Phase), letzteres bei gesunkener Temperatur mit Wasserdampf Schwefelwasserstoff (zweite Phase), der teilweise in Schwefel und Wasserstoff zerfällt. — Neben schwefliger Säure kann Schwefelwasserstoff selbst in Spuren nicht bestehen, sondern wird unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. So erklärt sich, daß oft von zwei dicht benachbarten Fumarolen die eine nur das erste, die andere nur das zweite Gas führt. Indem die schweflige Säure versiegt, schlägt die saure Reaktion im Boden in eine alkalische um; auf die Bildung schwefelsaurer Salze folgt die von Schwefelalkali und kohlen-sauren Alkalien, welche nun Kieselsäure in Lösung führen — das Material, aus welchem die Sinterbecken des Geisir und der vielen verwandten Quellen sich aufbauen. (Wesentlich ist für alle diese Vorgänge, daß der Palagonit, ein in Island weit verbreitetes und mächtige Schichten bildendes wasserhaltiges Silikat, selbst von den schwächsten Säuren leicht zersetzt wird.) Zum Schlusse, nachdem die vulkanische Thätigkeit in große Tiefe zurückgesunken ist, folgen dann reine Kohlen-säurequellen, oder, indem Schwefelwasserstoff sowohl als auch Kohlen-säure einem starken Verbrauch durch die Basen des Silikatgesteines unterliegen, nimmt der sonst untergeordnete Wasserstoff relativ zu. (Das Gas eines Dampfstrahles, welcher in unmittelbarer Nähe des großen Geisir den Fumarolenthon durchbricht, hat die Zusammen-setzung CO_2 8.92, H_2S 0.38, H_2 6.59, N_2 84.11.) — Das Auftreten von Chlorwasserstoff ist an noch frische vulkanische Thätigkeit, d. h. hohe Temperatur gebunden und verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Wasserdampf auf das (in den Laven in aus-reichender Menge enthaltene) Chlornatrium. — Schwefelkies wurde

auch im höchsten Krater des Hekla gefunden, wo eine Bildung aus Sulfaten durch Mitwirkung organischer Substanz ganz ausgeschlossen ist; er wird von den durch gelöstes Schwefeleisen dunkel gefärbten Schwefelalkalilösungen abgesetzt, wenn sie an der Luft sich in Polysulfid verwandeln.

Endlich führt BUNSEN in seiner großen Abhandlung¹ aus, daß Gesteine, welche sich höchst verschiedenartig darstellen, indem sie aus ganz verschiedenen Mineralien bestehen, doch häufig gleiche Totalzusammensetzung besitzen und daher angenommen werden müsse, daß sie einer und derselben Grundmasse entstammen, die nur bei der Erstarrung sich in wechselnder Weise differenziert hat. Und für die Eruptivgesteine Islands beständen nur zwei Herde in großer Tiefe, deren Produkte er als normalpyroxenisch und normaltrachytisch unterscheidet, mit einem Verhältnis des Sauerstoffes der Kieselsäure zu dem der Basen = 3:2, resp. = 3:0.6. Diese letzteren finden sich zwar selten in annähernder Reinheit, aber durch ihre Mischung kann die Zusammensetzung sämtlicher Zwischenformen rechnermäßig erklärt werden. Auf diesen Satz (der bei den Geologen neuerdings wieder zu größerer Anerkennung zu kommen scheint) hat BUNSEN offenbar besonderen Wert gelegt, denn er trug ihn noch Jahrzehnte später in der Vorlesung vor. Noch im Jahre 1868 wendete er seine Aufmerksamkeit einer verwandten Hypothese zu, welche von TSCHERMAK über die Konstitution der Kalk—Natron—Feldspate aufgestellt worden war und diese als isomorphe Mischungen von Anorthit, $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$, mit Albit, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$, betrachtet. Um diese „für die Kenntnis der plutonischen Gesteine höchst wichtige Frage“ einer Entscheidung zuzuführen, findet BUNSEN es erforderlich „die weitläufigen numerischen Rechnungen auf eine einfachere und exaktere Form zu bringen, damit das überreiche Material an vorhandenen Analysen mit der TSCHERMAK'schen Theorie nach einer strengeren Methode verglichen werden könne.“ Er giebt die bezüglichen Gleichungen und eine Tabelle, mit deren Hilfe für jedes Mischungsverhältnis die theoretische Zusammensetzung leicht durch Interpolation gefunden werden kann.²

Diese chemisch-geologischen Arbeiten sind heute wohl der Mehrzahl der Chemiker so gut wie unbekannt und doch verdienen sie

¹ *Pogg. Ann.* 83, 197—272.

² *Lieb. Ann.* Supplb. 6.

mit Aufmerksamkeit gelesen zu werden, da sie auch heute noch vorbildlichen und allgemeinen Wert haben.

Schon im Jahre 1838 führte BUNSEN eine höchst wichtige Untersuchung über die Gase der Eisenhochöfen¹ aus (an dem Ofen zu Veckerhagen in Kurhessen), indem er mit den Gichten ein eisernes Ableitungsrohr niedersinken liefs und so allmählich aus den verschiedenen Tiefen Gasproben zur Analyse gewann. Das bedeutendste Ergebnis war dieses, dafs in den Gasen welche unverbrannt entweichen oder an der Krone des Ofens nutzlos verbrennen, von dem gesamten Heizwert der verwendeten Kohlen etwa 75 % verloren gehen, davon 50 in der Verbrennungswärme der Gase (besonders des Kohlenoxyds) und weitere 25 in ihrem Wärmeinhalt. Eine Fortsetzung fand diese Arbeit in der „Untersuchung über den Prozeß der englischen Roheisenbereitung“,² welche BUNSEN mit PLAYFAIR 1847 auf Einladung der „British association for the advancement of science“ durchführte. Abgesehen von manchen anderen Abweichungen unterschieden sich die englischen Öfen von dem hessischen, der mit Holzkohle betrieben wurde, dadurch, dafs Steinkohlen (nicht Koks!) zur Verwendung kamen, deren Destillationsprodukte sich den Gasen beimischten und erst in gröfseren Höhen verbrannten. Dadurch wurden die Gasanalysen wesentlich kompliziert und erforderten eine weitere Ausbildung der Methoden. Hier ergab sich der Verlust an Brennwert zu mehr als 80 % von dem der Kohlen. BUNSEN zeigt (schon in seiner ersten Arbeit), dafs derselbe zu einem grofsen Teil mit Leichtigkeit nutzbar gemacht werden kann, wenn die Gase aus dem oberen Teil des Ofens durch einen ringförmigen Kanal abgeleitet werden, aus dem sie immer noch mit ausreichender Pressung entweichen, um dann (etwa unter einem Dampfkessel) verbrannt zu werden. Er stellt auch sogleich eine Rechnung an, ob es vorteilhafter sei, das Gas heifs zu verwenden, wobei dann aber der zur Verbrennungswärme nichts beitragende Wasserdampf mitgeschleppt werden mufs, oder es zunächst von diesem durch Abkühlung zu befreien und so ein konzentrierteres Heizgas zu gewinnen; der Kalkül entscheidet für das letztere. — Erwähnenswert ist noch, dafs in den englischen Öfen die Bildung grofser Massen von Cyankalium beobachtet wurde und dafs aus diesem Anlafs zum ersten Mal der Nachweis geführt wird, dafs hierzu die Anwesenheit von

¹ *Pogg. Ann.* 45, 46, 50.

² *Journ. pr. Chem.* 42.

Ammoniak keineswegs erforderlich ist, vielmehr reines Stickstoffgas durch ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlen-saurem Kali sogar vollständig absorbiert wird. Die Verfasser sind geneigt, dem Cyankalium eine wichtige Rolle bei der Reduktion der Eisenerze im Hochofen zuzuweisen, indem es in Cyanat übergeht, dieses mit Wasserdampf Karbonat giebt und aus letzterem immer wieder das Cyanid regeneriert wird.

Die Untersuchung, über die soeben referiert wurde, hat nicht nur zu bedeutender Ersparnis in der Eisenverhüttung geführt (die sich natürlich das Ergebnis sogleich zu nutze machte), sondern man darf auch sagen, daß sie zu einem außerordentlich wichtigen Fortschritt der ganzen Feuertechnik den ersten Anstoß gegeben hat, nämlich zur Einführung der Generatorgase, welche, eigens durch unvollständige Verbrennung der Kohlen erzeugt, eine sehr umfangreiche, aschenfreie, genau regulierbare, nach Wunsch oxydierende oder reduzierende Flamme herzustellen erlauben.

Noch habe ich nicht über BUNSEN's erste große Arbeit¹ berichtet, welche ihn während der Jahre 1837—1843 neben seinen gasanalytischen Untersuchungen beschäftigte. Sie ist der einzige, aber um so bedeutsamere Beitrag, welchen er zur organischen Chemie beigetragen hat. Sie geht aus von der sogenannten CADET'schen Flüssigkeit, welche durch Destillation von essigsäurem Kali mit arseniger Säure erhalten wird und welche er als im wesentlichen aus dem Oxyd eines von ihm als Kakodyl bezeichneten Radikals $Kd = As_2C_4H_{12}$ bestehend erkannte. Aus derselben wurde das Chlorid, das schön krystallisierende Cyanid und andere Verbindungen dargestellt, endlich aus dem Chlorid durch Reduktion mittelst Zink im zugeschmolzenen Rohr das freie Radikal, ein selbstentzündliches Öl. Das Kakodyloxyd geht durch Oxydation an der Luft, besser durch Quecksilberoxyd in Kakodylsäure, $KdO_3 + H_2O$, über.

[Den inneren Bau des Radikals zu ergründen hat BUNSEN nicht versucht, es ist das erst späteren Forschern gelungen, welche nachgewiesen haben, daß es als eine Vereinigung von Arsen mit Methyl zu betrachten und als $As(CH_3)_3$ zu formulieren ist, also gleich der Hälfte von BUNSEN's Kakodyl Kd. Nachdem FRANKLAND in seinen Untersuchungen über metallorganische Verbindungen diese Konstitution als höchstwahrscheinlich hingestellt hatte, erzeugten synthetisch, nämlich durch Einwirkung der Jodverbindungen auf Arsen-

¹ *Pogg. Ann.* 40 u. 42. *Lieb. Ann.* 37, 42, 46.

natrium zunächst LANDOLT 1853 die analoge Äthylverbindung, sodann CAHOUS und RICHE auch das eigentliche Kakodyl.]

Die Untersuchung bot ganz außerordentliche Schwierigkeiten und stellte an Geschicklichkeit wie an Opferwilligkeit des Experimentators die höchsten Anforderungen, da die Substanzen die Berührung mit der Luft nicht ohne Veränderung ertragen, ferner aber sämtlich einen furchtbaren Geruch besitzen und so giftig, dabei zum Teil so flüchtig sind, daß mit manchen von ihnen nur im Freien gearbeitet werden konnte, während das Gesicht mit einer Maske bedeckt war und die Luft durch ein langes Rohr eingeatmet wurde. — Die Arbeit hat große historische Bedeutung, indem sie nächst dem Cyan GAY-LUSSAC's (1815), das man aber damals noch den unorganischen Substanzen zuzählte, und den Benzoylverbindungen von LIEBIG und WOEHLEB (1832) das erste weitere Beispiel eines „organischen Radikals“ kennen lehrte, d. h. einer Atomgruppe, die wie ein Element durch eine Anzahl von Verbindungen unverändert hindurchgeführt werden kann. BUNSEN spricht auch bereits die Hoffnung aus, daß es gelingen werde, in gleicher Weise wie das Kakodyl auch „die Radikale der Ätherarten“ aus ihren Chlorverbindungen durch Metalle zu reduzieren — eine Hoffnung, welche bald darauf durch die von FRANKLAND ausgeführte und 1849 in seiner Marburger Inauguraldissertation beschriebene Isolierung des Äthyls erfüllt wurde. — Das Kakodyl genügte den drei Forderungen, welche nach Meinung BUNSEN's an ein organisches Radikal gestellt werden müssen und welche freilich heute nicht mehr aufrecht erhalten werden können: „es läßt sich isolieren, es gestattet die Rückbildung seiner Verbindungen auf direktem Wege, und es besitzt genau die Dichtigkeit, welche es besitzen muß, wenn die Kondensationsgesetze der anorganischen Elemente auch für die organischen gültig sein sollen.“ Den zweivolumigen H_2O und H_3 entsprechen KdO und Kd ($Kd = As_2C_4H_{12}$), dem viervolumigen H_2Cl_2 , wie BUNSEN den Chlorwasserstoff schreibt, das ebenfalls viervolumige (heute von uns halbirte) $KdCl_2$. Offenbar erwartet er auch für das zu isolierende Methyl ein dem Methyloxyd gleiches Volum, also die Molekel C_2H_6 , wie es sich bestätigt hat.

Der Leser ist überrascht, in dieser frühesten Arbeit BUNSEN's denselben Atomgewichten¹ zu begegnen, welche wir heute für die richtigen halten, während er in späterer Zeit sich der von uns so-

¹ Eigentlich O = 100, H = 6.24 etc.

genannten alten Atomgewichte $O = 8$ u. s. w. bediente und das Wasser HO schrieb in Übereinstimmung mit den Beschlüssen des internationalen Chemiker-Kongresses, der 1860 in Karlsruhe tagte — Beschlüsse, welche sicherlich durch seine Meinung sehr wesentlich werden mitbestimmt worden sein. Und was damit zusammenhängt: er hat später wohl den Volumverhältnissen der Gase geringeren Werth beigemessen, als es hier geschieht; wenigstens pflegte er dieselben und die Beziehung zwischen Atomen und Molekeln in der Vorlesung ganz kurz abzuthun. Vermutlich erschien es ihm wichtiger, in den Formeln den elektrolytischen Äquivalenten Rechnung zu tragen.

Von der organischen Chemie hat BUNSEN bekanntlich nach dieser einzigen Arbeit über das Kakodyl sich vollständig abgewendet, um seine ganze gewaltige Arbeitskraft dem unorganischen Teil dieser Wissenschaft zu widmen. So erwarb er auf diesem Gebiete eine fast beispiellose Erfahrung und Praxis, welche seine Publikationen zwar erraten lassen, aber doch noch keineswegs zu vollem Ausdruck bringen. Es giebt wohl kaum ein Element, mit dessen Verbindungen er sich nicht persönlich aufs genaueste vertraut gemacht hätte, und gerade denjenigen Elementen wendete er das grösste Interesse zu, welche am schwersten zugänglich sind und der Trennung von nahe verwandten die grössten Schwierigkeiten bereiten. So beschäftigte er sich eingehend mit der Sonderung der Platinmetalle, ferner der Cerit- und Gadolinit-Erden, worüber Abhandlungen von ihm und seinen Schülern vorliegen. Sein Verdienst auf diesem Gebiet beruhte nicht blofs auf seiner besonderen Befähigung, sondern auch auf der fortwährenden gewissenhaften Selbstkontrolle und Prüfung aller Versuchsbedingungen, zu der er auch seine Schüler zu erziehen beständig bemüht war.¹ Neben H. ROSE war er der grösste und jedenfalls der am meisten schöpferische Analytiker seiner Zeit. Von seiner unvergleichlichen Spektralanalyse wird später noch zu sprechen sein; hier mag erinnert werden an die jedem Chemiker bekannte „volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit“, d. i. die Jodometrie;² an die Tren-

¹ So hielt er bei Silikatanalysen streng darauf, daß aus der Kieselsäure die geringen Mengen beigemischter Metalloxyde abgeschieden und von einander getrennt und ebenso in den niedergeschlagenen Oxyden die Spuren von Kieselsäure bestimmt würden, wobei man auch über den Verbleib der Filteraschen sich nach Möglichkeit Rechenschaft geben mußte.

² *Lieb. Ann.* 86.

nung von Antimon und Arsen;¹ an seine Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer,² welche zum Teil durch den von der Regierung ihm erteilten Auftrag, die sämtlichen badischen Mineralwässer zu analysieren, veranlaßt worden ist.³ Verweilen wir noch bei seinen wundervollen „Flammenreaktionen“,⁴ welche eine sehr verfeinerte Fortbildung der Lötrohrtechnik darstellen und an Schärfe der Spektralanalyse nahe kommen, indem sie erlauben, noch mit Bruchteilen eines Milligramms die Substanz durch eine Reihe von charakteristischen Reaktionen zu identifizieren. Wird z. B. ein wenig einer Wismutverbindung an einem Asbestfaden in die Spitze einer schwach leuchtend gemachten Bunsenflamme, deren „Reduktionsraum“ gebracht und eine Porzellanschale dicht darüber gehalten, so bedeckt sich diese mit einem schwarzen Beschlag von Wismutmetall; hält man dagegen die Schale etwas höher in den „Oxydationsraum“, so oxydieren sich die Metaldämpfe in der Flamme und man erhält einen weißen Oxydbeschlag. Dieser, mit Zinnchlorür und Natronlauge befeuchtet, färbt sich schwarz; setzt man die Schale den Dämpfen von Jodwasserstoff aus, so geht der Oxydbeschlag in den sehr charakteristisch gefärbten Jodidbeschlag über, welcher, mit Ammoniak angeblasen eine eigelbe Farbe annimmt, durch Schwefelammonium aber in das schwarzbraune Sulfid verwandelt wird. Oder: eine Eisenverbindung mit etwas Soda im „Kohlenstäbchen“ in die Reduktionsflamme gebracht, giebt nach Zerreiben der Probe mit Wasser duktile, metallglänzende Flitterchen; diese, an einer magnetischen Messerklinge gesammelt, auf ein winziges Papierstückchen abgestrichen und mit Königswasser betropft, hinterlassen nach Erwärmen über der Flamme einen gelben Fleck, der durch Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird.

Allbekannt ist es, daß BUNSEN die Einrichtung der Laboratorien um mehrere Apparate von solcher Wichtigkeit bereichert hat, daß wir uns heute ein Arbeiten ohne dieselben schon gar nicht mehr denken können. Obenan steht der „Bunsen-Brenner“. Als die Verwendung des Leuchtgases sich ausbreitete, erwies es sich für Heizzwecke statt des bisher üblichen Spiritus kaum brauchbar, weil seine leuchtende Flamme die Gefäße mit Ruß beschlägt;

¹ *Lieb. Ann.* 192.

² Heidelberg 1874.

³ An das Verdienst, welches er sich hierdurch erworben hat, erinnert BUNSEN's Medaillonbüste an dem Friedrichsbad zu Baden-Baden.

⁴ *Lieb. Ann.* 138.

die klare Einsicht in die Gesetze der Verbrennung, welche BUNSEN bei seinen gasanalytischen Untersuchungen sich erworben hatte, liefs ihn erkennen, dafs es möglich sei, dem Gas Luft beizumischen, ohne dafs das Gemisch explosiv wird, und so eine sehr heifse, nicht leuchtende noch rufsende Flamme zu erzeugen; aber es bedurfte noch einer langen Reihe von Versuchen, bis die vollendete Form der Lampe gefunden war. — Und nur die älteren von uns, welche noch ohne die Wasserluftpumpe gearbeitet und mit dem Auswaschen voluminöser, schleimiger, die Filter verstopfender Niederschläge ihre Not gehabt haben, können ganz ermessen, welchen unschätzbaren Gewinn an Zeitersparnis dieser Apparat dem Analytiker gebracht hat, neben welchem auch die Erhöhung der Genauigkeit keineswegs gering anzuschlagen ist, welche durch die Verminderung der Waschwässer bedingt wird. Die eigentlich zu überwindende Schwierigkeit war die, dem Filter die erforderliche Widerstandsfähigkeit zu geben, und sie ist durch den Platinkonus in denkbar einfachster und vollkommenster Weise gelöst worden. Der zur Erzeugung des Vakuums dienende Apparat selbst hat später bekanntlich durch Einführung der Wasserstrahlpumpe eine Vervollkommnung erfahren und findet eine zweite, nicht weniger wichtige Verwendung bei Destillationen unter vermindertem Druck.

Schon in seiner Marburger Zeit konstruierte BUNSEN ein neues galvanisches Element, indem er in dem GROVE'schen Element das teure Platin durch Kohle ersetzte, welche er in geeignete Form zu bringen lehrte. Damit war für lange Jahre, bis zur Einführung der Dynamomaschinen und Akkumulatoren, diejenige Batterie gegeben, durch welche kräftige elektrische Ströme am vorteilhaftesten erzeugt werden konnten. Ausserordentlich lästig aber blieb zumal für wiederholten kürzeren Gebrauch, wie er in den chemischen Laboratorien häufig vorkommt, die Notwendigkeit, die Elemente immer wieder aus einander zu nehmen und die Thonzellen zu reinigen. Dieses veranlafste ihn, letztere ganz zu beseitigen, wie es in seiner so überaus bequemen Chromsäure-Tauchbatterie geschehen ist, welche zugleich den wichtigen Vorzug besitzt, von der Entwicklung saurer Dämpfe gänzlich frei zu sein. Auch eine Thermokette von hoher elektromotorischer Kraft hat er durch Kombination von Kupferkies mit metallischem Kupfer hergestellt. — Neben diesen unschätzbaren Laboratoriums-Apparaten verdienen noch Erwähnung seine Klemmschraube, sein luftdichter Kautschukverschluss und manches andere, worüber der Katalog der eben durch

die Herstellung der BUNSEN'schen Apparate weltbekannt gewordenen Heidelberger Firma DESAGA den besten Überblick gewährt.

Viel hat BUNSEN sich nach dem Vorgange DAVY's mit der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus ihren Verbindungen beschäftigt. So gewann er zuert das Magnesium, Lithium und Aluminium aus ihren geschmolzenen Chloriden und ferner aus den wässerigen Lösungen der Chloride das Mangan und Chrom im reinen Zustande, das Baryum und Calcium, sowie die von ihm neu entdeckten Metalle Cäsium und Rubidium in Gestalt ihrer Amalgame. Dafs die Technik einmal das Aluminium auf elektrolytischem Wege darstellen würde, hat er lange vorausgesehen; die einzige Vorbedingung, welche dafür zunächst noch fehlte, war die Beschaffung der kräftigen elektrischen Ströme, über welche erst die Neuzeit verfügt.

Besondere Vorliebe hat BUNSEN von Anbeginn bis fast zum Schluß seines Lebens für das Studium der Gase bethätigt, also derjenigen Klasse von Körpern, welche der Handhabung und zumal der quantitativen Untersuchung die gröfste Schwierigkeit bereitet und die höchste Feinheit der Methoden erfordert. Zu welchen bedeutungsvollen Erfolgen die Ausbildung der letzteren ihn geführt hat, darauf hinzuweisen bot schon die Besprechung seiner geologischen und hüttenmännischen Arbeiten Gelegenheit. Auch das Leuchtgas, die bei der Explosion des Schiefspulvers wie die bei der Zersetzung organischer Substanzen entstehenden Gase und andere zog er in den Bereich der Untersuchung; und die Gasanalyse wurde ein regelmäfsiger Gegenstand seines Laboratorium-Unterrichts. Seine Studien hat er in den „Gasometrischen Methoden“ zusammengefaßt, welche 1857, dann unter Berücksichtigung seiner neueren Forschungen in erweiterter Ausgabe 1877 erschienen. Dieselben sind eines der klassischen Werke der Chemie, ein ziemlich kleines, aber in seiner knappen Fassung erstaunlich inhaltreiches Buch. Gleich das erste Kapitel, welches von der Aufsammlung der Gase handelt, ist ebenso interessant als lehrreich. Es zeigt uns, wie die Vorrichtungen jedesmal den so auferordentlich wechselnden Bedingungen des einzelnen Falles angepaßt werden müssen; der Verfasser führt uns an den Brunnenschacht einer Mineralquelle, dann wieder auf die öden Solfatarenfelder Islands und zeigt uns, wie man in Sturm und Regen im improvisierten Schutze eines Reiseplais die kostbare Gasprobe im Glasrohr einschmelzen möge, oder lehrt uns, aus den glühenden Schichten des Eisenhochofens die Gase ab-

zusaugen und zur Untersuchung zu bringen. Darauf folgt die Arbeit im Laboratorium: zunächst die Einrichtungen des Arbeitsraumes, die Meßgefäße, deren Kalibrierung und Handhabung. — Das zweite Kapitel bringt sodann die eudiometrische Analyse. Es sind zwei Aufgaben, um die sich's handeln kann. Entweder liegt ein einheitliches Gas von unbekannter Zusammensetzung vor; in diesem werden die vier Elemente C, H, O, N vorausgesetzt und ihr Verhältnis zu einander ist zu bestimmen. Oder (der bei weitem häufigere Fall) Gase von bekannter Natur sind mit einander gemischt und ihre relative Menge soll bestimmt werden. Das Prinzip, auf welchem die Lösung der Aufgabe in beiden Fällen beruht, kann kurz dahin ausgesprochen werden: es handelt sich darum, so viele Gleichungen zu beschaffen, als unbekannte Größen vorhanden sind. Deren arithmetische Auflösung hat BUNSEN sowohl prinzipiell und allgemein, als auch vereinfacht für speziellere Fälle gegeben. Die erste Gleichung bietet das anfängliche Volumen. Sodann wird, wenn die brennbaren Gase vorwiegen, ein gemessener Überschufs von Sauerstoff — wenn hingegen der Sauerstoff überwiegt, ein solcher von Wasserstoff zugelassen und verpufft; die eintretende Kontraktion (unter Verdichtung des entstandenen Wassers) giebt eine zweite Gleichung. Die dritte liefert das Volum der erzeugten Kohlensäure, welche durch Ätzkali absorbiert wird; eine vierte das Volum des Wasserdampfes, welches nach Erhitzung des Rohres über 100° gemessen werden kann (die wenigst genaue und meistens entbehrliche Bestimmung). Um eine fünfte Gleichung zu gewinnen, ermittelt man, wieviel Sauerstoff nach der Verpuffung übrig geblieben ist, indem man nun einen Überschufs von Wasserstoff eintreten läßt und nochmals verpufft: der Sauerstoff verschwindet nebst seinem doppelten Volum Wasserstoff. — Sind, wie im Leuchtgas, Äthylen und andere „schwere Kohlenwasserstoffe“ vorhanden, so werden diese zusammen durch rauchende Schwefelsäure im Absorptionsrohr fortgenommen, die Volumverminderung gemessen und dann erst das Gas ins Eudiometer übergefüllt; eine weitere Reihe von Gleichungen kann aber auch gewonnen werden, indem man die obigen Operationen mit einer zweiten Gasprobe ausführt, ohne die schweren Kohlenwasserstoffe zuvor zu entfernen. Als Beispiel dient eine Leuchtgas-Analyse, bei welcher neun Komponenten neben einander bestimmt wurden.

Dieses ist das Programm; bei seiner Umsetzung in die That war noch eine Fülle sorgsamster Arbeit erforderlich, um befriedi-

gende Genauigkeit zu erreichen. Liegt die Zusammensetzung des zur Explosion gebrachten Gasgemisches der Grenze seiner Entzündlichkeit gar zu nahe, so geschieht es leicht, daß die Verbrennung unvollständig bleibt; um ihr aufzuhelfen, muß dann elektrolytisches Knallgas zugesetzt werden. Ist im Gegenteil die Explosion sehr lebhaft, so kann ein anderer Fehler eintreten, indem vorhandener Stickstoff zum Teil zu Salpetersäure oxydiert wird; um dem vorzubeugen, muß die Verbrennung durch Verdünnung mit Luft gemildert werden. — Das Volum der Gase wird durch wechselnden Feuchtigkeitsgrad merklich verändert. Um von ihm unabhängig zu sein, sorgt BUNSEN (wo es zulässig ist) durch Einbringen eines Tröpfchens Wasser von vornherein dafür, daß das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt sei; in anderen Fällen wird es durch eine Kalikugel getrocknet. Die Anwendung dieser an einem Draht angeschmolzenen Kugeln, welche vor der Ablesung wieder entfernt werden, auch als Absorptionsmittel an Stelle der früher üblichen Flüssigkeiten war eine wesentliche Verbesserung.

Durch das BUNSEN'sche Werk hat die Gasanalyse — früher eine der schwierigsten chemischen Operationen — einen so hohen Grad von Sicherheit erlangt, wie wenige andere, und ist zu einer verhältnismäßig leichten Aufgabe geworden.

Der dritte Abschnitt handelt von dem spezifischen Gewicht der Gase und beruht zu seinem größeren Teil auf einer Arbeit,¹ welche BUNSEN im Jahre 1866 ausgeführt hat. Darin weist er auf die Unsicherheit hin, welche dadurch entsteht, daß die Korrektion auf den luftleeren Raum für den Ballon viel größer ist, als für das Gewichtstück auf der anderen Wagschale, und veränderlich mit Temperatur und Feuchtigkeitsgrad der Luft. Er umgeht diese Korrektion ganz, indem er als Gegengewicht einen luftleeren Ballon anwendet, dessen Gewicht und inneres Volum er (dureh hineingeworfene Glasstäbchen) genau gleich und dessen äußeres Volum er nahezu gleich zu machen lehrt, wie bei dem, welcher das Gas enthält. Die Methode wird auch auf die Bestimmung von Dampfdichten ausgedehnt unter Benutzung eines ingeniosen Heizapparates für sehr konstante Temperaturen. Auch findet sich darin eine wichtige Anweisung, wie bei Wägungen der höchste Grad von Genauigkeit zu erreichen sei durch Ablesung der bei den Schwingungen der Wage allmählich abnehmenden Ausschläge. — Es folgt ein

¹ *Lieb. Ann.* 141.

Verfahren, das spezifische Gewicht von Gasen durch die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher es aus einer sehr engen Öffnung ausströmt, das den Vorzug besitzt, auch da noch hinlänglich angenäherte Resultate zu geben, wo nur 30—40 ccm Gas zur Verfügung stehen.

Der vierte Abschnitt behandelt die Absorptionerscheinungen der Gase. Für 15 Gase wurden mittels eines geeigneten Apparates die „Absorptionskoeffizienten“ gegenüber Wasser, meistens auch Alkohol, bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und es wurde die Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes mit größerer Präzision nachgewiesen, als bis dahin geschehen war, — besonders auch für Gasgemische, wonach also die absorbierte Menge jedes Gases dem „partiären Druck“ proportional ist, mit welchem dieses an dem Gesamtdruck sich beteiligt. Weiter wird gezeigt, wie die Analyse eines Gasgemisches (bei bekannten Absorptionskoeffizienten seiner Bestandteile) durch bloße Anwendung des Absorptometers ohne jede chemische Operation ausgeführt werden und wie dieses Verfahren sogar über die qualitative Natur der Gase Aufschluss geben kann. So erlaubt es z. B. zu unterscheiden zwischen Grubengas CH_4 und der damit gleich zusammengesetzten Mischung gleicher Volume Wasserstoff und Methyl, $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$, und stellt somit eine wichtige Ergänzung zur eudiometrischen Analyse dar, welche hier versagt. Einen anderen Weg, um über die Einheitlichkeit eines Gases zu entscheiden, bietet seine Diffusion durch einen porösen Pfropf (Abschn. 5), welcher von spezifisch leichteren Gasen schneller durchströmt wird und so die partielle Zerlegung eines Gemenges bewirkt.

Den Schluss des Werkes bilden Untersuchungen über die Verbrennung der Gase, von denen ein Teil zu BUNSEN's frühesten Studien gehört und schon bei der Eudiometrie und bei der Arbeit über den Hochofen verwertet wurde. Anderes muß hier übergangen werden. Einer besonderen Besprechung bedarf dagegen noch die sehr wichtige Untersuchung über die Temperatur der Flammen, welche erst im Jahre 1866¹ ausgeführt und im Abriss in die 2. Auflage der Gasometr. Meth. aufgenommen wurde. Die Temperatur (speziell etwa der Wasserstoffflamme) berechnet sich aus der Verbrennungswärme zu vielen tausend Graden, und so nahm man ähnliche hohe Werte früher für die Schmelzöfen der Glashütten, Eisenhütten u. s. w.

¹ *Pogg. Ann.* 131.

allgemein an. Eine direkte Prüfung durch den Versuch schien fast unbesiegbare Schwierigkeiten zu bieten. Natürlich ist die Temperatur höchst ungleich in den verschiedenen Regionen einer gewöhnlichen Flamme; BUNSEN setzt also an deren Stelle die Verpuffung von Knallgas in einen geschlossenen Eudiometer, und um die Verbrennung ganz gleichmäßig und momentan sich vollziehen zu lassen, giebt er ihm kleine Dimensionen und läßt den Funken der Länge nach hindurchschlagen. Wie aber ist die Temperatur zu messen? Sie ergibt sich ohne weiteres aus dem bei der Verpuffung eintretenden Druck, und dieser wird durch eine überaus einfache Vorrichtung gemessen (ein Laufgewicht auf einem Hebel verschiebbar, das den verschließenden Stopfen beschwerend eben noch emporgeschleudert wird). Da ergab sich nun das überraschende Resultat, daß selbst die Hitze der Knallgasflamme noch nicht 3000° erreicht; wird der Sauerstoff durch Luft ersetzt, so reduziert sich die Temperatur auf 2000° . Die Ursache erkennt BUNSEN sofort darin, daß die bei der früheren Berechnung gemachte Voraussetzung, daß die Verbrennung der gesamten Gasmasse gleichzeitig und momentan erfolge, nicht zutrifft; vielmehr könne Wasser bei 3000° und darüber nicht mehr ganz unzersetzt bestehen, ebensowenig ohne Rest entstehen. Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff schreitet zunächst nur soweit fort, bis diese Temperatur erreicht ist, und vollendet sich ohne weitere Steigerung derselben erst in dem Maße, als Wärme an die Gefäßwand abgegeben wird. Mittels einer rotierenden stroboskopischen Scheibe gelingt es dann auch den Nachweis zu führen, daß die Explosion sich über einen sehr wohl meßbaren Bruchteil einer Sekunde erstreckt, und es fanden sich Andeutungen dafür, daß sie (ähnlich der Entladung einer Leydener Flasche) nicht kontinuierlich, sondern in einer Reihe von Teilexplosionen verläuft. Weitere Einzelheiten möge man im Original nachlesen. Die ganze Untersuchung ist ein Muster dafür, wie eine anscheinend höchst schwierige Aufgabe ebenso einfach als sicher mit vollendeter Umsicht und unter Beachtung aller Kautelen gelöst wurde. — Gelegentlich dieser Arbeit wurde auch die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher die Entzündung sich in dem explosiven Gasgemisch fortpflanzt; sie beträgt für Knallgas 34 Meter in der Sekunde, für Kohlenoxydknallgas auffallenderweise nur 1 Meter.

Eine letzte auf Gase bezügliche Arbeit brachten noch die Jahre 1883—1884; sie handelt von der Verdichtung der Kohlensäure an Glasflächen und hat zu sehr merkwürdigen und über-

raschenden Resultaten geführt.¹ Um dem Gase, das in einem Rohr über Quecksilber abgesperrt war, eine möglichst grofse Oberfläche darzubieten, befand sich in demselben eine Menge feiner Glasfäden (bei einem Versuche 50 Gramm, deren Oberfläche mehr als $4\frac{1}{2}$ Quadratmeter betrug). Es zeigte sich, dafs die anfangs schneller, dann immer langsamer fortschreitende Verdichtung der Kohlensäure (welche am Stande des Quecksilbers gemessen wurde) einen sehr hohen Betrag erreichte und selbst nach dem Verlauf von Jahren noch nicht zu gänzlichem Stillstand kam. Der naheliegende Verdacht, dafs die Kohlensäure unter Zersetzung des Glases chemisch gebunden werde, fand seine vollständige Widerlegung dadurch, dafs dieselbe durch Erhitzung auf 500° ausgetrieben und in Substanz wiedergewonnen werden konnte. Vielmehr ist die Erscheinung durch eine sehr dünne Wasserschicht verursacht, welche von der Glasfläche auferordentlich fest zurückgehalten wird und erst bei der eben genannten hohen Temperatur gänzlich fortgetrieben werden kann. Als wirksame Kraft mufs der Kapillardruck betrachtet werden; derselbe ist desto gröfser, je geringer die Dicke der Wasserschicht ist, und dementsprechend wächst in gleichem Mafse die von der Gewichtseinheit Wasser aufgenommene Kohlensäure.² In einem Versuche berechnete sich, dafs die adsorbierte Flüssigkeit auf 1 Gewichtsteil Wasser nicht weniger als 4 Gewichtsteile Kohlensäure enthielt, welche letztere in Gasform das 2000fache Volum des Wassers einnehmen würde. Das deutet auf eine ungeheure Gröfse des Kapillardruckes, und es begreift sich, dafs neben diesem mäfsige Schwankungen des äufseren Gasdruckes sowohl als der Temperatur ohne jeden merklichen Einflufs sind.

Wir haben bereits mehrere rein physikalische Untersuchungen BUNSEN'S kennen gelernt, es bleiben deren aber noch weitere zu besprechen.

Im Jahre 1850 hatte J. THOMSON aus der mechanischen Wärmetheorie den Satz abgeleitet, dafs Steigerung des Druckes den Schmelzpunkt solcher Substanzen erniedrigt, welche beim Schmelzen ihr Volum verringern, ihn dagegen erhöht, wenn die Substanz im festen Zustand ein kleineres Volum einnimmt, als im flüssigen; und

¹ *Wied. Ann.* 20, 22, 24.

² Das war keineswegs vorauszusehen, denn wenn sonst die adsorbierte Gasmenge mit Zunahme des Druckes wächst, so geht dieser parallel eine Zunahme der Dichtigkeit des Gases und ist das eigentlich Entscheidende.

sein Bruder W. THOMSON hatte den ersten Teil des Satzes am Wasser experimentell bestätigt. Es war ein glückliches Zusammentreffen, daß gleichzeitig auch BUNSEN,¹ ausgehend von geologischen Fragen, eine Untersuchung über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Drucke unternahm und dabei (er experimentierte mit Walrat und Paraffin) die ersten Thatsachen entdeckte, welche einen Beleg für den zweiten Teil des Satzes darstellen. Er zog aus seinen Beobachtungen den Schlufs, daß bei dem ungeheueren Druck, unter welchem die Bildung der plutonischen Gesteine stattgefunden hat, die Erstarrung der einzelnen Bestandteile in einer von der ihrer Schmelzpunkte wesentlich abweichenden Reihenfolge vor sich gegangen sein kann, und das um so mehr, als sie nicht aus einer einheitlichen Schmelze, sondern aus ihrer gegenseitigen Lösung sich abscheiden mußten (wie aus einer Salzlösung Eis trotz seines so viel niedrigeren Schmelzpunktes vor dem Salze auskrystallisiert).

1870 konstruierte BUNSEN sein Eiskalorimeter² für Bestimmung von spezifischen Wärmen, dessen wesentlicher Zweck ist, mit viel kleineren Substanzen auszukommen, als sonst erforderlich sind, wodurch es sich für seltene Metalle u. dgl. besonders eignet. Die von dem eingesenkten Körper abgegebene Wärme wird gemessen durch die Volumverminderung, welche das durch dieselbe zum Schmelzen gebrachte Eis erfährt und welche durch die Verschiebung eines Quecksilberfadens mit großer Genauigkeit angezeigt wird. Um den Apparat gebrauchen zu können, mußten zuvörderst zwei Konstanten neu bestimmt werden: das spezifische Gewicht des Eises, für welches die Angaben in ziemlich weiten Grenzen schwankten und das von BUNSEN zu 0.91674 ermittelt wurde, und die Schmelzwärme des Eises für welche er den Wert von 80.025 Kalorien fand. Wichtig war die im Verlaufe der Untersuchung ausgeführte Bestimmung der spezifischen Wärme des Indiums, aus welcher sich nach dem DULONG'schen Gesetz der Atomwärmen für dieses Element das Atomgewicht 113.4 berechnet, d. i. das $\frac{2}{3}$ fache der bis dahin angenommenen Zahl. Dadurch wurde das Indium, welches man bisher zum Zink und Cadmium gestellt hatte, einer ganz anderen Reihe, der des Aluminiums zugewiesen und hat damit erst seinen richtigen Platz in der periodischen Folge der Elemente erhalten. — Später hat das Eiskalorimeter auch zur Bestimmung ganz anderer thermischer Größen, nämlich von Wärme-

¹ *Pogg. Ann.* 81.

² *Ebenda* 141.

vorgängen im Kreise des galvanischen Stromes, gute Dienste geleistet (H. JAHN).

Noch einmal¹ (1887) hat BUNSEN sich mit der Bestimmung spezifischer Wärmen beschäftigt, und zwar unter Anwendung eines ganz neuen Prinzips; es war die letzte Arbeit des Sechundsiebzigjährigen. Der Körper, dessen Konstante ermittelt werden soll, wird, mittels eines feinen Platindrahtes am Wagebalken befestigt, in trockenen gesättigten Wasserdampf hineingehängt und das Wasser, welches sich an ihm kondensiert, unmittelbar im Dampf gewogen. Sein Gewicht ist proportional der vom Wasserdampf abgegebenen und vom Körper aufgenommenen Wärme, d. i. dessen spezifischer Wärme. Das Verfahren gibt sehr befriedigende Resultate.

Eine hochbedeutende Arbeit wesentlich physikalischen Inhaltes hat BUNSEN schon in den Jahren 1855—1859 in Gemeinschaft mit ROSCOE ausgeführt; es ist das ihre berühmte Untersuchung über die chemische Wirkung des Lichtes.² Es ist nicht möglich, dieselbe besser zu charakterisieren, als in folgenden Worten OSTWALD's geschehen: „Man kann nicht anstehen, sie nicht nur als ein klassisches Vorbild, sondern geradezu als das klassische Vorbild für alle späteren experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie zu bezeichnen. Eine gleiche Summe von chemischer, physikalischer und rechnerischer Geschicklichkeit, von Scharfsinn im Ersinnen der Versuche und von Geduld und Ausdauer in ihrer Durchführung, von eingehendster Sorgfalt an jeder kleinsten Erscheinung und ausgiebigstem Weitblick den größten meteorologisch-kosmischen Verhältnissen gegenüber findet sich in keiner anderen wissenschaftlichen Arbeit auf diesen Gebieten wieder“.

Als lichtempfindliche Substanz diente ein elektrolytisch entwickeltes Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor, welches in einem kleinen gläsernen Gefäß den Strahlen zunächst einer Leuchtgasflamme, später verschiedener anderer Lichtquellen ausgesetzt wurde. Es findet dann eine partielle Vereinigung der beiden Gase zu Chlorwasserstoff statt, und die während einer Minute entstandene Quantität dieser Verbindungen konnte vermöge der Einrichtung des Apparates³ unmittelbar an einer Skala abgelesen werden. Sie dient als Maß für die „chemische Intensität“ des Lichtes

¹ *Wied. Ann.* 31.

² *Pogg. Ann.* 100, 101, 108, 117.

³ Der Chlorwasserstoff wird von Wasser absorbiert und das Gasvolum vermindert sich.

und es wurde der exakte Nachweis geführt, daß der Gesamteffekt dem Produkt aus der Intensität der Lichtquelle mit der Dauer der Einwirkung proportional ist.

Die chemische Intensität ist von der optischen durchaus verschieden, d. h. das Verhältnis beider ist bei den einzelnen Lichtquellen keineswegs das gleiche. Dagegen wurde durch besondere Versuche erwiesen, daß für beide dieselben Grundgesetze gelten bezüglich ihrer Abnahme mit der Entfernung wie der Schwächung bei der Reflexion und beim Durchgang durch absorbierende Mittel.

Es wurde eine sehr merkwürdige Erscheinung entdeckt, welche die Verfasser als photochemische Induktion bezeichnen. Die Wirkung des Lichtes tritt nicht sogleich mit beginnender Bestrahlung in voller Stärke ein, sondern beginnt langsam und erreicht erst nach einigen Minuten ihr Maximum, es muß also ein „Verbindungswiderstand“ erst durch das Licht allmählich überwunden werden. Eine Erklärung vermag man bisher nicht zu geben. Die Annahme, daß etwa die beiden Gase oder eines von ihnen zunächst in einen allotropen Zustand versetzt würden, in welchem sie der Vereinigung leichter zugänglich wären, wird dadurch widerlegt, daß durch gesonderte Bestrahlung derselben die Induktionszeit nicht abgekürzt wird. Der durch die Belichtung aufgehobene Verbindungswiderstand stellt sich im Dunkeln nicht sofort wieder her, vielmehr geht bei erneuter Bestrahlung die Vereinigung jetzt leichter vor sich. Durch kleine Beimengungen (wenige Tausendstel) fremder Gase wird die photochemische Wirkung außerordentlich herabgedrückt, also ein neuer Verbindungswiderstand eingeführt.

Eine besonders wichtige Frage war es, „ob bei dem Akte der photochemischen Verbindung eine Arbeit geleistet werde, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet, oder ob es sich dabei gleichsam nur um eine Auslösung handle, welche durch die chemischen Strahlen ohne merklichen Lichtverbrauch vermittelt wird.“ Es zeigte sich, daß eine solche „chemische Extinktion“ mit Energieverbrauch in der That stattfindet.¹

Ganz hervorragendes Interesse hatte nun die Ausdehnung der Untersuchung auf die chemische Wirkung des Sonnen- und Tageslichtes, da diese für den Pflanzenwuchs große Bedeutung haben

¹ Eine ausführlichere Darstellung des bisher besprochenen Teiles der Untersuchung findet sich in OSTWALD'S „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“, auf welche hier verwiesen werden darf.

mufs, welcher ja auf chemischen Prozessen beruht und eine Arbeitsleistung darstellt. Um über das Mafs, in welchem die einzelnen Strahlengattungen hierbei beteiligt sind, Aufschluss zu erhalten, wurde mittels eines Quarzprismas (da Glas den wirksamen Teil sehr reichlich absorbiert) ein Spektrum entworfen und das kleine Inso-
lationsgefafs in dessen verschiedene Regionen gebracht; die jedesmal während einer Minute erzeugte Menge Chlorwasserstoff wurde als Ordinate einer Kurve verzeichnet. Diese zeigt, dafs die chemische Intensität des Lichtes der optischen keineswegs parallel geht, sondern für den roten und auch noch für den gelben Teil des Spektrums minimal ist und erst im Blau einen beträchtlichen Wert erreicht, welcher zunimmt im Violett bis zum Ende des sichtbaren Spektrums und sich, langsam abnehmend, noch weit in den unsichtbaren, ultravioletten Teil erstreckt. Wesentlich gleich, wie hier dem Chlorknallgas gegenüber, verhält sich das Licht gegen die Silberpräparate der Photographie, wie teils bereits bekannt war, teils erst durch spätere Arbeiten festgestellt worden ist.

In einer sehr ausgedehnten Untersuchung, welche an Erfindungs-
gabe und Ausdauer der Experimentatoren die höchsten Anforderungen stellte, wurde die chemische Intensität des direkten Sonnenlichtes wie des zerstreuten Tageslichtes gemessen. Beide sind in hohem Grade vom Stande der Sonne abhängig. Zur Messung diente anfangs Chlorknallgas, später lichtempfindliches Papier, mit welchem die Operationen sich wesentlich einfacher gestalten. Ihr Gegenstand war zunächst die Licht-
masse, welche das ganze Himmelsgewölbe (mit Ausschluss der Sonne) einem horizontalen Flächenstück während einer Minute zusendet. Sie hat natürlich nur bei durchaus wolkenlosem Himmel einen bestimmten Wert. Derselbe wächst mit steigender Sonne bis zum Mittag an und nimmt dann bis zum Abend in gleicher Weise wieder ab. Das Gleiche gilt von dem direkten Sonnenlichte, doch steigt und fällt die Kurve hier viel steiler. Je tiefer die Sonne steht, desto länger ist der Weg, welchen ihre Strahlen durch die Atmosphäre zurückzulegen haben, desto gröfser also auch der von dieser ausgelöschte Anteil. Das Gesetz dieser Abhängigkeit wurde ermittelt, und daraus ergab sich, dafs die Sonnenstrahlen auf dem kürzesten Wege, d. h. wenn sie die Atmosphäre bis zum Meeresniveau in senkrechter Richtung passieren, gegen zwei Drittel ihrer chemischen Kraft durch Extinktion und Zerstreuung in der Atmosphäre einbüfsen und nur ein Drittel die Erde wirklich erreicht. Um von dem Einfluss der geographischen Breite eine Vor-

stellung zu gewinnen, wurde für verschiedene Orte die chemische Intensität des direkten Sonnenlichtes für den Tag der Frühlings-Tag- und -Nachtgleiche berechnet. Der Vergleich der hiernach erhaltenen Kurven mit denen für das zerstreute Tageslicht (s. oben) lehrte die merkwürdige Thatsache, „dafs vom Nordpol bis unter die Breite von Petersburg hinab während der ganzen Dauer des Tages die chemischen Wirkungen, welche vom zerstreuten Lichte des Himmelsgewölbes ausgeübt werden, gröfser sind als die Wirkungen des direkt auf die Erde fallenden Sonnenlichtes, und dafs sich selbst in anderen Breiten, zwar nicht während des ganzen Tages, aber doch während einzelner Tagesstunden dieselbe Erscheinung bis zum Äquator hin wiederholt.“ Aus den im Original angeführten Zahlen ersieht man, „dafs die gesamte chemische Kraft, welche gleichzeitig vom Himmelsgewölbe und der Sonne ausgeht, verhältnismäfsig nur wenig mit der geographischen Breite variiert. Der Grund dieser auffallenden Erscheinung liegt in dem grofsen Zerstreuungsvermögen der Atmosphäre, welche wie ein Regulator die photochemischen Vorgänge an der Erdoberfläche regelt und die grofsen, von dem Stande der Sonne allein abhängigen Unterschiede in der chemischen Beleuchtung mindert und ausgleicht.“

Es mufs noch erwähnt werden, dafs in diesen Abhandlungen sich auch finden die Beschreibung des Bunsenbrenners und die des BUNSEN'schen Photometers zur Vergleichung der (optischen) Helligkeit zweier Lichtquellen, und dafs ferner von den Verfassern zum ersten Male Magnesiumdraht hergestellt und zur Erzeugung eines Lichtes von hoher chemischer Intensität verwendet wurde. Letztere wurde mit der des Sonnenlichtes verglichen, und es ergab sich ein für das Magnesium noch auferordentlich viel günstigeres Verhältnis, als bei dem Vergleich der optischen Intensitäten, was dann zu seiner Verwendung für photographische Aufnahmen geführt hat.

Es bleibt noch diejenige Entdeckung BUNSEN's zu besprechen, welche den Ruhm seines Namens durch die Welt getragen hat und allein schon genügen würde, ihn unsterblich zu machen: die Spektralanalyse. Eine Entdeckung von ganz unberechenbarer Tragweite, ist sie doch ursprünglich aus bescheidenen Anfängen hervorgegangen, aus dem Bedürfnis des analytischen Chemikers. Bringt man in eine nichtleuchtende Gasflamme ein wenig Natriumsalz, so färbt sie sich intensiv gelb, ebenso rot durch ein Lithiumsalz. Bringt man beides gleichzeitig hinein, so wird die Farbe un-

deutlich; betrachtet man sie nun aber durch ein Prisma, so erblickt man zwei getrennte Flammen, eine gelbe und eine rote. das Lithium kann wieder neben dem Natrium erkannt werden. (So pflegte BUNSEN in der That die Erscheinung in seiner Vorlesung zu zeigen.) Hat man in der Flamme eine andere Substanz, z. B. ein Calciumsalz, das nicht monochromatisches Licht, sondern eine ganze Reihe verschiedenfarbiger und demgemäfs verschieden brechbarer Lichtarten aussendet, so greifen die vielen Flammenbilder über einander und das Bild verwirrt sich. Dem wird abgeholfen durch einen dem Prisma vorgesetzten Schirm mit senkrechtem Spalt; so bleibt von jedem Flammenbild, durch den Spalt herausgeschnitten, nur eine schmale Linie übrig. Diese farbigen Linien erscheinen wie über ein horizontales Band verteilt. sie bilden das Spektrum, in welchem die Natriumlinie, die Lithiumlinie, die Calciumlinien ihren unabänderlich feststehenden Platz einnehmen. Wir brauchen also von den Verbindungen der genannten Elemente und vieler anderer nur ein Stäubchen in die Flamme zu bringen und diese durch den Spektralapparat zu betrachten, um jene Elemente mit einem Blick zu identifizieren, selbst wenn mehrere neben einander vorhanden sind. Der ungeheuere Gewinn für den Chemiker ist offenbar und wird noch gesteigert durch die beispiellose Empfindlichkeit der Reaktion.

Vereinzelte Beobachtungen dieser Art waren schon seit den zwanziger Jahren des Jahrhunderts von englischen Gelehrten mitgeteilt worden, aber unvollständig und unsystematisch, wie sie waren, wurden sie wenig beachtet und fielen bald der Vergessenheit anheim. So ist die Untersuchung, zu welcher gegen das Jahr 1860¹ die beiden großen Heidelberger Naturforscher, der Chemiker BUNSEN und der Physiker G. КЛЮСНОВ, sich in glücklichstem Bunde vereinigten und welche sie schnell zu großen Erfolgen führte, als durchaus original zu betrachten. Sie zuerst stellten die Grundfragen, um welche sich's hier handelt, in klarer Fassung auf und brachten sie in unermüdlicher Arbeit zu allseitiger sicherer Entscheidung. Solche wurde auch erst durch die Vervollkommnung der Hilfsmittel ermöglicht. Nicht nur wendeten sie Prismen von größerem Zerstreuungsvermögen an, wie sie zur Auflösung vieler Liniengruppen unerläßlich sind, sondern vor allem: sie machten den Spektral-

¹ Die erste gemeinsame Abhandlung ist vom April 1860 datiert. (Pogg. Ann. 110), eine frühere КЛЮСНОВ's von 1859.

apparat zu einem Mefsinstrument, indem sie ihn mit einer Skala versehen und nun die Linien ein für allemal sicher und genau verzeichnen konnten; und sie fügten das kleine Reflexionsprisma vor dem Spalt hinzu, das sie in den Stand setzte, zwei Spektren unmittelbar mit einander zu vergleichen. Wichtigen Dienst leistete auch der Bunsenbrenner nicht nur durch die höhere Temperatur, sondern auch durch die Reinheit der Flamme, während früher die Verunreinigungen der Dochte die Erscheinungen trübten oder auch leuchtende Flammen zur Verwendung kamen, deren Licht die zarteren Linien überstrahlte.¹ Später hat BUNSEN auch solche Spektren eingehend studiert, welche durch ein ganz anderes Verfahren erhalten werden, nämlich durch den elektrischen Funken, meist indem er diesen zwischen zwei kleinen Kohlenspitzen überschlagen liefs, welche mit der betreffenden Salzlösung durchtränkt waren. Die Temperatur ist hierbei viel höher, als in der Flamme, und infolgedessen treten nicht selten neue Linien zu den bisherigen hinzu und manche Substanzen, besonders Schwermetalle und ihre Verbindungen, geben erst hier ein Spektrum, während die Gasflamme sie nicht hoch genug erhitzte, um ihre Dämpfe überhaupt zum Leuchten zu bringen. — Hingewiesen sei noch auf BUNSEN'S graphische Darstellung der Spektren.²

Die Empfindlichkeit der Spektralbeobachtungen übertrifft bekanntlich bei weitem die aller sonstigen chemischen Reaktionen. Den Grad derselben stellte BUNSEN durch besondere Versuche fest, indem er in einer entfernten Ecke des Zimmers kleine gewogene Mengen der Salze verpuffte und die Quantität schätzte, welche in dem Flammenraum enthalten war. Danach sind noch mit Sicherheit zu erkennen $\frac{1}{3\,000\,000}$ mg Chlornatrium, $\frac{1}{100\,000}$ mg Lithiumsalz, $\frac{1}{1\,000}$ mg Baryumsalz. Mittelst dieser außerordentlichen Spürkraft der Methode fand man dann gewisse Stoffe vielen Orts auf, wo sie

¹ Erst nachträglich wurde man nun auf jene älteren Beobachtungen wieder aufmerksam. Wie unsicher sie waren, geht daraus hervor, dafs die bekannte gelbe Linie zwar meistens einer Natriumverbindung, dann aber auch (und zwar von denselben Beobachtern) vermutungsweise wieder dem Wasser oder dem Schwefel zugeschrieben wurde, dafs ferner die Spektrallinien unter Umständen eine kleine Verschiebung erleiden sollten. Auch findet sich die Behauptung, die Substanz rufe die Flammenfärbung durch ihre blofse Gegenwart hervor, ohne selbst eine Verminderung zu erfahren. Eine historisch-kritische Darstellung hat KIRCHHOFF in den Berichten der Berliner Akademie 1861 gegeben; dieselbe ist abgedruckt bei Roscoe, Spektralanalyse S. 92—97.

² *Pogg. Ann.* 119.

bisher immer übersehen worden; das Lithium, das man für ein sehr seltenes Element gehalten hatte, erwies sich nun als außerordentlich verbreitet in Mineralien, Aschen und Wässern, wenn auch immer nur spurweise vorkommend, ähnlich das Strontium als fast nie fehlender Begleiter des Calciums.

Eine weitere Frucht der Untersuchungsmethode war die Entdeckung zweier neuer Metalle durch BUNSEN, welche er sogleich in seiner ersten Abhandlung ankündigte.¹ Diese, denen er die Namen Cäsium und Rubidium gab, sind dem Kalium so überaus ähnlich und begleiten es in so verschwindend kleiner Menge, daß sie durch Reagentien unmöglich neben ihm erkannt werden können. Im Spektralapparat verrieten sie sich durch ihre charakteristischen Linien, welche keinem der bisher bekannten Elemente angehörten. Ebenso führte der Spektralapparat später in den Händen anderer Chemiker zur Entdeckung des Thallium, Indium, Gallium und Skandium. Aber nicht bloß deren Aufspürung verdanken wir der neuen Methode, sondern auch bei ihrer nachfolgenden Isolierung war sie die sichere Führerin, ja hat den Erfolg überhaupt erst ermöglicht, wie sofort deutlich wird, wenn wir uns vergegenwärtigen, welche Aufgabe es war, eine Substanz von noch gänzlich unbekanntem Eigenschaften aus einem komplizierten Gemisch abzuscheiden, in welchem sie nur spurenweise vorkommt. So enthielt das Dürkheimer Wasser in 1000 Teilen 0.00021 Chlornrubidium und 0.00017 Chlorcäsium; es diente BUNSEN zu ihrer Darstellung, und zwar wurde die aus 44 000 kg gewonnene Mutterlauge in Arbeit genommen und ergab 16½ g der beiden Chloride. Zur Darstellung des Rubidiums eignete sich noch besser ein Lepidolith, der in 100 Teilen 0.24 des Oxyds enthielt. Die Abscheidung der beiden Elemente aus den Laugen geschah durch Platinchlorid, das sie gemeinsam mit dem Kalium in großer Vollständigkeit niederschlägt, worüber eben der Spektralapparat Auskunft gab. Die Trennung vom Kalium gelingt sodann durch wiederholtes Auskochen der Platindoppelsalze mit Wasser, in welchem die Kaliumverbindung immer noch löslicher ist als die beiden anderen. Das Auskochen des Niederschlages wird so lange fortgesetzt, bis der Rückstand nur noch die Spektralreaktion des Cäsiums und Rubidiums, nicht mehr die des Kaliums giebt. Zur Trennung jener beiden diente das verschiedene Ver-

¹ *Pogg. Ann.* 110. Schon ein Jahr später folgte ihre erschöpfende Beschreibung, ebenda 113.

halten ihrer kohlen-sauren Salze gegen absoluten Alkohol, in dem nur das Cäsiumsalz löslich ist; später mit noch größerem Vorteil die verschiedene Löslichkeit der weinsaurer Salze in Wasser. BUNSEN's Beschreibung der beiden neuen Elemente und ihrer Verbindungen,¹ einschliesslich der Bestimmung ihrer Atomgewichte, war sogleich in dem Masse vollständig, dass späteren Untersuchungen kaum mehr etwas nachzutragen übrig blieb.

Hat so die Spektralanalyse sich als ein unschätzbare Hilfsmittel für den Chemiker erwiesen, so liegt ihre ganz einzige Bedeutung doch darin, dass durch sie (was niemand bisher für möglich gehalten hatte) über unsere Erde hinaus der Weltraum der Untersuchung zugänglich wurde. An diesen physikalisch-astronomischen Forschungen war BUNSEN nicht persönlich beteiligt, aber sie ruhen doch ganz auf seiner und KIRCHHOFF's großer Entdeckung, und die Studien über die Sonne, wenn sie auch von KIRCHHOFF allein ausgeführt wurden, hat er sichtlich mit lebhafter geistiger Anteilnahme begleitet und durch gelegentliche Beihilfe gefördert. Es ist daher unerlässlich, auf dieselben auch hier einzugehen, und es ist das um so mehr erforderlich, als gewisse Arbeiten BUNSEN's mit ihnen im engsten Zusammenhange stehen.

Wird das Licht der Sonne durch ein Prisma zerlegt, so giebt es ein Spektrum, welches alle Farben vom Rot bis zum Violett enthält. Zuerst WOLLASTON bemerkte im Jahre 1802, dass dasselbe von einer Menge feiner schwarzer Linien durchsetzt wird, welche dann 1814 von FRAUNHOFER genau untersucht und verzeichnet wurden und seitdem nach ihm benannt werden. Ihre Ursache blieb vollkommen unbekannt, doch bemerkte bereits FRAUNHOFER, dass die zwei gelben Natriumlinien denselben Ort einnehmen, wie die Doppellinie *D* im Sonnenspektrum. Die Genauigkeit dieser Coincidenz wünschte KIRCHHOFF auf die direkteste Weise zu prüfen und entdeckte dabei sein wichtiges Gesetz. Hören wir seine eigenen Worte! „Ich entwarf ein mäsig helles Sonnenspektrum und brachte dann vor den Spalt des Apparates eine Natriumflamme. Ich sah dabei die dunkeln Linien sich in helle verwandeln. Die BUNSEN'sche Lampe zeigte die Natriumlinien auf dem Sonnenspektrum mit einer nicht erwarteten Helligkeit. Um zu finden, wie weit die Lichtstärke des Sonnenspektrums sich steigern liesse, ohne dass die Natriumlinien dem Auge verschwänden, lies ich den vollen Sonnen-

¹ KIRCHHOFF u. BUNSEN, *Pogg. Ann.* 113 (1861).
Z. anorg. Chem. XXIII.

schein durch die Natriumflamme auf den Spalt fallen und sah da zu meiner Verwunderung die dunkeln Linien *D* in aufserordentlicher Stärke hervortreten.“ Als das Sonnenlicht durch das Licht eines hellglühenden festen Körpers ersetzt wurde, dessen Spektrum ganz frei von dunkeln Linien ist, so zeigten sich wieder die dunkeln Linien an der Stelle der Natriumlinien, diese hatten eine „Umkehrung“ erfahren. „Diese Erscheinung findet eine leichte Erklärung in der Annahme, daß eine Natriumflamme eine Absorption ausübt auf die Strahlen von der Brechbarkeit derer, die sie selbst aussendet, für alle anderen aber ganz durchsichtig ist.“ Ein Versuch mit der Lithiumflamme gab das gleiche Resultat.

Dem so durch Beobachtung eines speziellen Falles experimentell aufgefundenen Prinzip hat KIRCHHOFF¹ dann eine theoretische Begründung und zugleich eine weitere Ausdehnung gegeben, wonach es nicht nur für die unserem Auge sichtbaren, sondern auch für Wärmestrahlen und chemisch wirksame Strahlen Geltung hat. Es lautet folgendermaßen:

„Für jede Strahlengattung ist das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur das gleiche.“

(Die Einschränkung, welche in den letzten Worten liegt, ist wohl zu beachten.)

Zur Demonstration dieser ganz fundamentalen Thatsache hat BUNSEN einen einfachen Apparat² konstruiert, der sie in schlagendster Weise vor Augen führt. Er erzeugt durch besondere Mittel eine kühle kleine Natriumflamme und stellt dahinter eine große heisse und daher heller leuchtende Natriumflamme; die erstere erscheint dann schwarz, weil sie undurchsichtig ist für das gleichartige Licht und wegen ihrer geringen Helligkeit keinen Ersatz für dieses bietet. Dagegen ist sie für das bloße Auge ohne jede Wirkung, wenn sie vor eine gewöhnliche Leuchtflamme gestellt wird, welche alle möglichen Lichtarten aussendet, die von jener nicht ausgelöscht worden; erst mittels des Spektroskops würde die Auslöschung der *D*-Strahlen bemerkt werden, welche einen verschwindenden Bruchteil der gesamten Lichtmasse bilden.

Mit dem KIRCHHOFF'schen Satz war die Erklärung der FRAUNHOFER'schen Linien gegeben. Der heisse leuchtende Sonnenkörper

¹ *Pogg. Ann.* 109.

² S. Roscoe, *Spektralanalyse* S. 155.

mufs von einer kühleren, daher schwächer leuchtenden Atmosphäre umhüllt sein, welche die von jenem ausgesendeten Strahlen passieren. Die im Spektrum auftretende *D*-Linie zeigt uns an, dafs die Sonnenatmosphäre Natriumdampf enthält, andere Linien coincidieren mit denen des Wasserstoffes. Das Eisen giebt im elektrischen Funken mehrere Hundert helle Spektrallinien, und für jede findet sich im Sonnenspektrum ein dunkler Stellvertreter; die Sonnenatmosphäre enthält also Eisendampf, welcher aus der gesamten, vom Kern ausgesendeten Lichtmasse eben die Eisenlinien herauschneidet u. s. w. So wurde durch Vergleichung der *FRAUNHOFER*'schen Linien mit den Spektren der irdischen Elemente die Anwesenheit von 16 der letzteren in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen. — Nach demselben Prinzip wurden die helleren Fixsterne untersucht (besonders von englischen und schwedischen Physikern); auch sie zeigen auf einem kontinuierlichen Spektrum schwarze Linien, die aber grosenteils verschieden sind von denen der Sonne und auch verschieden für die einzelnen Sterne. So hat man auch über deren stoffliche Natur Aufschlüsse erhalten. Nicht minder über die der Nebelflecke. Diese hatten durch das Fernrohr zum Teil „aufgelöst“, d. h. als Schwärme von Sternen erkannt werden können, und es blieb zweifelhaft, ob die übrigen auch solche sind, für welche nur die auflösende Kraft der Instrumente nicht ausreicht, oder ob sie in der That Nebel sind, d. h. leuchtende Gase, welche ungeheure Himmelsräume erfüllen. Das Spektroskop entschied für das letztere, denn die Spektren bestehen aus wenigen hellen Linien, besonders des Stickstoffes und Wasserstoffes. — Wie das Spektroskop unsere kosmischen Kenntnisse noch weiter mächtig gefördert, wie es uns besonders mit einer ganzen Wissenschaft von der Sonne beschenkt hat, das kann hier nur erwähnt werden. Dagegen bleiben noch einige Fragen zu erörtern, welche uns in das Laboratorium des Chemikers zurückführen.

In ihrer zweiten Abhandlung über „Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen“, 1861, weisen *BUNSEN* und *KIRCHHOFF* darauf hin, dafs nach ihren bisherigen Erfahrungen die verschiedenen Salze eines Metalles, in der Flamme erhitzt, stets ein und dasselbe Spektrum gäben. Man könne dadurch zu der Annahme sich versucht fühlen, dafs in allen Fällen die Lichtlinien eines Elementes ganz unabhängig seien von seiner Verbindungsform und identisch für den freien und gebundenen Zustand. Berücksichtige man aber den vorher erörterten Zusammenhang zwischen Emissions- und Ab-

sorptionsvermögen, so sei mit jener Annahme die bekannte Erscheinung nicht vereinbar, daß die Absorptionslinien des Joddampfes durch Jodwasserstoff nicht hervorgebracht werden und daß andererseits die Absorptionslinien von salpetriger Säure sich nicht bei einem mechanischen Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff wiederfinden. Was hier bei niedrigen Temperaturen beobachtet werde, sei mit größter Wahrscheinlichkeit auch auf die Glühhitze zu übertragen. „Ändert aber die chemische Verbindung in einem glühenden Gase die Absorptionslinien, so muß sie auch die hellen Linien seines Spektrums ändern.“ Sie deuten auf die mögliche Erklärung hin, daß die verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen blieben, sondern zerfielen, so daß thatsächlich immer die Dämpfe des freien Metalls zur Beobachtung kämen; und sie fügen hinzu: „Dann erscheint es ebenso denkbar, daß eine chemische Verbindung stets andere Linien zeigt, als die Elemente, aus welchen sie besteht.“

Man beachte die echt wissenschaftliche Vorsicht in der Beurteilung dieser Frage! Bald wurden neue Thatsachen aufgefunden, welche die letzte Vermutung bestätigen. Von den Spektren der Alkalisalze, welche lediglich aus schmalen, scharfen Linien bestehen, sind die der alkalischen Erden wesentlich verschieden, indem sie daneben breite Bänder mit wenig scharfer Begrenzung aufweisen. Roscoe zeigte nun 1862, daß in dem elektrischen Funkenstrom von hoher Spannung diese breiten Streifen vollkommen verschwinden und durch helle Linien ersetzt werden, deren Lage meist nicht mit der der Streifen übereinstimmt. Es kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß erst diese Linien das Spektrum des freien Metalles darstellen und daß alle wahren Metallspektren Linienspektren sind; der Unterschied zwischen den Salzen der Alkalien einerseits, der alkalischen Erden andererseits beruht dann darauf, daß jene schon bei der relativ niedrigen Temperatur der Bunsenflamme mit großer Vollständigkeit dissociert werden, diese in geringerem Maße. Die gewöhnlichen Spektren des Calcium, Strontium, Baryum sind also gemischte Spektren.

Zu dem gleichen Schluß führte eine wertvolle Untersuchung AL. MITSCHERLICH's, welche er in demselben Jahre veröffentlichte und der er 1864 eine ausführlichere Mitteilung folgen ließ. Ausgehend von der oben besprochenen Annahme, bemühte er sich mit Erfolg, die Dissoziation der Salze zu verhindern, indem er z. B. neben dem Chlorbaryum Chlorwasserstoff und Chlorammonium in

die Flamme brachte und ähnlich beim Brom- und Jodbaryum verfuhr. Es wurden dann Spektren erhalten, welche neben mehr verwaschenen Streifen zwei helle Linien enthalten; diese sind aber nicht nur verschieden von den Linien des Metallspektrums, sondern ihre Lage ist auch verschieden für jedes der drei Salze bei übrigens großer Ähnlichkeit des Gesamtanblickes, und zwar verschoben sie sich mit wachsendem Molekulargewicht der Verbindung gegen das rote Ende des Spektrums hin. Ganz ähnliche Verhältnisse kehren beim Strontium und Calcium wieder. Es kommt also jeder Verbindung ihr eigenes Spektrum zu.

Das eigentliche Spektrum des Chlorkaliums sollte demnach auch von dem des Kaliums verschieden sein, kann aber überhaupt nicht erzeugt werden; führt man in die durch das Salz violett gefärbte Flamme Chlorammonium ein, so verschwindet die Färbung. Das Gleiche gilt vom Chlornatrium, nur daß wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Natriumreaktion ein Rest der gelben Linien bestehen bleibt. Chlornatrium in einem beiderseits durch Glasplatten verschlossenen Rohr in der Rotglut zum Verdampfen gebracht, giebt weder die hellen Linien, noch bei hindurchgesendetem Licht deren Umkehrung, während Natriumdampf sogar schon bei niedrigerer Temperatur die schwarzen Absorptionslinien mit großer Deutlichkeit zeigt.

Erscheinungen, welche zu dem gleichen Satze führen, beobachtete nun auch BUNSEN selbst an einem gänzlich verschiedenen Material — Erscheinungen, welche außerdem nicht nur eine höchst merkwürdige Illustration des KIRCHHOFF'schen Prinzips, sondern zugleich eine Erweiterung desselben darstellen.¹ Die Lösungen der Didymsalze geben, obgleich sie kaum merklich gefärbt sind, ein Absorptionsspektrum, das aus einer Reihe wohl definierter Linien und Streifen besteht. Die Lösungen verschiedener Salze lassen, wenn man Apparate mit nur einem Prisma und mäßiger Vergrößerung des Fernrohres anwendet, keine Unterschiede erkennen, aber wenn man kräftigere Instrumente zu Hilfe nimmt, so treten solche hervor, und zwar konnte BUNSEN, bei Vergleichung von Chlordidym, schwefelsaurem und essigsurem Didym feststellen, daß mit zunehmendem Molekulargewicht die Linien sich gegen das rote Ende des Spektrums verschieben — genau so, wie MITSCHERLICH es für die Emissionsspektren des Baryums u. s. w. angegeben hat. Weiter lief

¹ *Lieb. Ann.* 131; *Pogg. Ann.* 128.

er durch eine didymhaltige Phosphorsalzperle hindurch das Licht eines glühenden Platindrahtes auf den Spalt des Apparates fallen, stellte die Lage der Absorptionslinien fest und erhitzte dann die Perle zum Glühen unter Entfernung der anderen Lichtquelle. Es traten nun helle Linien auf, genau an der Stelle jener dunkeln — ungeachtet der in den beiden Versuchen sehr verschiedenen Temperatur. — Noch auffallender sind die Erscheinungen, welche die Erbinerde zeigt. Diese in einer Flamme erhitzt, leuchtet mit starkem grünlichen Licht und giebt dabei, wie alle festen Körper, ein kontinuierliches Spektrum, aus dem aber (wie **BAHR** zuerst beobachtete) eine Anzahl heller Linien noch besonders hervorleuchtet. Eine sorgfältige Untersuchung,¹ welche **BUNSEN** mit **BAHR**, der sich zu diesem Zweck von Upsala nach Heidelberg begab, gemeinsam ausführte, lehrte dann, daß die Krystalle eines Erbiumsalses im durchfallenden Licht Absorptionsbänder geben, welche nach Lage und Abstufung der Intensität im wesentlichen durchaus jenen Bändern des leuchtenden Spektrums entsprechen. Wie die Verfasser zu bemerken nicht unterlassen, „ist die Erbinerde eines der merkwürdigsten Beispiele der theoretisch nicht vorauszusehenden Tatsache, daß die Lage der Spektralstreifen eines Körpers dieselbe bleiben kann, mag dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkt des Wassers liegen oder denselben um Tausende von Graden überschreiten.“

Diesen Überblick über **BUNSEN**'s Forscherthätigkeit kann ich nicht schließen, ohne einige kurze Bemerkungen daran zu knüpfen, welche, zum Teil aus obiger Darstellung seiner Arbeiten bereits sich ergebend, seine wissenschaftliche Eigenart noch näher kennzeichnen sollen.

Eine besonders wichtige Seite seines Wesens war die Gewohnheit, bei seinen Arbeiten über jede Einzelheit des Vorganges sich genaueste Rechenschaft zu geben und die Resultate auf eine möglichst exakte Form zu bringen, wovon seine Abhandlungen eine Fülle von Beispielen enthalten. So seine Bemerkungen „über das Auswaschen der Niederschläge“: bis zu welcher Verdünnung dieses getrieben ist, soll in jedem Augenblick zahlenmäßig bekannt sein. Bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle verfolgt er sogleich

¹ *Lieb. Ann.* 137.

den Einfluß der Stromdichtigkeit; an einem eingeschalteten Voltmeter liest er ab, wieviel des Metalles der Strom hat in Freiheit setzen müssen, und vergleicht damit die thatsächliche Ausbeute; als er das Magnesium gewonnen und die glänzende Lichtentwicklung beobachtet hat, welche es beim Verbrennen giebt, mißt er sogleich deren Helligkeit mit der Anzahl von Wachskerzen, welche ihr gleichkommen u. s. w. Die Spektralanalyse hat in seinen Händen eben dadurch eine so hohe Bedeutung gewonnen, daß er sich nicht damit begnügte, die Elemente durch die ihnen eigentümlichen Farbenbilder zu charakterisieren, sondern im Verein mit KIRCHHOFF den Spektralapparat zu einem Melsapparat machte und die Lage der einzelnen Linien und Streifen genau feststellte. — Mit dieser Geistesrichtung, für welche beinahe jede seiner Arbeiten ein weiteres Beispiel liefert, steht die hohe Wertschätzung in Übereinstimmung, welche er für mathematische Studien hegte, und der Gewinn, welchen er aus ihnen zog. Daß die Neigung zu solchen unter dem vorwiegenden Einfluß der organischen Chemie den Chemikern zeitweise fast ganz verloren gegangen war, bedauerte er lebhaft; bekanntlich sind sie bei ihnen erst in neuester Zeit durch die aufblühende physikalische Chemie wieder zu Ehren gekommen. BUNSEN bedient sich der Methode der kleinsten Quadrate zur Ableitung des wahrscheinlichsten Wertes aus einer Vielzahl von Beobachtungen, der Determinanten zur Berechnung von n Unbekannten aus n homogenen Gleichungen; er ist vertraut mit Differential- und Integralrechnung und macht von ihnen vielfachen Gebrauch. Aber wie nützlich diese gelegentlichen Anwendungen ihm auch sind, so hat doch eine viel fundamentalere Bedeutung die strenge Schulung des Denkens, welche er der Mathematik verdankt. Sie giebt ihm die Umsicht, mit welcher er alle Möglichkeiten erfafst, einem Problem exakte Gestalt zu geben und es von verschiedenen Seiten her in Angriff zu nehmen. Wer die große photochemische Arbeit von BUNSEN und ROSCOE liest, der mag erkennen, wie gar manchem der Mut gesunken sein würde nicht erst über den experimentellen Schwierigkeiten, sondern schon über dem Unternehmen, alles das vorweg klar und scharf zu formulieren, was geschehen und was in Rechnung gezogen werden mußte, um die Aufgabe in ihrem ganzen Umfange zu bewältigen.

Weshalb hat BUNSEN wohl von der organischen Chemie, die ihm doch eine so bedeutsame Untersuchung verdankt, sich bald für immer abgewendet? Freilich haben äußere Anlässe dazu anschei-

deutlich; betrachtet man sie nun aber durch ein Prisma, so erblickt man zwei getrennte Flammen, eine gelbe und eine rote, das Lithium kann wieder neben dem Natrium erkannt werden. (So pflegte BUNSEN in der That die Erscheinung in seiner Vorlesung zu zeigen.) Hat man in der Flamme eine andere Substanz, z. B. ein Calciumsalz, das nicht monochromatisches Licht, sondern eine ganze Reihe verschiedenfarbiger und demgemäß verschieden brechbarer Lichtarten aussendet, so greifen die vielen Flammenbilder über einander und das Bild verwirrt sich. Dem wird abgeholfen durch einen dem Prisma vorgesetzten Schirm mit senkrechtem Spalt; so bleibt von jedem Flammenbild, durch den Spalt herausgeschnitten, nur eine schmale Linie übrig. Diese farbigen Linien erscheinen wie über ein horizontales Band verteilt, sie bilden das Spektrum, in welchem die Natriumlinie, die Lithiumlinie, die Calciumlinien ihren unänderlich feststehenden Platz einnehmen. Wir brauchen also von den Verbindungen der genannten Elemente und vieler anderer nur ein Stäubchen in die Flamme zu bringen und diese durch den Spektralapparat zu betrachten, um jene Elemente mit einem Blick zu identifizieren, selbst wenn mehrere neben einander vorhanden sind. Der ungeheuere Gewinn für den Chemiker ist offenbar und wird noch gesteigert durch die beispiellose Empfindlichkeit der Reaktion.

Vereinzelte Beobachtungen dieser Art waren schon seit den zwanziger Jahren des Jahrhunderts von englischen Gelehrten mitgeteilt worden, aber unvollständig und unsystematisch, wie sie waren, wurden sie wenig beachtet und fielen bald der Vergessenheit anheim. So ist die Untersuchung, zu welcher gegen das Jahr 1860¹ die beiden großen Heidelberger Naturforscher, der Chemiker BUNSEN und der Physiker G. КВЕННОВФ, sich in glücklichstem Bunde vereinigten und welche sie schnell zu großen Erfolgen führte, als durchaus original zu betrachten. Sie zuerst stellten die Grundfragen, um welche sich's hier handelt, in klarer Fassung auf und brachten sie in unermüdlicher Arbeit zu allseitiger sicherer Entscheidung. Solche wurde auch erst durch die Vervollkommnung der Hilfsmittel ermöglicht. Nicht nur wendeten sie Prismen von größerem Zerstreuungsvermögen an, wie sie zur Auflösung vieler Liniengruppen unerlässlich sind, sondern vor allem: sie machten den Spektral-

¹ Die erste gemeinsame Abhandlung ist vom April 1860 datiert. (*Pogg. Ann.* 110), eine frühere КВЕННОВФ's von 1859.

apparat zu einem Meßinstrument, indem sie ihn mit einer Skala versehen und nun die Linien ein für allemal sicher und genau verzeichnen konnten; und sie fügten das kleine Reflexionsprisma vor dem Spalt hinzu, das sie in den Stand setzte, zwei Spektren unmittelbar mit einander zu vergleichen. Wichtigen Dienst leistete auch der Bunsenbrenner nicht nur durch die höhere Temperatur, sondern auch durch die Reinheit der Flamme, während früher die Verunreinigungen der Dochte die Erscheinungen trübten oder auch leuchtende Flammen zur Verwendung kamen, deren Licht die zarteren Linien überstrahlte.¹ Später hat BUNSEN auch solche Spektren eingehend studiert, welche durch ein ganz anderes Verfahren erhalten werden, nämlich durch den elektrischen Funken, meist indem er diesen zwischen zwei kleinen Kohlenspitzen überschlagen liefs, welche mit der betreffenden Salzlösung durchtränkt waren. Die Temperatur ist hierbei viel höher, als in der Flamme, und infolgedessen treten nicht selten neue Linien zu den bisherigen hinzu und manche Substanzen, besonders Schwermetalle und ihre Verbindungen, geben erst hier ein Spektrum, während die Gasflamme sie nicht hoch genug erhitze, um ihre Dämpfe überhaupt zum Leuchten zu bringen. — Hingewiesen sei noch auf BUNSEN's graphische Darstellung der Spektren.²

Die Empfindlichkeit der Spektralbeobachtungen übertrifft bekanntlich bei weitem die aller sonstigen chemischen Reaktionen. Den Grad derselben stellte BUNSEN durch besondere Versuche fest, indem er in einer entfernten Ecke des Zimmers kleine gewogene Mengen der Salze verpuffte und die Quantität schätzte, welche in dem Flammenraum enthalten war. Danach sind noch mit Sicherheit zu erkennen $\frac{1}{3\,000\,000}$ mg Chlornatrium, $\frac{1}{100\,000}$ mg Lithiumsalz, $\frac{1}{1000}$ mg Baryumsalz. Mittelst dieser außerordentlichen Spürkraft der Methode fand man dann gewisse Stoffe vielen Orts auf, wo sie

¹ Erst nachträglich wurde man nun auf jene älteren Beobachtungen wieder aufmerksam. Wie unsicher sie waren, geht daraus hervor, daß die bekannte gelbe Linie zwar meistens einer Natriumverbindung, dann aber auch (und zwar von denselben Beobachtern) vermutungsweise wieder dem Wasser oder dem Schwefel zugeschrieben wurde, daß ferner die Spektrallinien unter Umständen eine kleine Verschiebung erleiden sollten. Auch findet sich die Behauptung, die Substanz rufe die Flammenfärbung durch ihre bloße Gegenwart hervor, ohne selbst eine Verminderung zu erfahren. Eine historisch-kritische Darstellung hat КИРСНОВ in den Berichten der Berliner Akademie 1861 gegeben; dieselbe ist abgedruckt bei Roscoe, Spektralanalyse S. 92—97.

² *Pogg. Ann.* 119.

bisher immer übersehen worden; das Lithium, das man für ein sehr seltenes Element gehalten hatte, erwies sich nun als außerordentlich verbreitet in Mineralien, Aschen und Wässern, wenn auch immer nur spurweise vorkommend, ähnlich das Strontium als fast nie fehlender Begleiter des Calciums.

Eine weitere Frucht der Untersuchungsmethode war die Entdeckung zweier neuer Metalle durch BUNSEN, welche er sogleich in seiner ersten Abhandlung ankündigte.¹ Diese, denen er die Namen Cäsium und Rubidium gab, sind dem Kalium so überaus ähnlich und begleiten es in so verschwindend kleiner Menge, daß sie durch Reagentien unmöglich neben ihm erkannt werden können. Im Spektralapparat verrieten sie sich durch ihre charakteristischen Linien, welche keinem der bisher bekannten Elemente angehörten. Ebenso führte der Spektralapparat später in den Händen anderer Chemiker zur Entdeckung des Thallium, Indium, Gallium und Skandium. Aber nicht bloß deren Aufspürung verdanken wir der neuen Methode, sondern auch bei ihrer nachfolgenden Isolierung war sie die sichere Führerin, ja hat den Erfolg überhaupt erst ermöglicht, wie sofort deutlich wird, wenn wir uns vergegenwärtigen, welche Aufgabe es war, eine Substanz von noch gänzlich unbekanntem Eigenschaften aus einem komplizierten Gemisch abzuscheiden, in welchem sie nur spurweise vorkommt. So enthielt das Dürkheimer Wasser in 1000 Teilen 0.00021 Chlornrubidium und 0.00017 Chlorcäsium; es diente BUNSEN zu ihrer Darstellung, und zwar wurde die aus 44 000 kg gewonnene Mutterlauge in Arbeit genommen und ergab $16\frac{1}{2}$ g der beiden Chloride. Zur Darstellung des Rubidiums eignete sich noch besser ein Lepidolith, der in 100 Teilen 0.24 des Oxyds enthielt. Die Abscheidung der beiden Elemente aus den Laugen geschah durch Platinchlorid, das sie gemeinsam mit dem Kalium in großer Vollständigkeit niederschlägt, worüber eben der Spektralapparat Auskunft gab. Die Trennung vom Kalium gelingt sodann durch wiederholtes Auskochen der Platindoppelsalze mit Wasser, in welchem die Kaliumverbindung immer noch löslicher ist als die beiden anderen. Das Auskochen des Niederschlages wird so lange fortgesetzt, bis der Rückstand nur noch die Spektralreaktion des Cäsiums und Rubidiums, nicht mehr die des Kaliums giebt. Zur Trennung jener beiden diente das verschiedene Ver-

¹ *Pogg. Ann.* 110. Schon ein Jahr später folgte ihre erschöpfende Beschreibung, ebenda 113.

halten ihrer kohlen-sauren Salze gegen absoluten Alkohol, in dem nur das Cäsiumsalz löslich ist; später mit noch größerem Vorteil die verschiedene Löslichkeit der weinsaurer Salze in Wasser. BUNSEN's Beschreibung der beiden neuen Elemente und ihrer Verbindungen,¹ einschliesslich der Bestimmung ihrer Atomgewichte, war sogleich in dem Masse vollständig, dass späteren Untersuchungen kaum mehr etwas nachzutragen übrig blieb.

Hat so die Spektralanalyse sich als ein unschätzbare Hilfsmittel für den Chemiker erwiesen, so liegt ihre ganz einzige Bedeutung doch darin, dass durch sie (was niemand bisher für möglich gehalten hatte) über unsere Erde hinaus der Weltraum der Untersuchung zugänglich wurde. An diesen physikalisch-astronomischen Forschungen war BUNSEN nicht persönlich beteiligt, aber sie ruhen doch ganz auf seiner und KIRCHHOFF's großer Entdeckung, und die Studien über die Sonne, wenn sie auch von KIRCHHOFF allein ausgeführt wurden, hat er sichtlich mit lebhafter geistiger Anteilnahme begleitet und durch gelegentliche Beihilfe gefördert. Es ist daher unerlässlich, auf dieselben auch hier einzugehen, und es ist das um so mehr erforderlich, als gewisse Arbeiten BUNSEN's mit ihnen im engsten Zusammenhange stehen.

Wird das Licht der Sonne durch ein Prisma zerlegt, so giebt es ein Spektrum, welches alle Farben vom Rot bis zum Violett enthält. Zuerst WOLLASTON bemerkte im Jahre 1802, dass dasselbe von einer Menge feiner schwarzer Linien durchsetzt wird, welche dann 1814 von FRAUNHOFER genau untersucht und verzeichnet wurden und seitdem nach ihm benannt werden. Ihre Ursache blieb vollkommen unbekannt, doch bemerkte bereits FRAUNHOFER, dass die zwei gelben Natriumlinien denselben Ort einnehmen, wie die Doppellinie *D* im Sonnenspektrum. Die Genauigkeit dieser Coincidenz wünschte KIRCHHOFF auf die direkteste Weise zu prüfen und entdeckte dabei sein höchwichtiges Gesetz. Hören wir seine eigenen Worte! „Ich entwarf ein mächtig helles Sonnenspektrum und brachte dann vor den Spalt des Apparates eine Natriumflamme. Ich sah dabei die dunkeln Linien sich in helle verwandeln. Die BUNSEN'sche Lampe zeigte die Natriumlinien auf dem Sonnenspektrum mit einer nicht erwarteten Helligkeit. Um zu finden, wie weit die Lichtstärke des Sonnenspektrums sich steigern liesse, ohne dass die Natriumlinien dem Auge verschwänden, lies ich den vollen Sonnen-

¹ KIRCHHOFF u. BUNSEN, *Pogg. Ann.* 113 (1861).
Z. anorg. Chem. XXIII.

schein durch die Natriumflamme auf den Spalt fallen und sah da zu meiner Verwunderung die dunkeln Linien *D* in außerordentlicher Stärke hervortreten.“ Als das Sonnenlicht durch das Licht eines hellglühenden festen Körpers ersetzt wurde, dessen Spektrum ganz frei von dunkeln Linien ist, so zeigten sich wieder die dunkeln Linien an der Stelle der Natriumlinien, diese hatten eine „Umkehrung“ erfahren. „Diese Erscheinung findet eine leichte Erklärung in der Annahme, daß eine Natriumflamme eine Absorption ausübt auf die Strahlen von der Brechbarkeit derer, die sie selbst aussendet, für alle anderen aber ganz durchsichtig ist.“ Ein Versuch mit der Lithiumflamme gab das gleiche Resultat.

Dem so durch Beobachtung eines speziellen Falles experimentell aufgefundenen Prinzip hat KIRCHHOFF¹ dann eine theoretische Begründung und zugleich eine weitere Ausdehnung gegeben, wonach es nicht nur für die unserem Auge sichtbaren, sondern auch für Wärmestrahlen und chemisch wirksame Strahlen Geltung hat. Es lautet folgendermaßen:

„Für jede Strahlengattung ist das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur das gleiche.“

(Die Einschränkung, welche in den letzten Worten liegt, ist wohl zu beachten.)

Zur Demonstration dieser ganz fundamentalen Thatsache hat BUNSEN einen einfachen Apparat² konstruiert, der sie in schlagendster Weise vor Augen führt. Er erzeugt durch besondere Mittel eine kühle kleine Natriumflamme und stellt dahinter eine große heiße und daher heller leuchtende Natriumflamme; die erstere erscheint dann schwarz, weil sie undurchsichtig ist für das gleichartige Licht und wegen ihrer geringen Helligkeit keinen Ersatz für dieses bietet. Dagegen ist sie für das bloße Auge ohne jede Wirkung, wenn sie vor eine gewöhnliche Leuchtflamme gestellt wird, welche alle möglichen Lichtarten aussendet, die von jener nicht ausgelöscht worden; erst mittels des Spektroskops würde die Auslöschung der *D*-Strahlen bemerkt werden, welche einen verschwindenden Bruchteil der gesamten Lichtmasse bilden.

Mit dem KIRCHHOFF'schen Satz war die Erklärung der FRAUNHOFER'schen Linien gegeben. Der heiße leuchtende Sonnenkörper

¹ *Pogg. Ann.* 109.

² S. Roscoe, *Spektralanalyse* S. 155.

mufs von einer kühleren, daher schwächer leuchtenden Atmosphäre umhüllt sein, welche die von jenem ausgesendeten Strahlen passieren. Die im Spektrum auftretende *D*-Linie zeigt uns an, dafs die Sonnenatmosphäre Natriumdampf enthält, andere Linien coincidieren mit denen des Wasserstoffes. Das Eisen giebt im elektrischen Funken mehrere Hundert helle Spektrallinien, und für jede findet sich im Sonnenspektrum ein dunkler Stellvertreter; die Sonnenatmosphäre enthält also Eisendampf, welcher aus der gesamten, vom Kern ausgesendeten Lichtmasse eben die Eisenlinien herauschneidet u. s. w. So wurde durch Vergleichung der *FRAUNHOFER*'schen Linien mit den Spektren der irdischen Elemente die Anwesenheit von 16 der letzteren in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen. — Nach demselben Prinzip wurden die helleren Fixsterne untersucht (besonders von englischen und schwedischen Physikern); auch sie zeigen auf einem kontinuierlichen Spektrum schwarze Linien, die aber grofsenteils verschieden sind von denen der Sonne und auch verschieden für die einzelnen Sterne. So hat man auch über deren stoffliche Natur Aufschlüsse erhalten. Nicht minder über die der Nebelflecke. Diese hatten durch das Fernrohr zum Teil „aufgelöst“, d. h. als Schwärme von Sternen erkannt werden können, und es blieb zweifelhaft, ob die übrigen auch solche sind, für welche nur die auflösende Kraft der Instrumente nicht ausreicht, oder ob sie in der That Nebel sind, d. h. leuchtende Gase, welche ungeheure Himmelsräume erfüllen. Das Spektroskop entschied für das letztere, denn die Spektren bestehen aus wenigen hellen Linien, besonders des Stickstoffes und Wasserstoffes. — Wie das Spektroskop unsere kosmischen Kenntnisse noch weiter mächtig gefördert, wie es uns besonders mit einer ganzen Wissenschaft von der Sonne beschenkt hat, das kann hier nur erwähnt werden. Dagegen bleiben noch einige Fragen zu erörtern, welche uns in das Laboratorium des Chemikers zurückführen.

In ihrer zweiten Abhandlung über „Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen“, 1861, weisen *BUNSEN* und *KIRCHHOFF* darauf hin, dafs nach ihren bisherigen Erfahrungen die verschiedenen Salze eines Metalles, in der Flamme erhitzt, stets ein und dasselbe Spektrum gäben. Man könne dadurch zu der Annahme sich versucht fühlen, dafs in allen Fällen die Lichtlinien eines Elementes ganz unabhängig seien von seiner Verbindungsform und identisch für den freien und gebundenen Zustand. Berücksichtige man aber den vorher erörterten Zusammenhang zwischen Emissions- und Ab-

sorptionsvermögen, so sei mit jener Annahme die bekannte Erscheinung nicht vereinbar, daß die Absorptionslinien des Joddampfes durch Jodwasserstoff nicht hervorgebracht werden und daß andererseits die Absorptionslinien von salpetriger Säure sich nicht bei einem mechanischen Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff wiederfinden. Was hier bei niedrigen Temperaturen beobachtet werde, sei mit größter Wahrscheinlichkeit auch auf die Glühhitze zu übertragen. „Ändert aber die chemische Verbindung in einem glühenden Gase die Absorptionslinien, so muß sie auch die hellen Linien seines Spektrums ändern.“ Sie deuten auf die mögliche Erklärung hin, daß die verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen blieben, sondern zerfielen, so daß tatsächlich immer die Dämpfe des freien Metalls zur Beobachtung kämen; und sie fügen hinzu: „Dann erscheint es ebenso denkbar, daß eine chemische Verbindung stets andere Linien zeigt, als die Elemente, aus welchen sie besteht.“

Man beachte die echt wissenschaftliche Vorsicht in der Beurteilung dieser Frage! Bald wurden neue Thatsachen aufgefunden, welche die letzte Vermutung bestätigen. Von den Spektren der Alkalisalze, welche lediglich aus schmalen, scharfen Linien bestehen, sind die der alkalischen Erden wesentlich verschieden, indem sie daneben breite Bänder mit wenig scharfer Begrenzung aufweisen. ROSCOE zeigte nun 1862, daß in dem elektrischen Funkenstrom von hoher Spannung diese breiten Streifen vollkommen verschwinden und durch helle Linien ersetzt werden, deren Lage meist nicht mit der der Streifen übereinstimmt. Es kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß erst diese Linien das Spektrum des freien Metalles darstellen und daß alle wahren Metallspektren Linienspektren sind; der Unterschied zwischen den Salzen der Alkalien einerseits, der alkalischen Erden andererseits beruht dann darauf, daß jene schon bei der relativ niedrigen Temperatur der Bunsenflamme mit großer Vollständigkeit dissociert werden, diese in geringerem Maße. Die gewöhnlichen Spektren des Calcium, Strontium, Baryum sind also gemischte Spektren.

Zu dem gleichen Schluß führte eine wertvolle Untersuchung AL. MITSCHERLICH's, welche er in demselben Jahre veröffentlichte und der er 1864 eine ausführlichere Mitteilung folgen ließ. Ausgehend von der oben besprochenen Annahme, bemühte er sich mit Erfolg, die Dissoziation der Salze zu verhindern, indem er z. B. neben dem Chlorbaryum Chlorwasserstoff und Chlorammonium in

die Flamme brachte und ähnlich beim Brom- und Jodbaryum verfuhr. Es wurden dann Spektren erhalten, welche neben mehr verwaschenen Streifen zwei helle Linien enthalten; diese sind aber nicht nur verschieden von den Linien des Metallspektrums, sondern ihre Lage ist auch verschieden für jedes der drei Salze bei übrigens großer Ähnlichkeit des Gesamtanblickes, und zwar verschoben sie sich mit wachsendem Molekulargewicht der Verbindung gegen das rote Ende des Spektrums hin. Ganz ähnliche Verhältnisse kehren beim Strontium und Calcium wieder. Es kommt also jeder Verbindung ihr eigenes Spektrum zu.

Das eigentliche Spektrum des Chlorkaliums sollte demnach auch von dem des Kaliums verschieden sein, kann aber überhaupt nicht erzeugt werden; führt man in die durch das Salz violett gefärbte Flamme Chlorammonium ein, so verschwindet die Färbung. Das Gleiche gilt vom Chlornatrium, nur daß wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Natriumreaktion ein Rest der gelben Linien bestehen bleibt. Chlornatrium in einem beiderseits durch Glasplatten verschlossenen Rohr in der Rotglut zum Verdampfen gebracht, giebt weder die hellen Linien, noch bei hindurchgesendetem Licht deren Umkehrung, während Natriumdampf sogar schon bei niedrigerer Temperatur die schwarzen Absorptionslinien mit großer Deutlichkeit zeigt.

Erscheinungen, welche zu dem gleichen Satze führen, beobachtete nun auch BUNSEN selbst an einem gänzlich verschiedenen Material — Erscheinungen, welche außerdem nicht nur eine höchst merkwürdige Illustration des KIRCHHOFF'schen Prinzips, sondern zugleich eine Erweiterung desselben darstellen.¹ Die Lösungen der Didymisalze geben, obgleich sie kaum merklich gefärbt sind, ein Absorptionsspektrum, das aus einer Reihe wohl definierter Linien und Streifen besteht. Die Lösungen verschiedener Salze lassen, wenn man Apparate mit nur einem Prisma und mäßiger Vergrößerung des Fernrohres anwendet, keine Unterschiede erkennen, aber wenn man kräftigere Instrumente zu Hilfe nimmt, so treten solche hervor, und zwar konnte BUNSEN, bei Vergleichung von Chlordidym, schwefelsaurem und essigsurem Didym feststellen, daß mit zunehmendem Molekulargewicht die Linien sich gegen das rote Ende des Spektrums verschieben — genau so, wie MITSCHERLICH es für die Emissionsspektren des Baryums u. s. w. angegeben hat. Weiter liess

¹ *Lieb. Ann.* 131; *Pogg. Ann.* 128.

er durch eine didymhaltige Phosphorsalzperle hindurch das Licht eines glühenden Platindrahtes auf den Spalt des Apparates fallen, stellte die Lage der Absorptionslinien fest und erhitzte dann die Perle zum Glühen unter Entfernung der anderen Lichtquelle. Es traten nun helle Linien auf, genau an der Stelle jener dunkeln — ungeachtet der in den beiden Versuchen sehr verschiedenen Temperatur. — Noch auffallender sind die Erscheinungen, welche die Erbinerde zeigt. Diese in einer Flamme erhitzt, leuchtet mit starkem grünlichen Licht und giebt dabei, wie alle festen Körper, ein kontinuierliches Spektrum, aus dem aber (wie **BAHR** zuerst beobachtete) eine Anzahl heller Linien noch besonders hervorleuchtet. Eine sorgfältige Untersuchung,¹ welche **BUNSEN** mit **BAHR**, der sich zu diesem Zweck von Upsala nach Heidelberg begab, gemeinsam ausführte, lehrte dann, daß die Krystalle eines Erbiumsalses im durchfallenden Licht Absorptionsbänder geben, welche nach Lage und Abstufung der Intensität im wesentlichen durchaus jenen Bändern des leuchtenden Spektrums entsprechen. Wie die Verfasser zu bemerken nicht unterlassen, „ist die Erbinerde eines der merkwürdigsten Beispiele der theoretisch nicht vorauszusehenden Thatsache, daß die Lage der Spektralstreifen eines Körpers dieselbe bleiben kann, mag dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkt des Wassers liegen oder denselben um Tausende von Graden überschreiten.“

Diesen Überblick über **BUNSEN**'s Forscherthätigkeit kann ich nicht schliessen, ohne einige kurze Bemerkungen daran zu knüpfen, welche, zum Teil aus obiger Darstellung seiner Arbeiten bereits sich ergebend, seine wissenschaftliche Eigenart noch näher kennzeichnen sollen.

Eine besonders wichtige Seite seines Wesens war die Gewohnheit, bei seinen Arbeiten über jede Einzelheit des Vorganges sich genaueste Rechenschaft zu geben und die Resultate auf eine möglichst exakte Form zu bringen, wovon seine Abhandlungen eine Fülle von Beispielen enthalten. So seine Bemerkungen „über das Auswaschen der Niederschläge“: bis zu welcher Verdünnung dieses getrieben ist, soll in jedem Augenblick zahlenmäßig bekannt sein. Bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle verfolgt er sogleich

¹ *Lieb. Ann.* 137.

den Einfluss der Stromdichtigkeit; an einem eingeschalteten Voltmeter liest er ab, wieviel des Metalles der Strom hat in Freiheit setzen müssen, und vergleicht damit die thatsächliche Ausbeute; als er das Magnesium gewonnen und die glänzende Lichtentwicklung beobachtet hat, welche es beim Verbrennen giebt, misst er sogleich deren Helligkeit mit der Anzahl von Wachskerzen, welche ihr gleichkommen u. s. w. Die Spektralanalyse hat in seinen Händen eben dadurch eine so hohe Bedeutung gewonnen, dass er sich nicht damit begnügte, die Elemente durch die ihnen eigentümlichen Farbenbilder zu charakterisieren, sondern im Verein mit KIRCHHOFF den Spektralapparat zu einem Melsapparat machte und die Lage der einzelnen Linien und Streifen genau feststellte. — Mit dieser Geistesrichtung, für welche beinahe jede seiner Arbeiten ein weiteres Beispiel liefert, steht die hohe Wertschätzung in Übereinstimmung, welche er für mathematische Studien hegte, und der Gewinn, welchen er aus ihnen zog. Dass die Neigung zu solchen unter dem vorwiegenden Einfluss der organischen Chemie den Chemikern zeitweise fast ganz verloren gegangen war, bedauerte er lebhaft; bekanntlich sind sie bei ihnen erst in neuester Zeit durch die aufblühende physikalische Chemie wieder zu Ehren gekommen. BUNSEN bedient sich der Methode der kleinsten Quadrate zur Ableitung des wahrscheinlichsten Wertes aus einer Vielzahl von Beobachtungen, der Determinanten zur Berechnung von n Unbekannten aus n homogenen Gleichungen; er ist vertraut mit Differential- und Integralrechnung und macht von ihnen vielfachen Gebrauch. Aber wie nützlich diese gelegentlichen Anwendungen ihm auch sind, so hat doch eine viel fundamentalere Bedeutung die strenge Schulung des Denkens, welche er der Mathematik verdankt. Sie giebt ihm die Umsicht, mit welcher er alle Möglichkeiten erfasst, einem Problem exakte Gestalt zu geben und es von verschiedenen Seiten her in Angriff zu nehmen. Wer die große photochemische Arbeit von BUNSEN und ROSCOE liest, der mag erkennen, wie gar manchem der Mut gesunken sein würde nicht erst über den experimentellen Schwierigkeiten, sondern schon über dem Unternehmen, alles das vorweg klar und scharf zu formulieren, was geschehen und was in Rechnung gezogen werden musste, um die Aufgabe in ihrem ganzen Umfange zu bewältigen.

Weshalb hat BUNSEN wohl von der organischen Chemie, die ihm doch eine so bedeutsame Untersuchung verdankt, sich bald für immer abgewendet? Freilich haben äußere Anlässe dazu auschei-

nend mitgewirkt und besonders war das Gebiet, welches seine ferneren Arbeiten umfassen, schon ein so gewaltiges, daß eine Beschränkung unerläßlich wurde. Indes deuten manche Umstände darauf hin, daß hier doch noch eine tiefere Ursache zu Grunde lag. BUNSEN hatte sehr wenig Anerkennung für Hypothesen — das geht aus manchen Äußerungen in seinen geologischen Abhandlungen hervor und es war auch in seiner Vorlesung zu erkennen. Nun gar, wenn sie auf allzu unsicherem oder zu schmalem Boden sich aufbauen! „Eine Hypothese, die noch mehreren anderen eine gleiche Berechtigung neben sich gestattet, ist als wertlos zu bezeichnen.“ Eine Hypothese hatte ihm nur die Bedeutung einer Frage und war für ihn jedenfalls nicht etwas, worauf man einstweilen ausruhen dürfte. Nun brachte es aber die historische Entwicklung mit sich, daß in der Zeit, welche für seine Anteilnahme entscheidend war, Hypothesen in der organischen Chemie eine große Rolle spielten und der Streit um die Deutung von Thatsachen zuweilen breiteren Raum einnahm, als die Thatsachen selbst. So wurde ihm dieser ganze Zweig unserer Wissenschaft verleidet.

In seiner Arbeit über die Kakodylverbindungen (1843) findet sich bereits folgende Bemerkung: „Die Äußerung der Kräfte, welche die organischen Atome zusammenfügen und trennen, ist der Beobachtung fast völlig unzugänglich geblieben, und auf diesem Felde hat nicht selten eine übertriebene Spekulation das zu ergänzen gesucht, was die Erfahrung zu erforschen uns bisher versagte. Als ein Ergebnis solcher Spekulation müssen wir namentlich die extremen Ansichten einer neueren Schule betrachten, welche das wahre Wesen einer organischen Verbindung in einem gänzlichen Mangel jenes bimären Gegensatzes zu finden geglaubt hat, der als der wesentlichste Charakter in den Elementen der leblosen Natur hervortritt und der unter dem gemeinschaftlichen Bande der elektrochemischen Theorie eine Reihe von Thatsachen umfaßt, welche die Grundlage der heutigen Wissenschaft bilden.“ Das Radikal Kakodyl war ihm nun dadurch besonders wertvoll, daß es sich den Metallen sehr ähnlich verhält und den gleichen chemischen „Gegensatz“ gegen Sauerstoff, Chlor u. a. zeigt. Doch läßt er sich auf eine Erörterung gar nicht ein, sondern will lieber die Thatsachen unmittelbar sprechen lassen: Die experimentellen Resultate selbst „dürften geeignet sein, den Eifer in etwas zu mäßigen, mit dem man neuerdings nicht selten den herrschenden Ansichten der Wissenschaft entgegnetreten zu müssen geglaubt hat.“

In dem Streit der Meinungen seine Stimme zu erheben, war nicht seine Sache. Er glaubte der Wissenschaft besser zu dienen, wenn er schweigend in den Schacht hinabstieg, wo reiche Schätze seines Späherblickes und seiner begnadeten Hand harrten. Auch wurde er bei der Arbeit nicht leicht von irgend einer vorgefassten Ansicht geleitet, für welche er Bestätigung gesucht hätte (daß auch dieser Weg oft trefflich zum Ziele führt, soll gar nicht geleugnet werden), sondern mit vollkommener Unbefangenheit trat er der Natur gegenüber, und manches Beispiel zeugt von der strengen Vorsicht, mit welcher er vermied, die Grenze gesicherter Erkenntnis selbst nur vermutungsweise zu überschreiten.

Es bleibt uns noch übrig, von seinem Wirken als Lehrer zu sprechen, und ich bin in der glücklichen Lage, hierüber nach eigener Erfahrung berichten zu können, da ich (es war während des Jahres 1866) seine Vorlesung gehört und im Laboratorium unter seiner persönlichen Leitung gearbeitet habe.

In der Vorlesung sprach er mit großer Leichtigkeit und natürlicher Lebhaftigkeit, so daß man ihm die eigene Freude an der Sache anzusehen glaubte, und vollkommen frei, ohne die geringste schriftliche Notiz. Dem flüchtigen Wort kamen häufig Tabellen zu Hilfe, wo es galt, Zahlenangaben u. dgl. zu fixieren, dagegen mochte es jeden, der vergleichen konnte, überraschen, einen wie ganz geringen Gebrauch er von der Wandtafel machte. Was der Zuhörer empfing, war ganz und gar keine Buchgelehrsamkeit, sondern alles wurde ihm zur Anschauung — sehr oft durch die (mit strengster Auswahl und unfehlbarer Sicherheit vorgeführten) Experimente zur eigenen Erfahrung. Es ist nicht möglich, in geringerem Maße, als BUNSEN es that, die Chemie als beschreibende Naturwissenschaft erscheinen oder sie zu einer Abhandlung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen werden zu lassen. Vielmehr wußte er vom ersten Anfang an uns zu interessieren für Fragen von weittragender Bedeutung wie für speziellere Aufgaben, welche die Wissenschaft zu lösen hat, und erweckte so die lebhafteste Spannung für den Weg, der zum Ziele führt, und Befriedigung über die Besiegung der Schwierigkeiten, welche dabei überwunden werden mußten. Für diese Lehrmethode eignete sich nichts besser, als BUNSEN's eigene Arbeiten. So trug er die eben abgeschlossene Untersuchung über die Temperatur der Flamme vor, und nie werde ich die Freude vergessen, welche ich über die einfache Lösung des

scheinbar höchst schwierigen Problems empfand, wie über das überraschende Resultat der ungeahnt niedrigen Temperatur und über die vollkommene Durchsichtigkeit, in welcher der Vorgang sich darstellte und eben diese niedrige Temperatur verständlich wurde. Ebenso liefs er uns teilnehmen an der kürzlich von ihm ausgeführten Untersuchung über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe mit allen ihren Verbesserungen und Feinheiten. Dieser Auseinandersetzung wurde eine volle Stunde gewidmet; ebenso der chemischen Wirkung des Lichtes, wie sie von BUNSEN und ROSCOE am Chlorknallgas studiert worden ist. Gerade diese eindringende Behandlung einzelner Fragen und des zu ihrer Lösung führenden Weges war es, welche den Zuhörern (und auch solchen, die die Chemie nicht zu ihrem Spezialstudium machten) einen Einblick in Werkstatt und Arbeitsweise des Chemikers gewährte, wie er meist erst durch praktische Beschäftigung im Laboratorium erreicht wird; eine schnell dem Resultate zueilende Darstellung, zu welcher die Fülle des Stoffes nur zu leicht verführt, vermag das niemals zu leisten. Dafs es trotz alledem möglich war, in einem kurzen Sommersemester den reichen Stoff zu bewältigen, erschien fast wunderbar; es erklärt sich durch die unübertreffliche Präzision des Vortrages wie des Experimentes und auch dadurch, dafs alle Überladung mit Experimenten vermieden wurde und nur solche von entscheidender Bedeutung zur Ausführung kamen. Unter diesen verdienen besonders Erwähnung eine Anzahl von quantitativen Versuchen, welche meines Wissens damals noch nirgends sonst als Vorlesungsversuche vorgeführt wurden. So die Demonstration der Volumverhältnisse bei gleichzeitiger Elektrolyse von Wasser und Chlorwasserstoff (HOFMANN's Veröffentlichung derselben datiert aus dem Jahre 1869). Dabei wurde das Verschwinden von einem Teil des Chlors dadurch vermieden, dafs die Elektrode aus einem Iridiumdraht bestand und über ihr nur eine ganz niedrige Flüssigkeitsschicht, dann Luft sich befand; das Chlor verdrängte sein gleiches Volum Luft, welches in einem besonderen Mafsgefäfs aufgefangen wurde — ein Prinzip, welches dann V. MEYER zu seiner Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung entwickelt hat.

Wie BUNSEN bemüht war, die Erscheinungen auf ihre einfachste Form reduziert zur Anschauung zu bringen, zeigt folgendes Beispiel, das zur Nachahmung nicht genug empfohlen werden kann. Um das Grundprinzip der Spektralanalyse zu verdeutlichen, brachte er in eine Flamme zugleich Natrium- und Lithiumsalz und liefs nun

ein Prisma à vision directe ohne Spalt von Hand zu Hand durch das Auditorium gehen; man sah jetzt zwei Flammen, eine gelbe und eine rote. Dann erst wurden die Vorteile hervorgehoben, welche das Vorsetzen eines Spaltes gewährt, dessen sekundäre Bedeutung so ohne weiteres sich einprägt (und sonst vielleicht einem großen Teil der Studenten niemals zu klarem Bewusstsein kommt.) — Allbekannt ist die von BUNSEN angegebene einfache Demonstration des die FRAUNHOFER'schen Linien erklärenden KIRCHHOFF'schen Gesetzes: eine kühle Natriumflamme, welcher vor einer heißeren und daher heller leuchtenden Natriumflamme schwarz erscheint.

Immer hatten wir das Gefühl, daß der Vortragende aus dem Vollen schöpfte, aus dem reichen Schatz seiner Kenntnis und persönlichsten Erfahrung — wußten auch, daß gar manches (besonders bei den seltenen Metallen und Erden) nirgends publiziert und eben nur aus seinem Munde zu lernen war. Übrigens erwähnte er kaum jemals (meines Wissens nicht einmal bei der Spektralanalyse) seinen eigenen Anteil an den Untersuchungen, sondern begnügte sich mit allgemeinen Redewendungen: „man hat gefunden“ und dgl. Freilich, wenn er von seinen glänzendsten Entdeckungen berichtet hatte, bewies ihm am Schluß der Stunde ein donnerndes Beifallsgetrampel, daß wir denn doch Bescheid wußten, und das vergnügte Lächeln, mit dem er aus dem Auditorium verschwand, verriet, daß ihm dies nicht gerade unlieb war.

Daß BUNSEN während einer langen Reihe von Jahren Semester um Semester dieselbe Vorlesung halten konnte, ohne dessen überdrüssig zu werden, mag dem Fernstehenden schwer verständlich sein; wer ihn hörte, begriff es sofort. Es lag offenbar daran, daß sein Vortrag zu einem sehr großen Teil auf eigenen Untersuchungen beruhte und daß er diese in der Erinnerung immer wieder mit naiver Entdeckerfreude neu durchlebte.

Geradezu großartig war die allgemeine Einleitung, welcher ungefähr drei Wochen gewidmet wurden. Hier und in einigen der nachfolgenden Vorlesungen ließ er vor uns ein naturwissenschaftliches Weltbild erstehen, soweit das von chemischen und chemisch-physikalischen Ausgangspunkten her möglich ist. Er begann (ein höchst origineller Gedanke) mit einer ganz kurzen Aufzählung und Charakterisierung sämtlicher Elemente (1 Stunde), die er nun nach Bedarf heranziehen konnte, ohne daß ihr Name den Hörern nur ein leerer Schall gewesen wäre. Es folgte eine Aufweisung der Stoffe, welche gefunden werden in der Luft, in den Wässern, in den

plutonischen und neptunischen Gesteinen; Anreicherung mancher von ihnen an besonderen Stellen der Erdrinde durch Gangbildung vermittelt Infiltration, Injektion und Sublimation; außerirdisches Vorkommen der Elemente in Meteoriten, ferner (spektralanalytisch nachgewiesen) in Gestirnen und Nebelflecken. Es folgten die Aggregatzustände und deren Übergang in einander, Gasmischung und Gasabsorption, Partialdruck, Dampfdruck, Lösung, Diffusion und Osmose, Krystalloide und Kolloide; die Krystallsysteme nebst dem Tangentengesetze. Der Sauerstoff gab dann Gelegenheit zu ausführlicher Besprechung der Verbrennung, Verbrennungswärme und Entzündungstemperatur; beim Wasser und der Kohlensäure wurden natürlich mancherlei atmosphärische und klimatische Verhältnisse besprochen, beim Chlor (wie bereits angedeutet) die chemische Wirkung des Lichtes, ihre Änderung mit dem Stande der Sonne, die neben einander hergehenden Wirkungen des direkten Sonnenlichtes und des diffusen Lichtes, das Vorwalten des ersteren in den höheren Schichten der Atmosphäre und die mit dadurch bedingte Besonderheit der Alpenflora.

Im Laboratorium sah man BUNSEN fast den ganzen Tag, und zwar widmete er damals alle seine Zeit den Praktikanten, zumal den fortgeschritteneren, die zum großen Teil nach Heidelberg gekommen waren, um ganz bestimmte Dinge dort zu lernen: Gasanalyse, Mineralanalyse, Analyse des Roheisens und dgl., oder um Studien über seltene Metalle, auch physikalisch-chemische Arbeiten zu machen. Man konnte mit Sicherheit darauf rechnen, daß der verehrte Lehrer nicht nur täglich den Fortgang der Arbeit verfolgte, sondern auch, daß er ihren bisherigen Verlauf aufs genaueste im Kopfe hatte — oft (bei langwierigen Silikatanalysen und dgl.) besser als der Praktikant selber. Als Meister jeder Technik liefs er es an häufiger Anleitung in praktischen Handgriffen nicht fehlen. Wie man einen Kork mit tadelloser runder Bohrung versieht, wie man ein Filter in der Platinspirale verbrennt, wie ein Kautschukventil hergestellt wird, wie man einen Abdampfdruckstand in einem Minimum von Flüssigkeit gelöst in den Tiegel hinüberspült, wie man Schwefelsäure ohne jedes Spritzen verflüchtigt — das alles und vieles andere hat mancher vermeintlich fertige Chemiker eigentlich erst von ihm gelernt.¹ Ein besonderes Vergnügen machte es ihm,

¹ Seine Hand war unglaublich abgehärtet. So existierte denn auch ein launiges Bild von ihm, wie er ein kleines Schälchen zwischen den Fingern in die Gasflamme längen läßt mit den Worten: „Man dampft es ganz ruhig ab.“

uns die damals eben von ihm ausgearbeiteten „Flammenreaktionen“ zu zeigen und wie sie es ermöglichen, die in kaum sichtbaren Spuren vorliegende Substanz durch mannigfaltige Erscheinungen in aller Schärfe zu identifizieren. Immer sah man ihm an, wie die Arbeit als solche, das Gefühl der „gelingenden Thätigkeit“ ihm die reinste Freude war. Oft umstand ihn ein halbes Dutzend von Schülern, deren jeder Rat und Hilfe von ihm wollte und darauf wartete, daß er an die Reihe käme, gewifs, auch inzwischen noch manches nützliche Wort aufzufangen. Nur wenn er einmal ans Fenster trat und den Blick gedankenverloren über den Garten hinaus schweifen liefs, wagte ihn niemand zu stören; wir nahmen an, daß er dann mit Größerem beschäftigt wäre.

Eine besondere Anziehungskraft hatte für ihn der Glasblasetisch, und es war nicht schwer, dort etwas von ihm zu erreichen. Viele Stunden safs er einmal vor dem Gebläse und versuchte, in ein Glasrohr eine poröse Thonscheibe als Diaphragma einzukitten; leider vergeblich, beim Erkalten sprang das Glas jedesmal ab.

Diese angespannte Thätigkeit während vieler Stunden des Tages war schon als körperliche Leistung für einen Mann seines Alters ganz respektabel, um so mehr als die Hitze im Laboratorium während des Sommers oft recht arg wurde; doch sein rüstiger Körper schien es nicht zu empfinden. Für eigene wissenschaftliche Arbeiten blieb ihm während der ganzen Woche keine Stunde übrig; er hatte sich auch gar keinen eigentlichen Arbeitsplatz reserviert, sondern nur einen Tisch, der mit tausend Dingen bedeckt war, unter welchen er mit schier unbegreiflich schnellem Blick auch den unscheinbarsten Gegenstand, den er gerade brauchte, herausfand. Um so eifriger arbeitete er am Sonntag und in den Ferien in dem nun freien Raum, wie ich aus meiner gegenüberliegenden Dachstube oft beobachten konnte.

Diese unermüdliche Arbeitsfreudigkeit strömte auf alle seine Schüler über; es herrschte im ganzen Laboratorium ein solcher Geist der Emsigkeit und scharfer Ausnutzung der Zeit, daß jeder unwillkürlich erfaßt und mitgenommen wurde. Es wollte das um so mehr heifsen, als wir (1866) in einer Zeit höchster Aufregung, nämlich mitten im Kriege lebten und abwechselnd preussische und süddeutsche, auch einmal österreichische Truppen Heidelberg passierten.

Auch arbeiteten dicht neben einander Angehörige der feindlich sich gegenüber stehenden Volksstämme, und oft kam es zu heftigen

Disputationen; trat dann BUNSEN ein, so fuhren wir aus einander und eilten an unsere Plätze. Der Frieden des Hauses aber wurde niemals ernstlich gestört.

Der Ton, in dem BUNSEN mit den Praktikanten verkehrte, war der vollendeter Höflichkeit und unstörbarer heiterer Freundlichkeit, welcher bei begangenen Fehlern sich eine leise Ironie beimischte; hatte einmal jemand eine Arbeit recht gründlich verpfuscht, so nahm sein Gesicht wohl den Ausdruck aufrichtiger Trauer an. — Ein Verkehr mit ihm außerhalb des Laboratoriums kam meines Wissens nicht vor; dazu war vielleicht der Altersunterschied schon zu groß und seine freie Zeit in der That zu kostbar. — Alle seine Schüler nahmen einen mächtigen Eindruck seiner reinen und großen Persönlichkeit mit sich ins Leben hinaus, alle hegten für ihn hohe Verehrung, die meisten eine fast zärtliche Zuneigung.

Aber weit über den Kreis derer hinaus, welche ihn gekannt haben, war er ein Lehrer seiner Zeit und kommender Geschlechter. Wann immer die Männer genannt werden, denen das 19. Jahrhundert seinen wissenschaftlichen Ruhm verdankt, wird BUNSEN's Name in erster Reihe leuchten.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1900.

Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle.

Von

N. S. KURNAKOW.¹

Die verschiedenen Kombinationen eines metallischen Elementes **M** mit einfachen und komplexen (zusammengesetzten) Gruppen von **X** können schematisch als folgende Reihe dargestellt werden:



wo z. B. unter **M** ein Alkalimetall und unter **X** ein Haloid verstanden wird.

Bei der gewöhnlichen Vorstellung über die Atomigkeit der Elemente ist in dieser Reihe von Verbindungen nur die einzige **MX** möglich. Aber das periodische System läßt uns die Existenz auch anderer extremer Glieder der zu untersuchenden Reihe voraussehen. Ist infolge der einen Grundbeschaffenheit dieses Systems die Summe der Valenzen eines Elementes in Bezug zu Sauerstoff und Wasserstoff gleich 8, so können augenscheinlich die Typen der Haloide und der alkalischen Metalle in Bezug auf die gleichnamigen dem chemischen Charakter der Elemente nach (von Metalloiden und Metallen) sehr hoch sein, z. B. ClX_7 und KM_7 .

Man kann daraus schliessen, daß bei Vergrößerung der aktiven Masse des Haloids oder Metalles in der zusammengesetzten Molekel die Komplexe (X_m) und M_m , die durch gegenseitige Verbindung im chemischen Sinne gleichartiger Atome und unter Einwirkung gleichartiger Affinitäten gebildet (sauren oder basischen), beobachtet werden können. Von diesem Standpunkte ausgehend, werden selbst die Existenz und viele Eigenschaften solcher Substanzen, die wir als Poly-

¹ Ins Deutsche übersetzt von A. SABECK.

haloide, Polysulfide, Peroxyde, Doppelsalze und Derivate von komplexen Säuren bezeichnen, begreiflich.

Eine nähere Untersuchung zeigt, daß alle diese Körper aus mehr oder weniger beständigen Komplexen der Metalloide bestehen oder im allgemeinen aus Gruppen sauren Charakters, die gegenseitig auf Kosten der sauren (oder negativen) Valenzen durch die allgemein mögliche Typen der Verbindungen in Bezug auf Sauerstoff verbunden sind.

Ein nicht minderes Interesse in theoretischer Hinsicht stellt das andere entgegengesetzte Gebiet der chemischen Verbindungen dar, die die Komplexe M_m umfassend, die durch gegenseitige Bindung der Metalle mit Hilfe der Valenzen, die man als metallische (oder positive) bezeichnen kann, gebildet werden, weil sie durch die Type, dem periodischen System der Wasserstoffverbindungen für ein Metall M entsprechend, als möglich betrachtet werden können.

Hierher gehören die sog. Quadrantoxyde, die niedrigeren Verbindungen der Halogene mit Kalium, Natrium und Silber, wie auch verschiedene metallische Legierungen.

Indem wir berücksichtigen, daß die Formen der Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen total verschieden unter einander sind, müssen wir annehmen, daß die Typen der Kombinationen des Metalles M mit anderen Metallen sehr verschieden erscheinen werden im Vergleiche mit den Typen entsprechend abgeleiteter Sauerstoff- oder allgemeiner Metalloidverbindungen. Das Gebiet der gegenseitigen metallischen Kombinationen muß in sich besondere, nur ihm selbst zu kommende Typen, mit der charakteristischen Eigenschaft einer Stabilität und Wiederholung in verschiedenen Reihen der Substanzen, einschließen.

In diesem Sinne haben besonders klar ausgesprochene Verbindungstendenz die alkalischen Metalle und die alkalischen Erden als die Hauptträger der basischen oder metallischen Eigenschaften.

Ihre Kombinationen mit Hg, Zn, Pb, Sn, Cd, Bi und anderen Schwermetallen stellen ohne Zweifel die am meisten charakteristischen und am meisten scharf ausgesprochenen Gruppen zwischen den bis jetzt bekannten gegenseitigen Verbindungen der Metalle.

Wie auch nach der Lage der alkalischen Metalle im periodischen System vorauszusehen war, unterscheidet sich diese Gruppe durch eine außerordentliche Verschiedenartigkeit der Formen.

Für die Bestimmung der Haupttypen und der beständigsten derselben wurden in hiesigem Laboratorium Untersuchungen der Schmelztemperaturen der Legierungen von Natrium und Kalium mit Quecksilber, Cadmium, Blei und Wismut ausgeführt.

Es hat sich dabei erwiesen, daß alle so erhaltenen Kurven sich durch sehr charakteristische Temperaturmaxima auszeichnen, die mit gewisser Klarheit auf die Existenz ganz bestimmter Verbindungen, die zu den unveränderlichen Typen bezogen werden können, hindeuten.¹

In der Absicht, die angefangenen Arbeiten weiter zu verfolgen, erlaube ich mir, gegenwärtig die gesammelten Versuche mitzuteilen, ungeachtet dessen, daß diese noch die nötige Vollständigkeit, die im Interesse der Verschiedenartigkeit des zu erforschenden Gegenstandes verlangt wird, erreicht haben.

1. Die Schmelztemperaturen der Amalgame des Natriums und Kaliums.

Die Amalgame des Natriums.

Zur Bereitung derselben ging ich aus von einem bestimmten Quantum Natrium. Es wurden einige Zehnergramm von demselben in einer gewogenen trockenen Retorte und trockenen Wasserstoffatmosphäre geschmolzen. Dann, unter Umwendung der Retorte, wurde das Metall im Wasserstoffstrome in ein eisernes Gefäß, in dem sich ein wenig geschmolzenes Paraffin befand, übergegossen.

Das Gewicht des Natriums wurde bestimmt aus dem Gewichtsverluste der Retorte nach dem Abgießen.

Als Gefäß zur Bestimmung der Schmelztemperaturen diente entweder ein eiserner Tiegel mit glatten Innenwänden oder ein Cylinder (10 cm hoch und 5 cm im Durchmesser) mit einer in der Mitte ausgebohrten cylindrischen Höhlung, die es gestattete, mit bedeutenden Quantitäten von Amalgam (bis 600 g und mehr) zu arbeiten. Das Zusetzen der ersten Portionen von Quecksilber zum geschmolzenen Natrium soll nach und nach und in kleinen Mengen geschehen, um Verluste durch Verspritzen und Verdampfen von Metall zu vermeiden. Wiederholte Bestimmungen und vergleichende

¹ Siehe die vorläufige Mitteilung in der Sitzung der Abteilung der Chemie der Russischen Physik.-Chemischen Gesellschaft am 7. Mai 1898; *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 30, 325.

Analysen zeigten, daß die Oxydation des Amalgams bei größerem Gewichte als verhältnismäßig unbedeutend anzunehmen ist, besonders bei nicht zu hohen Temperaturen.

Die Temperatur bis 200° wurde mit einem Quecksilber-Thermometer, das in $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilt war, bestimmt. Über 200° habe ich Quecksilber-Thermometer ($\frac{1}{1}^{\circ}$), die mit Kohlensäure gefüllt waren, angewendet. Zur Kontrolle dieser letzteren wurde ein ähnliches in der „Physikalischen Reichsanstalt“ in Berlin geprüfetes Thermometer verwendet.

Zur Bestimmung der Schmelztemperaturen wurden diejenigen Temperaturen abgelesen, welche dem Anfange der Ausscheidung von Krystallen aus der geschmolzenen Masse entsprachen; bei fortwährendem Mischen der Flüssigkeit mit einem Eisenstab konnte man, wenn das Abkühlen langsam erfolgte, diesen Punkt durch ein mehr oder minder deutliches Aufhalten in der Bewegung des Quecksilberfadens charakterisieren, wenigstens in dem Fall, wenn die beobachteten Temperaturen sehr nahe zur maximalen Schmelztemperatur der gegebenen festen Phase sich befanden oder gegen den Übergangspunkt, der das Gleichgewicht mit der neuen festen Substanz bestimmt, die von dem leicht schmelzenden Bestandteile, den man als das Lösungsmittel ansehen kann, weniger enthält. In diesen Gebieten fangen die Größen des Winkelkoeffizienten $\frac{ds}{dt}$ (s = Konzentration, t = Temperatur) der Schmelzkurve an abzunehmen.

In anderen Punkten sind die Aufenthaltspunkte des Thermometers weniger deutlich ausgeprägt, aber das Moment der Erscheinung der Krystalle wird sehr deutlich charakterisiert durch die Bildung des festen Körpers in der Masse der Flüssigkeit, beim Berühren des Rührers mit dem Boden und den Wänden des Gefäßes.

Zur Beseitigung bedeutender Unterkühlungen mußte man in einigen Fällen die Krystallisation durch Hineinbringen kleiner Mengen der festen Amalgame von entsprechender Zusammensetzung, die in einem Probierring unter einer Schicht von Petroleum aufbewahrt wurden, beschleunigen.

Die soeben beschriebene Methode der Darstellung erwies sich als unbrauchbar für das Studium der Kaliamalgame.

Das metallische Kalium oxydiert sich so leicht und verteilt sich unter einer Schicht von Paraffin in einzelne kleine Kügelchen, daß man beim Einwirken des Quecksilbers der Gleichartigkeit des so

erhaltenen Produktes nicht ganz sicher ist. Daher mußte man von einem vorher bereiteten und geschmolzenen Amalgam des Kaliums ausgehen, zu dem man immer wachsende Quantitäten Quecksilber zufügte. Nach jeder Messung der Schmelztemperatur wurde die Schmelze wieder verflüssigt und mit einem Eisenlöffel Proben des Amalgams entnommen, das Paraffin mit trockenem Benzin abgewaschen und einer Analyse unterworfen. Zu diesem Zwecke versetzte ich die Schmelze mit einem gemessenen Quantum von Schwefelsäure von bestimmter Stärke und ermittelte das Kalium durch Titrieren und das Quecksilber durch unmittelbares Wägen des Metalles, welches nach der Reaktion mit der Säure erhalten wurde. Die am Kalium reichen Amalgame wurden vorläufig mit Alkohol behandelt und erst dann mit der titrierten Schwefelsäure auf einem Wasserbade einige Zeit erhitzt.

Die so erhaltenen Resultate sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Nummern der Versuche angegeben, in der zweiten und dritten der Prozentgehalt an Atomen der Alkalimetalle und des Quecksilbers in 100 Atomen der amalgambildenden Bestandteile, in der vierten die Verhältnisse der Atome Na oder K zu Quecksilber und in der fünften die entsprechenden Schmelztemperaturen (Anfang der Ausscheidung von Kristallen).

Tabelle I.

Die Schmelztemperaturen der Amalgame von Natrium.

Nr.	Atomprocente		Das Verhältnis der Atome Na : Hg	Schmelz- tempera- turen	Bemerkungen
	Na	Hg			
1	100.00	—	—	96.45°	
2	99.27	0.73	13.599 : 1	91.95	
3	98.11	1.89	5.191 : 1	87.65	
4	89.30	10.70	8.346 : 1	44.90	
5	87.34	12.65	6.904 : 1	32.4	
6	85.54	14.46	5.916 : 1	23.4	
7	85.05	14.95	5.690 : 1	21.25	Eutektisches Gemisch (B)
8	84.43	15.57	5.435 : 1	25.15	Sechseitige plattenförmige Kristalle
9	83.77	16.23	5.161 : 1	30.0	
10	82.80	17.20	4.814 : 1	33.65	
11	80.46	19.54	4.168 : 1	47.0	
12	78.73	21.27	3.702 : 1	53.5	
13	77.13	22.87	3.373 : 1	59.3	

Nr.	Atomprozente		Das Verhältnis der Atome Na : Hg	Schmelz- tempera- turen	Bemerkungen
	Na	Hg			
14	75.70	24.30	3.115 : 1	62.6°	} Sechseitige plattenförmige Krystalle
15	74.06	25.94	2.855 : 1	65.0	
16	73.52	26.48	2.776 : 1	65.5	
17	73.06	26.94	2.711 : 1	66.0	
18	72.31	27.69	2.604 : 1	66.3	
	71.90	28.10	2.559 : 1	67.0	Übergangspunkt (i)
19	71.10	28.90	2.460 : 1	75.2	} Oktaëdrische, körnige Krystalle
20	69.95	30.05	2.328 : 1	85.8	
21	68.80	31.20	2.205 : 1	92.1	
22	66.54	33.46	1.988 : 1	105.5	
23	64.43	35.57	1.812 : 1	114.6	
24	61.68	38.32	1.612 : 1	129.9	
25	60.80	40.18	1.514 : 1	152.2	
26	58.09	41.91	1.386 : 1	169.7	
27	54.98	45.07	1.219 : 1	194.4	
28	54.14	45.86	1.180 : 1	198.5	
29	53.48	46.58	1.147 : 1	201.2	
30	52.59	47.41	1.109 : 1	204.8	
31	51.78	48.22	1.074 : 1	207.4	
32	50.92	49.08	1.037 : 1	209.0	
	50.60	49.60	1.020 : 1	209.7	
33	50.23	49.77	1.009 : 1	210.8	
34	49.64	50.36	1 : 1.014	212.7	
35	49.07	50.93	1 : 1.038	215.0	
36	48.50	51.50	1 : 1.062	216.2	
37	47.92	52.08	1 : 1.087	317.5	
	47.60	52.40	1 : 1.101	218.0	Übergangspunkt (j)
38	47.98	52.62	1 : 1.110	221.0	
39	46.86	53.14	1 : 1.132	229.9	
40	46.31	53.69	1 : 1.159	238.0	
41	44.25	55.75	1 : 1.259	269.0	
42	43.76	56.24	1 : 1.285	276.5	
43	41.94	58.06	1 : 1.385	302.0	
44	38.93	61.07	1 : 1.569	324.0	
45	35.91	64.09	1 : 1.785	341.0	
46	33.26	66.74	1 : 2.007	346.0	} NaHg ₂ Na — 33.33 % Hg — 66.67 %
47	32.79	67.21	1 : 2.050	345.9	
48	32.43	67.57	1 : 2.084	345.8	
49	31.29	68.71	1 : 2.197	339.5	
50	30.41	69.59	1 : 2.288	330.5	

Nr.	Atomprocente		Das Verhältnis der Atome Na : Hg	Schmelz- tempera- turen	Bemerkungen
	Na	Hg			
51	30.11	69.89	1 : 2.321	328.0°	
52	29.15	70.85	1 : 2.438	320.5	
53	26.01	73.99	1 : 2.845	281.0	
54	21.38	78.62	1 : 3.677	237.0	
55	19.38	80.62	1 : 4.163	172.5	
56	18.76	81.24	1 : 4.325	163.5	
57	18.45	81.55	1 : 4.420	160.0	
58	17.95	82.05	1 : 4.571	155.0	Übergangspunkt (H); ein dauerndes Anhalten des Ther- mometersteigens
59	17.27	82.73	1 : 4.790	151.8	
60	17.12	82.88	1 : 4.841	150.5	Prismatische Kry- stalle; das flüssige Amalgam wurde von den Krystallen durch ein Filtrieren durch Glaskapillare ge- schieden und einer Analyse unter- worfen.
61	16.95	83.05	1 : 4.900	149.4	
62	16.68	83.32	1 : 4.995	148.9	
63	16.24	83.76	1 : 5.157	145.9	
64	15.05	84.95	1 : 5.644	137.2	
65	13.80	86.20	1 : 6.246	126.4	
66	13.50	86.50	1 : 6.407	123.3	
67	13.18	86.82	1 : 6.587	120.5	
68	13.00	87.00	1 : 6.692	118.4	
69	11.68	89.34	1 : 7.662	91.0	
70	9.00	91.00	1 : 10.111	69.0	
71	8.65	91.35	1 : 10.561	61.0	
72	7.25	92.75	1 : 12.793	ca. 46.0	
73	6.33	93.67	1 : 14.797	37.0	
74	6.22	93.78	1 : 15.428	33.0	
75	4.97	95.03	1 : 19.120	16.45	

Tabelle II.

Die Schmelztemperaturen der Amalgame von K.

Nr.	Atomprocente		Das Verhältnis der Atome K : Hg	Schmelz- tempera- turen	Bemerkungen
	K	Hg			
1	86.73	13.22	6.562 : 1	82.4°	
2	85.09	14.91	5.705 : 1	88.4	
3	76.09	23.95	3.176 : 1	115.4	
4	67.70	32.30	2.095 : 1	135.4	

Nr.	Atomprozent		Das Verhältnis der Atome K : Hg	Schmelz- tempera- turen	Bemerkungen
	K	Hg			
5	65.18	34.82	1.871 : 1	141.9°	
6	64.28	35.77	1.796 : 1	142.7	
7	63.44	36.56	1.735 : 1	145.9	
8	62.48	37.52	1.665 : 1	148.7	
9	61.74	38.26	1.614 : 1	151.0	
10	45.24	54.76	1 : 1.211	175.0	} Punkt; die Krystalle sind weich
11	43.89	56.61	1 : 1.305	215.0	
12	39.46	60.54	1 : 1.534	249.5	} Weiche Krystalle
13	39.04	60.96	1 : 1.561	251.5	
14	37.11	62.89	1 : 1.694	263.0	
15	34.45	65.55	1 : 1.902	269.5	
16	34.19	65.81	1 : 1.924	269.2	
17	33.34	66.66	1 : 1.999	269.7	Punkt R (KHg ₃)
18	32.11	67.89	1 : 2.115	268.0	} Weiche Krystalle
19	29.73	70.27	1 : 2.863	254.0	
20	27.64	72.36	1 : 2.618	239.5	
21	25.73	74.27	1 : 2.886	216.5	
22	24.24	75.76	1 : 3.128	203.5	
23	23.53	76.47	1 : 3.251	198.7	
	23.35	76.65	1 : 3.283	195.0	Übergangspunkt S
24	22.38	77.62	1 : 3.469	194.5	} Körnige Krystalle
25	20.57	79.43	1 : 3.862	189.5	
26	16.53	83.47	1 : 5.031	174.0	
27	15.41	84.59	1 : 5.489	165.0	
28	14.27	85.73	1 : 6.003	151.0	
29	13.61	86.39	1 : 6.350	129.0	Übergangspunkt T
30	12.53	87.47	1 : 6.981	nahe 121.0	} Weiche, breite Nadeln
31	11.70	88.30	1 : 7.543	112.5	
32	11.35	88.65	1 : 7.811	106.0	
33	10.42	89.58	1 : 8.597	89.5	
34	9.77	90.23	1 : 9.237	80.5	
35	9.52	90.48	1 : 9.504	76.5	
36	9.03	90.97	1 : 10.083	73.5	
37	8.65	91.35	1 : 10.556	70.3	Übergangspunkt O
38	8.15	91.95	1 : 11.415	69.9	Beim Unterkühlen bis 60.2° werden weiche Krystalle (Punkt V) ausge- scheiden; dann steigt das Thermometer u. scheiden harte kör- nige Krystalle bei 69.9° aus.

Nr.	Atomprocente		Das Verhältnis der Atome K : Hg	Schmelz- tempera- turen	Bemerkungen
	K	Hg			
39	7.71	92.29	1 : 11.966	69.4°	} Harte hexaëdrische (kubische) Krystalle.
40	7.53	92.47	1 : 11.276	68.3	
41	7.31	92.69	1 : 12.690	67.3	
42	6.76	93.24	1 : 13.777	66.0	
43	6.39	93.61	1 : 14.660	63.5	
44	5.32	94.68	1 : 17.788	56.7	
45	4.90	95.10	1 : 19.388	52.0	
46	3.91	96.09	1 : 25.570	45.0	
47	3.11	96.89	1 : 31.180	33.0	

Das Verhältnis zwischen den Schmelztemperaturen und der Zusammensetzung tritt bei der graphischen Darstellung besonders klar hervor (Fig. 1). Als Abscissen sind die Zusammensetzungen der

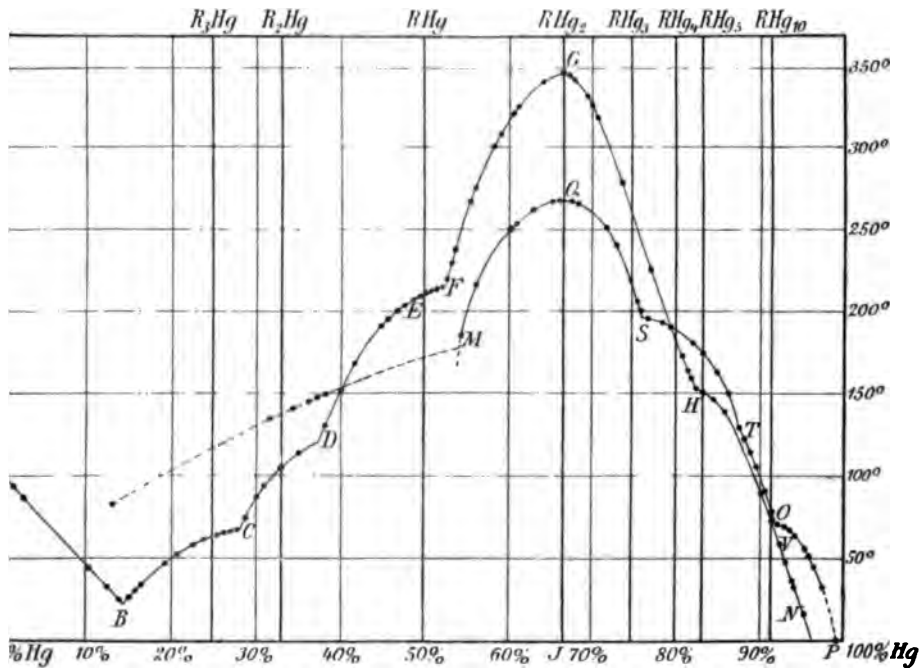


Fig. 1. Atomprocente.

verschiedenen Amalgame in Atomprozenten Quecksilber (von 0% bis 100% Hg), und als Ordinaten sind die entsprechenden Schmelztemperaturen aufgetragen. Die äußersten Ordinaten stellen die Schmelztemperaturen der Komponenten der erforschten binären

Systeme, d. h. der alkalischen Metalle und des Quecksilbers in ihrem reinen Zustande, dar.

Aus dieser Zeichnung ist zu ersehen, daß die Kurven der Schmelztemperaturen oder, mit anderen Worten, die Lösungskurven der Alkali-Amalgame ein außerordentlich charakteristisches Aussehen haben. Die Gliederung der Diagramme, abhängig von dem Vorhandensein mehrerer Übergangspunkte, bezeugt die Existenz einer ganzen Reihe bestimmter Verbindungen von Na und K mit Quecksilber. Im allgemeinen erscheint der Kurvengang für beide Alkalimetalle gleichartig und erinnert etwas an die Lösungsdiagramme der Salzhydrate, z. B. $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; aber als ein wesentliches und ausgezeichnetes Merkmal der Alkaliamalgame muß man die Temperaturmaxima G und Q (Fig. 1), die sich weit über die Grenze der Schmelztemperaturen des schwerst schmelzenden Bestandteiles erheben, annehmen. Das Na-Amalgam hat ein solches Maximum bei 346.0° , das K-Amalgam bei 269.7° . Sehr interessant ist es, daß die Maximaltemperaturen innerhalb der Fehlergrenze der Versuche ganz genau bestimmten chemischen Verbindungen, von einem und demselben Typus RHg_x , wo $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ entspricht.¹

Die Verbindung NaHg_2 stellt eine sehr feste, kompakte Masse dar.

Die verhältnismäßig schwere Schmelzbarkeit einiger Kombinationen der Alkalimetalle mit Hg wurde auch von MERZ und WEITH angegeben,² aber die Beobachtungen dieser Autoren konnten keine positiven Resultate geben.

Gegenwärtig, wann die Frage über die Löslichkeit von binären Systemen die erforderliche Aufklärung erhalten hat, kann man behaupten, daß die obengenannten Maxima ohne Zweifel sehr stabile Amalgame von einer bestimmten Zusammensetzung KHg_x und NaHg_x charakterisieren; diese haben die Eigenschaft, sich vollständig ohne Ausscheidung irgend einer anderen festen Substanz zu schmelzen. In der maximalen Schmelztemperatur der Na-Amalgame im Punkte G treffen

¹ Bei den ersten Versuchen über Na-Amalgame, deren Zusammensetzung synthetisch ermittelt wurde, erwies es sich, daß die maximale Schmelztemperatur einer Legierung mit etwas niederem Gehalte an Quecksilber zukam (etwa 0.8 Atomprocente Hg), als der Theorie für NaHg_2 entsprach; die Kontrolluntersuchung durch Analyse zeigte aber, daß diese Abweichung von der Veränderung der Zusammensetzung durch Oxydation des Na bei der Erwärmung bis zur Schmelztemperatur herrührte.

² MERZ u. WEITH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14, 1445 (1881); siehe auch SCHUMANN, *Wiedemann's Ann.* 43, 111.

zwei Zweige der Lösungskurve zusammen, *FG* und *GH*, von denen der eine die Erniedrigung der Schmelztemperatur von NaHg_2 durch einen Überschuss von Na , der andere durch einen Überschuss von Quecksilber bestimmt.

Eine solche Form der Kurve wurde, wie bekannt, zum ersten Male durch die klassischen Arbeiten von BAKHUIS ROOZEBOOM¹ für die Hydrate der Bromwasserstoffsäure, Chlorcalcium, Eisenchlorid und andere Substanzen festgestellt. Für die Salzhydrate hat der Zweig, der den Lösungen mit einem überschüssigen Inhalte des wasserfreien Salzes entspricht, gewöhnlich eine unbedeutende Ausdehnung; bei den Verbindungen RHg_2 , wo der Unterschied zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper viel schwächer ausgebildet ist, sind die beiden Teile in größeren Temperaturgrenzen, die bis 100 und sogar über 100 Grade sich ausdehnen, entwickelt. So bestimmt z. B. in dem Falle NaHg_2 der Zweig *GF* die Löslichkeit dieser Substanz zwischen 346° und 218° ; der andere Teil *GH* derselben Kurve dehnt sich von 346° bis 155° aus.

Für KHg_2 wurde von mir der Übergangspunkt in ein Amalgam mit vermindertem Gehalte an Quecksilber nicht bestimmt; derselbe muss unter 175° liegen, da die entsprechende Lösungskurve von der maximalen Schmelztemperatur = 269.8° (*Q*) bis 175.0° (*M*) von mir verfolgt wurde. Der zweite Zweig *QS* ergibt für dieselbe Verbindung als die untere Grenze den Übergangspunkt *S* bei 195.0° .

Auf Grund des oben Angeführten ist die Existenz ganz bestimmter Verbindungen NaHg_2 und KHg_2 entschieden bewiesen.

Sekundäre Temperaturmaxima in den Gebieten zu beobachten, die ausführlicher untersucht wurden, gelang mir nicht, da die übrigen Verbindungen der Alkalimetalle mit Quecksilber unter Zersetzung schmelzen. Infolge dieser Ursache kam die Methode der Untersuchung der Schmelztemperaturen (der Löslichkeit) nicht ganz genaue Ausweise bezüglich der Zusammensetzung der festen Phase bringen. Aber berücksichtigt man einige Eigentümlichkeiten in der Lage der Übergangspunkte, so erscheint die Möglichkeit vorhanden zu sein, einen Schluss auf die wahrscheinliche Zusammensetzung von entsprechenden chemischen Verbindungen zu ziehen, die an der Bildung der Gleichgewichtssysteme teilnehmen.

Diese Folgerungen stehen meist in genügender Übereinstimmung mit den faktischen Angaben anderer Beobachter.

¹ H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 454; 4, 51; 10, 447.

Aus dem Beispiel der Alkaliamalgame, die viel zugänglicher für eine Untersuchung, als andere Metallegierungen sind, kann man mit Klarheit sehen, daß die chemische Analyse allein oft als unzureichend für die Bestimmung der wahren Zusammensetzung einer festen Phase erscheint. Wie LE CHATELIER¹ ganz richtig bemerkte, kann man zu einerrichtigen Vorstellung über die wahre Natur der Metallegierung nur durch das gleichzeitige, vergleichende Studium verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften gelangen.

Die Ordinate GJ ($R:Hg = 1:2$) teilt das ganze Schmelzdiagramm (Fig. 1) in zwei Teile, die man sogar ganz einzeln betrachten könnte, wenn man RHg_2 als eine der unabhängigen, das binäre System bildenden Komponenten annimmt.²

Auf der linken Seite des Diagramms ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase durch das Verhältnis $R:Hg < 2$ gegeben und dieselbe kann erhalten werden durch das Schmelzen von RHg_2 mit veränderlichen Quantitäten Alkalimetall.

Dieses Gebiet wurde ausführlicher von mir für die Na-Amalame erforscht. Hier erhalten wir eine Reihe Übergangspunkte B , C , E , F und H , die durch folgende Temperaturen (t) und Atomverhältnisse Na:Hg charakterisiert werden.

Übergangspunkte	t	Na : Hg
B	21.25°	5.690 : 1
C	67.0	2.559 : 1
E	209.7	1.020 : 1
F	218.0	1 : 1.101
H	155.0	1 : 4.571

Außerdem zeigt der Knick der Kurve zwischen C und E einen Zwischenübergangspunkt D ($t = 119.0$; Na:Hg = 1.703:1), aber das Vorhandensein desselben ist noch nicht als ganz bestätigt anzusehen.

Der Anfangsteil des Abschnittes AB , der sehr wenig von einer Geraden sich unterscheidet, wurde früher von HEYKOCK und NEVILLE³

¹ LE CHATELIER: *Les alliages métalliques, Revue générale des sciences pures et appliquées* 1895, 531.

² Bei solcher Beurteilung erscheint die Analogie sehr scharf in der Form der Schmelzkurven der Alkali-Amalgame und der Salzhydrate $MgCl_2 \cdot nH_2O$, die von VAN'T HOFF und MEIERHOFER in den bekannten Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen (*Zeitschr. phys. Chem.* 27, 82) bestimmt sind.

³ *Journ. Chem. Soc.* 55, 672 (1889).

bis zu Konzentrationen, die nicht über 3.228 Atome Hg auf 100 Atome Na gehen (Gefriertemp. = 83.35°), untersucht; aber die große Löslichkeit des Quecksilbers im metallischen Na erlaubt diesen Abschnitt viel weiter, nämlich bis zum eutektischen Punkt *B* (17.58 Atome Hg auf 100 Atome Na) zu verfolgen.

Das eutektische Gemisch *B* entspricht dem gleichzeitigen Ausscheiden des freien Na und einer Verbindung Na_nHg ($n \leq 2.5$); die letzte krystallisiert in ausgezeichneten hexagonalen Plättchen, die bei langsamem Abkühlen zwei und mehr Centimeter Breite erreichen.

Ungeachtet der vielfachen Versuche, konnte ich diese Substanz in reinem Zustande nicht ausscheiden; von der flüssigen Lösung abfiltriert und möglichst sorgfältig abgesondert gaben die Krystalle keinerlei konstante Zahlen bei der Analyse. Das Verhältnis Na:Hg in den Krystallen veränderte sich gleichzeitig mit der Zusammensetzung der flüssigen Masse, von der dieselben ausgeschieden wurden. Augenscheinlich konnte man auf diese Weise nicht die so anhaftende Mutterlauge völlig beseitigen.

Auf Grund seiner interessanten Beobachtungen über die Volumenkontraktion bei der Bildung der Alkaliamalgame giebt E. MARY¹ den platten hexagonalen Krystallen die Formel Na_3Hg ; aber meine Angaben über die Schmelzbarkeit stimmen mit einem solchen Schluss nicht gut überein.

Als die höhere Grenze für eine stabile Existenz der sechseckigen Platten erscheint der gut ausgeprägte Uebergangspunkt *C* (Na:Hg = 2.559), bei welchem diese Plättchen, mit der Bildung oktaëdrischer Krystalle des Amalgams mit einem Mindergehalt des Na, schmelzen. Sollte die erste Verbindung die Zusammensetzung Na_3Hg haben, könnte die Ordinate R_3Hg nicht die derselben entsprechende Kurve der Löslichkeit zwischen den Uebergangspunkten *B* und *C* schneiden, was wir in Wirklichkeit beobachteten.

In diesem Schnittpunkte muß augenscheinlich die Zusammensetzung der festen und der flüssigen Phase gleich sein, aber Theorie und Versuch zeigen an, daß eine ähnliche Bedingung nur bei den Temperaturmaxima oder -minima einer kontinuierlichen Löslichkeitskurve² auszuführen ist. Als ein ausgezeichnetes Beispiel solcher

¹ E. MARY, *Zeitschr. phys. Chem.* (1899) 29, 139.

² DUBEM, *Traité élément de mécanique chimique, fondée sur la thermodynamique* 4, 278. Die Existenz der Minima der Schmelztemperaturen ist charakteristisch für viele isomorphe Gemische (feste Lösungen nach VANT' HOFF). Solche Fälle sind von mir untersucht worden an den doppelten Systemen, be-

Maxima können die Punkte *G* und *Q* für die Verbindungen vom Typus RHg_n dienen.

Der Größe des Verhältnisses $Na : Hg = 2.559 : 1$ in der flüssigen Phase des Übergangspunktes *C* nach müssen wir schliessen, daß die Zusammensetzung der sechseitigen Plättchen durch folgende Formel Na_nHg ausgedrückt werden müsse, wo $n < 2.5$ z. B. $Na_{2.5}Hg$, oder Na_2Hg sein kann. Mit diesem übereinstimmend ist der Gehalt an *Na* in den abgesonderten Krystallen kleiner als in der flüssigen Lösung, von der dieselben ausgeschieden waren; so z. B. bei einem Amalgam mit der Schmelztemperatur gleich 63.8° enthielten die Krystalle 24.21% *Na* und 75.79% *Hg* ($Na : Hg = 2.78 : 1$), wogegen die flüssige Schmelze aus 24.84% *Na* und 76.16% *Hg* ($Na : Hg = 2.89 : 1$) bestand.

Eine abschließende Folgerung über die wahre Bedeutung des Koeffizienten $n < 2.5$ ist von den genauen Untersuchungen der übrigen Eigenschaften der *Na*-Amalgame zu erwarten. Einstweilen kann jedoch bemerkt werden, daß die Formel Na_2Hg_2 für die hexagonalen Krystalle sich nur wenig von Na_2Hg , die von E. MARY den letzteren zugeschrieben wird, unterscheidet.

Auf Grund analoger Erwägungen ist zu schliessen, daß zwischen den Übergangspunkten *D* und *E* (leicht möglich auch auf dem ganzen Grenzteil *CE*) sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $NaHg$ ausscheidet. Bei 209.7° (im Punkt *E*) zerfällt diese Verbindung mit der Bildung eines Amalgams, das der Zusammensetzung nach zwischen $NaHg$ und $NaHg_2$ liegt. Ungeachtet der unbedeutenden Temperaturgrenze ($209.7 - 218^\circ$) ist die Existenz des Zweiges *EF*, der diesem dazwischen liegenden Amalgame entspricht, bewiesen worden durch wiederholte, übereinstimmende Ermittlungen.

Die Verbindungen $NaHg$ und $NaHg_2$ werden auch sehr klar durch die Veränderungen der spezifischen Gewichte charakterisiert (E. MARY).

Für die Kaliumamalgame ist einstweilen von mir der linke Teil des Diagramms ($Hg : K < 2$) noch nicht mit genügender Ausführlichkeit punktierte Kurve links vom Punkte *M*, Fig. 1) erforscht worden: dagegen wird das System in dem rechten Teile ($Hg : K > 2$) der Kaliumkurven durch viel klarer ausgedrückte Gliederung, als es für entsprechende *Na*-Amalgame zu beobachten wäre, charakterisiert. Hier finden wir folgende Übergangspunkte:

stehend aus verschiedenen Haloidverbindungen, z. B. $HgBr_2$, mit HgJ_2 , $SbBr_3$, mit SbJ_3 .

Übergangspunkte	t	K : Hg
<i>S</i>	195.0°	1 : 3.283
<i>T</i>	129.0	1 : 6.350
<i>O</i>	70.3	1 : 10.556

Besonderes Interesse bedarf der Abschnitt, der der Bildung von kubischen (hexaëdrischen) Krystallen der Kaliumamalgame entspricht, die zuerst noch in den vierziger Jahren von CROCKEWITT beschrieben¹ und nachher von KRAUT und POPP², BERTHELOT³, KERP⁴ und MARY⁵ näher untersucht wurden. Ausgezeichnet ausgebildete, feste Krystalle dieser Substanz, die eine Kombination eines Hexaëders, Oktaëders und eines rhombischen Dodekaëders darstellen, scheiden sich aus einem flüssigen Amalgam, angefangen von 70.3° (Übergangspunkt *O*), bis zur gewöhnlichen und sogar noch niederer Temperatur ab. Da meine Versuche nur bis 33° gelangt sind, so wurde die Lage des Punktes *P* bei 0° von mir aus den Angaben KERPs für die Lösungen (0.26 Gewichtsprozente K oder 1.33 Atomprozente K) berechnet.

Bei Temperaturen, die über 70.3° liegen, ändert sich der Charakter der Krystallisation sehr scharf; anstatt der festen körnigen hexaëdrischen Bildungen der Amalgame scheiden sich weiche Krystalle als breite Nadeln, denen die Schmelzkurve *OT* entspricht, aus.

Den Analysen von CROCKEWITT, KRAUT mit POPP und KERP nach wurde den hexaëdrischen Amalgamen die Zusammensetzung KHg_{12} zugeschrieben, aber die Erwägungen über die Lage des Übergangspunktes *O* ($\text{K}:\text{Hg} = 1:10.556$) deuten auf die Formel mit einem Mindergehalte an Quecksilber KHg_n , wo das n kleiner als 10.5 sein muß, z. B. 10 oder 9. Sollte das Verhältnis $\text{K}:\text{Hg}$ in der festen Phase gleich 1:12 sein, so müßte die der Zusammensetzung KHg_{12} entsprechende Ordinate die Lösungskurve rechts vom Punkte (*O*) schneiden, was in Wirklichkeit nicht geschieht.

Sehr interessant ist, daß zu einem analogen Schlusse auch MARY auf Grund seiner Untersuchungen über die Dichte der

¹ CROCKEWITT, *Jahresber. Chem.* 1847—1848, 393.

² KRAUT u. POPP, *Lieb. Ann.* 159, 188 (1871).

³ BERTHELOT, *Ann. chim. phys.* [5] 18, 433 (1879).

⁴ KERP, *Zeitschr. anorg. Chem.* 17, 300 (1898).

⁵ MARY, l. c. 130.

K-Amalgame gelangte. Dieser Beobachter findet, daß der Koeffizient (n) für hexaëdrische Krystalle gleich 11 oder einer kleineren Größe gleich sein muß.

In derselben Weise ist es möglich, zu zeigen, daß die Grenz-
teile TS und OT zwei neuen Phasen einer Zusammensetzung KHg_n
entsprechen, bei den Bedingungen $3.28 > n > 2$ (KHg_3) für die erste
und $n < 6.3$ (KHg_6 oder KHg_6) für die zweite.

Die Existenz einer Verbindung KHg_3 wurde früher von MAEY
dem Knicke des Diagramms der Dichte nach angenommen; was
aber die Substanz KHg_6 (oder KHg_6) anbetrifft, so giebt es darüber
keine andere bestimmte Angabe, aber ein Vorhandensein derselben
ist auch aus der Analogie mit Na-Amalgam, für die eine bestimmte
Verbindung $NaHg_6$ (oder $NaHg_6$), die leicht zu erhalten ist und eine
feste Phase darstellt, die sich im Gleichgewicht mit der flüssigen
Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (KRAUT und POPP, KERF)¹ be-
findet. Auf der rechten Seite der Na-Kurve, entsprechend den
Systemen mit dem Verhältnis $Hg:Na > 2$, ist klar nur ein Über-
gangspunkt H bei $155,0^0$ ($Na:Hg = 1:4.571$) ausgedrückt. Die
Lage desselben deutet darauf hin, daß außer dem Amalgame $NaHg_6$
(oder $NaHg_6$), das bei gewöhnlicher Temperatur in prismatischen
Krystallen ausgeschieden wird, noch eine Verbindung $NaHg_n$ existieren
muß, wo das n zwischen dem Wert von 5 und 2 schwankt. Dieser
Substanz ist die Formel $NaHg_4$ oder wahrscheinlicher $NaHg_3$ ge-
mäßs der Analogie mit dem Kaliderivat zuzuschreiben. Das Vor-
handensein von Substanzen, der Zusammensetzung nahe der Formel
 RHg_4 (oder RHg_3) entsprechend, folgt auch aus den thermochemi-
schen Bestimmungen von BERTHELOT.

Indem man die Resultate der gegenwärtigen Untersuchung mit
den Daten anderer Beobachter zusammenstellt, kommt man zum
notwendigen Schlusse über die Existenz folgender Verbindungen von
Na und K mit Quecksilber:

Amalgame des Na	Amalgame des K
$NaHg_n; n < 2.5$ ($NaHg_2$)	—
$NaHg$	KHg
$NaHg_n; 2 > n > 1$	—
$NaHg_3$	KHg_3
$NaHg_n; 5 > n > 2$ ($NaHg_3$)	$KHg_n; 3.28 > n > 2$ (KHg_3)
$NaHg_6$ (oder $NaHg_6$)	$KHg_n; 6.3 > n > 3.28$ (KHg_6 oder KHg_6)
	$KHg_n; 10.5 > n > 6.3$ (KHg_{10})

¹ Nach den Analysen von KERF wird die mögliche Zusammensetzung
der Krystalle, die sich im Gleichgewichte mit dem flüssigen Na-Amalgame

In der Reihe der angeführten Körper zeichnen sich besonders die Substanzen RHg_2 mit der maximalen Schmelztemperatur aus. Die Lage derselben im Schmelzdiagramm steht ohne Zweifel mit großen Wärmequantitäten im Zusammenhang, die sich bei der Einwirkung von K und Na auf das Quecksilber bilden.

Im System — Alkalimetall (R) + Quecksilber (Hg):



nehmen dieselben einen entsprechend gleichen Platz ein, wie die Salze der Zusammensetzung RX in der Reihe von Kombinationen des Alkalimetalles (R) mit dem Haloid (X):



und charakterisieren die stabilsten Typen für die ganze Gruppe von analogen Verbindungen.

2. Legierungen des Natriums mit Cadmium, Blei und Wismut.

Die Eigenschaft, verhältnismäßig schwer schmelzbare Verbindungen zu geben, beschränkt sich nicht allein auf die Alkaliamalgame, sondern gehört, nach den Untersuchungen unseres Laboratoriums, auch anderen Kombinationen von Na, K und Li mit anderen Schwermetallen, z. B. mit Cd, Bi, Pb, Sn und Sb an.

In den nachfolgenden drei Tabellen (III, IV, V) sind die Resultate der Beobachtungen über die Schmelztemperaturen der Legierungen von Natrium mit Cadmium, Blei und Wismut dargestellt, die von A. N. KUSNETZOW teilweise vermittelt eines thermoelektrischen Pyrometers von LE CHATELIER, teilweise mit einem Quecksilberthermometer (Nr. 13—28 der Legierungen von Na mit Pb), ausgeführt wurden.

Die Skala des thermoelektrischen Pyrometers wurde durch das Auftragen von konstanten Punkten, den bestimmten Temperaturen entsprechend, graduiert. Diese Punkte waren: Siedepunkt von Wasser, der Schmelzpunkt des Zinns (232°), des Cadmiums (322°), des Antimons (632°), des Zinks (433°) und des Silbers (954°).¹

bei gewöhnlicher Temperatur befindet, durch die Formel NaHg_2 ausgedrückt (*Z. anorg. Chem.* 17, 295).

¹ Vgl. H. GAUTIER, *Bull. de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale* Octobre 1896, 1293.

Im Apparate, (von CARPANTIER aus Paris) der uns zur Verfügung stand, entspricht das Ablenken des Lichtbildes auf einen Grad der Skala (nahe 1 mm) der Veränderung der Temperatur ungefähr auf 9°. Somit ist der Grad der Genauigkeit der Ablesungen nahe 2—3° gegeben, was als ausreichend für die vorläufigen Untersuchungen, die hauptsächlich den Zweck hatten, die Lage von besonderen Punkten und die Form der Schmelzkurve im allgemeinen zu bestimmen, erscheint.

Die Hauptschwierigkeiten bei den Versuchen dieser Art fangen bei den Temperaturen über 380—400° an, wenn die bedeckende Paraffinschicht stark zu sieden anfängt und sich sogar entzünden kann.

Um das Oxydieren in solchen Fällen zu verhindern, ist es notwendig, über die Oberfläche der Legierung einen Strom von trockenem Wasserstoff zu leiten; dieses Verfahren aber kompliziert und erschwert bedeutend die ganze Bestimmung. Bei der Ausführung ausführlicher und genauerer Messungen habe ich die Absicht, viel empfindlichere Pyrometer mit photographischer Registrierung der Angaben zu verwenden in der Art, wie es ROBERT-AUSTIN und STANSFIELD¹ empfehlen.

Tabelle III.

Die Legierungen von Cd mit Na.

Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen	Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen
	Na	Cd			Na	Cd	
1	100.00	0.00	96.0°	13	48.96	51.04	372°
2	99.18	0.82	97—95	14	41.34	58.66	392
3	98.26	1.74	114	15	34.85	65.15	395
4	95.83	4.17	180	16	26.05	73.95	363
5	91.88	8.12	242	17	21.11	78.89	348
6	86.11	13.89	306	18	17.58	82.42	357
7	81.18	18.72	325	19	15.31	84.69	352
8	69.92	30.08	338	20	12.76	87.24	335
9	60.82	39.18	348	21	9.95	90.05	313
10	58.82	41.18	352	22	9.11	90.89	290
11	53.05	46.95	368	23	4.68	95.32	303
12	52.00	48.00	363	24	0.00	100.00	322

¹ STANSFIELD, *Phil. Magazine* [5] 46, 59 (1898).

Tabelle IV.
Legierungen von Blei mit Na.

Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen	Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen
	Na	Pb			Na	Pb	
1	99.20	0.80	95°	15	35.00	65.00	305.5°
2	96.20	3.80	252	16	32.50	67.50	311.5
3	94.25	5.75	268	17	30.00	70.00	314.5
4	89.44	10.56	339	18	27.50	72.50	316.0
5	82.93	17.07	389	19	25.00	75.00	314.0
6	77.31	22.69	396	20	22.50	77.50	308.7
7	70.99	29.01	420	21	20.00	80.00	307.5
8	61.85	38.15	391	22	17.50	82.50	309.0
9	53.53	46.47	382	23	15.00	85.00	310.5
10	38.46	61.36	300	24	12.50	87.50	312.0
11	37.19	62.81	285?	25	10.00	90.00	314.0
12	32.73	67.27	327	26	7.50	92.50	315.5
13	40.00	60.00	304.5	27	5.00	95.00	318.5
14	37.50	62.50	297.5	28	0.00	100.00	318.0

Anmerkung.¹ Die Schmelztemperaturen Nr. 1—12 wurden vermittelst eines Pyrometers von LE CHATELIER ermittelt; bei den übrigen Versuchen wurde ein Quecksilberthermometer (mit Kohlensäure gefüllt) angewendet.

Tabelle V.
Die Legierungen von Bismut mit Natrium.

Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen	Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen
	Na	Bi			Na	Bi	
1	99.5	0.5	352.0°	5	25.0	75.0	236°
2	75.0	25.0	nahe 730 ¹	6	20	80	204
3	35.0	65.0	367	7	15.0	85.0	232
4	30.0	70.0	300	8	10	90	246
				9	0	100	268

Die Angaben von diesen drei Tabellen sind graphisch in der Fig. 2 dargestellt.

¹ Geschmolzen in der Atmosphäre von Wasserstoff.
Z. anorg. Chem. XXIII.

Die Linie $NaOO_1RCd$ stellt die Schmelzkurve der Cadmiumlegierungen, $NaPSP_1Pb$ der Bleilegierungen und $NaMKBi$ der Wismutlegierungen dar.

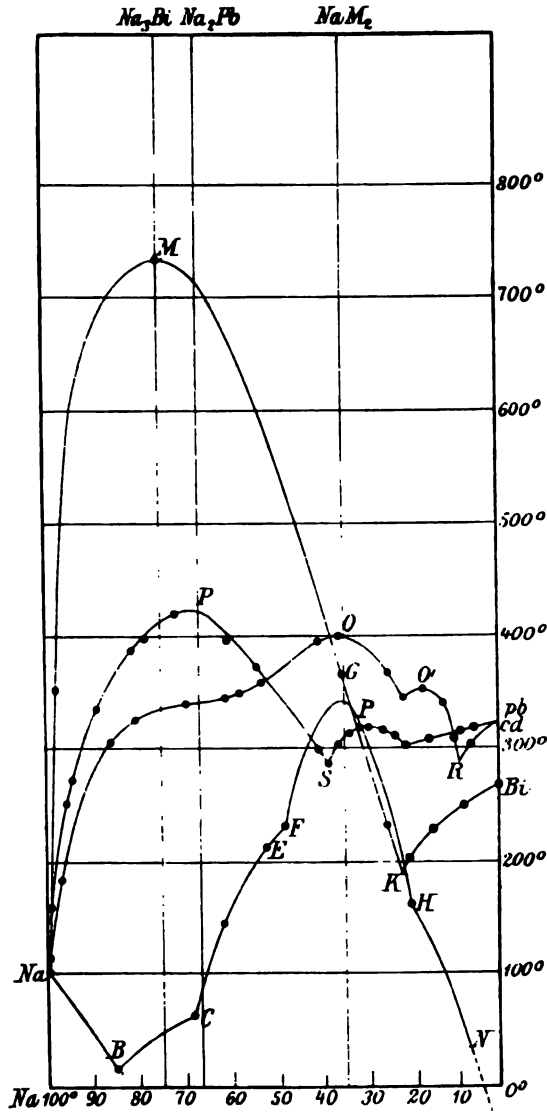
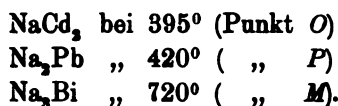


Fig. 2. Atomprozent.

Zum Vergleich ist in dieser Zeichnung auch die Schmelzkurve der Natriumamalgame ($NaBCEFGHN$) angegeben. Die Löslichkeit von Cadmium und besonders von Blei und Wismut im Natrium

ist soweit unbedeutend, daß die dabei entstehende Temperaturerniedrigung des letzteren Metalles sich in den Grenzen der Genauigkeit des Ablesens beim Gebrauch unseres Pyrometers¹ befand.

Wie aus den Diagrammen zu ersehen ist, haben alle drei untersuchten Reihen von Legierungen sehr scharf ausgedrückte Maxima der Schmelztemperaturen, den bestimmten Verbindungen entsprechend, nämlich



Nach einer Behandlung der Legierungen von Cadmium mit einem Überschufs von Natrium (60—70 Atomprocente von Na) mit Alkohol bleiben im Reste kleine, glänzende, oktaëdrische Krystalle einer Zusammensetzung von NaCd_3 , die sich bei der Einwirkung mit Alkohol gar nicht und sehr langsam mit Wasser verändern.

0.3961 g von oktaëdrischen Krystallen, in Alkohol und Äther ausgewaschen, wurden in Salpetersäure aufgelöst; nach dem Neutralisieren dieser Lösung mit Ätzkali und Zusetzen eines Überschusses von KCN wurden bei der Elektrolyse 0.3619 g von metallischem Cd erhalten.²

Nach der Formel NaCd_3 berechnet:	Gefunden:
Cd 90.69 %	91.39 %

Auf diese Weise erscheint es unzweifelhaft, daß der charakteristische Typus RHg_3 seine Stabilität auch beim Ersetzen des Quecksilbers durch Cadmium bewahrt.

Die Legierungen mit einem Verhältnis $\text{Cd}:\text{Na} > 2$ besitzen eine große Krystallisationsfähigkeit (lange Prismen und Hexaëder), sind aber einstweilen noch nicht weiter untersucht worden. Den hexaëdrischen Krystallen entspricht augenscheinlich die Veränderung im Gange der Schmelzkurve zwischen 80—85 Atomprocenten von Cadmium (nahe des Punktes O_1).

Je mehr die metalloïdischen (haloïdischen) Eigenschaften eines Elementes mit einem Kalimetall verbunden ausgesprochen sind,

¹ Den Angaben von HEYCOCK und NEVILLE nach (*Journ. Chem. Soc.* 55, 673, 675), enthalten auf je 100 Atome von Na in einem eutektischen Gemisch 0.8865 Atome von Cd, dabei wurde die beobachtete Temperaturerniedrigung des Na = 2.06°; für Blei übersteigt die entsprechende Erniedrigung nicht 0.3°.

² F. F. BEILSTEIN und L. J. JAVIER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 446, 759 (1879); RIMBACH, ebenda 30, 3073.

Aus dem Beispiel der Alkaliamalgame, die viel zugänglicher für eine Untersuchung, als andere Metalllegierungen sind, kann man mit Klarheit sehen, daß die chemische Analyse allein oft als unzureichend für die Bestimmung der wahren Zusammensetzung einer festen Phase erscheint. Wie LE CHATELIER¹ ganz richtig bemerkte, kann man zu einerrichtigen Vorstellung über die wahre Natur der Metalllegierung nur durch das gleichzeitige, vergleichende Studium verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften gelangen.

Die Ordinate GJ ($R:Hg = 1:2$) teilt das ganze Schmelzdiagramm (Fig. 1) in zwei Teile, die man sogar ganz einzeln betrachten könnte, wenn man RHg_2 als eine der unabhängigen, das binäre System bildenden Komponenten annimmt.²

Auf der linken Seite des Diagramms ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase durch das Verhältnis $R:Hg < 2$ gegeben und dieselbe kann erhalten werden durch das Schmelzen von RHg_2 mit veränderlichen Quantitäten Alkalimetall.

Dieses Gebiet wurde ausführlicher von mir für die Na-Amalame erforscht. Hier erhalten wir eine Reihe Übergangspunkte B , C , E , F und H , die durch folgende Temperaturen (t) und Atomverhältnisse $Na:Hg$ charakterisiert werden.

Übergangspunkte	t	$Na:Hg$
B	21.25°	5.690:1
C	67.0	2.559:1
E	209.7	1.020:1
F	218.0	1:1.101
H	155.0	1:4.571

Außerdem zeigt der Knick der Kurve zwischen C und E einen Zwischenübergangspunkt D ($t=119.0$; $Na:Hg=1.703:1$), aber das Vorhandensein desselben ist noch nicht als ganz bestätigt anzusehen.

Der Anfangsteil des Abschnittes AB , der sehr wenig von einer Geraden sich unterscheidet, wurde früher von HEYCOCK und NEVILLE³

¹ LE CHATELIER: Les alliages métalliques, *Revue générale des sciences pures et appliquées* 1895, 531.

² Bei solcher Beurteilung erscheint die Analogie sehr scharf in der Form der Schmelzkurven der Alkali-Amalgame und der Salzhydrate $MgCl_2 \cdot nH_2O$, die von VAN'T HOFF und MEIERHOFER in den bekannten Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen (*Zeitschr. phys. Chem.* 27, 82) bestimmt sind.

³ *Journ. Chem. Soc.* 55, 672 (1889).

bis zu Konzentrationen, die nicht über 3.228 Atome Hg auf 100 Atome Na gehen (Gefrier-temp. = 83.35°), untersucht; aber die große Löslichkeit des Quecksilbers im metallischen Na erlaubt diesen Abschnitt viel weiter, nämlich bis zum eutektischen Punkt *B* (17.58 Atome Hg auf 100 Atome Na) zu verfolgen.

Das eutektische Gemisch *B* entspricht dem gleichzeitigen Ausscheiden des freien Na und einer Verbindung Na_nHg ($n < 2.5$); die letzte krystallisiert in ausgezeichneten hexagonalen Plättchen, die bei langsamem Abkühlen zwei und mehr Centimeter Breite erreichen.

Ungeachtet der vielfachen Versuche, konnte ich diese Substanz in reinem Zustande nicht ausscheiden; von der flüssigen Lösung abfiltriert und möglichst sorgfältig abgesondert gaben die Krystalle keinerlei konstante Zahlen bei der Analyse. Das Verhältnis Na:Hg in den Krystallen veränderte sich gleichzeitig mit der Zusammensetzung der flüssigen Masse, von der dieselben ausgeschieden wurden. Augenscheinlich konnte man auf diese Weise nicht die so anhaftende Mutterlauge völlig beseitigen.

Auf Grund seiner interessanten Beobachtungen über die Volumenkontraktion bei der Bildung der Alkali-amalgame giebt E. MAEY¹ den platten hexagonalen Krystallen die Formel Na_3Hg ; aber meine Angaben über die Schmelzbarkeit stimmen mit einem solchen Schluss nicht gut überein.

Als die höhere Grenze für eine stabile Existenz der sechseckigen Platten erscheint der gut ausgeprägte Uebergangspunkt *C* (Na:Hg = 2.559), bei welchem diese Plättchen, mit der Bildung oktaëdrischer Krystalle des Amalgams mit einem Mindergehalt des Na, schmelzen. Sollte die erste Verbindung die Zusammensetzung Na_3Hg haben, könnte die Ordinate $R_3\text{Hg}$ nicht die derselben entsprechende Kurve der Löslichkeit zwischen den Uebergangspunkten *B* und *C* schneiden, was wir in Wirklichkeit beobachteten.

In diesem Schnittpunkte muß augenscheinlich die Zusammensetzung der festen und der flüssigen Phase gleich sein, aber Theorie und Versuch zeigen an, daß eine ähnliche Bedingung nur bei den Temperaturmaxima oder -minima einer kontinuierlichen Löslichkeitskurve² auszuführen ist. Als ein ausgezeichnetes Beispiel solcher

¹ E. MAEY, *Zeitschr. phys. Chem.* (1899) 29, 139.

² DUHEM, *Traité élément de mécanique chimique, fondée sur la thermodynamique* 4, 278. Die Existenz der Minima der Schmelztemperaturen ist charakteristisch für viele isomorphe Gemische (feste Lösungen nach VANT' HOFF). Solche Fälle sind von mir untersucht worden an den doppelten Systemen, be-

Maxima können die Punkte *G* und *Q* für die Verbindungen vom Typus RHg_n dienen.

Der GröÙe des Verhältnisses $\text{Na} : \text{Hg} = 2.559 : 1$ in der flüssigen Phase des Übergangspunktes *C* nach müssen wir schließsen, daß die Zusammensetzung der sechsseitigen Plättchen durch folgende Formel Na_nHg ausgedrückt werden müsse, wo $n < 2.5$ z. B. Na_2Hg_3 oder Na_3Hg sein kann. Mit diesem übereinstimmend ist der Gehalt an Na in den abgesonderten Krystallen kleiner als in der flüssigen Lösung, von der dieselben ausgeschieden waren; so z. B. bei einem Amalgam mit der Schmelztemperatur gleich 63.8° enthielten die Krystalle 24.21% Na und 75.79% Hg ($\text{Na} : \text{Hg} = 2.78 : 1$), wogegen die flüssige Schmelze aus 24.84% Na und 76.16% Hg ($\text{Na} : \text{Hg} = 2.89 : 1$) bestand.

Eine abschließende Folgerung über die wahre Bedeutung des Koeffizienten $n < 2.5$ ist von den genauen Untersuchungen der übrigen Eigenschaften der Na-Amalgame zu erwarten. Einstweilen kann jedoch bemerkt werden, daß die Formel Na_2Hg_3 für die hexagonalen Krystalle sich nur wenig von Na_3Hg , die von E. MAEY den letzteren zugeschrieben wird, unterscheidet.

Auf Grund analoger Erwägungen ist zu schließsen, daß zwischen den Übergangspunkten *D* und *E* (leicht möglich auch auf dem ganzen Grenzteil *CE*) sich eine Verbindung von der Zusammensetzung NaHg ausscheidet. Bei 209.7° (im Punkt *E*) zerfällt diese Verbindung mit der Bildung eines Amalgams, das der Zusammensetzung nach zwischen NaHg und NaHg_2 liegt. Ungeachtet der unbedeutenden Temperaturgrenze ($209.7 - 218^\circ$) ist die Existenz des Zweiges *EF*, der diesem dazwischen liegenden Amalgame entspricht, bewiesen worden durch wiederholte, übereinstimmende Ermittlungen.

Die Verbindungen NaHg und NaHg_2 werden auch sehr klar durch die Veränderungen der spezifischen Gewichte charakterisiert (E. MAEY).

Für die Kaliumamalgame ist einstweilen von mir der linke Teil des Diagramms ($\text{Hg} : \text{K} < 2$) noch nicht mit genügender Ausführlichkeit (punktierter Kurve links vom Punkte *M*, Fig. 1) erforscht worden; dagegen wird das System in dem rechten Teile ($\text{Hg} : \text{K} > 2$) der Kaliumkurven durch viel klarer ausgedrückte Gliederung, als es für entsprechende Na-Amalgame zu beobachten wäre, charakterisiert. Hier finden wir folgende Übergangspunkte:

stehend aus verschiedenen Haloidverbindungen, z. B. HgBr_2 mit HgJ_2 , SbBr_3 mit SbJ_3 .

Übergangspunkte	t	K : Hg
<i>S</i>	195.0°	1 : 3.288
<i>T</i>	129.0	1 : 6.350
<i>O</i>	70.8	1 : 10.556

Besonderes Interesse bedarf der Abschnitt, der der Bildung von kubischen (hexaëdrischen) Krystallen der Kaliumamalgame entspricht, die zuerst noch in den vierziger Jahren von CROOKEWITT beschrieben¹ und nachher von KRAUT und POPP², BERTHELOT³, KERP⁴ und MAEY⁵ näher untersucht wurden. Ausgezeichnet ausgebildete, feste Krystalle dieser Substanz, die eine Kombination eines Hexaëders, Oktaëders und eines rhombischen Dodekaëders darstellen, scheiden sich aus einem flüssigen Amalgam, angefangen von 70.3° (Übergangspunkt *O*), bis zur gewöhnlichen und sogar noch niederer Temperatur ab. Da meine Versuche nur bis 33° gelangt sind, so wurde die Lage des Punktes *P* bei 0° von mir aus den Angaben KERPS für die Lösungen (0.26 Gewichtsprozente K oder 1.33 Atomprozente K) berechnet.

Bei Temperaturen, die über 70.3° liegen, ändert sich der Charakter der Krystallisation sehr scharf; anstatt der festen körnigen hexaëdrischen Bildungen der Amalgame scheiden sich weiche Krystalle als breite Nadeln, denen die Schmelzkurve *OT* entspricht, aus.

Den Analysen von CROOKEWITT, KRAUT mit POPP und KERP nach wurde den hexaëdrischen Amalgamen die Zusammensetzung KHg_{12} zugeschrieben, aber die Erwägungen über die Lage des Übergangspunktes *O* ($\text{K}:\text{Hg} = 1:10.556$) deuten auf die Formel mit einem Mindergehalte an Quecksilber KHg_n , wo das n kleiner als 10.5 sein muß, z. B. 10 oder 9. Sollte das Verhältnis $\text{K}:\text{Hg}$ in der festen Phase gleich 1:12 sein, so müßte die der Zusammensetzung KHg_{12} entsprechende Ordinate die Lösungskurve rechts vom Punkte (*O*) schneiden, was in Wirklichkeit nicht geschieht.

Sehr interessant ist, daß zu einem analogen Schlusse auch MAEY auf Grund seiner Untersuchungen über die Dichte der

¹ CROOKEWITT, *Jahresber. Chem.* 1847—1848, 393.

² KRAUT u. POPP, *Lieb. Ann.* 159, 188 (1871).

³ BERTHELOT, *Ann. chim. phys.* [5] 18, 433 (1879).

⁴ KERP, *Zeitschr. anorg. Chem.* 17, 300 (1898).

⁵ MAEY, l. c. 130.

K-Amalgame gelangte. Dieser Beobachter findet, daß der Koeffizient (n) für hexaëdrische Krystalle gleich 11 oder einer kleineren Größe gleich sein muß.

In derselben Weise ist es möglich, zu zeigen, daß die Grenz-*teile* TS und OT zwei neuen Phasen einer Zusammensetzung KHg_n entsprechen, bei den Bedingungen $3.28 > n > 2$ (KHg_3) für die erste und $n < 6.3$ (KHg_5 oder KHg_6) für die zweite.

Die Existenz einer Verbindung KHg_3 wurde früher von MAEY dem Knicke des Diagramms der Dichte nach angenommen; was aber die Substanz KHg_5 (oder KHg_6) anbetrifft, so giebt es darüber keine andere bestimmte Angabe, aber ein Vorhandensein derselben ist auch aus der Analogie mit Na-Amalgam, für die eine bestimmte Verbindung $NaHg_5$ (oder $NaHg_6$), die leicht zu erhalten ist und eine feste Phase darstellt, die sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (KRAUT und POPP, KERP)¹ befindet. Auf der rechten Seite der Na-Kurve, entsprechend den Systemen mit dem Verhältnis $Hg:Na > 2$, ist klar nur ein Übergangspunkt H bei $155,0^\circ$ ($Na:Hg = 1:4.571$) ausgedrückt. Die Lage desselben deutet darauf hin, daß außer dem Amalgame $NaHg_5$ (oder $NaHg_6$), das bei gewöhnlicher Temperatur in prismatischen Krystallen ausgeschieden wird, noch eine Verbindung $NaHg_n$ existieren muß, wo das n zwischen dem Wert von 5 und 2 schwankt. Dieser Substanz ist die Formel $NaHg_4$ oder wahrscheinlicher $NaHg_3$ gemäß der Analogie mit dem Kaliderivat zuzuschreiben. Das Vorhandensein von Substanzen, der Zusammensetzung nahe der Formel RHg_4 (oder RHg_3) entsprechend, folgt auch aus den thermochemischen Bestimmungen von BERTHELOT.

Indem man die Resultate der gegenwärtigen Untersuchung mit den Daten anderer Beobachter zusammenstellt, kommt man zum notwendigen Schlusse über die Existenz folgender Verbindungen von Na und K mit Quecksilber:

Amalgame des Na	Amalgame des K
$NaHg_n; n \leq 2.5$ ($NaHg_2$)	—
$NaHg$	KHg
$NaHg_n; 2 > n > 1$	—
$NaHg_2$	KHg_2
$NaHg_n; 5 > n > 2$ ($NaHg_3$)	$KHg_n; 3.28 > n > 2$ (KHg_3)
$NaHg_3$ (oder $NaHg_4$)	$KHg_n; 6.3 > n > 3.28$ (KHg_5 oder KHg_6)
	$KHg_n; 10.5 > n > 6.3$ (KHg_{10})

¹ Nach den Analysen von KERP wird die mögliche Zusammensetzung der Krystalle, die sich im Gleichgewichte mit dem flüssigen Na-Amalgam

In der Reihe der angeführten Körper zeichnen sich besonders die Substanzen RHg_2 mit der maximalen Schmelztemperatur aus. Die Lage derselben im Schmelzdiagramm steht ohne Zweifel mit großen Wärmequantitäten im Zusammenhang, die sich bei der Einwirkung von K und Na auf das Quecksilber bilden.

Im System — Alkalimetall (R) + Quecksilber (Hg):



nehmen dieselben einen entsprechend gleichen Platz ein, wie die Salze der Zusammensetzung RX in der Reihe von Kombinationen des Alkalimetalles (R) mit dem Haloid (X):



und charakterisieren die stabilsten Typen für die ganze Gruppe von analogen Verbindungen.

2. Legierungen des Natriums mit Cadmium, Blei und Wismut.

Die Eigenschaft, verhältnismäßig schwer schmelzbare Verbindungen zu geben, beschränkt sich nicht allein auf die Alkaliamalgame, sondern gehört, nach den Untersuchungen unseres Laboratoriums, auch anderen Kombinationen von Na, K und Li mit anderen Schwermetallen, z. B. mit Cd, Bi, Pb, Sn und Sb an.

In den nachfolgenden drei Tabellen (III, IV, V) sind die Resultate der Beobachtungen über die Schmelztemperaturen der Legierungen von Natrium mit Cadmium, Blei und Wismut dargestellt, die von A. N. KUSNETZOW teilweise vermittelt eines thermoelektrischen Pyrometers von LE CHATELIER, teilweise mit einem Quecksilberthermometer (Nr. 13—28 der Legierungen von Na mit Pb), ausgeführt wurden.

Die Skala des thermoelektrischen Pyrometers wurde durch das Auftragen von konstanten Punkten, den bestimmten Temperaturen entsprechend, graduiert. Diese Punkte waren: Siedepunkt von Wasser, der Schmelzpunkt des Zinns (232°), des Cadmiums (322°), des Antimons (632°), des Zinks (433°) und des Silbers (954°).¹

bei gewöhnlicher Temperatur befindet, durch die Formel $NaHg_2$ ausgedrückt (*Z. anorg. Chem.* 17, 295).

¹ Vgl. H. GAUTIER, *Bull. de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale* Octobre 1896, 1293.

Im Apparate, (von CARPANTIER aus Paris) der uns zur Verfügung stand, entspricht das Ablenken des Lichtbildes auf einen Grad der Skala (nahe 1 mm) der Veränderung der Temperatur ungefähr auf 9°. Somit ist der Grad der Genauigkeit der Ablesungen nahe 2—3° gegeben, was als ausreichend für die vorläufigen Untersuchungen, die hauptsächlich den Zweck hatten, die Lage von besonderen Punkten und die Form der Schmelzkurve im allgemeinen zu bestimmen, erscheint.

Die Hauptschwierigkeiten bei den Versuchen dieser Art fangen bei den Temperaturen über 380—400° an, wenn die bedeckende Paraffinschicht stark zu sieden anfängt und sich sogar entzünden kann.

Um das Oxydieren in solchen Fällen zu verhindern, ist es notwendig, über die Oberfläche der Legierung einen Strom von trockenem Wasserstoff zu leiten; dieses Verfahren aber kompliziert und erschwert bedeutend die ganze Bestimmung. Bei der Ausführung ausführlicher und genauerer Messungen habe ich die Absicht, viel empfindlichere Pyrometer mit photographischer Registrierung der Angaben zu verwenden in der Art, wie es ROBERT-AUSTIN und STANSFIELD¹ empfehlen.

Tabelle III.

Die Legierungen von Cd mit Na.

Nr.	Atomprocente		Schmelztemperaturen	Nr.	Atomprocente		Schmelztemperaturen
	Na	Cd			Na	Cd	
1	100.00	0.00	96.0°	13	48.96	51.04	372°
2	99.18	0.82	97—95	14	41.34	58.66	392
3	98.26	1.74	114	15	34.85	65.15	395
4	95.83	4.17	180	16	26.05	73.95	363
5	91.88	8.12	242	17	21.11	78.89	348
6	86.11	13.89	306	18	17.58	82.42	357
7	81.18	18.72	325	19	15.31	84.69	352
8	69.92	30.08	338	20	12.76	87.24	335
9	60.82	39.18	348	21	9.95	90.05	313
10	58.82	41.18	352	22	9.11	90.89	290
11	53.05	46.95	368	23	4.68	95.32	303
12	52.00	48.00	363	24	0.00	100.00	322

¹ STANSFIELD, *Phil. Magazine* [5] 46, 59 (1898).

Tabelle IV.

Legierungen von Blei mit Na.

Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen	Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen
	Na	Pb			Na	Pb	
1	99.20	0.80	95°	15	35.00	65.00	305.5°
2	96.20	3.80	252	16	32.50	67.50	311.5
3	94.25	5.75	268	17	30.00	70.00	314.5
4	89.44	10.56	339	18	27.50	72.50	316.0
5	82.93	17.07	389	19	25.00	75.00	314.0
6	77.31	22.69	396	20	22.50	77.50	308.7
7	70.99	29.01	420	21	20.00	80.00	307.5
8	61.85	38.15	391	22	17.50	82.50	309.0
9	53.53	46.47	382	23	15.00	85.00	310.5
10	38.46	61.36	300	24	12.50	87.50	312.0
11	37.19	62.81	285?	25	10.00	90.00	314.0
12	32.73	67.27	327	26	7.50	92.50	315.5
13	40.00	60.00	304.5	27	5.00	95.00	318.5
14	37.50	62.50	297.5	28	0.00	100.00	316.0

Anmerkung.¹ Die Schmelztemperaturen Nr. 1—12 wurden vermittelt eines Pyrometers von LE CHATELIER ermittelt; bei den übrigen Versuchen wurde ein Quecksilberthermometer (mit Kohlensäure gefüllt) angewendet.

Tabelle V.

Die Legierungen von Bismut mit Natrium.

Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen	Nr.	Atomprocente		Schmelz- tempera- turen
	Na	Bi			Na	Bi	
1	99.5	0.5	352.0°	5	25.0	75.0	236°
2	75.0	25.0	nahe 730 ¹	6	20	80	204
3	35.0	65.0	367	7	15.0	85.0	232
4	30.0	70.0	300	8	10	90	246
				9	0	100	268

Die Angaben von diesen drei Tabellen sind graphisch in der Fig. 2 dargestellt.

¹ Geschmolzen in der Atmosphäre von Wasserstoff.
Z. anorg. Chem. XXIII.

Die Linie $NaOO_1RCd$ stellt die Schmelzkurve der Cadmiumlegierungen, $NaPSP_1Pb$ der Bleilegierungen und $NaMKBi$ der Wismutlegierungen dar.

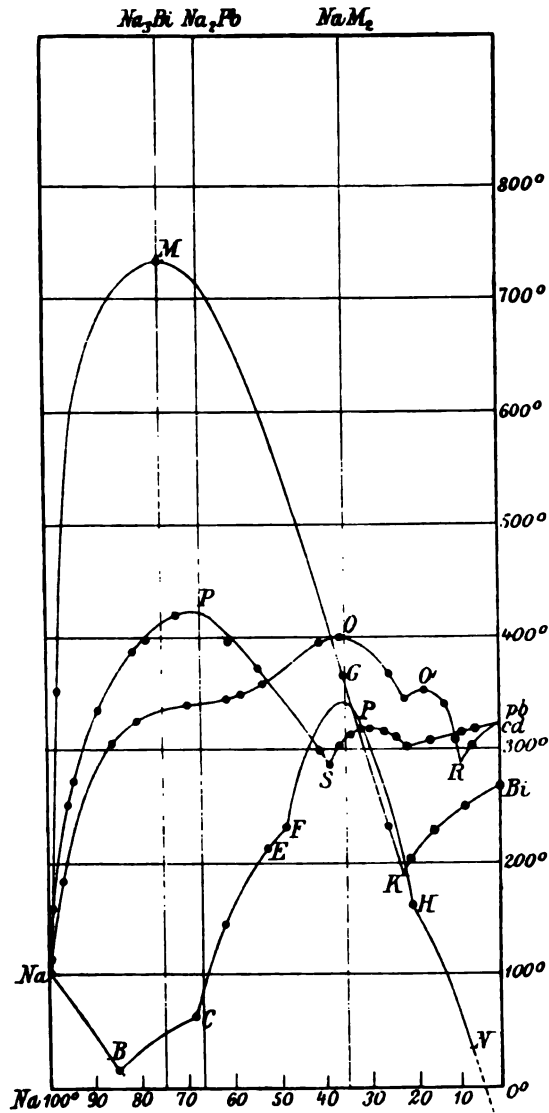


Fig. 2. Atomprocente.

Zum Vergleich ist in dieser Zeichnung auch die Schmelzkurve der Natriumamalgame ($NaBCEFGHN$) angegeben. Die Löslichkeit von Cadmium und besonders von Blei und Wismut im Natrium

ist soweit unbedeutend, daß die dabei entstehende Temperaturerniedrigung des letzteren Metalles sich in den Grenzen der Genauigkeit des Ablesens beim Gebrauch unseres Pyrometers¹ befand.

Wie aus den Diagrammen zu ersehen ist, haben alle drei untersuchten Reihen von Legierungen sehr scharf ausgedrückte Maxima der Schmelztemperaturen, den bestimmten Verbindungen entsprechend, nämlich

NaCd_3	bei	395°	(Punkt	O)
Na_3Pb	„	420°	(„	P)
Na_3Bi	„	720°	(„	M).

Nach einer Behandlung der Legierungen von Cadmium mit einem Überschufs von Natrium (60—70 Atomprocente von Na) mit Alkohol bleiben im Reste kleine, glänzende, oktaëdrische Krystalle einer Zusammensetzung von NaCd_3 , die sich bei der Einwirkung mit Alkohol gar nicht und sehr langsam mit Wasser verändern.

0.3961 g von oktaëdrischen Krystallen, in Alkohol und Äther ausgewaschen, wurden in Salpetersäure aufgelöst; nach dem Neutralisieren dieser Lösung mit Ätzkali und Zusetzen eines Überschusses von KCN wurden bei der Elektrolyse 0.3619 g von metallischem Cd erhalten.²

Nach der Formel NaCd_3 berechnet:	Gefunden:
Cd 90.69 %	91.39 %

Auf diese Weise erscheint es unzweifelhaft, daß der charakteristische Typus RHg_3 seine Stabilität auch beim Ersetzen des Quecksilbers durch Cadmium bewahrt.

Die Legierungen mit einem Verhältnis $\text{Cd}:\text{Na} > 2$ besitzen eine große Krystallisationsfähigkeit (lange Prismen und Hexaëder), sind aber einstweilen noch nicht weiter untersucht worden. Den hexaëdrischen Krystallen entspricht augenscheinlich die Veränderung im Gange der Schmelzkurve zwischen 80—85 Atomprocenten von Cadmium (nahe des Punktes O_1).

Je mehr die metalloïdischen (halotdischen) Eigenschaften eines Elementes mit einem Kalimetall verbunden ausgesprochen sind,

¹ Den Angaben von HEYCOCK und NEVILLE nach (*Journ. Chem. Soc.* 55, 673, 675), enthalten auf je 100 Atome von Na in einem eutektischen Gemisch 0.8365 Atome von Cd, dabei wurde die beobachtete Temperaturerniedrigung des Na = 2.06° ; für Blei übersteigt die entsprechende Erniedrigung nicht 0.3° .

² F. F. BEILSTEIN und L. J. JAVEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 446, 759 (1879); RIMBACH, ebenda 30, 3073.

desto schärfer sondert sich das Maximum der Schmelztemperatur in dem binären System, im Vergleich mit den entsprechenden Größen der Komponenten aus. Als eine anschauliche Bestätigung dieses dient die Kurve von Wismutnatrium, in der die Verbindung Na_3Bi ungefähr 462° höher als das Bismut, der schwerst schmelzbare Bestandteil des Systems, schmilzt.

Die Substanz von der Zusammensetzung Na_3Bi wurde schon früher von JOANNIS¹ als körnige, blau-schwarze Masse, bei der Einwirkung von Bismut auf ammoniakalische Lösung des Na, erhalten.

Die Formel dieser Verbindung zeigt ganz bestimmt an, daß sie dem Typus MH_3 der Elemente der V. Gruppe des periodischen Systems angehört.

Aus den analogen Beobachtungen von JOANNIS kann man auch über die Anwesenheit einiger Verbindungen von Blei mit Natrium und Kalium ($\text{Pb}_2\text{Na}, 2\text{NH}_3, \text{PbK}$) schließen. Außerdem konnte man in Gegenwart eines Überschusses von Na-Ammonium und nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak scheidet sich ein pulverartiges Gemisch des Amids von Natrium NH_2Na mit der Substanz Na_2Pb aus, die so scharf durch die Lage des Temperaturmaximums P im Schmelzdiagramm charakterisiert wird (Fig. 2).

Die Vergleichung mit den stark gegliederten Kurven der Alkali-amalgame gestattet uns, einen Schluß zu ziehen, daß bei den folgenden, ausführlicheren Untersuchungen auch andere Repräsentanten in der Verbindungsreihe von Na und Pb, z. B. Na_3Pb , Na_4Pb , werden erhalten werden, deren Existenz man auf Grund der Reaktion von Legierungen des Natriums mit haloiden Alkylen erwarten kann; dabei werden ja, wie bekannt, Substanzen, zu den Typen R_6Pb_2 und R_4Pb (CAHOUB, LOEWIG²) gehörend, erhalten.

Sehr scharf ausgesprochen, aber einstweilen noch nicht näher bestimmt, sind die maximalen Schmelztemperaturen der Kombinationen von Natrium mit Blei und Antimon und von Lithium mit Quecksilber, die über dem Erweichungspunkte des Glases liegen.

Als das am meisten charakteristische Merkmal aller besprochenen Systeme erscheint die Bildung von metallischen Verbindungen, die höher als der höher schmelzbare Bestandteil der Komponenten schmelzen.

¹ JOANNIS, *Compt. rend.* 113, 795; 114, 585; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24. 4; 25, 868 (Ref.).

² Die Lage des sekundären Maximums der Bleinatriumkurve zeigt auch die Existenz einer Verbindung Pb_nNa , in der n nahe gleich 3 ist, an.

Bis jetzt sind die Beispiele metallischer Legierungen mit einem ähnlichen Verhalten, das auf tiefe molekulare Veränderungen bei dem Vorgange der Vereinigung hindeutet, sehr selten gewesen.¹

Sehr interessant ist es, daß die bekannten Thatsachen zu bestimmten Verbindungen von Aluminium mit Gold (Al_3Au) und mit Antimon (AlSb) gehören.

Die erste von ihnen schmilzt bei 1070° (ROBERTS-AUSTEN), die zweite bei 1080° (WRIGHT, VAN AUBEL, GAUTIER), wobei die Schmelztemperaturen der Bestandteile für Al -650° , für Sb -632° und Au -1035° sind.

Daraus haben wir zu schliessen, daß das Aluminium in Al_3Au , AlSb und in anderen Verbindungen mit Schwermetallen die Funktion eines Alkalimetalles ausübt und dieselbe Rolle übernimmt, wie Kalium und Natrium in den obenbeschriebenen Kombinationen mit Hg, Cd, Pb, Bi, Sb und Sn.

Als ein Beweis dieser Analogie kann die ungewöhnlich entwickelte Reaktionseigenschaft des Amalgams von Aluminium und seiner Legierungen mit Sb, Sn, Ni und Fe, die leicht das Wasser zersetzen, hervorgehoben werden.²

Indem wir Schliffe einer Legierung von Al mit Sb unter dem Mikroskop betrachteten, beobachteten wir eine so energische Reaktion mit der Atmosphärenfeuchtigkeit, daß dieselbe ganz an das entsprechende Verhalten der Alkaliamalgame erinnert.

Andererseits deutet die Zusammensetzung der Verbindung AlSb , welche die maximale Schmelztemperatur besitzt, darauf hin, daß derselbe Typus, der oben in den Natriumverbindungen von Wismut (Na_3Bi) beobachtet wurde, wiederholt wird.

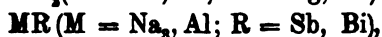
Auf diese Weise ergibt die Veränderung der Schmelztemperaturen im Zusammenhange mit den übrigen Eigenschaften der Metalllegierungen uns die Möglichkeit, eine weitläufige und gut bestimmte Gruppe von Verbindungen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen festzusetzen. Nach vielen Angaben kommt dieselbe Eigenschaft zu Kombinationen mit den Schwermetallen von saurem Charakter auch den Erdalkalimetallen (Mg, Co, Sr, Ba) zu. So wird z. B. in dem Amalgam von Baryum das Quecksilber so weit ge-

¹ OSMOND, *Baumaterialienkunde* 2, 55 (1897—1898); GAUTIER, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, Octobre 1896, 313.

² Vgl. V. E. TISCHTCHENKO, Über die Wirkung des amalgamierten Aluminiums auf die Alkohole. St. Petersburg 1899, S. 154.

bunden, daß ein bedeutender Teil von demselben auch durch starkes Glühen (MAQUENE) nicht entfernt werden kann.

Ungeachtet der Unvollständigkeit und Kürze der Angaben, sind wir doch im stande, schon gegenwärtig in dieser Gruppe einige charakteristische und bestimmte Typen von Verbindungen zu unterscheiden, z. B.



durch deren Ersatz auch andere der Zusammensetzung und Eigenschaften der Substanzen nach ähnliche Reihen erhalten werden können.

Das Studium der Erscheinungen über den Ersatz in der Reihe von gegenseitigen Kombinationen von Metallen wird das Ziel der weiteren Untersuchungen unseres Laboratoriums sein.

Zum Schluß erlaube ich mir hier meine Dankbarkeit den Herren A. N. KUSNETZOW und A. J. PEDASCHENKO für ihre lebenswürdige Beihilfe bei der Ausführung dieser Arbeit anzusprechen.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Berginstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1900.

Referate.

Allgemeines.

Siebenter Jahresbericht der Kommission der Atomgewichte. Veröffentlichte Resultate von 1899, von F. W. CLARKE. (*Journ. Am. Chem. Soc.* **22**, 70—80.)

Die fortlaufenden Bemühungen des Verfassers um die Zusammenstellung der zur Zeit wahrscheinlichsten Atomgewichtszahlen verdienen in hohem Maße den Dank der Fachgenossen. *F. W. Küster.*

Sind weitere Untersuchungen nötig zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wasserstoffs? von E. W. MORLEY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 51—61.)

Über die Messung tiefer Temperaturen, von A. LADENBURG und C. KRÜGEL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 687—688.)

Das Volum der Moleküle, von C. M. GULDBERG. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 116—126.)

Der Verfasser kommt zu dem Schluss, daß eine Berechnung der Molekularvolumen aus den Atomvolumen nicht möglich ist.

F. W. Küster.

Über die Assoziation der Moleküle bei den Flüssigkeiten, von D. BERTHELOT. (*Compt. rend.* **130**, 565—568.)

Über die Erkennung racemischer Verbindungen, von G. BRUNI. (*Gazz. chim.* **30**, I, 35—39.)

Die Plastizität der festen Körper und ihr Zusammenhang mit der Bildung der Gesteine, von W. SPRING. (*Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **37**, 790—815.)

Über kolloidale Lösungen, von G. BREDIG und A. COEHN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 129—132.)

Die Gefriermethode in verdünnten Lösungen und die Theorie der Lösungen, von M. WILDERMANN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 288 bis 302.)

- Löslichkeit verschiedener Gase im Wasser** (Vorlesungsversuch), von W. FRENCH und F. ASHWORTH. (*Chem. News* 81, 13.)
- Über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten**, von G. BRUNI. (*Gazz. chim.* 30, I, 25—35.)
- Über das chemische Gleichgewicht in einem System von 4 gasförmigen Stoffen**, von H. PELABON. (*Compt. rend.* 130, 576—579.)
- Über die elektrische Leitfähigkeit von heißen Salzdämpfen**, von A. SMITHELLS, H. M. DAWSON und H. A. WILSON. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 303—320.)
- Drei Ergänzungen zur KOHLRAUSCH-OSTWALD'schen Leitfähigkeitsbestimmungsmethode**, von J. L. R. MORGAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 1—5.)
- Neuer Unterbrecher für die KOHLRAUSCH-OSTWALD'sche Leitfähigkeitsbestimmung**, von J. L. R. MORGAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 26—28.)
- Über die Hydrolyse der Salzlösungen**, von L. BRUNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 133—136.)
- Über die Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze**, von J. WALKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 137—141.)
- Über die Beziehungen des Geschmacks saurer Salze zu ihrem Dissoziationsgrade**, von L. KAHLBERG. (*Journ. phys. Chem.* 4, 33—37.)
- Umwandlung von Hepta- und Hexazinksulfathydrat im Clarkelement**, von H. T. BARNES. (*Journ. phys. Chem.* 4, 1—20.)
- Zur Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes**, von R. A. LEHFELDT. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 359—363.)
- Über eine Methode zur Bestimmung der wahren Oberflächen von Akkumulatorenplatten**, von K. NORDEN. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 397—403.)
- Über Katalyse durch Neutralsalze**, von H. EULER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 348—359.)

Anorganische Chemie.

- Über die elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten**, von F. HABER. (*Zeitschr. phys. Chem.* 32, 193—270.)

Der Verfasser reduzierte Nitrobenzol durch Ströme, die so bemessen waren, daß Wasserstoffentwicklung nicht eintrat. Es läßt sich nun zeigen, daß verschiedene Beziehungen zwischen Spannung, Stromstärke und Nitrobenzolkonzentration bestehen müssen, je nachdem, ob der zur Wirkung gelangende Wasserstoff in die Kathode eindringt, oder nur an ihrer Oberfläche zur Abscheidung kommt. Aus den Versuchen ist zu schließen, daß die letztere Annahme die zutreffende ist, wenn die Elektroden aus Platin bestehen. Die an sich sehr unwahrscheinliche Annahme —

welche aber doch Vertreter gefunden hat —, daß das Nitrobenzol in alkalischer Lösung gar nicht durch den kathodischen Wasserstoff reduziert werde, sondern durch elektrolytisch ausgeschiedene Metalle, wie Zink oder Natrium, wird vom Verfasser als unzulässig nachgewiesen.

F. W. Küster.

Zusammensetzung der Flußsäure dem Volum nach, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* 130, 544—548.)

Über Elektrolyse von Chlorkalium, von A. BROCHET. (*Compt. rend.* 130, 134—137.)

Elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat, von A. L. VOEGE. (*Journ. Phys. Chem.* 3, 577—601.)

Zur Chloratbildung. Antwort an Herrn Professor FÖRSTER, von H. WOHLWILL. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 410—411.)

Dampfdichte des Broms bei hohen Temperaturen, von E. P. PERMAN und G. A. S. ATKINSON. (*Proc. Roy. Soc. Lond.* 66, 10—19.)

Über Superoxyde, von S. TANATAR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 205 bis 208.)

Zur Dampfdichte des Schwefels, von C. SCHALL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 484—485.)

Die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff, von E. J. RUSSELL und N. SMITH. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 41.)

Über die Oberflächenspannungen von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser und die molekulare Masse der Schwefelsäure, von C. E. LINEBARGER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 5—11.)

Aus den Versuchen ist zu schließen, daß Schwefelsäure stark polymerisiert ist.

F. W. Küster.

Die Persulfate des Rubidium, Cäsium und Thallium, von H. MARSHALL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 48.)

Die Reduktion von Selenioxyd durch Natriumthiosulfat, von J. F. NORRIS und H. FAY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 23, 119—125.)

Darstellung von reinem Tellur, von J. F. NORRIS, H. FAY und D. W. EDGERLY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 23, 105—119.)

Volumgewicht und elektrischer Widerstand des metallischen Tellurs, von V. LENHER und J. L. R. MORGAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 22, 28—31.)

Entladung von Elektrizität durch Argon und Helium, von R. J. STRUTT. (*Phil. Mag.* [5] 49, 293—307.)

Elektrolyse von Stickstoffwasserstoffverbindungen und von Hydroxylamin, von E. C. SZARVASY. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 3.)

- Über den Jodstickstoff, N_3J , von A. HANTZSCH. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 522—527.)
- Über den Jodstickstoff, von C. HUGOT. (*Compt. rend.* 130, 505—508.)
- Identifikation und Konstitution von FREMY'S „sulfazotierten Salzen des Kaliums“, von E. DIVERS und T. HAGA. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 55—56.)
- Ammoniumamidosulfit, von E. DIVERS und M. OGAWA. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 38—39.)
- Über die Produkte, die beim Erhitzen von Ammoniumsulfid, -thio-sulfat und -trithionat entstehen, von E. DIVERS und M. OGAWA. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 39.)
- Kaliumnitritohydroximidosulfat und die Nichtexistenz der Dihydroxylaminderivate, von E. DIVERS und T. HAGA. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 54—55.)
- Die Farbe der Alkalinitrite, von E. DIVERS. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 40.)
- Über den Durchgang von Argon durch dünne Membrane von Kautschuk, von LORD RAYLEIGH. (*Phil. Mag.* [5] 49, 220—221.)
- Die Zähigkeit des Argons bei verschiedenen Temperaturen, von LORD RAYLEIGH. (*Proc. Roy. Soc. London* 64, 68—74.)
- Konstitution des Ammoniummagnesiumarseniats der Analyse, von M. AUSTIN. (*Am. Journ. Science* [4] 9, 55—61.)
- Darstellung kristallisierter Wismutsalze, von A. DE SCHULTEN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 23, 156—158.)
- Darstellung von Cadmiumvanadiniten, von A. DE SCHULTEN. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 23, 159—160.)
- Das elektrochemische Äquivalente des Kohlenstoffs, von H. C. PEASE. (*Journ. Phys. Chem.* 4, 38—40.)
- Die Explosionsprodukte des Acetylens, von W. G. MIXTER. (*Am. Journ. Science* [4] 9, 1—8.)
- Einwirkung von Kupfer auf Acetylen, Bildung eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffs, des Cuprans, von P. SABATIER u. J. B. SENDRENS. (*Compt. rend.* 130, 250—252.)
- Der Einfluss des „status nascendi“ auf die Vereinigung von trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff, von E. J. RUSSELL. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 42.)
- Die Verbindungen von Kohlenoxyd mit Eisen und ihre Wichtigkeit für die Technik des Wassergases, von M. VAN BREUKELEVEEN und A. TER HORST. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 19, 27—31.)

Numerische Gesetze des chemischen Gleichgewichtes, von O. BOU-
DOUARD. (*Compt. rend.* 130, 132—134.)

Der Verfasser hat aus seinen früheren Versuchen über das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei 650°, bei 800° und bei 925° die Gleichgewichte für Temperaturen von 450 bis 1050° berechnet. Da diese Zahlen allgemeines Interesse in Anspruch nehmen, so sollen sie hier mitgeteilt werden:

<i>t</i>	% CO ₂	% CO
450	98	2
500	95	5
600	77	23
*650	61	39
750	42	58
*800	10	90
900	3.5	96.5
*925	4	96
1000	0.7	99.3
1050	0.4	99.6

Die mit * bezeichneten Reihen sind die Grundlagen für die Rechnungen.
F. W. Küster.

Über die durch Einwirkung von Thoriumverbindungen in anderen Substanzen hervorgerufene Radioaktivität, von E. RUTHERFORD. (*Philos. Mag.* [5] 49, 161—192.)

Notiz über die Darstellung von metallischem Lithium, von L. KAHLENBERG. (*Journ. phys. Chem.* 3, 601—603.)

Zur Kochsalzzerlegung, von R. LORENZ und H. WEHRLIN. (*Zeitschr. Elektrochem.* 6, 389—392; 408—410; 419—428; 437—441; 445 bis 452; 461—464.)

Die Verfasser kommen auf Grund sehr zahlreicher Versuche zu dem Schluß, daß an der Anode, sowohl in neutraler, wie in alkalischer Kochsalzlösung, primär immer Hypochlorit aus Chlor und Natronlauge entsteht. Chlorat wurde erst bei entsprechender Überspannung in größerer Menge durch Entladung von Hydroxylionen gebildet.
F. W. Küster.

Löslichkeit eines Gemisches von Alkalinitrit und -nitrat, von E. DIVERS. (*Proceed. Chem. Soc.* 16, 40—41.)

Über ein Verfahren zur Darstellung von Alkaliarseniden und -antimoniden und einiger Legierungen der Alkalimetalle, von P. LEBEAU. (*Compt. rend.* 130, 502—505.)

Über einige anormale Gefrierpunkterniedrigungen, welche durch Chloride und Bromide der alkalischen Erden hervorgerufen werden, von H. C. JONES und V. J. CHAMBERS. (*Amer. Chem. Journ.* 23, 89—105.)

Darstellung von Jodkalium und Jodammoniumkarnalliten, von A. DE SCHULTEN. (*Bull. soc. chim. Paris* [3] **23**, 158—159.)

Die elektrolytische Abscheidung von Messing, von J. L. R. MORGAN. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 98—99.)

Über kolloidales Cadmium, von G. BREIDIG. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 127—128.)

Über amorphes und krystallinisches, wasserfreies Dimerkurammoniumjodid, von M. FRANÇOIS. (*Compt. rend.* **130**, 571—573.)

Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Merkurdiammoniumjodid, von M. FRANÇOIS. (*Compt. rend.* **130**, 332—335.)

Das elektrochemische Äquivalent des Kupfers und des Silbers, von TH. W. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 321—347.)

Die Verfasser finden das elektrochemische Äquivalent des Silbers 0.0011172 g für die Ampère-Sekunde, das des Kupfers 0.00032915 bis 0.00032925. F. W. Küster.

Neue Versuche zur Theorie der photographischen Prozesse, von J. PRECHT. (*Arch. wiss. Phot.* **2**, 1—8.)

Das entwickelte, nicht fixierte Bild ist vollständig und schnell in Salpetersäure löslich, das latente Bild aber verschwindet durch konzentrierte Salpetersäure nur sehr langsam. Hieraus wäre zu schließen, daß das latente Bild nicht aus Silberkeimen besteht. F. W. Küster.

Zur Theorie des photographischen Prozesses, von K. SCHAUM. (*Arch. wiss. Phot.* **2**, 9—16.)

Kritische Bemerkungen zur Theorie des latenten Bildes, von E. ENGLISCH. (*Arch. wiss. Phot.* **2**, 50—52.)

Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß weder die Silberkeimtheorie noch die Subhaloidtheorie des latenten Bildes haltbar sind.

F. W. Küster.

Über das Mitreißen von Chlorsilber durch Merkurchloramid, von F. LETEUR. (*Compt. rend.* **130**, 248—250.)

Notiz über das elektrochemische Verhalten des Fluorsilbers und des Fluors, von R. ABEGG und CLARA IMMERWAHR. (*Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 142—144.)

Fluorsilber ist in n-Lösung zu 57%, in 0.1 n-Lösung zu 82% ionisiert. F. W. Küster.

Über eine Doppelverbindung des Silberfluorids mit Fluorammonium, von B. GRÜTZNER. (*Arch. Pharm.* **238**, 1—3.)







