



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.



-NRLF

3 959 105



OF THE
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class



ash 2824





Band 56.

Heft 1.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. AREGG - Breslau, J. M. VAN BEMMELN - Leiden, B. BRAUNER - Prag,
H. LE CHATELIER - Paris, F. W. CLARKE - Washington, A. CLASSEN - Aachen,
W. CROOKER - London, A. DITTE - Paris, C. FRIEDHEIM - Bern, W. GIBBS - New-
port, F. HABER - Karlsruhe, W. HEMPEL - Dresden, J. H. VAN'T HOFF - Berlin,
S. M. JÖRGENSEN - Kopenhagen, F. KEHRMANN - Genf, K. KRAUT - Hannover,
F. W. KÖSTER - Charlottenburg, G. LUNGE - Zürich, J. W. MALLAT - Virginia,
L. MOND - London, W. NERNST - Berlin, TH. W. RICHARDS - Berlin,
H. E. ROSCOE - London, A. ROSENHEIM - Berlin, K. SEUBERT - Hannover,
W. SPRING - Lüttich, T. E. THORPE - London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

*Ausgegeben am 28. Oktober 1907. — Die Zeitschrift erscheint in unregelmäßigen Heften
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.
Einzelpreis dieses Heftes M. 5.—.*

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
N. Puschin, Das Potential und die chemische Konstitution der Metalllegierungen. Mit 17 Figuren im Text. (27. Juli 1907)	1
Paul Rohland, Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydrate des Siliciums, Aluminiums, Eisens. (18. Juli 1907)	46
A. von Bartal, Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide. II. Mitteilung. (30. Juli 1907)	49
W. A. Plotnikow, Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Äther. (10. August 1907)	53
M. L. Bruner u. St. Tołłoczko, Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. IV. Mitteilung. Mit 1 Figur im Text. (13. September 1907)	58
Eugen Spitalsky, Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze. II. Mitteilung. Mit 10 Figuren im Text. (23. August 1907)	72
D. P. Smith, Über die Legierungen des Kaliums mit Aluminium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn und Blei. Mit 9 Figuren im Text. (17. September 1907)	109
L. Moser, Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers nach de Haën. (5. Oktober 1907)	143
Hippolyte Gruener, Der Dampfdruck von Schwefel bei niederen Temperaturen. (30. August 1907)	145

Dieses Heft ist ausgegeben am 28. Oktober 1907.

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

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 22. Oktober 1907):

- M. Katayama, Über die Natur der Jodstärke. (5. Oktober 1907.)
W. Prandtl u. H. Murschhauser. Über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle. (13. September 1907.)
R. Kremann u. F. Kerschbaum, Über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser in Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen. (2. Oktober 1907.)
S. H. C. Briggs, Über Chromate. (3. Oktober 1907.)
L. Moser, Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers nach de Haën. (5. Oktober 1907.)
W. A. Drushel, Über die volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltnitrit. (11. Oktober 1907.)
R. Sahmen, Gtg. Met. Mit. LVIII. Über die Legierungen des Kupfers mit Kobalt, Eisen, Mangan und Magnesium. (19. Oktober 1907.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

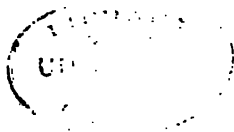
R. ABEGG-Breslau, **J. M. VAN BEMMELLEN**-Leiden, **B. BRAUNER**-Prag,
H. LE CHATELIER-Paris, **F. W. CLARKE**-Washington, **A. CLASSEN**-Aschen,
W. CROOKES-London, **A. DITTE**-Paris, **C. FRIEDHEIM**-Bern, **W. GIBBS**-
Newport, **F. HABER**-Karlsruhe, **W. HEMPEL**-Dresden, **J. H. VAN'T HOFF**-
Berlin, **S. M. JÖRGENSEN**-Kopenhagen, **F. KEHRMANN**-Genf, **K. KRAUT**-
Hannover, **F. W. KÜSTER**-Charlottenburg, **G. LUNGE**-Zürich, **J. W. MALLETT**-
Virginia, **L. MOND**-London, **W. NERNST**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Berlin,
H. E. ROSCOE-London, **A. ROSENHEIM**-Berlin, **K. SEUBERT**-Hannover,
W. SPRING-Lüttich, **T. E. THORPE**-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

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

Sechshundfünfzigster Band.

Mit 55 Figuren im Text.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von **Leopold Voss.**

1908.

QD1
Z37
v.56

**CHEMISTRY
LIBRARY**



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 28. Oktober 1907.

	Seite
N. PUSCHIN, Das Potential und die chemische Konstitution der Metalllegierungen. Mit 17 Figuren im Text. (27. Juli 1907)	1
PAUL ROHLAND, Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydrate des Siliciums, Aluminiums, Eisens. (18. Juli 1907)	46
A. VON BARTAL, Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide. II. Mitteilung. (30. Juli 1907)	49
W. A. PLOTNIKOW, Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Äther. (10. August 1907)	58
M. L. BRUNER und ST. TOŁŁOCZKO, Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. IV. Mitteilung. Mit 1 Figur im Text. 13. September 1907)	58
EGGEN SPITALSKY, Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze. II. Mitteilung. Mit 10 Figuren im Text. (23. August 1907)	72
D. P. SMITH, Über die Legierungen des Kaliums mit Aluminium, Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn und Blei. Mit 9 Figuren im Text. (17. September 1907)	109
L. MOSER, Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers nach DE HAËN. (5. Oktober 1907)	143
HIPPOLYTE GRUENER, Der Dampfdruck von Schwefel bei niederen Temperaturen. (30. August 1907)	145

Heft 2.

Ausgegeben am 25. November 1907.

CHARLES ROBERT SANGER und OTIS FISHER BLACK, Die Bestimmung von Arsen im Urin. Mit 1 Figur im Text. (7. September 1907)	158
J. LIVINGSTON R. MORGAN und P. T. OWEN, Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktmethode II. (13. September 1907)	168
WILHELM PRANDTL und HANS MURSCHEHAUSER, Über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle. Mit 10 Figuren im Text. (13. September 1907)	173
M. KATAYAMA, Über die Natur der Jodstärke. Mit 1 Figur im Text. (5. September 1907)	209

	Seite
R. KREMANN und F. KERSCHBAUM, Über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser in Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen. Mit 1 Figur im Text. (2. Oktober 1907)	218
W. A. DRUSHEL, Die volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltnitrit. (11. Oktober 1907)	223
V. KURBATOW, Über eine neue polymorphe Form von Jod. (14. Oktober 1907)	230

Heft 3.

Ausgegeben am 14. Dezember 1907.

L. MARINO, Über die Existenz einer neuen Art von Dioxyden. I. Mitteilung. (19. Juli 1907)	233
S. H. C. BRIGGS, Über Chromate. (3. Oktober 1907)	246
P. PFEIFFER, Zur Stereochemie des Chroms. III. (23. Oktober 1907) . .	261
P. PFEIFFER, Zur Stereochemie des Chroms. IV. (23. Oktober 1907) . .	279
E. JORDIS, Beiträge zur Kenntnis der Silicate. VII. (3. November 1907)	296
H. v. WARTENBERG, Einige Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen. Mit 1 Figur im Text. (2. November 1907) . . .	320
M. DITTRICH und S. FREUND, Über gleichzeitige Abscheidung von Titan und Zirkon bei Gegenwart von Eisen. (7. November 1907) . . .	337
M. DITTRICH und S. FREUND, Über eine neue Trennung von Titan und Zirkonium. (7. November 1907)	344
M. DITTRICH und S. FREUND, Trennung von Titan und Thorium mittels Ammoniumsalicylat. (7. November 1907)	346
M. DITTRICH und S. FREUND, Trennung des Thoriums, Titans und Zirkoniums von Eisen. (7. November 1907)	348

Heft 4.

Ausgegeben am 18. Januar 1908.

Bericht der Atomgewichtskommission für 1908. (9. Dezember 1907) . .	353
KARL SEUBERT und J. CARSTENS, Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel II. Mit 1 Figur im Text. (12. November 1907) . .	357
HANS MEKUSCH, Das System $ZnO-CO_2-H_2O$. (16. November 1907) . .	365
JULIUS TAFEL und HANS HARL, Über die elektrolytische Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden. (19. November 1907) . . .	375
BROR HOLMBERG, Über Antimon- und Zinnthioglykolsäuren. (27. November 1907)	385
G. LINCK, Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsen- gruppe. (5. Dezember 1907)	393
H. LEY und O. ERLER, Über Salz- und Komplexsalz-Bildung bei hydroxyl- haltigen organischen Säuren. (7. Dezember 1907)	401
W. HERZ und ARTHUR GUTTMANN, Über Wismutoxydulverbindungen II. Mit 3 Figuren im Text. (11. Dezember 1907)	422
R. F. WEINLAND und L. STORZ, Über eine Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege. (13. Dezember 1907)	429

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 56.



Das Potential und die chemische Konstitution der Metalllegierungen.

Von

N. PUSCHIN.¹

Mit 17 Figuren im Text.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Auszug aus der Abhandlung von N. PUSCHIN dar („Das Potential und die Natur der Metalllegierungen“, Berichte des St. Peterb. Polytechn. Institut 1906) und Journ. Russ. chem. Gesell. 1907, auf die wir den Leser, der sich für deren nähere Ausführungen interessiert, verweisen. Die Geschichte der Frage, der theoretische Teil, und der Abschnitt über die Darstellung der Legierungen sind in dem vorliegenden Auszug ganz weggelassen. Die Vergleichung der für die meisten Systeme erhaltenen Resultate mit den Literaturangaben ist ebenfalls weggelassen. Es wird nur ein Teil des experimentellen Materials angeführt.

Die Veränderung des Potentials mit der Zeit.

Es ist auf eine Erscheinung hinzuweisen, die beim Studium der Natur der Legierungen auf Grund ihrer Potentialwerte berücksichtigt werden muß. Dieselbe besteht in der Veränderung des Potentials der Legierung mit der Zeit. Konstruiert man nämlich ein Element nach dem Schema $M_1 | M_1 X | M_1 + M_2$ und mißt man während einer bestimmten Zeit seine elektromotorische Kraft, so findet man, daß letztere sich allmählich ändert, gewöhnlich in ein und demselben Sinne und zuweilen auch in ziemlich weiten Grenzen.

Diese Erscheinung steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der von mir schon früher hervorgehobenen Tatsache, daß es für viele Legierungen praktisch keine Elektrolyten gibt, denen gegenüber sie ein sogenanntes konstantes Potential besitzen. Es ist möglich, daß dabei zuweilen auch andere Ursachen mitwirken, wie

¹ Ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin.

die allmähliche Änderung der Elektrodenoberfläche durch den Sauerstoff der Luft und die die Elektroden umspülende Lösung, d. h. infolge der Bildung einer neuen Oberflächenschicht; ferner kann auch die Möglichkeit der Änderung der Zusammensetzung des Elektrolyten und anderes stattfinden.

Ich habe aber die Beobachtung gemacht, daß in allen diesen Fällen die Änderung der Potentialdifferenz sich in einem und demselben Sinne vollzieht und das Potential einem bestimmten konstanten Grenzwert asymptotisch zustrebt.

Der Grenzwert, dem das Potential der Legierung sich nähert, wird zuweilen ziemlich schnell, in einigen Minuten, erreicht, öfters aber sind hierfür eine oder mehrere Stunden, mitunter sogar 24 Stunden erforderlich. Deshalb habe ich gewöhnlich sämtliche Legierungen nicht weniger als 12 Stunden im Elektrolyten gelassen, um mich zu überzeugen, daß keine weiteren Veränderungen im Potentialwert der Legierung eintreten.

Dank dieser Untersuchungsmethode ist es mir gelungen, in vielen Fällen ganz konstante Werte zu erhalten, was bei den Untersuchungen von LAURIE und HERSCHKOWITSCH nicht der Fall war. Dabei zeigte sich, wie sich aus den folgenden Abschnitten ergeben wird, daß die Methode der Bestimmung des Potentials der Legierungen keineswegs rohe Resultate gibt, wie bis jetzt angenommen wurde. Diese Methode gestattet sogar zuweilen, in das Wesen der Dinge da einzudringen, wo die anderen Methoden versagen.

Messungsmethode.

Bei der Untersuchung wurden das Legierungsstäbchen und das entsprechende Metall in ein H-förmiges mit einem geeigneten Elektrolyten gefülltes Gefäß eingeführt. Die Messung der elektromotorischen Kraft der Elemente wurde bei Zimmertemperatur nach der durch Herrn TRECHZINSKY etwas abgeänderten POGGENDORFSchen Methode vorgenommen. Diese Abänderung vermindert zwar im gewissen Maße die Genauigkeit der POGGENDORFSchen Methode, besitzt aber auch einige Vorteile, weshalb ich mich entschlossen habe, dieselbe bei meinen Untersuchungen in Anwendung zu bringen. Das Wesen meiner Anordnung ist aus dem beistehenden Schema (Fig. 1) ersichtlich.

Der Strom geht vom Akkumulator (A) durch den Rheostaten mit einem großen Widerstand (R) hindurch. Mit Hilfe eines Schleif-

kontaktes (*B*) wird vom Rheostaten eine beliebige Spannung entnommen, und der Strom wird in das Voltmeter geschickt. Die an den Klemmen des Voltmeters vorhandene Spannung wird über das Nullinstrument (*N*) und den Schlüssel (*D*) der elektromotorischen

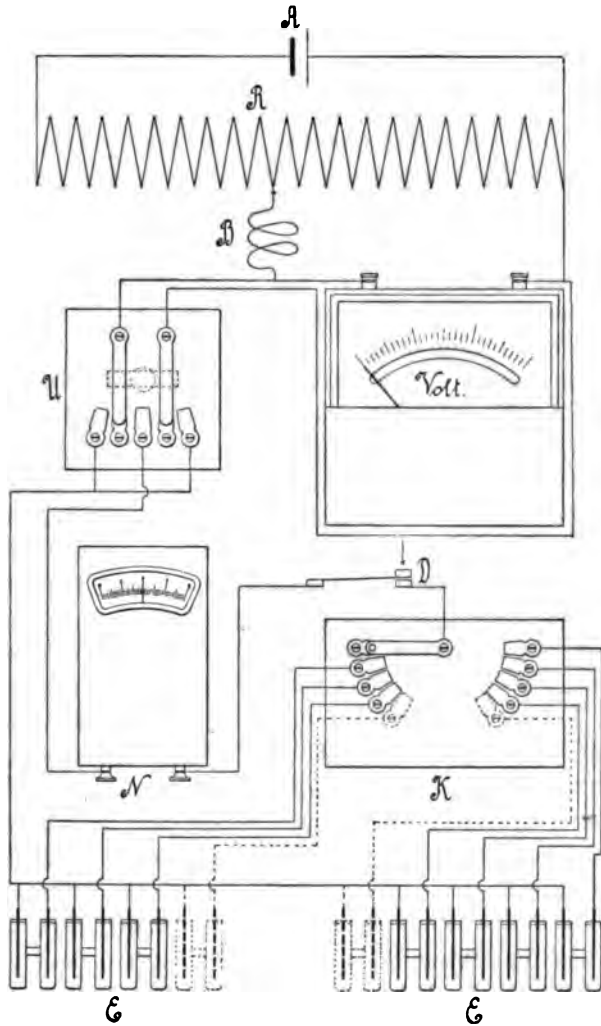


Fig. 1.

Kraft des zu untersuchenden Elementes (*E*) entgegen gerichtet. Durch Verschiebung des Schleifkontaktes wird vom Akkumulator eine solche Spannung abgenommen, dass das Nullinstrument stromlos bleibt. Dies tritt nur in dem Falle ein, wenn die Potentialdifferenz

an den Voltmeterklemmen und die elektromotorische Kraft des betreffenden Elementes einander gleich sind. In diesem Moment können wir die gesuchte elektromotorische Kraft direkt am Voltmeter ablesen.

Diese Modifikation besitzt gegenüber der üblich angewandten Kompensationsmethode viele Vorzüge: 1. Der gesuchte Wert der elektromotorischen Kraft ist unabhängig von der Spannung der Vergleichsstromquelle und ihrer Konstanz und die Benutzung eines Normalelementes wird somit überflüssig. 2. Die Notwendigkeit eines kostspieligen Präzisionswiderstand fällt fort. 3. Der gesuchte Wert der elektromotorischen Kraft braucht nicht nach der bekannten Kompensationsformel berechnet zu werden, er läßt sich am Voltmeter in Volts direkt ablesen, was einen großen Vorteil und bedeutende Zeitersparnis ergibt, wenn eine große Anzahl von solchen Berechnungen auszuführen ist.

Dagegen aber hat dieses Verfahren einen großen Mangel: Die Genauigkeit der Messung der elektromotorischen Kraft ist hier gleich der Genauigkeit der Ablesung am Voltmeter. Die Ablesungen sind

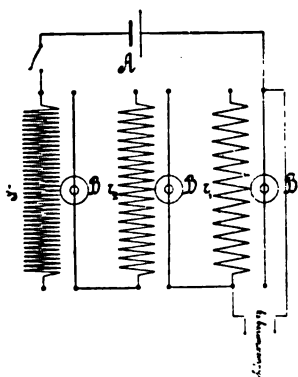


Fig. 2.

nämlich am Ende der Skala ziemlich befriedigend, erweisen sich aber am Anfang der Skala als sehr fehlerhaft. Um diesen Nachteil bedeutend zu vermindern, bediente ich mich eines Voltmeters, dessen ganze Skala in 300 Teile geteilt war. Sie konnte nach Wunsch mit Hilfe des Kommutators des Voltmeters entweder 3 Volt oder 0.3 oder auch 0.03 entsprechen. Dementsprechend bestand der Rheostat R (Fig. 2) aus drei hintereinander geschalteten Widerständen ($r_1 + r_2 + r_3$); r_1 betrug ca. 30 Ohm, und bestand aus 250 Windungen; r_2 enthielt

225 Ohm aus 500 Windungen, r_3 hatte 2400 Ohm und 1200 Windungen. Jeder Teil, d. h. r_1 , r_2 und r_3 hatte für sich je einen Schleifkontakt. Diese Einrichtung des Rheostates in Kombination mit dem Voltmeter gab mir die Möglichkeit, elektromotorische Kräfte in Intervallen von 3—0.00005 Volt zu messen, wobei die mittlere Genauigkeit der Ablesung bis 0.5% des Gesamtwertes betrug.

In Anbetracht dessen, daß ich bei meinen Untersuchungen die

Legierungen ziemlich lange — einige Stunden, mitunter 24 Stunden und noch länger — im Elektrolyten gelassen habe, war es zur Zeitersparnis notwendig, eine möglichst groÙe Anzahl von Legierungen gleichzeitig zu untersuchen. Es wurde zu diesem Zwecke die Einrichtung getroffen, daÙ sämtliche von mir untersuchten Zellen einen Pol gemeinsam hatten (s. Fig. 1); der zweite Pol jedes Elementes wurde mittels Kommutators (K) in den Stromkreis eingeschaltet. Solche Anschlüsse für die Zellen hatte ich 17. Ein zweipoliger Umschalter (u) gestattete die Stromrichtung nach Bedarf zu ändern.

Sämtliche hier beschriebene Apparate wurden zur Bequemlichkeit auf einem gemeinsamen Brett montiert.

Experimenteller Teil.

Es erschien mir sehr wünschenswert, zuerst solche experimentelle Beweise auffindig zu machen, die wenigstens einen Teil der von mir angestellten theoretischen Betrachtungen bestätigen und jeden Zweifel an der Richtigkeit derselben ausschließen könnten. Sehr geeignet dazu schien mir das Verfahren, die Lösungstension eines solchen Systems zu untersuchen, bei dem das Vorliegen einer bestimmten chemischen Verbindung bereits vorher auf chemischen Wege bewiesen worden ist, und ferner nachzuprüfen, ob an der dieser Verbindung entsprechenden Ordinate tatsächlich ein scharfer Potentialabfall stattfindet. Die am besten geeigneten Objekte wären meiner Ansicht nach die Kombinationen von unzweifelhaften Metallen einerseits und von unzweifelhaften Metalloiden oder ihnen verwandten Elementen andererseits. Von den ersteren wählte ich Zn, Cd, Pb, Sn, Cu und Ag, von den zweiten S, Se und Te, P, As und Sb.

Die Systeme Ag + Se, Ag + Te, Pb + Te u. a. ergaben glänzende Resultate und bestätigten vollauf die von mir entwickelten theoretischen Betrachtungen.

Schwefelwasserstofftypus.

1. Argentitgruppe (Ag_2S).

a) Silber-Selenlegierungen.

Die Silber-Selenlegierungen sind von dunkler fast schwarzer Farbe und besitzen eine kristallinische Struktur; sie sind bedeutend härter als die sie bildenden Komponenten, aber sehr spröde. Eine Legierung mit einem Selengehalt von ca. 33 Atomproz. ist sehr

schwer schmelzbar; ihr Schmelzpunkt bildet anscheinend das Maximum der Schmelzkurve dieses Systems; dagegen sind die Legierungen mit einem größeren Selengehalt leicht schmelzbar.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, haben sämtliche Silber-Selenlegierungen mit einem Selengehalt von 0—33.2 Atomproz. ein

Tabelle 1.
Ag | $\frac{1}{7}$ norm. AgNO₃ | AgSe_x

Nr.	Dauer der Untersuchung in Stunden	Selengehalt der Legierung in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	24	11.95	8
2	24	28.40	11
3	24	33.20	3
4	24	34.22	208
5	6	35.61	220
6	20	37.48	230
7	24	43.54	246
8	24	46.60	254
9	12	87.01	226

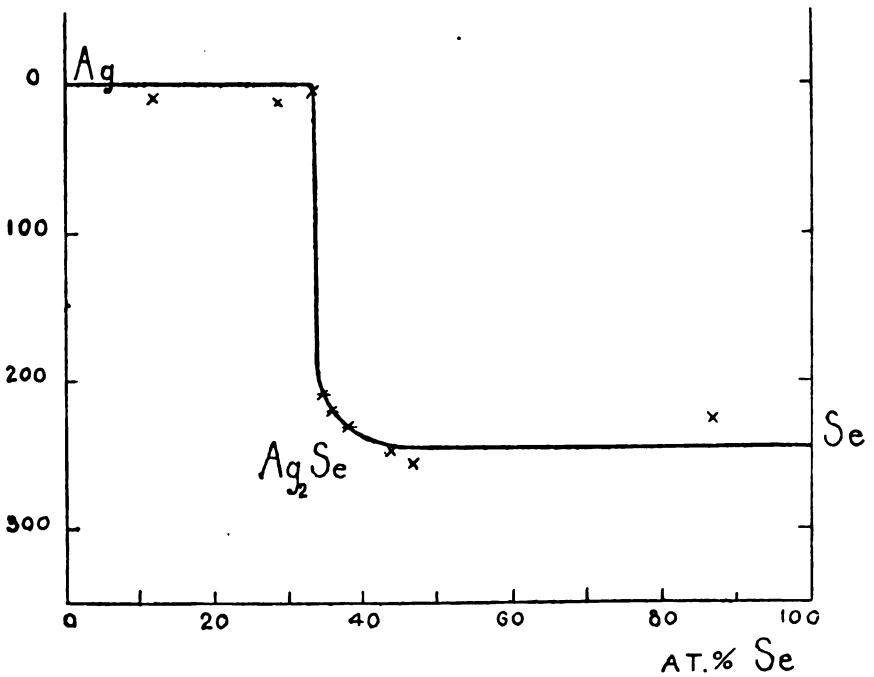


Fig. 3.

Potential, das annähernd dem des reinen Silbers gleich ist. Eine weitere Vergrößerung des Selengehalts um 1 Atomproz. drückt das Potential der Legierung um 200 Millivolts herunter. Legierungen mit einem noch größerem Selengehalt besitzen ein noch kleineres Potential, das um ca. 240 Millivolts niedriger ist als das Potential des reinen Silbers. Es tritt somit auf der Potentialkurve eine scharfe Diskontinuität auf, die der Ordinate von 33—34 Atomproz. Se entspricht (Fig. 3). Dieser Umstand weist auf die Bildung einer bestimmten Verbindung von der Formel Ag_2Se (analog dem Schwefelsilber Ag_2S) hin.

Die Existenz einer solchen Verbindung zwischen Silber und Selen ist außer Zweifel und wird durch die Gesamtheit der Angaben bestätigt, die in der Literatur über diese Frage vorliegen:

1. Ag_2S wird, ähnlich dem Silbersulfid, auf dem üblichen chemischen Wege durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Selenwasserstoff erhalten.

2. Bei ihrer Bildung entwickelt sich eine bedeutende Wärmemenge, — 4720 cal nach FAVRE.¹

3. Sie kommt in der Natur — im Harz — als Mineral Naumannit vor, zuweilen mit Beimengungen von Selenblei (Ag_2, Pb)Se, zuweilen mit Beimengungen von Selenkupfer als Mineral Eukairit (Ag, Cu)₂Se, ferner auch mit Beimengungen von Schwefelsilber — als Mineral Agwilarit $Ag_2(S, Se)$.

Es ist somit klar, dass in bezug auf die Silber-Selenlegierungen unsere theoretischen Betrachtungen sich vollauf bestätigt haben.

b) Silber-Tellurlegierungen.

Die Silber-Tellurlegierungen weisen eine vollkommene Analogie mit den Silber-Selenlegierungen auf. Ein Zusatz von Tellur erhöht bedeutend die Härte des Silbers und macht es spröde. Legierungen, deren Gehalt an Tellur mehr als 30 Atomproz. beträgt, sind sehr spröde; eine Legierung mit 33 Atomproz. Tellur schmilzt sehr schwer, anscheinend schwerer sogar als reines Silber; der Schmelzpunkt dieser Substanz stellt wahrscheinlich das Maximum auf der Schmelzkurve des Systems $Ag + Te$ dar.

Aus der angeführten Tabelle 2 und Fig. 4 ist zu ersehen, dass Silber-Tellurlegierungen mit einem Tellurgehalt von 0—32.92 Atom-

¹ FAVRE, *Compt. rend.* 105, 87. 277; *J. B.* 1886, 227.

Tabelle 2.
 $\text{Ag} \mid \frac{1}{7} \text{ norm. AgNO}_3 \mid \text{AgTe}_x$

Nr.	Dauer der Untersuchung in Stunden	Tellurgehalt der Legierung in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	16	11.98	-6
2	22 Min.	30.97	-8
3	16	32.92	3
4	16	35.45	190
5	2	41.57	205
6	12 Min.	48.02	205
7	23	85.0	184
8	12	100	182

proz. ein Potential besitzen, das dem des reinen Silber sehr nahe kommt. Von 35.45 Atomproz. Te ab besitzen sämtliche Legierungen ein Potential, das dem des reinen Te sehr nahe kommt, d. h. es läßt sich auf der Lösungstensionskurve eine scharfe Diskontinuität

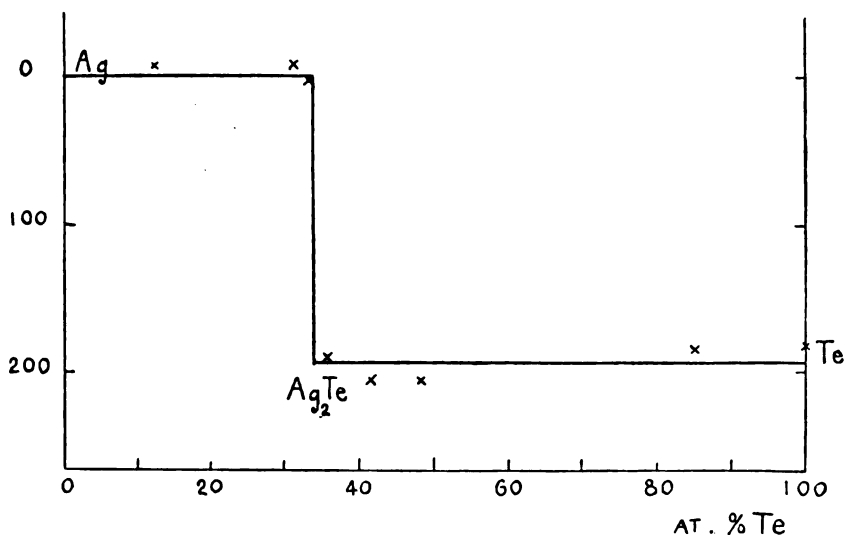


Fig. 4.

wahrnehmen, und ein plötzlicher Potentialabfall von ca. 200 Millivolts beobachten. Wir müssen folglich auf das Vorliegen einer Verbindung Ag_2Te schließen.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung wird dadurch bestätigt, daß Tellursilber auch in der Natur als Mineral vorkommt, und

zwar in zwei Modifikationen: in Form des rhombischen Systems und in Form von Kuben — wie das Mineral Hessit oder Tellur-silberglanz, das in Altai und Kalifornien entdeckt wurde. Das Tellursilber kommt auch mit Beimengungen von Tellurgold als Mineral Petzit vor.

C. VINCENT¹ fand Ag_2Te als Beimengung in Silberstücken amerikanischer Herkunft, wodurch ihre Sprödigkeit bedingt wurde. Mit Ag_2Te bestimmte bekanntlich B. BRAUNER² seiner Zeit sogar das streitige Atomgewicht des Tellurs — allerdings nicht mit vollem Erfolg, da diese Verbindung beim starken Glühen ein wenig dissoziiert.

Jedenfalls steht die Existenz der Verbindung Ag_2Te , als Analogon von Ag_2S und Ag_2Se , darnach außer Zweifel und auch hier haben unsere theoretischen Vorstellungen eine vorzügliche Bestätigung gefunden.

4-4-35

c) Kupfer-Tellurlegierungen.

Die Kupfer-Tellurlegierungen sind in ihren Eigenschaften nach den Mengenverhältnissen der sie bildenden Metalle ungemein verschieden. Die an Kupfer reichen (90 Atomproz. Cu) Legierungen, sind von dunkelbrauner Farbe, krystallinisch und spröde. Bei einem Gehalt von ca. 30—33 Atomproz. Tellur wird die Farbe dunkelgrau, die Sprödigkeit nimmt noch mehr zu und die krystallinische Struktur prägt sich scharf aus.

Eine Legierung von 33 Atomproz. Te ist sehr schwer schmelzbar. Sie entspricht wahrscheinlich dem Maximum der Schmelzkurve der Kupfer-Tellurlegierungen. Legierungen mit größerem Tellurgehalt sind dagegen sehr leicht schmelzbar.

Über 33 Atomproz. Tellurgehalt ändert sich auch scharf die Farbe, die zunächst dunkel-, und bei weiterer Zunahme an Tellur hellviolett wird. Dieser allmähliche Farbentübergang läßt sich im Intervalle von 33—50 Atomproz. Te beobachten. Legierungen von 40—45 Atomproz. Te sind ihrem äußeren Aussehen nach wunderschön: hellviolett von innen, erscheinen sie dank eines kleinen Anfluges dunkelblau von außen. Die Legierungen bekommen hier eine deutlich krystallinische Struktur und werden spröde.

Gegen 50 Atomproz. Tellur ändert sich die Farbe von neuem;

¹ CAMILLE VINCENT, *Bull. Soc. Chim.* [3] 27 (1902), 23—24; *C. B.* 1902 1. 521.

² BRAUNER, *J. B.* 89, 101.

sie wird goldgelb, ähnlich der Farbe des Schwefelkieses; von außen aber sind sie wie vorher mit einem violetten Anfluge bedeckt. Zugleich steigt auch die Fähigkeit zur Krystallbildung. Bei einer Legierung mit 52 Atomproz. Te beobachtete ich so schön ausgebildete Krystalle, daß man an ihnen leicht krystallographische Messungen vornehmen könnte. Eine weitere Zunahme des Tellurgehaltes in den Legierungen bewirkt wieder einen Farbenwechsel — in grau — die Tellurfarbe.

Ebenso verschieden ist auch das Potential der Legierungen, das wie auch alle ihre Eigenschaften aus der chemischen Natur derselben folgt.

Tabelle 3.
Cu | $\frac{1}{2}$ norm. CuSO₄ | CuTe₂.

Nr.	Gesamtgewicht d. zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung	Gehalt der Legierung an Cu in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	7.70	7.70	25 Min.	10	-9
2	8.28	8.24	14 „	30	-5
3	8.40	8.37	20 „	32	-1
4	7.86	7.81	21 „	37	82
5	5.38	5.36	19 Std.	41	96
6	6.19	6.17	18 „	44	110
7	6.25	6.21	16 Min.	47	112
8	5.33	5.30	18 Std.	52	123
9	5.93	5.89	12 Min.	55	124
10	5.42	5.41	18 Std.	70	123
11	4.72	4.71	5 „	85	124
12	—	—	22 Min.	100	147

Legierungen mit einem Tellurgehalt von 0—32 Atomproz. besitzen gegen Kupfer ein negatives Potential. Bei zunehmenden Tellurgehalt, fällt ferner das Potential der Legierung sehr scharf und wird positiv gegen reines Kupfer, wobei sein Wert um 80 bis 110 Millivolt unterhalb desjenigen des reinen Kupfers kommt. Es ist somit klar, daß bei der Ordinate entsprechend 33 Atomproz. eine scharfe Kontinuitätsunterbrechung stattfindet, die der Bildung einer dem Ag₂Te analogen Verbindung Cu₂Te entspricht. Bei Entstehung dieser Verbindung entwickelt sich nach FAVRE¹ eine be-

¹ FAVRE, l. c.

deutende Wärmemenge — 7.15 cal. Dieselbe Verbindung wurde von BRAUNER¹ bei Bestimmung des Atomgewichts von Tellur erhalten, indem er Tellurdämpfe über glühendes Kupfer leitete.

Beginnend von 33 Atomproz. Tellur bemerken wir auf der Kurve ein allmähliches und kontinuierliches Sinken des Potentials bis dicht an 50 Atomproz. Te. Von diesem Punkte bis an das reine Tellur

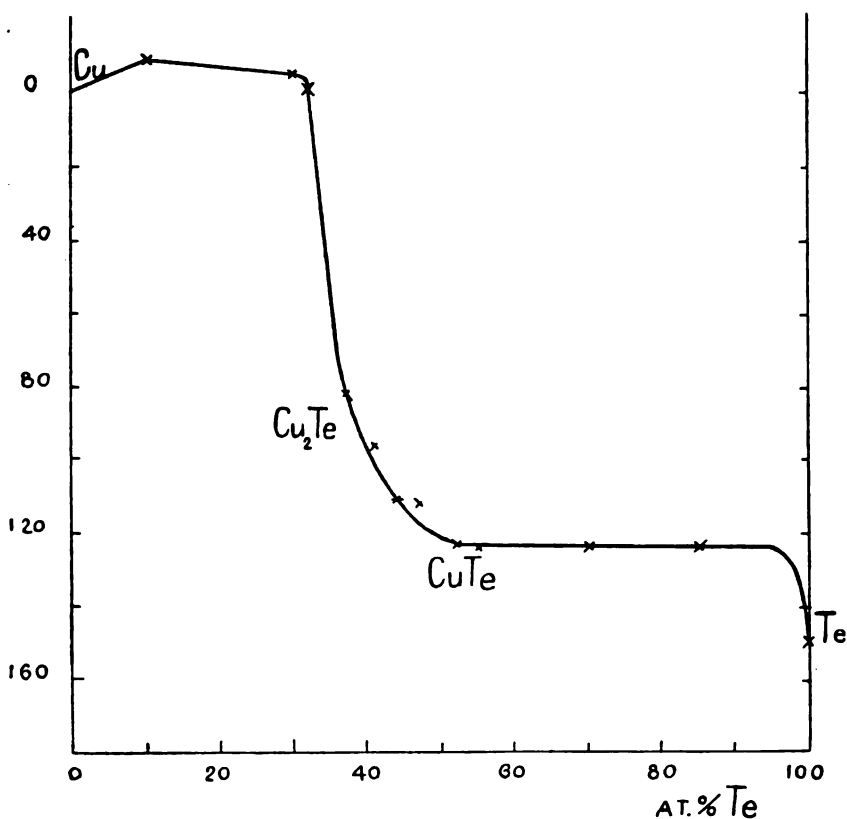


Fig. 5.

besitzen sämtliche Legierungen ein und dasselbe Potential, das gegen reines Kupfer in $\frac{1}{1}$ -Normallösung Kupfervitriol dem Wert von 123 Millivolt sehr nahe kommt. Wir müssen zur Erklärung der Kurve annehmen, daß außer der dem Kupferoxydul entsprechenden Verbindung Cu_2Te die beiden Metalle noch eine Verbindung CuTe bilden, die der Oxydform entspricht und ein Potential von 123 Milli-

¹ BRAUNER, l. c.

volt gegen Kupfer besitzt. Die beiden Verbindungen bilden miteinander feste Lösungen; darauf weist das allmähliche Sinken der Potentialkurve im Intervall 33—50 Atomproz. Te hin. Mit reinem Kupfer dagegen bildet die Verbindung Cu_2Te keine feste Lösungen von nennenswerter Konzentration; ebenso gibt es keine feste Lösungen von reinem Tellur und der Verbindung CuTe , was aus dem Verlauf der Kurve in den Intervallen 0—32 und 50—100 Atomproz. Tellur zu ersehen ist.

Wir begegnen hier zum erstenmal einer experimentellen Widerlegung der nach der Arbeit von HERSCHKOWITSCHEM allgemein gewordenen Meinung, daß die Potentialkurve nur eine der aus zwei Metallen gebildeten Verbindungen angibt. In dem Folgenden wird diese irrtümliche Ansicht mehrmals widerlegt und mit einer Anschaulichkeit und einer Sicherheit, die alle Zweifel ausschließt.

2. Galenitgruppe (PbS).

Ag_2Se , Ag_2Te und Cu_2Te erwiesen sich als Analoga des Silbersulfids und können in einer Gruppe — Argentitgruppe — vereinigt werden. Die Verbindung CuTe war schon nach einem anderen Typus gebildet und erschien als Analogon von PbS. Sie kann zusammen mit PbTe und SnTe in die Galenitgruppe vereinigt werden.

a) Blei-Tellurlegierungen.

Geschmolzenes Blei vereinigt sich begierig mit Tellur unter bedeutender Wärmeentwicklung und Lichtausstrahlung. Mit der Annäherung an 50 Atomproz. Te werden die Legierungen spröde. Sie sind von grauer Farbe, krystallinischer Struktur und von feinkörnigem Bruch.

Aus Tabelle 4 und Fig. 6 ist ersichtlich, daß Legierungen mit einem verhältnismäßig kleinen Tellurgehalt ein Potential gleich dem des reinen Bleis besitzen und folglich chemisch unverändertes Blei enthalten. Eine Legierung mit 33 Atomproz. Te hat ein Potential, das schon sehr verschieden ist von dem Potential des reinen Bleis. Das allmähliche Sinken des Potentials erfolgt weiter bis zu 50 Atomproz. Te. Von da ab haben sämtliche Legierungen in einer Normallösung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eine konstante Lösungstension. Ihr Potential unterscheidet sich von dem des reinen Bleis um ca. 485 Millivolts. Reines Tellur aber weist gegen Blei in einer $\frac{1}{1}$ Normallösung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eine Potentialdifferenz von 585 Millivolts auf. Wir müssen

Tabelle 4.
Pb | $\frac{1}{1}$ norm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | PbTe_2 .

Nr.	Dauer der Untersuchung in Stunden	Gehalt der Legierung an Te in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	18	15	0
2	22	17	-1
3	22	33	50
4	43	46	176
5	18	48	310
6	22	50	482
7	22	53	492
8	22	66	485
9	4	80	485
10	$1\frac{1}{3}$	100	585

aus diesen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen: 1. Blei und Tellur bilden eine bestimmte Verbindung von der Formel PbTe ; sie besitzt ein eigenes Potential, das von dem des reinen Bleis, wie auch des reinen Tellurs verschieden ist. (Der Potentialunterschied ist gegen

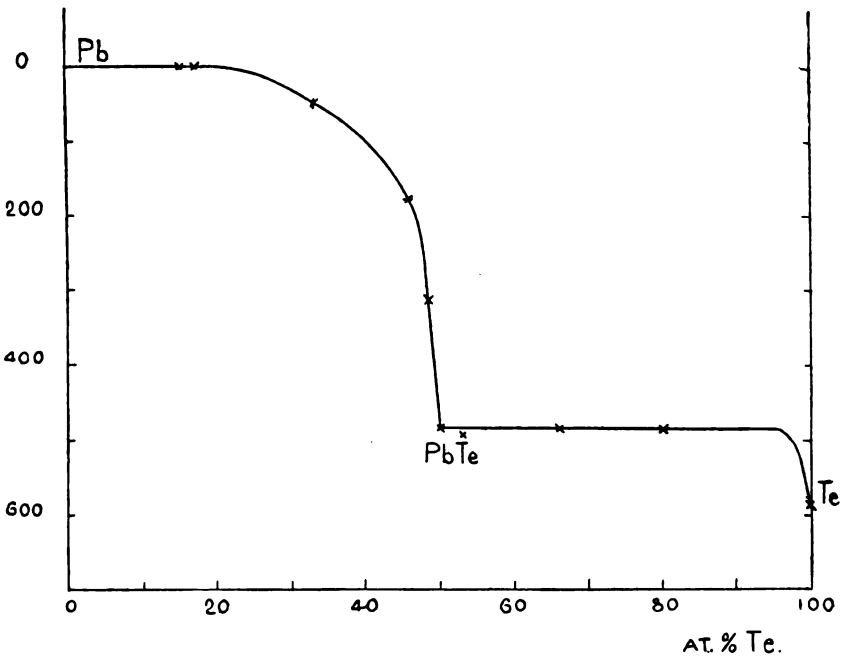


Fig. 6.

Te in $\frac{1}{2}$ Pb(NO₃)₂ = 100 Millivolt.) Diese Verbindung ist offenbar analog dem Bleisulfid PbS. 2. Von Seiten der Verbindung PbTe lassen sich mit reinem Blei feste Lösungen von beschränkter Konzentration bilden. 3. Mit reinem Tellur lassen sich von Seiten PbTe keine feste Lösungen bilden. Ob solche von Seiten des Tellurs vorliegen — ist vorläufig noch schwer zu sagen: zur endgültigen Entscheidung dieser Frage ist es notwendig, noch einige Legierungen im Bereich von 80—100 Atomproz. Te herzustellen und zu untersuchen.

Wir wollen nun untersuchen, inwieweit diese Folgerungen im Einklang mit dem stehen, was über die Blei-Tellurlegierungen bereits bekannt ist.

Die Existenz der bestimmten Verbindung PbTe wird dadurch bestätigt, daß diese Substanz in der Natur, namentlich in Altai und Kalifornien, als das Mineral Altit vorkommt. Bei der Entstehung dieser Verbindung entwickelt sich nach FAVRE¹ 5.71 cal.

Die Schmelzmethode, welche beim Studium der Legierungen sich als die zuverlässigste von allen physikalischen Methoden erweist, bestätigt vollauf die von mir auf Grund der Potentialmessungen gemachten Folgerungen. Die Schmelzkurve für das System Pb + Te wurde von FAY und GILLSON² untersucht. Sie weist ein scharf ausgesprochenes Maximum auf (917°), das der Ordinate PbTe entspricht, und ferner auf der Seite des Tellurs ein Eutektikum, das bis zu der Ordinate PbTe bemerkbar ist; auf der Seite des Bleis fanden die genannten Forscher kein Eutektikum und konnten den Schmelzpunkt lediglich bis 18 Gewichtsproz. (26 Atomprozenten) Tellur verfolgen — offenbar infolge der Bildung fester Lösungen, was auch aus der Potentialkurve hervorgeht. Wir sehen somit eine vollkommene Übereinstimmung der Resultate, die nach der Potentialmethode und nach der Schmelzmethode erhalten wurden, und zugleich eine Bestätigung des von uns theoretisch konstruierten Typus der Potentialkurve.

Um die Beschreibung der Tellur-Bleilegierungen abzuschließen ist noch zu bemerken, daß die festen Lösungen der Verbindung PbTe mit Blei gleich nach Herstellung des Elementes ein Potential aufweisen, das annähernd gleich dem des reinen Bleis ist, so daß, wenn ich die Messungen nur im Verlauf der ersten Stunde nach Herstellung

¹ FAVRE, *J. B.* 1887, 242.

² FAY und GILLSON, *Am. Chem. Journ.* 27 (1902), 81.

des Elementes vorgenommen hätte, ich die Existenz der festen Lösungen gar nicht entdeckt haben würde. Die Potentialdifferenz des Elementes wächst hier allmählich und erreicht erst nach 24 Stunden (annähernd) einen konstanten Wert. Diese Eigentümlichkeit der Bleilegierungen ist von mir auch bei den Kombinationen des Bleis mit anderen Elementen beobachtet worden.

b) Zinn-Tellurlegierungen.

Geschmolzenes Zinn verbindet sich begierig mit Tellur unter einer beträchtlichen Wärmeentwicklung und Lichtausstrahlung. Die Zinn-Tellurlegierungen sind von grauer Farbe, von krystallinischer Struktur mit körnigem Bruch und sehr spröde, wie allgemein die Tellurlegierungen.

Die Potentialwerte ist aus Tabelle 5 und Diagramm 7 ersichtlich.

Tabelle 5.
Sn | $\frac{1}{1}$ norm. H₂SO₄ | SnTe₂.

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Std.	Gehalt der Legierung an Te in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	8.01	8.00	4	15	1
2	12.20	12.20	16	35	-7
3	10.26	10.22	16	48	17
4	10.29	10.29	4	52	640
5	—	—	4	62	640
6	5.05	5.02	$\frac{1}{2}$	85	700
7	—	—	(nach 22 Std.) $4\frac{1}{2}$	85 100	(480) 710

Die nähere Betrachtung des Potentials der Zinn-Tellurlegierungen zeigt, dafs bis 48 Atomproz. Tellur das Potential der Legierungen annähernd dem des reinen Zinns gleich ist. Eine Legierung aber mit 52 Atomproz. Tellur besitzt ein um 640 Millivolts kleineres Potential (in $\frac{1}{1}$ H₂SO₄) als Zinn. Ebenso ungefähr ist das Potential der tellurreicheren Legierungen. Der Potentialwert des reinen Tellurs unterscheidet sich von dem des reinen Pb um 710 Millivolt. Diese Ergebnisse veranlassen uns anzunehmen, dafs Zinn ebenso wie Blei mit Tellur eine bestimmte chemische Verbindung SnTe gibt, die nach dem Typus PbS gebildet ist, und ein Potential besitzt,

das von dem des reinen Tellurs verschieden ist. Über das etwaige Vorliegen fester Lösungen gibt die Kurve keinen Aufschluss.

Ich will noch erwähnen, daß eine Legierung mit 80 Atomproz. Te kurz nach Herstellung des Elementes gegen reines Zinn eine Potentialdifferenz von 700 Millivolt zeigt. Dieser Wert nahm allmählich ab und ergab nach 9 Stunden die konstante Zahl von

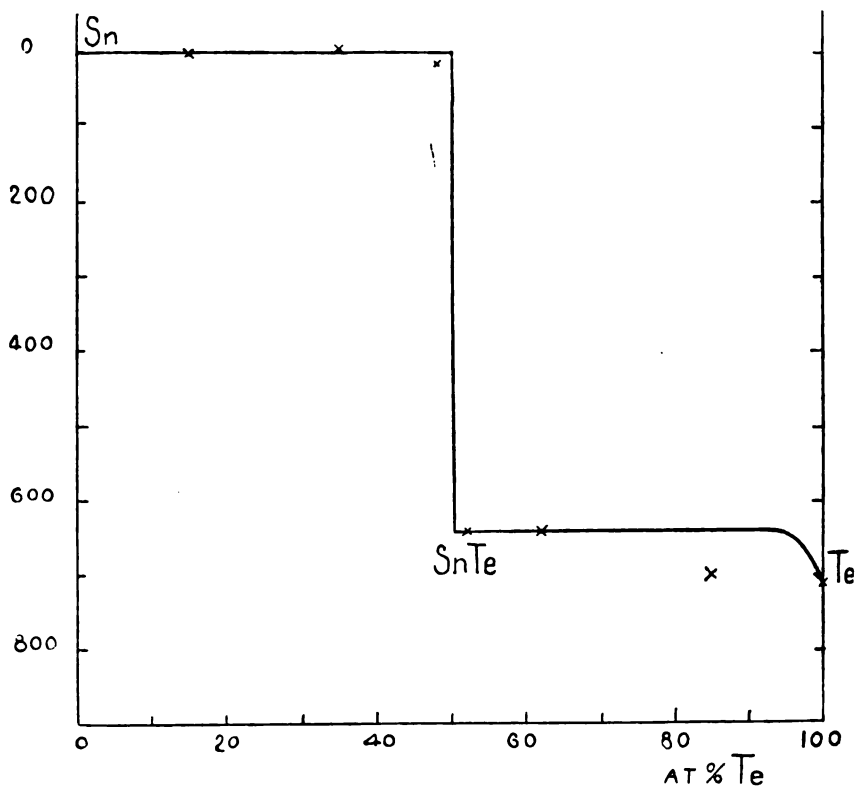


Fig. 7.

480 Millivolt. Wie wir später sehen werden, ist die letztere eine konstante GröÙe, die mit der Zeit der elektromotorischen Kraft der Elemente zustrebt, welche aus Zinn, $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure und einer anderen Elektrode, deren Lösungstension diejenige des Kupfers nicht übersteigt, gebildet sind.

Die Zinn-Tellurlegierungen wurden 1883 von DIRTE¹ untersucht. Dieser erhielt die Verbindung SnTe als eine schwarze pulverförmige

¹ DIRTE, *Compt. rend.* 96, 1790; *J. B.* 1883, 403.

Masse, die sich bei Weifsglut unzersetzt destillieren liefs, im Gegensatz zu dem Selenzinn SnSe und besonders zum Schwefelzinn SnS, welche beim starken Glühen merklich dissoziieren. Die Angaben von DIRTE bezüglich der Existenz einer Verbindung zwischen Sn und Te bestätigen folglich vollkommen meine Ausführungen.

Wir haben nun die fünf Kombinationen: Ag + Se, Ag + Te, Cu + Te, Pb + Te und Sn + Te untersucht und die Existenz der Verbindungen Ag₂Se, Ag₂Te, Cu₂Te, CuTe, PbTe und SnTe bewiesen. Sie sind sämtlich nach dem Schwefelwasserstofftypus gebaut und stellen an sich nichts anderes als Selen- oder Tellurwasserstoff dar, in dem der Wasserstoff durch das entsprechende Metall ersetzt ist. Analoge Schwefelverbindungen gibt es viele und sie sind auch so allgemein bekannt, dafs ich dieselben hier nicht noch anzuführen brauchte. Es ist immerhin charakteristisch — und das mufs zur Analogie mit den Legierungen, die wir in den weiteren Auseinandersetzungen zu untersuchen haben werden, betont werden — dafs in den intermetallischen Verbindungen, welche die Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems enthalten, die mit dem letzteren verbundenen Metalle stets den Wasserstoff der entsprechenden Wasserstoffverbindung des Metalls der sechsten Gruppe ersetzen.

Die Bronzegruppe.

1. Zinn-Kupferlegierungen.

Diesen Legierungen ist von verschiedenen Forschern nicht weniger Interesse zugewandt worden, als den Eisenkohlenstofflegierungen; das ist auch begreiflich in Anbetracht der hervorragenden technischen Bedeutung der verschiedenen Bronzearten.

Das Potential der Zinn-Kupferlegierungen ist bereits von zwei Forschern (LAURIE und HERSCHKOWITSCH) untersucht worden. Ich habe mich jedoch entschlossen, auch die Messungen von diesem System ähnlich dem Kupfer-Zinkpaare zu wiederholen — und nicht vergebens: eine nähere Untersuchung zeigte Einzelheiten, die in den früherer Arbeiten unbemerkt geblieben sind.

Der Verlauf der Potentialkurve (Fig. 8) zeigt, dafs von 0—65 Atomproz. Cu das Potential der Legierungen in $\frac{1}{1}$ norm. H₂SO₄ sehr nahe dem Potential des reinen Zinns ist. Zwischen 65 und 68 Atom-

proz. Cu findet ein plötzlicher Potentialabfall statt. Es erscheint offenbar bei den Legierungen mit einem Kupfergehalt von 0 bis 65 Atomproz. das Zinn als eine der Phasen in der festen Legierung, bei 66.6 Atomproz. bildet sich die Verbindung Cu_2Sn ; die aus reinem Zinn bestehende Phase verschwindet, und das Potential der Legierung im Intervalle 66.6—74 Atomproz. Cu ist demjenigen der Verbindung Cu_2Sn gleich, das um ca. 40 Millivolt kleiner ist als das Potential des reinen Zinns.

Zwischen 74 und 77 Atomproz. Cu läßt sich auf der Potentialkurve ein zweiter, viel schärferer Potentialabfall beobachten, der der Verbindung Cu_3Sn entspricht. Dieser Sprung wurde bereits von LAURIE, wie auch von HERSONKOWITSON beobachtet. Sämtliche Legierungen im Intervalle 75—100 Atomproz. Cu besitzen gegenüber Zinn ein Potential, das annähernd demjenigen des reinen Kupfers

Tabelle 6.
 $\text{Sn} \mid \frac{1}{2} \text{ norm. H}_2\text{SO}_4 \mid \text{SnCu}_x$

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung	Gehalt der Legierung an Cu in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	22.34	22.34	37 Min.	10	-4
2	26.98	26.97	41 „	20	+3
3	30.714	30.71	15 Std.	30	-2
4	32.28	32.27	15 „	40	-4
5	36.52	36.50	15 „	50	+4
6	35.85	35.84	23 „	53	+1
7	34.969	34.967	23 „	57	-3
8	34.80	34.77	8 „	60	+4
9	33.64	33.61	16 „	63	-1
10	33.196	33.196	16 „	65	-3
11	32.53	32.513	16 „	68	+46
12	32.02	32.02	16 „	70	40
13	32.42	32.42	15 „	73	39
14	31.202	31.187	16 „	74	42
15	30.54	30.52	4 $\frac{1}{2}$ „	77	480
16	30.315	30.297	22 Min.	78	475
17	33.61	33.57	11 Std.	80	485
18	35.95	35.68	7 „	85	492
19	34.57	34.52	3 „	90	475
20	26.54	26.50	6 $\frac{1}{2}$ „	95	490
21	—	—	48 Min.	100	495

gleich ist, d. h. um ca. 480 Millivolt niedriger als das Potential des reinen Zinns liegt.

Wir kommen demnach zum Schlusse, daß die Potentialkurve der Kupfer-Zinnlegierungen auf die Existenz zweier Verbindungen Cu_2Sn und Cu_3Sn hinweist. Ob eine Verbindung Cu_4Sn existiert,

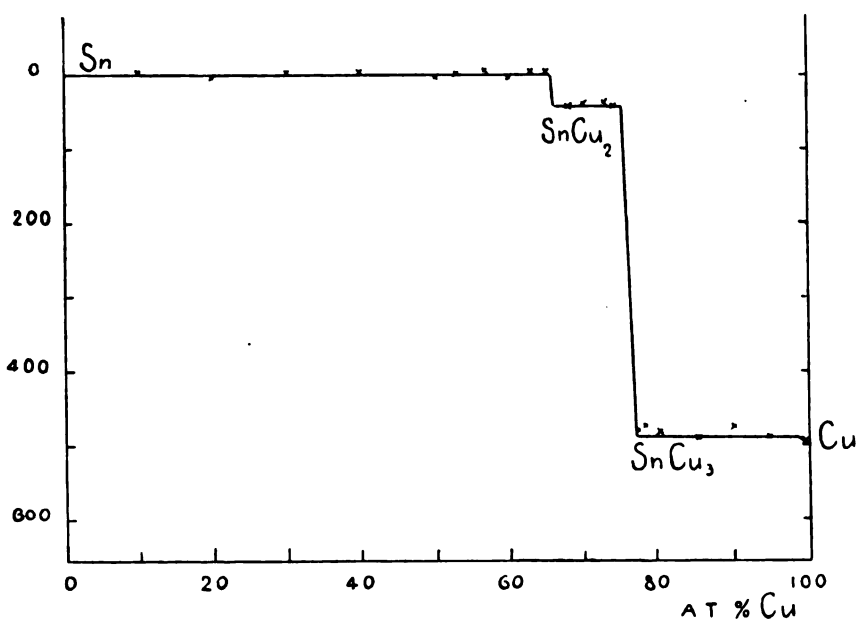


Fig. 8.

wie HEYCOCK und NEVILLE auf Grund der Schmelzkurve, ebenso manche andere Forscher vermuten, läßt sich aus der Potentialkurve nicht ersehen.

Die nähere Betrachtung des Schmelzdiagramms von HEYCOCK und NEVILLE¹ zeigt, daß bei gewöhnlicher Temperatur sich bei den Kupfer-Zinnlegierungen folgende Phasen: α , δ , η , H und reines Sn beobachten lassen. Die η -Phase stellt die Krystalle der Verbindung Cu_3Sn dar. Die folgende kupferärmere Phase H hat, nach allen Angaben von HEYCOCK und NEVILLE, die Zusammensetzung CuSn . Die thermische Untersuchung hat also die Phase Cu_2Sn nicht erkennen lassen. Andererseits aber gab die Potentialmethode keinen Hinweis auf die Verbindung CuSn .

¹ HEYCOCK und NEVILLE, *Phil. Trans.* 189 A (1897), 42; 202 A (1903), 1.

2. Zinn-Silberlegierungen.

Ganz ebenso, wie bei den Zink-Silberlegierungen sich die Typen der Messingarten und alle deren Eigenschaften wiederholen, finden sich bei den Zinn-Silberlegierungen die Typen und die Eigenschaften der Bronzearten wieder. Die Zinn-Silberlegierungen besitzen ähnlich den letzteren eine sehr groÙe Härte, eine viel gröÙere, als ihre Komponenten. Viele Legierungen sind spröde, besonders in der Nähe von 75 Atomproz. Silber.

Das Potential der Zinn-Silberlegierungen ist bereits von HERSCHKOWITSCH untersucht worden; derselbe beobachtete auf der Potentialkurve einen scharfen Sprung bei 80 Atomproz. Ag, was eine Verbindung Ag_8Sn angibt. HERSCHKOWITSCH hat sich aber geirrt, wie es aus der nachstehenden Tabelle 7 und Diagramm 9 deutlich folgt.

Das Potential der Zinn-Silberlegierungen ist im ganzen Intervall von 0—73 Atomproz. Ag dem Potential des reinen Zinns fast gleich. Zwischen 73 und 77 Atomproz. Ag läÙt sich ein sehr scharfer Potentialabfall der Legierungen beobachten. Es bildet sich

Tabelle 7.

Sn | $\frac{1}{2}$ norm. H_2SO_4 | SnAg-

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung	Gehalt der Legierung an Ag in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	34.86	34.86	25 Min.	20	+3
2	17.145	17.140	90 „	40	-2
3	11.240	11.235	36 „	60	-4
4	24.524	24.507	21 Std.	70	+1
5	23.533	23.525	5 „	73	+3
6	22.313	22.310	22 „	77	485
7	22.074	22.067	8 „	78	508
8	20.05	20.05	44 „	79	472
9	19.777	19.76	60 „	82.5	490
10	17.814	17.78	6 „	83	490
11	18.671	18.654	8 „	85	570
12	16.357	16.355	23 „	90	565
13	16.288	16.287	24 „	94	610
14	16.60	16.59	18 „	95	595
15	—	—	20 Min. (23 Std.)	100 100	662 (480)

offenbar eine bestimmte Verbindung Ag_3Sn , die der Verbindung Cu_3Sn völlig analog ist, und wie die letztere ein Potential besitzt, das um ca. 490 Millivolt kleiner ist, als das des reinen Zinns (in $\frac{1}{1}$ norm. H_2SO_4). Diesen Potentialwert behalten sämtliche Legierungen im Intervall 75—83 Atomproz. Ag.

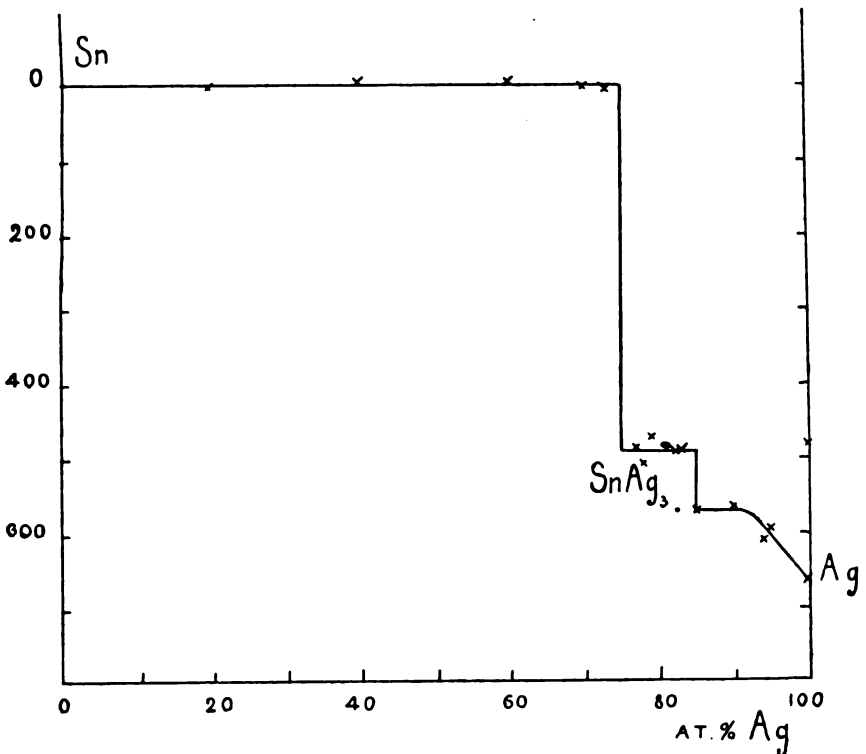


Fig. 9.

Bei 85 Atomproz. Ag beobachten wir einen zweiten Potentialabfall, der wahrscheinlich der Existenz nach einer silberreicheren Verbindung (Ag_5Sn oder Ag_8Sn ?) entspricht. Das Potential dieser letzten Phase ist um ca. 570 Millivolt niedriger als das Potential des reinen Zinns.

Reines Silber gibt mit Zinn in $\frac{1}{1}$ norm. H_2SO_4 sofort nach der Herstellung des Elementes eine Potentialdifferenz von ca. 600 Millivolt. Nach 20 Minuten erreicht die Potentialdifferenz bei allmählicher Zunahme den Wert von 660 Millivolt, beginnt daraufhin abzunehmen und nach 24 Stunden ist sie 480 Millivolt, d. h. sie hat denselben Wert wie im System $\text{Sn} \mid \frac{1}{1}$ norm. $\text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Cu}$. Es ist über-

haupt anzunehmen, daß die Potentialdifferenz jedes System $\text{Sn} \mid \frac{1}{2} \text{n. H}_2\text{SO}_4 \mid \text{M}$, wo M ein Metall ist, das in Schwefelsäure unlöslich ist und in der VOLTA'schen Reihe hinter dem Kupfer steht, 480 Millivolt (nach Ablauf einer längeren oder kürzeren Zeit) beträgt, da nach 24 Stunden sehr viele derartige von mir untersuchten Systemen, wie $\text{Sn} + \text{Cu}$, $\text{Sn} + \text{Ag}$, $\text{Sn} + \text{Au}$, $\text{Sn} + \text{Te}$ denselben Wert ergaben.

Jedenfalls geht aus der obigen Darlegung klar hervor, daß der scharfe Sprung auf der Potentialkurve nicht der Verbindung Ag_3Sn , wie HERCHKOWITSCH angenommen hat, sondern der Verbindung Ag_2Sn entspricht.

3. Zinn-Goldlegierungen.¹

Nach der merkwürdigen Analogie, die sich bei Kupfer, Silber und Gold herausgestellt hat, in ihrer Fähigkeit, ähnliche Typen von Verbindungen mit Zinn, und bei den ersten zwei auch mit Zinn zu bilden, dürfte man erwarten, daß die Legierungen des Zinns mit Gold den Eigenschaften nach den Legierungen mit Kupfer und Silber entsprechen werden. Und in der Tat haben die Zinn-Goldlegierungen ihrer äußeren Form nach viel Ähnlichkeit mit den Kupfer- und Silberbronzen: eine verhältnismäßig kleine Menge Zinn verdeckt die Farbe des Goldes noch schneller, als in den Bronzen; Legierungen mit 20 Gewichtsproz. Sn sind schon weiß. Die Härte der Gold-Zinnlegierungen ist sehr groß und wie bei den Bronzen sehr verschieden von der Härte der Komponenten. Die krystallinische Struktur ist auch sehr scharf ausgesprochen, besonders im Gebiete der Legierungen mit 33 Atomproz. Gold. Nichtdestoweniger unterscheiden sich die Verbindungstypen der Gold-Zinnlegierungen gänzlich von denen der Bronzen. Während bei den letzteren kupfer- und silberreiche Verbindungen vorherrschen, sind den ersteren zinnreiche Verbindungen eigen.

Eine Zugabe von Gold zu Zinn bewirkt ein allmähliches Sinken des Potentials der Legierungen gegenüber dem des reinen Zinns. Ein solches allmähliches Sinken wurde von mir bis 31 Atomproz. Au verfolgt. Wo aber dasselbe anfängt —, ob in der Nähe des reinen Zinns oder bei 20 Atomproz. Au — kann ich mit Bestimmtheit nicht angeben in Anbetracht der geringen Zahl der Versuche in diesem Bereiche. Jedenfalls erreicht die Potentialdifferenz zwischen

¹ Die Untersuchungen der ternären Legierungen von Kupfer und Silber mit Zinn ist weggelassen.

Tabelle 8.
Sn | $\frac{1}{2}$ norm. H_2SO_4 | $SnAu_x$.

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung	Gehalt der Legierung an Au in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	40.82	40.82	3 Std.	12	5
2	29.79	29.29	7 „	17	12
3	23.79	23.76	4 „	22	22
4	20.16	20.07	2 „	27	36
5	18.01	18.01	5 „	31	48
6	16.414	16.397	2 „	35	117
7	15.723	15.721	1 $\frac{1}{2}$ „	37	121
8	14.807	14.800	61 Min.	40	116
9	12.927	12.886	4 $\frac{1}{2}$ Std.	48	121
10	12.207	12.192	60 Min.	52	640
11	11.007	11.000	60 „	60	620
12	9.075	9.065	3 Std.	80	655
13	—	—	22 „ (40 Min.)	100	580 (840)

reinem Zinn und der Legierung einen beträchtlichen Wert (über 20 Millivolt).

Zwischen 31 und 35 Atomproz. Au läßt sich auf der Potentialkurve ein Sprung beobachten. Dieser ist durch das Auftreten einer Verbindung Sn_3Au als unedelste Phase bedingt. Ihr Potential gegenüber reinem Zinn besitzt einen vollkommen konstanten Wert von etwa 120 Millivolt. Diesen Wert behalten die Legierungen im ganzen Intervall von 33—50 Atomproz. Au.

Zwischen 48 und 52 Atomproz. Au läßt sich auf der Potentialkurve ein neuer und dabei sehr scharfer Sprung beobachten: das Potential der Legierung mit 52 Atomproz. Au ist um 640 Millivolt niedriger als das Potential des reinen Zinns. Dieses deutet auf die Bildung einer neuen Verbindung zwischen Gold und Zinn, deren Formel $AuSn$ ist, deren Existenz auch durch die Untersuchungen von LAURIE bewiesen wurde. Im Bereiche von 50 bis 100 Atomproz. Au besitzen die Legierungen ein Potential, das um mehr als 600 Millivolts kleiner ist als das des reinen Zinns.

Ich muß jedoch bemerken, daß der Potentialwert der Legierungen dieses Bereiches, wie auch der des reinen Goldes sehr erheblich mit der Zeit schwankt. So gab reines Gold in $\frac{1}{2}$ norm. H_2SO_4

gegenüber reinem Zinn sofort nach der Herstellung des Elementes eine Potentialdifferenz von 750 Millivolt. Nach 40 Minuten erreichte die letztere bei fortwährender Zunahme den Wert von 840 Millivolt, fing daraufhin abzunehmen, und nach 24 Stunden zeigte das Element einen konstanten Wert von etwa 580 Millivolt. Ebenso, wenn

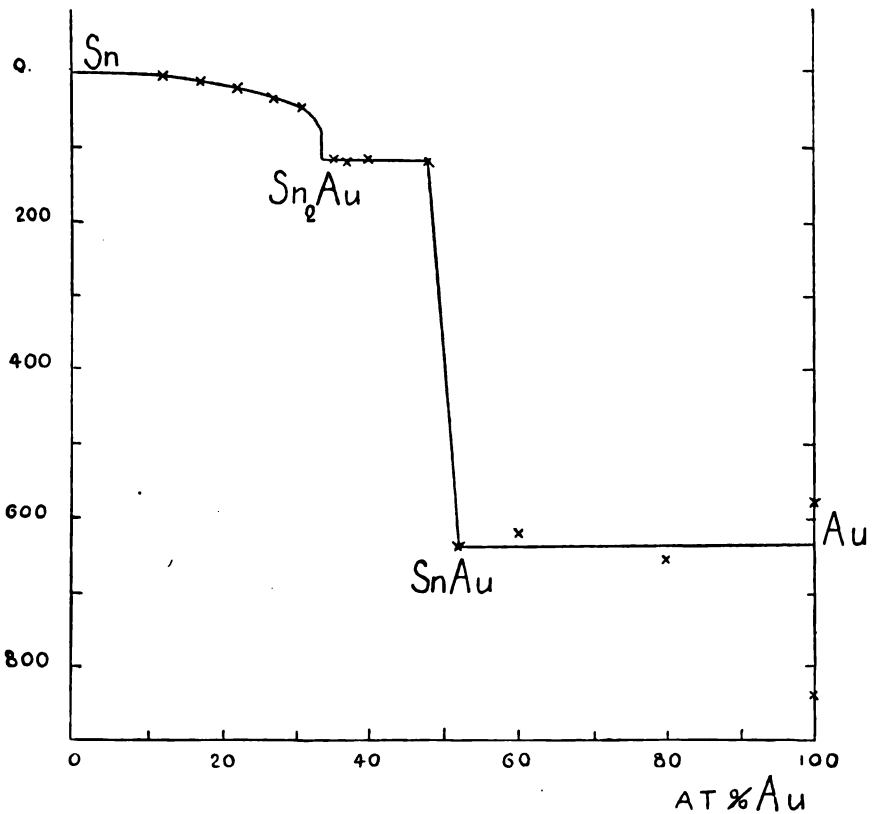
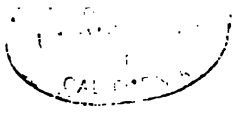


Fig. 10.

auch etwas schwächer, änderte sich der Potentialwert der Legierungen, der durchschnittlich um den Wert von 600 Millivolt gegen Zinn schwankte. Es ist möglich, daß wir bei der Untersuchung in einer SnCl_2 -Lösung konstantere Werte für die Potentiale dieser Legierungen erhalten hätten.

I. Zinn-Wismutlegierungen.

Sämtliche von uns bis jetzt behandelten Kombinationen stellen typische Fälle der Bildung von bestimmten Verbindungen dar. Wir



gehen jetzt zu einem anderen Typus von Potentialkurven über, zu dem nämlich, wo das System ein mechanisches Gemisch beider Komponenten darstellt. Gerade einen solchen Fall haben wir in der Kombination von Zinn mit Wismut.

Tabelle 9.
Sn | 1/1 norm. H₂SO₄ | SnBi.

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Std.	Gehalt der Legierung an Bi in Atom %	Potentialdifferenz in Millivolt
1	38.38	38.32	18	10	-11
2	28.27	28.24	18	25	-1
3	30.96	30.83	18	40	0
4	34.54	34.33	18	60	-8
5	28.59	28.50	18	80	0
6	29.93	29.80	18	90	4
7	30.60	30.50	18	95	16
8	—	—	18	100	440

Aus Tabelle 9 und Diagramm 11 ist leicht zu ersehen, daß sämtliche Zinn-Wismutlegierungen fast bis dicht an reines Wismut ein Potential besitzen, das dem Potential des reinen Zinns sehr nahe kommt; daraus folgt, daß Zinn mit Wismut weder bestimmte Verbindungen, noch feste Lösungen bildet.

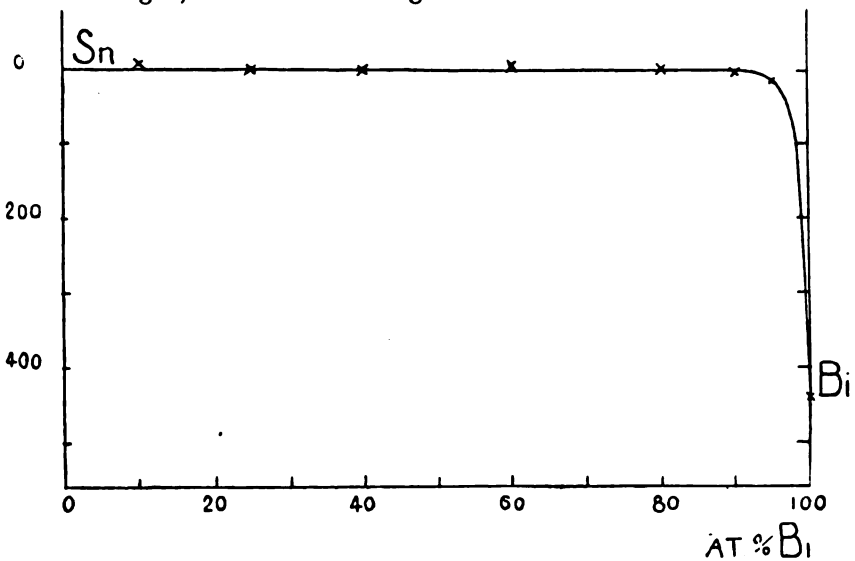


Fig. 11.

Diese Schlusfolgerung wird auch durch die Form der von KAPP¹ erhaltenen Schmelzkurve bestätigt; dieselbe besteht aus zwei Geraden, die sich im Eutektikum schneiden, welches KAPP in seinem ganzen Diagramm aufgefunden hat, was für das Fehlen fester Lösungen sehr charakteristisch ist.

SHEPHERD,² der vor drei Jahren das Potential dieses Systems untersuchte, gibt Resultate an, die im ganzen mit den meinigen vollkommen übereinstimmen. Zu demselben Schluss ist auch LAURIE seiner Zeit gekommen, soweit man nach den von ihm angeführten drei Zahlen urteilen kann.

2. Zink-Cadmiumlegierungen.

Die Zink-Cadmiumlegierungen geben fast dasselbe Bild, wie das vorhergehende System. Auch bei diesen bemerken wir das Fehlen von bestimmten Verbindungen, wie auch bei zwei ihrer chemischen Natur nach so nahestehenden Metalle, wie Zink und Cadmium es sind, zu erwarten ist.

Tabelle 10.
Zn | $\frac{1}{2}$ -norm. ZnSO₄ | ZnCd.

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Std.	Gehalt der Legierung an Cd in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	29.92	29.84	2	20	-1
2	33.68	33.54	2	40	-8
3	25.75	25.68	2	60	-7
4	25.75	25.67	1 $\frac{1}{2}$	80	-9
5	32.31	32.18	3 $\frac{1}{2}$	90	2
6	21.82	21.78	6	93	18
7	24.21	24.15	3 $\frac{1}{2}$	95	244
8	—	—	3 $\frac{1}{2}$	100	271

Aus der Tabelle 10 ist ersichtlich, daß von 0—90 Atomproz. Cd das Potential der Legierungen sogar etwas höher als das des reinen Zinks ist. Dagegen besitzt eine Legierung mit 95 Atomproz. Cd ein Potential, das sehr nahe dem des reinen Cadmiums ist. Wir müssen demnach schließen, daß von der Seite des Cadmiums die

¹ KAPP, Über vollständige Gefrierpunktkurven binärer Metalllegierungen.

² SHEPHERD, *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 15.

Bildung fester Lösung von verhältnismäßig kleiner Konzentration — ca. 7 Atomproz. Zn — stattfindet.

Die Schmelzkurve dieses Systems ist von HEYCOCK und NEVILLE¹ erforscht worden. Sie zeigten, daß das Schmelzdiagramm aus zwei Zweigen besteht, die im eutektischen Punkt zusammentreffen. Die Annahme der Existenz einer Verbindung CdZn scheint denselben

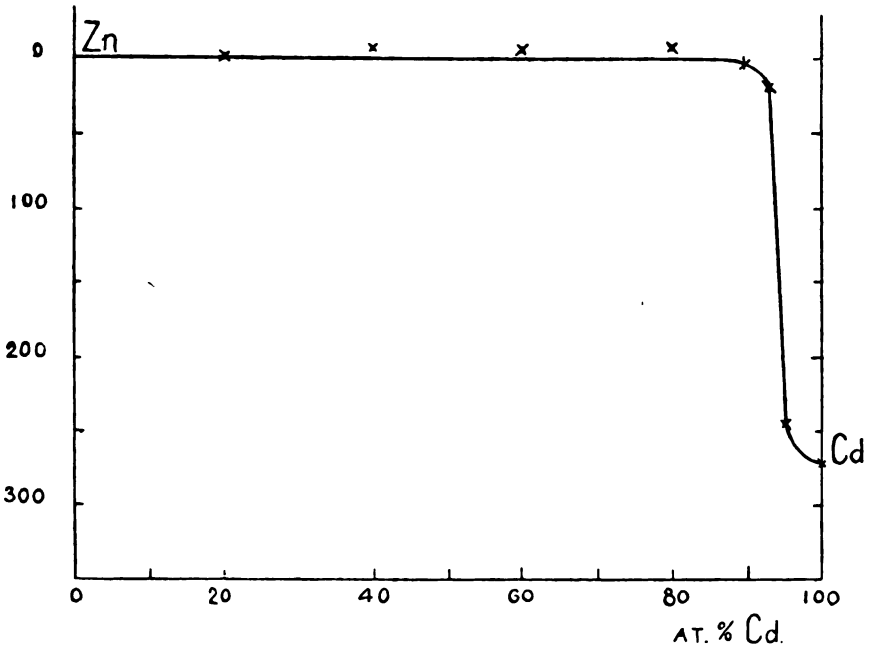


Fig. 12.

wenig wahrscheinlich zu sein, und sie verwerfen sie. Jetzt nach dem Studium der Potentialkurve ist hieran kaum noch zu zweifeln.

MAEY,² der die Änderungen des spezifischen Gewichtes dieses Systems untersuchte, verneint auch das Vorhandensein irgendwelcher Verbindungen in demselben.

Die Messinggruppe.

Die Legierungen des Messingtypus haben eine große Bedeutung in der Technik und in der Industrie. Es ist deshalb kein Wunder, daß sie vielfachen und dabei vielseitigen Untersuchungen unterzogen worden sind. Aber dieser Typus ist auch von hervorragendem

¹ HEYCOCK und NEVILLE, *Journ. Chem. Soc., Trans.* 1897, 396.

² MAEY, *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1905), 214.

wissenschaftlichem Interesse, wie dies aus dem Folgenden hervorgehen wird. Das ist der Grund, weshalb ich, trotzdem das Potential dieser Legierungen schon zum Teil in den Arbeiten von LAURIE und HERSCHKOWITSCH studiert worden ist, es für nützlich erachtete, noch einmal auf diese Frage zurückzukommen.

1. Zink-Kupferlegierungen.

Ich werde nicht eingehen auf die Beschreibung der äußeren Eigentümlichkeiten und der mechanischen Eigenschaften der Zink-Kupferlegierungen: ohne eine spezielle systematische Untersuchung würde es wohl schwierig sein, etwas neues zu dem hinzuzufügen, was schon in dieser Hinsicht bekannt ist; eine ausführliche und systematische Beschreibung dieser Eigenschaften findet der Leser in den Monographien von CHARPY¹ und KURDJUMOW². Ich gehe deshalb direkt zu der Beschreibung der Untersuchung des Potentials dieser Legierungen über.

Wie aus Tabelle 11 und Fig. 13 ersichtlich, zerfällt das Potentialdiagramm der Zink-Kupferlegierungen in 5 Teile.

1. Im Intervalle von 0—14 Atomproz. Cu haben sämtliche Legierungen ein negatives Potential gegenüber reinem Zink; sein Wert beträgt im Mittel —3 bis —4 Millivolt.

2. Im Intervalle von 14—33 Atomproz. Cu ist das Potential der Legierungen positiv und um ca. 30 Millivolt kleiner als das Potential des Zinks.

3. Im Bereiche 33—52 Atomproz. Cu erreicht der Potentialabfall 800 Millivolt.

4. Legierungen von 52—67 Atomproz. Cu haben ein Potential, das im Mittel um 920 Millivolt kleiner ist als das des Zinks und endlich:

5. Im Intervalle von 67—100 Atomprozent Cu haben die Legierungen ein Potential, das sehr nahe dem Potential des reinen Kupfer ist — die Differenz gegenüber Cu ist ungefähr 40 Millivolt.

Auf Grund gewisser theoretischer Betrachtung müssen wir aus diesen Daten folgende Schlüsse ziehen.

Bei gewöhnlicher Temperatur, bei der die Messungen der Potentialwerte vorgenommen wurden, lassen sich in den Legierungen

¹ CHARPY, Contribution à l'étude des alliages, p. 1—62.

² KURDJUMOW, Monographie über die Kupfer-Zinklegierungen.

Tabelle 11.

Zn | $\frac{1}{2}$ norm. ZnSO₄ | ZnCu₂.

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Std.	Gehalt der Legierung an Cu in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	32.65	32.62	23	5	-3
2	21.74	21.68	17	10	-3
3	35.861	35.857	17	11	-3
4	35.852	35.85	17	12	-7
5	35.84	35.83	16	13	-3
6	39.08	39.07	23	15	26
7	40.59	40.57	21	16	40
8	35.80	35.80	21	17	33
9	35.79	35.69	2	18	37
10	35.78	35.77	23	19	28
11	24.42	24.40	22	20	38
12	23.89	23.88	23	20.6	30
13	32.49	32.49	23	23	28
14	25.94	25.92	22	30	24
15	35.71	35.70	8	32	39
16	25.80	25.74	23	35	545
17	35.613	35.603	28	36	722
18	35.60	35.46	28	37	730
19	35.57	35.56	28	40	800
20	35.54	35.53	8	43	800
21	35.504	35.477	8	47	800
22	35.45	35.41	17	50	800
23	32.23	32.20	28	52	785(?)
24	35.44	35.43	15	53	835
25	35.43	35.34	28	54	798(?)
26	34.78	34.74	17	55	921
27	35.407	35.383	28	57	918
28	32.16	32.15	28	60	970(?)
29	35.36	35.35	39	62	920
30	38.54	38.53	28	65	918
31	36.09	36.02	17	68	960
32	25.65	25.63	28	70	1000
33	30.74	30.70	18	75	985
34	23.89	23.88	28	80	960
35	25.548	25.547	16	85	960
36	25.50	25.50	3	90	960
37	—	—	11	100	1010

von verschiedenem Kupfer- und Zinkgehalt mindestens 5 verschiedene Phasen konstatieren, deren jede ihr eigenes Potential besitzt.

1. Die erste Phase läßt sich nur von 0—14/15 Atomproz. Cu beobachten und besteht entweder aus reinem Zink oder aus einer

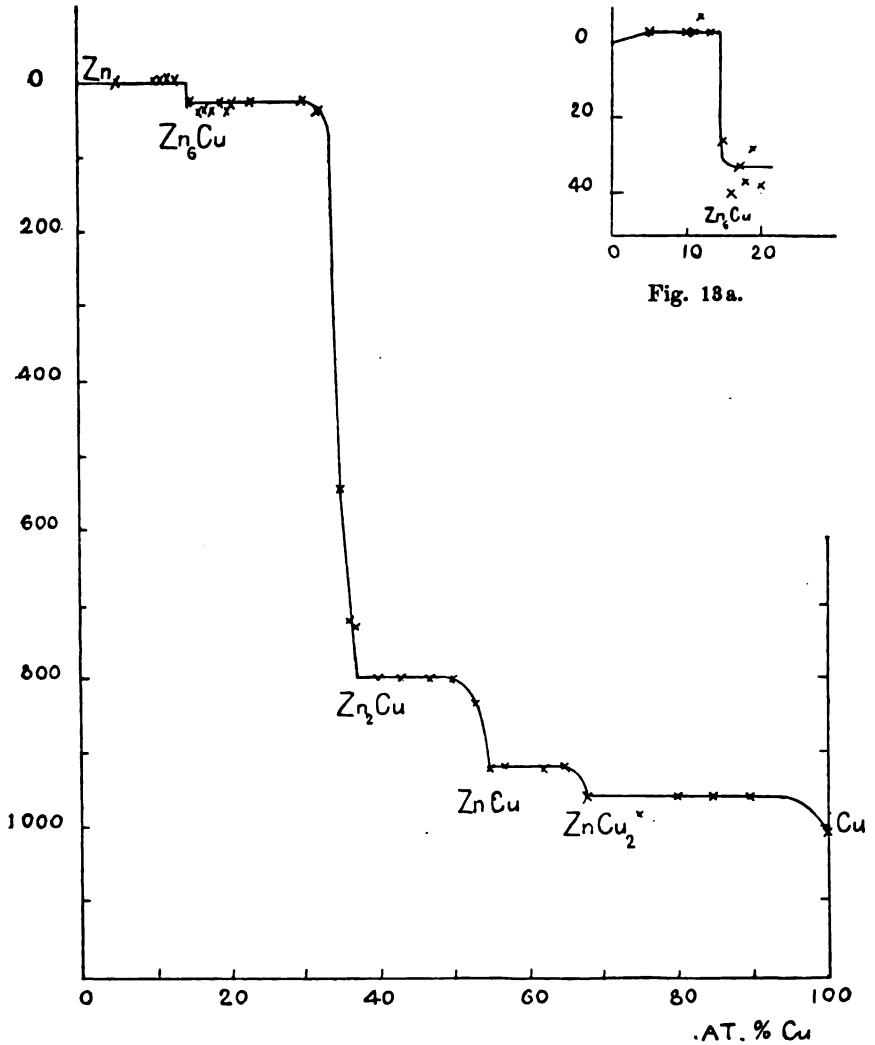


Fig. 13. Zink-Kupferlegierungen.

Substanz, deren Lösungstension sehr nahe derjenigen des reinen Zinks, aber etwas größer als die des letzteren ist. Diese Phase zersetzt ziemlich schwach, aber doch merklich Wasser in $\frac{1}{1}$ -norm. ZnSO₄-Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Da reines Zink bei

gewöhnlicher Temperatur Wasser nicht zersetzt, so muß obige Erscheinung durch den negativen Potentialwert, den man in diesem Bereiche beobachtet, erklärt werden.

2. Bei einem Kupfergehalt von 15 Atomproz. läßt sich ein ziemlich scharfer Potentialabfall beobachten. Dieser ist offenbar durch die Bildung einer bestimmten Verbindung bedingt, deren Ordinate zwischen 13 und 15 Atomproz. Cu liegt, d. i. der Verbindung Zn_6Cu . (Dieser Teil des Diagrammes ist Fig. 13a gezeichnet.) Von da ab bleibt das Potential unverändert (ca. 30 Millivolt gegenüber Zink) und die Phase Zn_6Cu läßt sich bis dicht an 33 Atomproz. Cu verfolgen.

3. Bei 33 Atomproz. Cu läßt sich ein starker Potentialabfall beobachten — etwa 800 Millivolt unterhalb das Potential von Zink. Diesen Wert zeigen ziemlich übereinstimmend sämtliche Legierungen, beginnend von 40 Atomproz. Cu.

Es ist jedoch dabei zu bemerken, daß das Potential fast sämtlicher Legierungen vom Messingtypus sich mit der Zeit bedeutend ändert. Deshalb ist bei der Untersuchung notwendig abzuwarten, bis das Potential der Legierung einen völlig konstanten Wert erreicht, was erst nach einigen Stunden stattfindet. Berücksichtigt man diese unbedingt notwendige Maßregel nicht, so erhält man stark schwankende Resultate, wie dies offenbar bei LAURIE und HERSCHKOWITSCH der Fall war. So gaben bei meinen Messungen die Legierungen Nummer 19, 20, 21 mit 40, 43 und 47 Atomproz. Cu sofort nach Herstellung des Elementes eine Potentialdifferenz gegenüber reinem Zink, die sehr stark um den Wert von 700 Millivolt schwankte, nach einigen Stunden aber zeigten sämtliche Elemente eine Potentialdifferenz von 800 Millivolt. Dasselbe beobachtete ich auch bei den meisten anderen Legierungen des Messingtypus.

Der scharfe Potentialabfall bei 33 Atomproz. Cu deutet auf das Verschwinden der vorigen Phase Zn_6Cu und auf die Existenz einer anderen Verbindung zwischen Zn und Cu, nämlich Zn_3Cu , worauf bereits in den Arbeiten von LAURIE und HERSCHKOWITSCH hingewiesen worden ist. Leider war aus deren Arbeiten nicht zu ersehen, ob dieser Verbindung ein eigenes bestimmtes Potential zukommt, und wie groß es ist. Jetzt wissen wir, daß das Potential des Körpers Zn_3Cu um 800 Millivolt niedriger ist als das Potential des reinen Zn (in $\frac{1}{1}$ norm. $ZnSO_4$ -Lösung).

4. Gegen 52—53 Atomproz. Cu ist auf dem Diagramm ein

neuer scharfer Potentialabfall bemerkbar. Dieser ist durch das Verschwinden der Phase Zn_2Cu und durch das Auftreten einer neuen Phase als die unedelste bedingt, deren Zusammensetzung am wahrscheinlichsten $ZnCu$ ist. Der Umstand, daß der Sprung nicht genau bei 50 Atomproz. Cu, sondern bei 52—53 Atomproz. stattfindet, dürfte meiner Ansicht nach kaum besondere Bedenken bei der Wahl der Formel zulassen: es genügen nämlich geringe Spuren des Körpers Zn_2Cu , welcher sich beim Zerfall von $ZnCu$ bilden kann — und die ganze Legierung wird, nach den Ausführungen des theoretischen Teiles, das Potential des Körpers Zn_2Cu besitzen. Das Potential, das dem Körper $ZnCu$ eigen ist (920 Millivolt gegenüber reinen Zn) behalten die Legierungen solange, bis der Kupfergehalt den Wert von 67 Atomproz. erreicht hat.

Von 67 Atomproz. Cu an läßt sich ein neuer Potentialabfall beobachten — es verschwindet offenbar die Phase $ZnCu$ und es tritt als unedelste Phase die Verbindung $ZnCu_2$ auf. Ihr Potential unterscheidet sich wenig von dem Potential des reinen Kupfers — um 40 Millivolt, wobei die Potentiale einiger Legierungen sich um einen geringen Wert unterscheiden.

Reines Kupfer mit reinem Zink in $\frac{1}{1}$ -norm. $ZnSO_4$ -Lösung gibt eine Potentialdifferenz von 1.010 Volt.

Das Studium des Potentials der Kupfer-Zinklegierungen führt uns demnach zu dem Schluß, daß Zink mit Kupfer mindestens 4 bestimmte Verbindungen bildet: Zn_6Cu , Zn_2Cu , $ZnCu$ und $ZnCu_2$.

Die Untersuchung der mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern bestätigen das Potentialdiagramm in dem Sinne, daß Zink mit Kupfer eine ganze Reihe bestimmter Verbindungen bildet, wobei die meisten Formeln mit den von mir angegebenen: Zn_2Cu , $ZnCu$, $ZnCu_2$, übereinstimmen. (Es scheint mir, daß nach allem diesem der Meinung von SHEPHERD, daß es zwischen Zink und Kupfer keine einzige bestimmte Verbindung gibt, kaum noch ernste Beachtung zu schenken ist).

Vereinzelt steht nur mein Hinweis auf die Verbindung Zn_6Cu . Ich bin aber von ihrer Existenz fest überzeugt, und zwar nicht nur deshalb, weil sie aus der Potentialkurve des Systemes $Zn + Cu$ sich ergibt, sondern auch weil:

1. der Typus Zn_6Cu sich im Paare $Zn + Ag$ und, anscheinend auch im Paare $Zn + Au$ wiederholt, und

2. dieser Typus eine völlige Analogie mit den in den Alkalimetall-Amalgamen Hg_6M vorkommenden Verbindungen darstellt, worin Zink durch sein Analogon Quecksilber ersetzt ist und M jedes beliebige Alkalimetall bedeutet, die in der ersten Gruppe des periodischen System zusammen mit Cu, Ag und Au stehen. In der Tat haben unlängst KURNAKOW und ŽUKOFFSKY¹ gezeigt, daß in den Cäsiamalgamen die Schmelzkurve schon nicht mehr verdeckte, sondern offene Maxima für die Verbindungen $CsHg_6$, $CsHg_4$ und $CsHg_2$ ergibt.

Dieser Hinweis ist meines Erachtens von großen theoretischem Werte, dessen Bedeutung sich in vollem Umfange erst später bei den anderen Legierungen des Messingtypus herausstellen wird.

Ebenso wertvoll ist der Hinweis von KURNAKOW und KUSNEZOW,² die die Existenz des offenen Maximums auf der Schmelzkurve der Cadmium-Natriumlegierungen für die Verbindung Cd_6Na gezeigt haben; hier ist, im Vergleich mit dem Messingtypus Zn_6Cu , das Zink durch sein nächstes Analogon Cadmium, und das einatomige Kupfer durch Natrium ersetzt. Auf diese Analogien werde ich bei der Beschreibung der anderen Legierungen des Messingtypus zurückkommen; jetzt will ich nur bemerken, daß aus den angeführten Analogien klar folgt, daß in der Messinggruppe das Kupfer nicht als zweiatomiges Metall, sondern als einatomiges, oder richtiger, als ein Metall der ersten Gruppe des periodischen Systems auftritt.

2. Zink-Silberlegierungen.

Die Eigenschaften der Zink-Silberlegierungen wiederholen mit merkwürdiger Ähnlichkeit die Eigenschaften der Zink-Kupferlegierungen. Obwohl die Farben des reinen Zinks und des Silbers sich bei weitem nicht so scharf voneinander unterscheiden, wie bei Zink und Kupfer der Fall ist, läßt sich doch auch hier eine ganze Reihe Farbenübergänge beobachten, ebenso wie wir es bei der Messinggruppe sehen. Solche Übergänge kann man auch in der Struktur und Härte bemerken. Die Legierungen nämlich, die einen Gehalt von 0 bis ca. 30 Atomproz. Ag besitzen, sind der Farbe nach dem Zink ähnlich. In diesem Intervalle haben die Legierungen eine deutlich kristallinische Struktur, einen grobkörnigen Bruch und sind

¹ KURNAKOW und ŽUKOWSKY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 37 (1905), 947.

² KURNAKOW und KUSNEZOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1906, Protokoll Nr. 2, S. 25.

sehr spröde. Ihre Härte steigt allmählich mit der Zunahme des Silbergehaltes und nähert sich offenbar bei 33 Atomproz. dem Maximum. Bei weiterer Zugabe von Silber nimmt die Sprödigkeit wieder stark zu. Eine Legierung von 39 Atomproz. Ag ist leicht zerbrechlich und die muschelige Bruchstelle ist weiß, glänzend und spiegelartig. Beim Aufbewahren an der Luft bekommt sie äußerlich eine hellrosa Färbung. Dieser Anflug bleibt auch bei den silberreicheren Legierungen. Eine intensivere schönere Rosafärbung be-

Tabelle 12.
Zn | $\frac{1}{2}$ norm. ZnSO₄ | ZnAg_x

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Std.	Gehalt der Legierung an Ag in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	83.80	33.47	18	5	-8
2	20.89	20.84	13	10	-7
3	20.91	20.91	13	11.5	-4
4	26.883	26.537	16	12.38	-1
5	21.28	21.27	21	13.88	0
6	21.57	21.54	20	14.82	49
7	20.88	20.70	15	16.5	126
8	24.08	24.00	24	17.76	130
9	22.04	22.02	21	18.62	125
10	21.65	21.57	16	21.87	592
11	23.64	23.52	21	26	635
12	29.01	29.01	26	28	612
13	22.12	22.10	23	29	640
14	22.99	22.99	26	30	603
15	22.68	22.62	18	31.07	620
16	24.08	23.98	17	35	930
17	18.60	18.56	47	38.70	980
18	20.60	20.55	91	40	990
19	13.444	13.437	31	48	1017
20	13.84	13.84	39	53.64	1025
21	13.548	13.547	21	55	1035
22	20.40	20.40	26	58	996
23	20.46	20.46	30	60	1005
24	17.742	17.787	31	63	1035
25	12.54	12.51	24	68.72	1085
26	12.47	12.47	18	77.10	1070
27	11.40	11.40	12	90	1070
28	—	—	4	100	1070

obachtete ich auch bei den Legierungen von ca. 50 Atomproz. Ag. Bei diesem Silbergehalt sind die Legierungen außerordentlich hart (offenbar das zweite Härtemaximum). Eine Legierung von 63 Atomproz. Ag sieht äußerlich hellgelb aus (bei langem Aufbewahren),

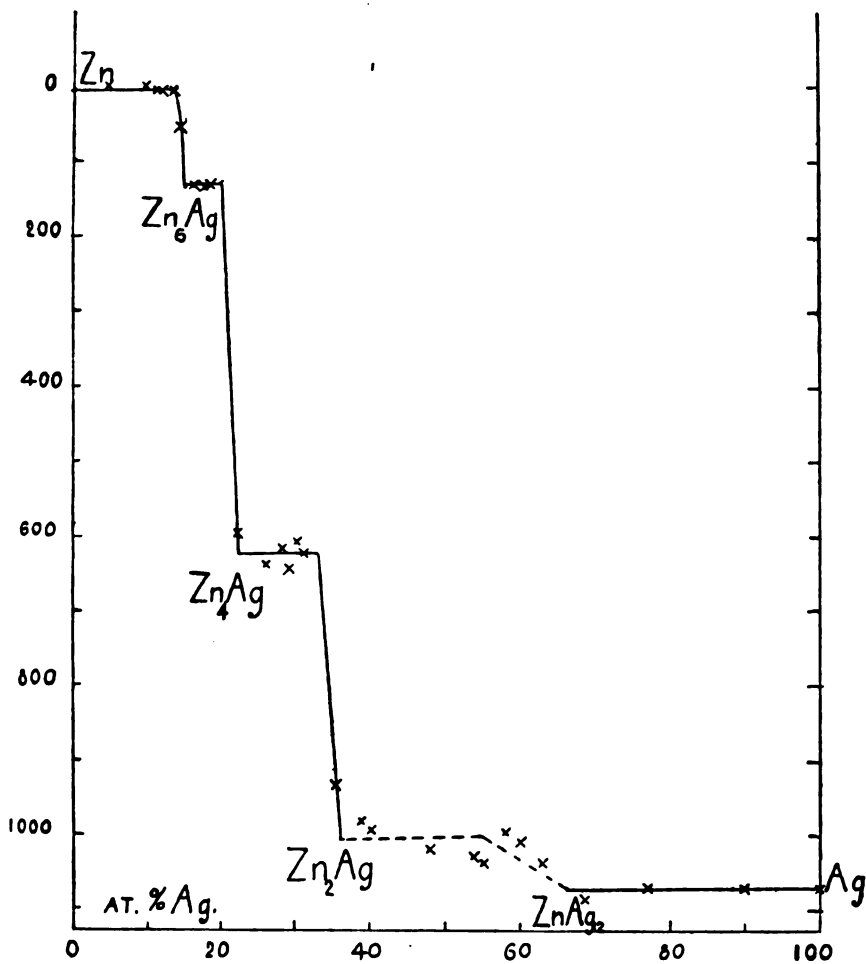


Fig. 14. Zink-Silberlegierungen.

innerlich ist sie weiß. Diese Legierung ist schon nicht kristallinisch, sondern im Gegenteil zähe und sogar schmiedbar. Ähnlichen Charakter besitzen Legierungen mit noch größerem Silbergehalt.

Aus Tabelle 12 und Fig. 14 ist ersichtlich, daß in den Zink-Silberlegierungen sich mindestens fünf verschiedene Gebiete ver-

zeichnen lassen, welche sich ihrem Potentialwerte nach ziemlich scharf voneinander unterscheiden.

1. Von 0 bis 13.68 Atomprozent Ag ist das Potential der Legierungen negativ gegen das Potential des reinen Zinks. Als unedelste Phase in diesem Gebiete muß entweder reines Zink oder eine an Zink sehr reiche Phase angenommen werden, die gegenüber Zink ein negatives Potential besitzt. Dasselbe beobachtete ich in diesem Gebiete auch bei den Kupfer-Zinklegierungen.

2. Zwischen Legierungen von 13.68 und 14.82 Atomproz. Zn läßt sich auf der Potentialkurve ein scharfer Sprung beobachten. Es verschwindet offenbar die vorige Phase und es bleibt, als die unedelste eine andere Phase zurück, deren Silbermenge > 13.68 Atomproz. und < 14.68 Atomproz. ist, so daß in der entstandenen Verbindung Zn_xAg $6.3 > x > 5.75$ ist. Die Verbindung hat also offenbar die Zusammensetzung Zn_6Ag (analog Zn_6Cu). Diese Phase besitzt ein ziemlich konstantes Potential von ca. 125 Millivolt gegen reines Zink, und diesen Potentialwert behalten die Legierungen bis 18.62 (wahrscheinlich bis 20) Atomproz. Ag.

3. Zwischen 18.62 und 21.87 Atomproz. Ag beobachten wir auf dem Diagramm einen neuen Sprung, der noch schärfer als der vorige ist. Dieser kennzeichnet das Verschwinden der Phase Zn_6Ag und das Auftreten einer neuen Verbindung Zn_4Ag als die unedelste Phase. Auf diese letztere Verbindung wurde bereits von HERSCHKOWITSCHE¹ hingewiesen, der das Paar Zn + Ag mittels derselben Potentialmethode untersucht hat, und auch von МАЕУ,² welcher bewiesen hat, daß der Körper Zn_4Ag sich mit einer maximalen Volumenkontraktion bildet.

Die Verbindung Zn_4Ag besitzt, wie aus meinem Diagramm ersichtlich, ein eigenes bestimmtes Potential gegenüber Zink, das um ca. 620 Millivolt niedriger als das des Zinks ist. Diesen Potentialwert behalten sämtliche Legierungen bis dicht an 31.07 Atomproz. Ag.

4. Zwischen 31.07 und 35 Atomproz. Ag beobachten wir einen neuen starken Potentialabfall. Dieser steht im Zusammenhang mit dem Verschwinden der Phase Zn_4Ag und dem Auftreten einer neuen Phase (als unedelsten), von der Zusammensetzung Zn_2Ag (analog

¹ HERSCHKOWITSCHE, l. c.

² МАЕУ, *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1905), 206.

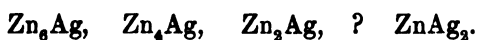
Zn₂Cu). Dieser neue Körper gibt mit reinem Zink in $\frac{1}{1}$ norm. ZnSO₄-Lösung eine Potentialdifferenz von 1 Volt (gegen 990 Millivolt).

Ferner dürfte man, nach Analogie mit dem Diagramm des Systems Zn + Cu, bei 50 Atomproz. Ag einen neuen Potentialabfall und ein Auftreten einer neuen Verbindung (ZnAg?) erwarten. Nun ist aber erstens die Potentialdifferenz zwischen der Verbindung ZnAg₂ und reinem Silber schon so gering (ca. 70 Millivolt), daß auf einen deutlich wahrnehmbaren Sprung kaum zu hoffen wäre; zweitens finden offenbar in diesem Bereiche ziemlich komplizierte Beziehungen zwischen Zn und Ag statt,¹ denn der Potentialwert der Legierungen dieses Bereiches schwankt sehr stark.

5. Von 68 Atomproz. Ag, d. h. von der Verbindung ZnAg₂ bis dicht an reines Silber ist das Potential der Silber-Zinklegierungen wieder konstant. Seinem Wert nach ist es fast genau dem Potential des reinen Silbers gleich.

Es ist hierbei noch hinzuzufügen, daß das Potential der Silber-Zinklegierungen, ähnlich wie das Potential der Messinggruppe, sich sehr erheblich mit der Zeit änderte, so daß wir, um konstante Werte zu erhalten, die Legierungen gegen 24 Stunden im Elektrolyten stehen lassen mußten.

Auf Grund der Potentialkurve können wir folgende Schlüsse ziehen: Zink mit Silber bildet eine Reihe bestimmter Verbindungen nach dem Messingtypus:



Ob eine Verbindung ZnAg, ähnlich ZnCu, existiert, darüber gibt die Kurve keinen Aufschluß; sie läßt aber die Vermutung zu, daß im Intervall zwischen der Legierung ZnAg und der Verbindung ZnAg₂ feste Lösungen existieren.

Die auffallenden Analogien in der chemischen Natur der Zink-Silberlegierungen und der Messingarten läßt die Annahme zu, daß die ersteren wahrscheinlich eben solche wertvolle mechanische Eigenschaften besitzen, wie die letzteren. Die Untersuchung des Potentials hat gezeigt, daß die Zink-Silberlegierungen ihrer Widerstandsfähigkeit nach gegen Reagentien und folglich auch gegen die zerstörende Wirkung der Luft und Feuchtigkeit das Messing noch übertreffen. Es ist deshalb die Erwartung berechtigt, daß wenn

¹ Nach der Abhandlung von PETRENKO, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 351, bilden sich hier die α - und β -Modifikationen der Verbindung ZnAg, wobei die Erscheinung durch die Bildung fester Lösungen noch komplizierter wird.

den Zink-Silberlegierungen die nötige Beachtung geschenkt werden wird, dieselben in Zukunft für die Herstellung verschiedener häuslicher Gebrauchsgegenstände und für technische Zwecke in Verwendung kommen werden.

3. Zink-Goldlegierungen.

Wir wollen jetzt zum dritten System des Messingtypus und zwar zu den Zink-Goldlegierungen übergehen, welche die zwei vorhergehenden Systeme Zn + Cu und Zn + Ag in erheblichem Mafse wiederholen.

Zink mit Gold vereinigen sich ziemlich stürmisch mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung und Lichtausstrahlung, was man

Tabelle 13.
Zn | $\frac{1}{2}$ norm. ZnSO₄ | ZnAu_x.

Nr.	Gesamtgewicht der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Dauer der Untersuchung in Std.	Gehalt der Legierung an Au in Atom-%	Potentialdifferenz in Millivolt
1	9.88	9.88	11	8	2
2	9.87	9.89	16	10	0
3	8.60	8.45	16	11.5	8
4	8.19	8.19	3 $\frac{3}{4}$	12.5	9
5	9.37	9.10	24	13	12
6	8.521	8.517	19	15	24
7	9.442	9.422	19	22	27
8	15.97	15.85	$\frac{1}{4}$	23	28
9	9.13	9.13	2 $\frac{1}{4}$	26	84
10	8.646	8.563	11	29	87
11	13.55	13.53	$\frac{1}{4}$	30	74
12	9.644	9.643	2 $\frac{1}{4}$	35	110
13	12.325	12.065	$\frac{1}{2}$	36	126
14	11.73	11.68	3	40	118
15	8.61	8.61	4 $\frac{1}{2}$	42	123
16	8.787	8.777	11	44	496
17	8.32	8.32	18	45	497
18	8.50	8.50	16	47	520
19	7.66	7.66	$\frac{1}{3}$	48	1060
20	7.37	7.37	$\frac{1}{2}$	52	1120
21	9.98	9.98	$\frac{1}{2}$	55	1100
22	9.39	9.39	$\frac{1}{4}$	63	1105
23	8.90	8.89	$\frac{1}{4}$	69	1100
24	8.54	8.54	$\frac{1}{2}$	80	1125
25	—	—	$\frac{1}{2}$	100	1300

bei Verwendung eines Gemisches von $KCl + LiCl$ als Schlacke sehr scharf beobachten kann. Die Farbe dieser Legierungen stellt eine Reihe von Übergänge dar —, von der Zinkfarbe, welche die Legie-

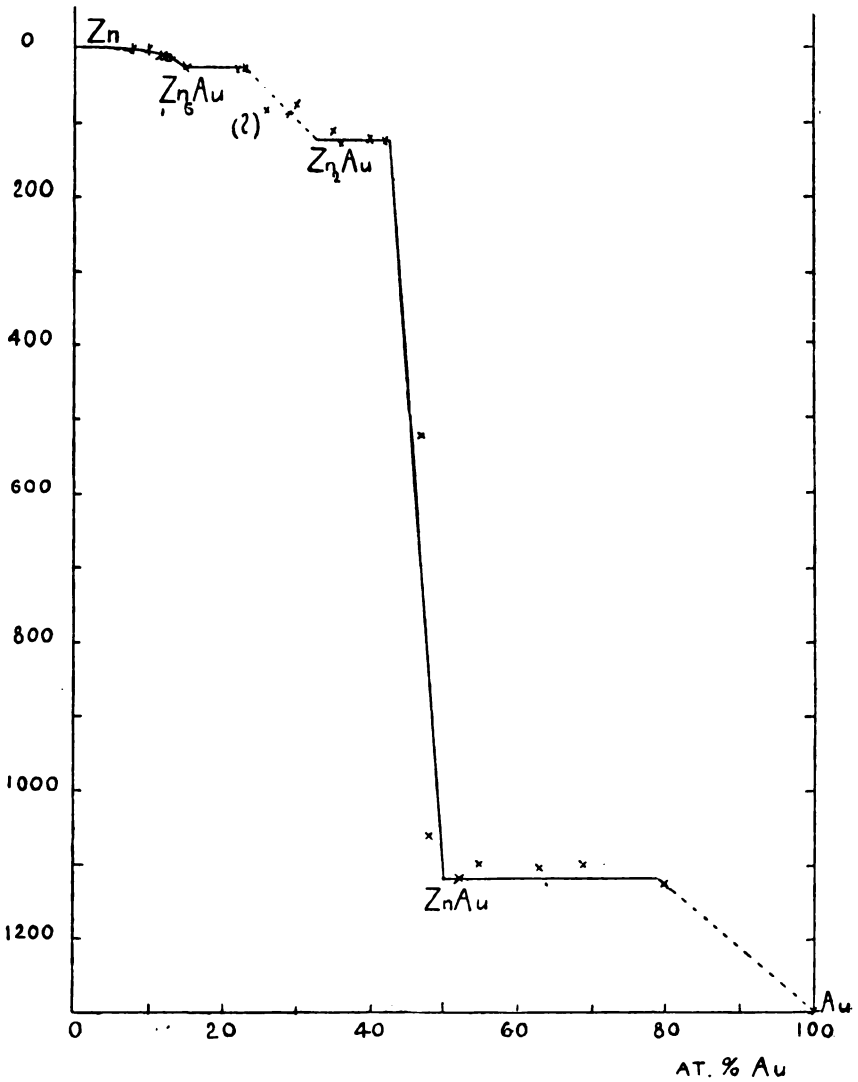


Fig. 15. Zink-Goldlegierungen.

rungen bis zur Verbindung Zn_7Au behalten, zu der hellgelben Farbe, welche von etwa 60 Atomproz. Au an zum Vorschein kommt. Die Verbindung $ZnAu$ ist eher von blafsroter Farbe. Im Intervalle

zwischen Zn_3Au und $ZnAu$ bemerkt man eine schöne hellgraue Farbe mit einer violetten Nuance. Die Struktur wird bei zunehmender Goldmenge feinkristallinisch und der Bruch körnig. In der Nähe der Verbindung $ZnAu$ werden die Krystalle größer und der Bruch kommt gewöhnlich auf den Verwachsungsflächen vor. Die Härte nimmt auch mit der Annäherung an die Verbindung Zn_3Au zu. Es findet sich hier, wie es scheint, das Härtemaximum der Zink-Goldlegierungen.

Bei näherer Betrachtung des Diagramms 15 sehen wir, daß es mindestens 3 horizontale Teile aufweist. 1. Von 15 — 23 Atomproz. Au, wo das Potential der Legierungen in $\frac{1}{2}$ norm. $ZnSO_4$ gegenüber reines Zink ungefähr 25 Millivolt beträgt. 2. Von 35 bis 42 Atomproz. Au; bei diesen Legierungen erreicht das Potential unter den vorigen Bedingungen ziemlich genau den Wert von 125 Millivolt und 3. von 50 — 80 Atomproz. Au; das Potential dieser Reihe Legierungen ist sehr nahe 1120 Millivolt. Oberhalb dieser letzteren Konzentration ist die Potentialkurve nicht untersucht worden. Die obengenannten 3 Teile entsprechen 3 bestimmten Verbindungen des Zinks mit Gold:

1. Der Übergangspunkt zwischen 13 und 15 Atomproz. Au entspricht der Verbindung Zn_6Au (analog Zn_6Cu und Zn_6Ag).

2. Der Übergangspunkt zwischen 30 und 35 Atomproz. entspricht der Verbindung Zn_3Au (analog Zn_3Cu und Zn_3Ag).

3. Legierungen mit einem Potential von 1120 Millivolt enthalten als unedelste Phase die am meisten charakteristische der Verbindungen zwischen Zink und Gold, die sich mit der größten Abnahme der inneren Energie bildet, nämlich $ZnAu$.

Im Intervalle zwischen reinem Zink und der Verbindung Zn_6Au müssen wir die Existenz von festen Lösungen annehmen. Dies folgt an dem allmählichen Sinken des Potentials der Legierungen in diesem Bereiche.

Was das Intervall von 23—35 Atomproz. Au anbetrifft, ist es mir in Anbetracht des Mangels an Beobachtungsmaterial vorläufig schwer, bestimmtes über die chemische Konstitution der Legierungen dieses Gebietes anzugeben. Es sind zwei Annahmen möglich: entweder haben wir im vorliegenden Falle eine neue bestimmte Verbindung vor uns (von der Zusammensetzung Zn_3Au (?), analog der von VOGEL¹ angegebenen Cd_3Au und der von ŽEMCŽUŽNY² erfundenen

¹ VOGEL, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 333.

² ŽEMCŽUŽNY, *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* 4 (1905), Heft 3—4, S. 77; *Z. anorg. Chem.* 49, 400.

Mg, Ag); oder es findet hier eine Bildung fester Lösungen zwischen Zn_6Au und Zn_3Au statt; im letzteren Falle müßte die Potentialkurve so verlaufen, wie es in Fig. 15 angenommen ist (siehe die punktierte Linie).

Von 42 Atomproz. Au an bemerken wir von neuem einen allmählichen Potentialabfall. Dieser ist offenbar durch die Bildung fester Lösungen zwischen den Verbindungen Zn_3Au und $ZnAu$ und zwar von seiten der Verbindung $ZnAu$ verursacht. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, ist die feste Lösung bei 42 Atomproz. Au gesättigt.

Ob im Intervalle von der Verbindung $ZnAu$ bis zu reinem Gold feste Lösungen existieren, kann ich nicht bestimmt sagen, zunächst deshalb, weil das Intervall von 80—100 Atomproz. Au von mir noch nicht untersucht worden ist; zweitens auch deshalb, weil im Intervalle von 50—80 Atomproz. die Legierungen in den Elektrolyten nur $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde blieben, während zur entgeltigen Entscheidung der obigen Frage dieselben im Elektrolyten viel längere Zeit verbleiben müßten, denn das Potential änderte sich mit der Zeit (wie bei den Systemen $Zn + Cu$ und $Zn + Ag$) und zwar in der Richtung der zunehmenden Potentialdifferenz zwischen reinem Zink und der Legierung. Leider stand nur eine ziemlich beschränkte Goldmenge zu meiner Verfügung und ich konnte die Untersuchungen im Intervalle von 50—80 Atomproz. Au nicht wiederholen.

4. Cadmium-Kupferlegierungen.

Von den übrigen Legierungen des Messingtypus sind von mir bis jetzt nur die Cadmium-Kupferlegierungen studiert worden.

Auch hier finden wir die üblichen Eigenschaften der Messinglegierungen wieder: Dieselben Farben-, Härte- und Strukturänderungen. Die weiße Silberfarbe bleibt übrigens bei diesen Legierungen bis zum hohen Kupfergehalt. So ist eine Legierung mit 60 Atomproz. Cu noch weißlich. Bei 68 Atomproz. Cu ist die Farbe der Legierungen hellgelb, bei 75 Atomproz. — ausgesprochen gelb, bei 80 — rosa, bei 90 — rot (Kupferfarbe).

Die Härte der Legierungen ändert sich auf dieselbe Weise, wie bei dem System $Zn + Ag$. Die Hinzufügung von Kupfer vergrößert die Härte des Cadmiums. Das Härtemaximum der Legierungen scheint bei 33 Atomproz. Cu zu sein. Durch weitere Zugabe von Kupfer werden die Legierungen spröde. Im Intervalle von 40 bis 50 Atomproz. Cu sind die Legierungen so spröde, daß man sie

leicht mit der Hand zerbrechen kann. Diese Legierungen zeigten gleichzeitig einen muschelartigen Bruch. Legierungen mit 68 Atomproz. Cu waren schon wieder sehr hart, ebenso auch Legierungen mit 75 und 80 Atomproz. Cu. Mit der Annäherung an reines Kupfer nahm die Härte wieder ab und näherte sich der Härte des reinen Kupfers.

Das Potential der Kupfer-Cadmiumlegierungen wurde von mir in zwei Elektrolyten untersucht: in $\frac{1}{1}$ n. CdSO_4 -Lösung und in $\frac{1}{1}$ n. H_2SO_4 . Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 14 und Diagramm 16 wiedergegeben.

Die Verbindung Cd_2Cu zeigte sich ihrem Typus nach, wie auch erwartet, als Analogon folgender Verbindungen des Messingtypus:

Tabelle 14.

1. $\text{Cd} \mid \frac{1}{1}$ norm. $\text{CdSO}_4 \mid \text{CdCu}_x$. 2. $\text{Cd} \mid \frac{1}{1}$ norm. $\text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{CdCu}_x$.

Nr.	Gesamtgew. der zum Schmelzen angewandten Metalle in g	Gewicht des erhaltenen Stäbchens in g	Gehalt der Legierung an Cu in At.-%	Dauer d. Untersuchung	Potentialdifferenz	Dauer d. Untersuchung	Potentialdifferenz
				Elektrolyt		Elektrolyt	
				$\frac{1}{1}$ norm. CdSO_4	$\frac{1}{1}$ norm. H_2SO_4	$\frac{1}{1}$ norm. H_2SO_4	$\frac{1}{1}$ norm. H_2SO_4
1	21.49	21.40	10	11 Min.	-1	19 Std.	-4
2	23.11	22.79	20	12 „	2	19 „	1
3	20.04	19.95	25	49 „	3	3 „	16
4	19.23	19.10	29	42 „	8	3 „	31
5	23.47	23.12	30	14 „	5	—	—
6	32.42	32.17	31	58 „	12	—	—
7	26.09	26.00	32	50 „	6	45 Min.	40
8	25.74	25.87	35	14 Std.	162	4 Std.	215
9	23.70	23.46	36	—	—	68 Min.	250
10	25.60	25.54	36	42 „	156	—	—
11	9.43	9.39	37	9 „	214	24 Std.	260
12	23.22	23.15	40	19 „	380	19 Min.	246
13	24.44	24.36	48	19 „	350	39 „	239
14	21.96	21.91	52	9 „	415	37 „	244
15	20.53	20.52	55	3 „	360	41 „	239
16	20.78	20.78	60	18 „	390	29 „	242
17	23.79	23.81	68	8 „	345	—	—
18	25.87	25.63	70	9 „	380	2 Std.	249
19	27.29	27.19	75	—	—	59 Min.	242
20	29.35	29.17	80	23 „	420	70 „	238
21	22.49	22.41	90	23 „	450	15 Std.	308
22	22.03	21.98	95	18 „	500	15 „	435
23	—	—	100	11 Min.	660	30 Min.	735

Zn₂Cu, Zn₂Ag und Zn₂Au. Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß in diesen sämtlichen Systemen von der Seite des edleren Metalls, d. h. Cu, Ag und Au sich eine stark entwickelte Fähigkeit, feste Lösungen bedeutender Konzentration¹ zu geben, beobachten läßt. Im System Cd + Cu zeigte sich diese Fähigkeit am schwächsten.

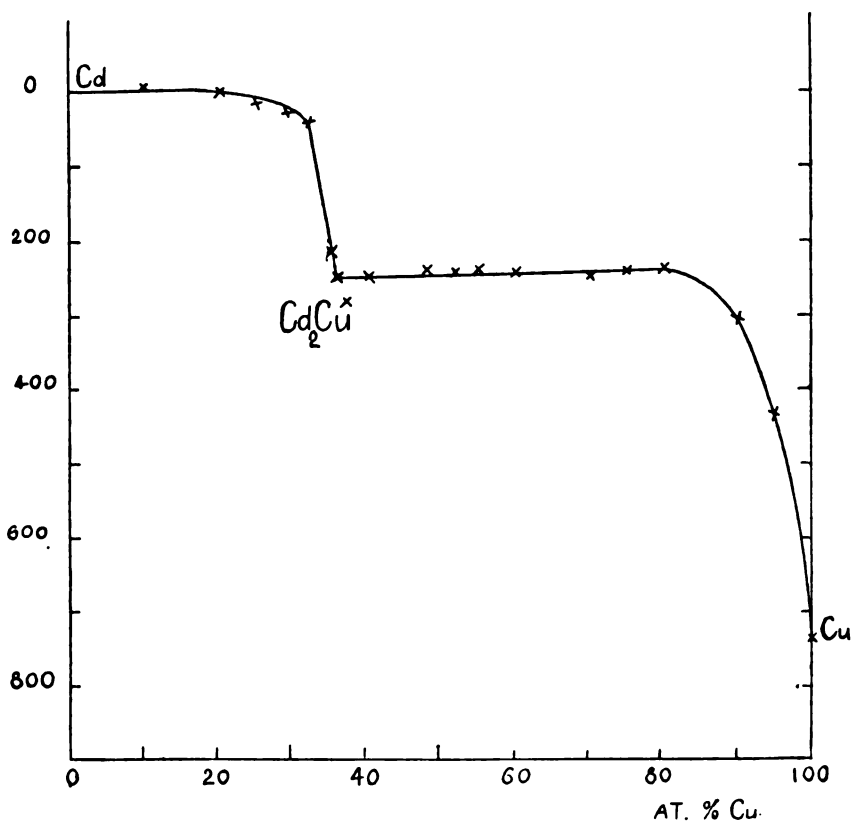


Fig. 16. Cadmium-Kupferlegierungen.

Ähnlichkeit der Verbindungstypen der Metalle der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systemes.

Die Resultate, zu denen ich durch das Studium der Potentialwerte der Legierungen des Zinks mit Kupfer, Silber und Gold und ferner der Cadmium-Kupferlegierungen gekommen bin, führen unwillkürlich zu Verallgemeinerungen, deren man sich auch bei rein oberflächlichem Studium der vorliegenden Frage nicht erwehren kann.

¹ Vergl. die Arbeiten von SHEPHERD, PETRENKO und VOGEL.

Stellen wir in der Tat in Tabellenform die von mir für die genannten Legierungen aufgefundenen Verbindungen gegenüber.

Zn ₆ Cu		Zn ₃ Cu	ZnCu	ZnCu ₂
Zn ₆ Ag	Zn ₄ Ag	Zn ₂ Ag	?	ZnAg ₂
Zn ₆ Au	?	Zn ₂ Au	ZnAu	
		Cd ₂ Cu		

Es ergibt sich eine merkwürdige Analogie, die offenbar durch die Analogie der chemischen Eigenschaften der diese Verbindungen bildenden Elemente bedingt ist. Tatsächlich stehen Zn und Cd beide in der zweiten Gruppe des periodischen Systemes und zwar beide in ungeraden Reihen; Cu, Ag und Au stehen in der ersten Gruppe des periodischen Systemes und gleichfalls in ungeraden Reihen. Aber in der zweiten Gruppe stehen in den ungeraden Reihen aufser Zn und Cd noch Mg und Hg, und in der ersten Gruppe aufser Cu, Ag und Au noch Li, Na, K, Rb und Cs.

Wenn wir nun auf Grund des in der Literatur vorhandenen Beobachtungsmateriales betrachten, welche Verbindungstypen diese letzten Elemente der ersten und zweiten Gruppe untereinander bilden, so zeigt sich die bereits in den Kombinationen des Messingtypus deutlich hervortretende Analogie noch auffallender:

		Mg ₃ Cu ¹	MgCu ¹	MgCu ₂ ¹
Zn ₆ Cu	Zn ₄ Cu ³	Zn ₂ Cu	MgAg ²	ZnCu ₂
Zn ₆ Ag	Zn ₄ Ag	Zn ₂ Ag	ZnCu	ZnAg ₂
Zn ₆ Au	?	Zn ₂ Au	ZnAg ⁴	
Cd ₆ Na ⁵		Cd ₂ Na ⁵	ZnAu	
		Cd ₂ Cu	CdAu ⁶	CdCu ₂ ¹⁰
	Hg ₄ Na ⁷	Hg ₂ Na ⁸	HgNa ⁷	CdAg ₂ ¹⁰
Hg ₆ K ⁸ (?)		Hg ₂ K ⁸		
Hg ₆ Rb ⁹				
Hg ₆ Cs ⁹	Hg ₄ Cs ⁹	Hg ₂ Cs ⁹		

¹ BOUDOARD, *Compt. rend.* 135 (1902), 794; *C. B.* 1902 II, 1497.

² ŽEMČUŽNY, *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* 4 (1905), Heft 3—4, S. 78; *Z. anorg. Chem.* 49, 400.

³ BEHRENS, l. c. — EVANGULOW, *Metallographie*, S. 172.

⁴ PETRENKO, *Z. anorg. Chem.* 48, 351. — HEYCOCK und NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 1897, 388.

⁵ KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31 (1899), 927. — KURNAKOW und KUSNEZOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1906, 247.

⁶ HEYCOCK und NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 65 (1894), 65; 59 (1891), 936.

⁷ SCHÜLLER, *Z. anorg. Chem.* 40, 385.

⁸ Nach KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 31 (1899), 927.

⁹ KURNAKOW und ŽUKOWSKY, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1906, 947.

¹⁰ SAHMEN, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 301.

Wir sehen hier eine bemerkenswerte Identität der Typen, die sich bei einer sehr grossen Anzahl von Verbindungen regelmässig wiederholen, wobei besonders oft die Typen R_6X , R_2X und RX auftreten, wo R ein Metall der 2., und X — ein Metall der 1. Gruppe ist. Aus der Tabelle ist ausserdem noch ersichtlich, dass die leichten Metalle der zweiten Gruppe vorwiegend Verbindungen mit den Schwermetallen der ersten Gruppe bilden, und die leichten Metalle der ersten Gruppe sich hauptsächlich mit den Schwermetallen der 2. Gruppe vereinigen.

Als typischste Repräsentanten der Verbindung der ersten Klasse erscheinen die Messinge und der zweiten — die Alkaliamalgame.

Aus den in der vorangehenden Tabelle angeführten Typen ist nur ein Typus, namentlich RX_3 , vom Standpunkte der herrschenden Auffassungen der Atomigkeit verständlich. Die übrigen Typen aber, d. h. R_6X , R_4X , R_2X und RX , die gerade öfters als RX_2 vorkommen, sind von diesem Standpunkte aus unerklärlich. Und mir will es scheinen, dass die Erforschung des Legierungsgebietes, abgesehen von dem bedeutenden Interesse in jeder anderen Beziehung, besonders dadurch wertvoll ist, dass sie mit jedem Tag immer dringender auf die Notwendigkeit einer Kontrolle und einer solchen Umänderung unserer alten Begriffe von der Valenz verweist, die in den Bereich der neuen Vorstellungen auch eine ganze Reihe neuer Typen aufnehmen könnte. Erinnern wir uns noch, dass zu Zeiten GERAARDS nur die drei Typen: RX , RX_2 und RX_3 angenommen wurden. Die Entwicklung der organischen Chemie förderte auch den Typus RX_4 , und die Untersuchung von WURTZ über Phosphor-pentachlorid — den Typus RX_5 zu Tage. Zurzeit wird als der möglich höchste Typus RX_6 betrachtet. Aber das Studium der Legierungen — in weiterem Sinne des Wortes — zusammen mit dem Studium der Doppelsalze zwingt uns zur Annahme noch höherer Typen. „Die Zeit der Anerkennung noch höherer Formen als RX_6 steht noch bevor, aber sie wird kommen“ sagte noch unlängst MENDELEJEV.¹ Jetzt wäre es vielleicht richtiger zu sagen, dass sie bereits gekommen ist.

¹ MENDELEJEV, Grundlagen der Chemie, 1903, S. 454.

St. Petersburg, Elektrochemisches Institut.

Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydrate des Siliciums, Aluminiums, Eisens.

Von

PAUL ROHLAND.

Gelegentlich habe ich die Beobachtung gemacht,¹ daß schwarze, hochplastische Tone, der Analyse nach von der Zusammensetzung:

Glühverlust . . .	13.40 %	geglüht
Kieselsäure . . .	52.58	60.65 %
Tonerde	29.01	38.49
Eisenoxyd	3.48	3.96
Calciumoxyd . . .	1.00	1.15
Magnesia	0.02	0.02
Alkalien	1.01	1.16

einfach zusammengesetzte, gefärbte Stoffe, wie Eisenchlorid, Kalidichromat, Kupfersulfat nicht festhalten, sondern diffundieren lassen.

Dagegen werden kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe zurückgehalten:

Man rührt lufttrockenen, feingepulverten Ton mit der Lösung des betreffenden Farbstoffes bis zur Koagulation des Tonbreis zusammen; ist die Lösung alkalisch, so empfiehlt es sich zur Beschleunigung der Gerinnung ein paar Tropfen Säure hinzuzusetzen; nach einigen Tagen gießt man Wasser hinzu und trennt die Flüssigkeit von den festen Bestandteilen; ist sie noch nicht vollständig farblos, so wird das Verfahren wiederholt; in den meisten Fällen genügt ein einmaliger Prozess.

Ebenso verhalten sich Zemente; man fügt zu der zu entfärbenden Flüssigkeit soviel Zement unter Umrühren, bis ein dicker

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 28.

Brei entstanden ist; infolge des Umrührens und des Überschusses an Wasser wird das Abbinden des Zements verhindert; alsdann verfährt man wie mit dem Ton.

Auf diese Weise werden zurückgehalten lösliches Berliner Blau, Teerfarbstoffe, wie Anilinblau, Anilinrot, Malachitgrün, Fluorescein, Aurin usw. usw., tierische Farbstoffe wie Carmin.

Die Erklärung dieses Phänomens beruht zunächst auf einer Verallgemeinerung; das übereinstimmende Verhalten des Tons und des Zements bzw. der in ihnen vorhandenen Silicium-Aluminium-Eisenverbindungen weist auf eine gemeinsame Ursache hin:

Tone¹ und Zemente² — ohne auf die sonstige Konstitution der letzteren einzugehen — enthalten und bilden in Berührung mit Wasser Stoffe im Kolloidzustand, Kieselsäurehydrat, Tonerdehydrat, Eisenoxydhydrat.

Diese Stoffe aber weisen eine „wabartige“ Struktur auf, sie bilden ein zusammenhängendes, feinzelliges Maschengewebe; dadurch werden Grenz- und Trennungsflächen in großer Anzahl gegen die Lösung und so eine große Oberfläche gebildet; diese Grenzflächen aber sind der Sitz der Oberflächenenergie,³ auf welche die Erscheinungen der Oberflächenspannung und der Capillarität zurückzuführen sind.

Auf diesen aber beruhen die Adsorptionsvorgänge; folglich sind die obenbeschriebenen Vorgänge als solche anzusehen, und die Adsorptionsfähigkeit dieser kolloidalen Hydrate ist in ihrer Kolloidnatur begründet.

Andererseits haben Stoffe mit verwickeltem, molekularem Aufbau ganz besonders die Eigenschaft, sich an solchen Grenz- und Trennungsflächen zu konzentrieren; ein Farbstoff wird daher um so stärker adsorbiert, je komplizierter er konstituiert ist, ein einfach zusammengesetzter gefärbter Stoff nicht.

Daraus läßt sich auch der experimentell vielfach bestätigte Satz erklären, daß aus einer verdünnten Lösung eines Farbstoffes weniger als aus einer konzentrierten adsorbiert wird, auch wenn in beiden die Menge der gelösten Substanz gleich groß ist.

Die relativ einfachere Zusammensetzung der verdünnten Lösung ist die Ursache.

¹ Vergl. P. ROHLAND, *Chem. Ind.* 29 (1906), 12.

² Vergl. P. ROHLAND, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 13 (1907), 11.

³ Vergl. W. OSTWALD, *Grundriss.*

W. BILTZ¹ hat die den Adsorptionsvorgängen zugrunde liegende Ursache als „Zustandsaffinität“ der betreffenden Kolloide bezeichnet; dieser Begriff drückt aber gar nicht die wahre, innere Ursache dieser Vorgänge aus, sondern umschreibt nur die Tatsache.

Vielmehr sind sie als Spezialfälle der allgemeinen Gesetzmäßigkeit anzusehen, nach der jeder Stoff, der sich in fester Phase abscheidet, die Tendenz hat, auf der Oberfläche oder im Inneren einen Teil des anderen Stoffes in der Phase, aus der er abgeschieden wurde, zurückzuhalten.²

Diese Gesetzmäßigkeit zeigt sich bei den Adsorptionserscheinungen der Hydrate des Siliciums, Aluminiums, Eisens in deutlichster und ausgeprägtester Weise.

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 1095.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 189.

Stuttgart, Institut für Elektrochemie u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1907.

Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide.

II. Mitteilung.

Von

A. VON BARTAL.

Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumjodid.

Das Aluminiumjodid wurde nach G. GUSTAVSON dargestellt und zwar einmal in fester Form,¹ und dann in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff.² Den Aluminium verwendet man in Blechform, welches man in kleine Stücke zerschneidet. Bei Anwendung von Aluminiumgries ist die Reaktion zu heftig, namentlich in Schwefelkohlenstofflösung reagiert das Jod, mit Aluminiumgries plötzlich und äußerst stürmisch, so daß nicht selten die Flasche dabei zertrümmert wird.

Das feste Aluminiumjodid wurde ohne Sublimation, direkt zu den Versuchen verwendet, die Schwefelkohlenstofflösung wurde filtriert.

Es zeigte sich, daß die Reaktion mit Aluminiumjodid bei weitem nicht so glatt verläuft, wie dies mit Aluminiumbromid der Fall war³; die entstandenen Reaktionsprodukte lassen sich nur schwierig voneinander trennen, bzw. identifizieren und Kohlenoxyjodide gelang es mir überhaupt nicht zu erhalten. Den Hauptgrund dieser Misserfolge erblicke ich in dem Umstande, daß Aluminiumjodid mit Phosgen außerordentlich heftig reagiert und hierdurch zerfallen die weniger beständigen Produkte der Reaktion wieder.

Gibt man festes Aluminiumjodid zu flüssigem Kohlenoxychlorid, so reagieren diese dermaßen stürmisch, daß, selbst wenn man in einer Kältemischung arbeitet, ein großer Teil des Reaktionsgemisches

¹ *Ann.* 172 173.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 63, 110—112.

³ I. Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* 55, 152.

aus dem Gefäß herausgeschleudert wird; tropft man das Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstofflösung zu, so ist die Reaktion zwar mäßiger, doch endet sie auch in diesem Falle mit einer Zersetzung, da im wesentlichen Aluminiumchlorid, Jod und Kohlenoxyd resultieren. Ist während der Reaktion das Aluminiumjodid im Überschufs vorhanden, indem man in die Lösung von Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstoff, Phosgen einleitet, so entsteht ebenfalls Jod und Kohlenoxyd, außerdem ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches Produkt, welches sich als ein Gemenge von Aluminiumchlorid als hauptsächlichster Bestandteil, und Aluminiumchlorojodid erwies; doch waren diese beiden Bestandteile auf keine Weise voneinander zu trennen. Möglicherweise liegt hier eine Doppelverbindung vor.

Läßt man aber Phosgen auf festes Aluminiumjodid bei höherer Temperatur einwirken, so entsteht eine neue Doppelverbindung, welche auch rein erhaltbar ist. Deshalb möchte ich in folgendem nur auf diesen einen Versuch näher eingehen.

In einen Fraktionierkolben wurde Aluminiumjodid im Ölbade auf 195—200° erhitzt und so zum Schmelzen gebracht. Man wählt hierzu einen Kolben mit weiter Ableitungsröhre um eine Verstopfung durch sublimierendes Jod zu vermeiden. Nachdem das Aluminiumjodid vollständig geschmolzen war, wurde durch Schwefelsäure getrocknetes Kohlenoxychlorid eingeleitet, auf 100 g Aluminiumjodid ca. 25 g Phosgen, so dafs das Jodid in Überschufs bleibt; dasselbe reagiert quantitativ, d. h. es geht kein Phosgen unangegriffen über. In der gekühlten Vorlage konnte nichts verdichtet werden und aus der Ableitungsröhre entweichen nur zu Ende der Reaktion kleine Mengen von Kohlenoxyd.

Das Reaktionsprodukt ist tiefrot und dickflüssig und erstarrt beim Abkühlen zu einer harten, braunen Masse, welche an der Luft raucht und zerfließt. Sie wurde fein pulverisiert und solange mit immer neuen Mengen Schwefelkohlenstoff ausgelaut, bis derselbe sich nicht mehr färbte. Viel Jod und das überschüssige Aluminiumjodid gehen hierbei in Lösung, während ein brauner Rückstand zurückbleibt, welcher nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur im Vakuum, ein hellkaffeebraunes, amorphes Pulver darstellt. Seine Menge betrug etwa die Hälfte des gesamten Reaktionsproduktes.

Die Analysen ergaben folgende Werte:¹

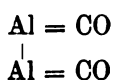
¹ Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrom ausgeführt; die Halogenbestimmung nach CARIUS.

1. 0.2250 g Substanz 0.1035 Al_2O_3 ;
 0.5808 g Substanz 0.8766 $\text{AgCl} + \text{Ag}_6$; 0.7281 AgCl ;
 (0.3866 AgJ , 0.4900 AgCl);
 0.4225 g Substanz 0.0974 CO_2 .
2. 0.4620 g Substanz 0.2124 Al_2O_3 ;
 0.5275 g Substanz 0.1396 CO_2 .

Gef.: 1. Al: 24.4, J: 37.5, Cl: 20.8, C: 6.96
 2. „ 24.3, — — „ 7.2

Ber. für $\text{Al}_3(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{J} = 332.7$ „ 24.2, „ 37.8, „ 21.1, „ 7.1

Wird dieser Körper im offenen Rohre erhitzt, so sublimiert gegen $280\text{--}300^\circ$ ein Teil, unter Zersetzung und Abscheidung von Jod; das Sublimat besteht grösstenteils aus Aluminiumchlorid. Als Rückstand bleibt ein schwarzes, in Wasser, Säuren und organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver zurück, welches ziemlich glühbeständig ist, aber bei längerem Erhitzen im Luft-, oder noch leichter im Sauerstoffstrom, allmählich weiss wird, indem es sich in Aluminiumoxyd verwandelt, während Kohlendioxyd entweicht. Der schwarze Rückstand enthält also, aufser Aluminium noch Kohlenstoff; Halogene sind darin nicht vorhanden. Obige Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $\text{Al}_3(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{J}$ zerfällt demnach beim Erhitzen in der Weise, dass ein Teil des Aluminiums mit den Halogenen unter Zersetzung sublimiert, während das übrige Aluminium mit dem Kohlenoxyd als nicht sublimirbarer Rückstand zurückbleibt. Diese Art des Zerfalles macht es höchst wahrscheinlich, dass hier eine Doppelverbindung vorliegt, von der Zusammensetzung: $\text{Al}_2(\text{CO})_2\text{AlCl}_2\text{J}$, in welcher dem $\text{Al}_2(\text{CO})_2$ möglicherweise die Konstitution:



zukommt. Diese Doppelverbindung wird bei hoher Temperatur in seine Bestandteile zersetzt, welche aber für sich weiter zerfallen, namentlich das AlCl_2J geht in AlCl_3 über, während Jod abgeschieden wird.

Das Aluminiumkohlenoxydchlorojodid raucht an der Luft und zerfließt unter Ausscheidung von Jod. Es ist auch in zugschmolzenen Röhrchen nicht schmelzbar; unter Druck beginnt die Zersetzung schon bei 160° . In Wasser löst sich die Verbindung explosionsartig stürmisch, unter Zersetzung zu einer schmutzigen,

trüben Flüssigkeit, welche beim Erhitzen bis zum Sieden Kohlenstoff und Jod ausscheidet; die Lösung enthält Salzsäure. Beim Eindampfen resultiert eine zerfließliche Masse, größtenteils aus Aluminiumchlorid-Hexahydrat und Aluminiumhydroxyd bestehend.

Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumfluorid.

Kohlenoxychlorid wirkt auf wasserfreies Aluminiumfluorid selbst bei Glühhitze nicht ein, ebenso ist Aluminiumfluorid in flüssigem Kohlenoxychlorid unlöslich und reagiert damit auch beim Erhitzen unter Druck nicht.

Berlin, Anorgan. Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1907.

Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Äther.

Von

W. A. PLOTNIKOW.

Zahlreiche Verbindungen von Aluminiumchlorid mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen sind von GUSTAVSON, WINOGRADOW, COMBES, PERRIER, BOESEKEN, WALKER u. a. dargestellt. Im Jahre 1902 hat KOHLER auch für Aluminiumbromid Verbindungen mit einigen Ketonen, und Chloranhydriden, mit Phenyläther, Anisol und Methylenphenylenäther beschrieben.¹ Nach KOHLER reagiert Aluminiumbromid auch mit aliphatischen Äthern, aber infolge der sehr leichten Zersetzlichkeit wurden die Reaktionsprodukte nicht untersucht. Indessen ist die Ätherverbindung von AlBr_3 schon im Jahre 1861 von NICKLES beschrieben worden.² NICKLES liess Brom und Aluminiumstreifen auf Äther einwirken und destillierte das Reaktionsprodukt über; in den letzten Fraktionen geht ein leicht schmelzender Stoff über, dem nach Analysen die Formel $\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (nach damaligen Bezeichnungen $\text{Al}_2\text{Br}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$) zukommt. Die kristallinische Ätherverbindung von Aluminiumchlorid $\text{AlCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurde von WALKER und SPENCER erhalten.³ Da eine derartige Verbindung von AlBr_3 großes Interesse vom Standpunkte der Konstitutionsfrage vorstellte, so erschien es mir wünschenswert noch einmal zu versuchen dieselben nach der einfachsten Methode, d. h. durch Zusammenbringen der beiden Bestandteile, darzustellen.

Man führt die Reaktion in einem Reagierglase aus dickem Glase mit seitlichem Rohre aus; es empfiehlt sich, das Reagierglas mit einer Erweiterung zu versehen um das herabfließende Aluminiumbromid aufzuhalten. Man verteilt das farblose, mehrmals destillierte

¹ *Am. Chem. Journ.* 27 (1902), 241.

² *Compt. rend.* 52 (1861), 869.

³ *Journ. Chem. Soc.* 85 (1904), 1106.

Aluminiumbromid in einer dünnen Schicht auf den Wänden des sorgfältig getrockneten Gefäßes und läßt den frisch über Natrium destillierten und mit Eiswasser abgekühlten Äther durch ein Kapillarrohr auf den Boden des Gefäßes fließen; das Aluminiumbromid absorbiert die Ätherdämpfe und verwandelt sich allmählich in die glänzenden Krystalle des Komplexes; hört die Absorption von Äther und die Erwärmung auf, so schüttelt man die Krystalle mit einer kleinen Menge von Äther und verbindet die seitliche Röhre mit dem Vakuumapparat; die trockenen Krystalle sind farblos und können bei langsamer Krystallisation die Länge bis zu einem Zentimeter erreichen.

0.6356 g Substanz wurden durch Wasser zersetzt und die Lösung bis auf 300 ccm verdünnt; bei Titration nach VOLHARD verbrauchten 25 ccm der zu untersuchenden Lösung 8,3 ccm einer Silbernitratlösung, von der 1 ccm 0.003791 g Brom entsprach; 150 ccm gaben 0.0412 g Al_2O_3 .

	Gefunden	Berechnet für $\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$
Br	70.50 %	70.33 %
Al	8.16	7.95

Die Krystalle schmelzen im zugeschmolzenen Kapillarrohr bei ungefähr 47° , zersetzen sich sehr leicht durch Feuchtigkeit, lösen sich leicht in Äther, Brom, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; die wässrige Lösung riecht nach Äther.

Beim Lösen auch einer großen Menge des Komplexes in Brom oder Chloroform ist keine chemische Wechselwirkung zu bemerken; es findet auch beim Mischen von Schwefelkohlenstoff- oder Benzollösungen des Komplexes mit Brom und der Bromlösung mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol keine Reaktion statt. Indessen reagiert Brom mit Äther unter heftiger Wärmeentwicklung;¹ bei Einwirkung von CHCl_3 auf AlBr_3 wird Aluminiumchlorid ausgeschieden;² Schwefelkohlenstoff reagiert mit der Lösung von AlBr_3 in Brom fast explosionsartig;³ fügt man das Brom zur Lösung von AlBr_3 in CS_2 , so bilden sich die Komplexverbindungen AlBr_7CS_2 und $\text{Al}_2\text{Br}_{10}\text{CS}_2$,⁴ zuletzt

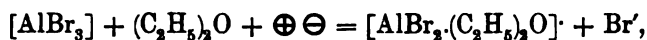
¹ *Lieb. Ann.* 167 (1873), 86.

² GUSTAVSON, „Organische Verbindungen in ihren Beziehungen zu Haloid-salzen von Aluminium“ (russisch), 12 S.

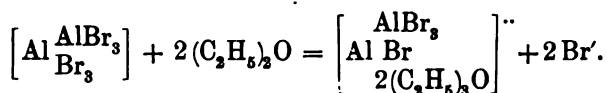
³ PLOTNIKOW, *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 127.

⁴ PLOTNIKOW, *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 127.

reagiert das Benzol mit Brom in Gegenwart von AlBr_3 stürmisch.¹ Mit einer so scharfen Veränderung der chemischen Natur werden auch die elektrochemischen Eigenschaften verändert: die Lösungen von AlBr_3 in Br , CS_2 und CHCl_3 zeigen keine merkliche Leitfähigkeit, dagegen leitet die Ätherverbindung in denselben Lösungsmitteln den elektrischen Strom ziemlich gut. Um diese „elektrochemische Aktivität“ des Komplexes durch die Formel auszudrücken, ist anzunehmen, das die Ätherverbindung ein Komplexion von Aluminium enthält. Die Komplexbildung kann z. B. durch folgendes Schema dargestellt werden:



oder, für das doppelte Molekulargewicht von Aluminiumbromid:



Durch den Eintritt von Äthermolekeln werden die Bromatome von ihren ursprünglichen Bindungsorten weggedrängt und erlangen hierdurch die Fähigkeit als Ionen zu wirken. Durch die Bildung von Komplexionen kann man auch das verschiedene Verhalten von AlBr_3 und seinem Ätherkomplexe erklären, da Ionen, Komplexionen und Neutalmolekeln sich verschieden verhalten; aber in den meisten untersuchten Fällen nimmt die chemische Aktivität mit der Ionisierung zu, dagegen treten nur nichtionisierte Lösungen in die obigen Reaktionen ein.² Diese Eigentümlichkeit der Ätherverbindung von Aluminiumbromid steht im Zusammenhange mit der besonderen chemischen Aktivität desselben oder sogenannten „katalytischen Wirkung“, die von mir durch die Bildung der Komplexionen erklärt wurde:³ nach der Bildung der stabilen Komplexionen von Aluminium vermindert sich oder verschwindet

¹ GUSTAVSON, l. c. S. 13.

² Aus den Versuchen von GUSTAVSON ist es zu schließen, daß viele Reaktionen (z. B. $\text{AlBr}_3 + \text{CHCl}_3 = \text{AlCl}_3 + \text{CHBr}_3$) momentan in solchen Lösungen verlaufen, die sich nach späteren Untersuchungen als Nichtleiter erwiesen; in den letzten Jahren ist die chemische Aktivität der nichtwässrigen Lösungen ausführlich von KAHLBERG und seinen Schülern untersucht worden. *Journ. phys. Chem.* 6 (1902), 1; 10 (1906), 593.

³ Elektrisches Leitvermögen der Lösungen in Brom. *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 228. Elektrische Leitf. der Gemische von Brom und Äther, *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1906), 502.

ganz die Fähigkeit des AlBr_3 zu Reaktionen, die durch die Bindung der reagierten Stoffe mit Aluminiumatom verursacht werden.

Die leichte Zersetzbarkeit des beschriebenen Komplexes stimmt nicht mit der von NICKLES beobachteten Fähigkeit der Ätherverbindung von AlBr_3 ohne Zersetzung zu destillieren überein. In der Tat zersetzt sich die von mir erhaltene Ätherverbindung bei weiterem Erwärmen nach dem Schmelzen. Bei Destillation von 14.6 g des Komplexes sammelten sich 5.62 g Flüssigkeit, während das Thermometer von $40\text{--}110^\circ$ aufstieg; über 110° destillierte nur eine kleine Menge von fester gelblicher Substanz und es wurde ein schwarzer Rückstand erhalten; Bromwasserstoff entwickelte sich stetig reichlich. 4.47 g Flüssigkeit wurde wieder fraktioniert; 3.7 g gingen bei $37\text{--}40^\circ$ (Hauptteil bei $37\text{--}38^\circ$), 0.3 g bei $55\text{--}75^\circ$ über (Hauptteil bei ungefähr 60° ; von $40\text{--}55^\circ$ stieg das Thermometer sehr rasch.)

Nach Schütteln mit Wasser und Trennung von der oberen wässrigen Schicht zeigte die erste Fraktion sehr deutlich die Reaktion von BEILSTEIN auf Haloid und den eigentümlichen Geruch von Halogenalkylen. Schon aus diesen vorläufigen Versuchen ist zu schließen, daß die Ätherverbindung bei der Destillation eine tiefe Zersetzung unter der Bildung von Bromiden, hauptsächlich $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, erleidet. Es ist interessant dieses Resultat mit den Versuchen von SCHÜTZENBERGER zusammenzustellen, der die Verbindung von Äther mit Brom [Ätherbromid ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}\cdot\text{Br}_3$)] im zugeschmolzenen Rohre bei 100° erhitzte;¹ der Stoff trennte sich in zwei Schichten; die obere bestand aus wässriger Bromwasserstoffsäure, die untere gab bei Destillation etwa $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes bei 40° siedendes Äthylbromür; der Rückstand enthielt Bromal und Bromaldehyde. In den beiden Fällen erhält man dasselbe Hauptprodukt der Reaktion, Äthylbromür, obgleich die Reagentien ganz verschieden sind: einerseits das komplexartig gebundene Brom, andererseits Aluminiumbromid. Nimmt man aber an, daß die in der ersten Sphäre des Komplexions gelagerten Gruppen in einer besonders engen Bindung miteinander stehen,² so ist es nach den oben angeführten Formeln³ Bildung von Äthylbromür beim Zerfalle des Komplexions, z. B. bei der trocknen

¹ l. c.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 228.

³ Diese Formeln waren aus elektrischem Verhalten der Ätherverbindung gezogen worden, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 39 (1907), 163, bevor die Versuche mit Destillation ausgeführt sind.

Destillation zu erwarten. Dieser Vorgang ist vollkommen mit der von mir beschriebenen Bildung der Verbindung CS_2Br_4 bei der trockenen Destillation des Komplexes $\text{Al}[\text{AlBr}_3, \text{Br}_4, \text{CS}_2]\text{Br}_3$ vergleichbar.

Ergebnisse.

1. Bei Einwirkung von Äther auf Aluminiumbromid bildet sich die gut kristallisierte Verbindung $\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

2. Nach der Bildung der Ätherverbindung verliert das Aluminiumbromid seine Fähigkeit in verschiedene Reaktionen einzutreten.

3. Bei der Destillation erleidet das Komplex eine tiefe Zersetzung mit der Bildung von Bromiden, hauptsächlich $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

4. Im Gegensatz zu Aluminiumbromid leitet seine Ätherverbindung den elektrischen Strom ziemlich gut in Brom, Schwefelkohlenstoff und Chloroform als Lösungsmitteln.

5. Im besten Einklange mit dem Verhalten des Komplexes sind die Koordinatenformeln $[\text{AlBr}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Br}$ oder $\left[\begin{array}{cc} \text{AlBr}_3 & \\ \text{Al} & \text{Br} \\ & 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \end{array} \right] \text{Br}_2$.

6. Das Verhalten des Komplexes ist in gutem Einklange mit den Schlüssen, die der Verfasser früher aus dem Verhalten anderer Komplexverbindungen von Aluminiumbromid gezogen hat.

Schließlich sage ich Herrn ZITOWITSCH herzlichen Dank für die wertvolle Hilfe, die er bei obigen Versuchen geleistet hat.

Kijew (Russland), Chem. Laboratorium der Universität, 1906—07.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1907.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.

(IV. Mitteilung.)

Von

M. L. BRUNER und ST. TOŁŁOCZKO.¹

Mit 1 Figur im Text.

In unseren früheren Mitteilungen² haben wir unter mannigfachen Konvektionsbedingungen die Auflösungsgeschwindigkeit wenig löslicher Stoffe (wie z. B. einige organische Säuren, Gipsarten), studiert und unter anderem die Gültigkeit des von NOYES und WHITNEY aufgestellten und von uns auf bestimmte Oberflächen bezogenen Gesetzes

$$dx = A \cdot F \cdot (C_0 - c) dt$$

möglichst genau nachgewiesen.³

In der jetzigen Mitteilung wollen wir über Versuche berichten, die wir über die Auflösungsgeschwindigkeit leicht löslicher Stoffe angestellt haben und durch die entschieden werden sollte, ob die NOYES-WHITNEYSche Gleichung der Auflösungsgeschwindigkeit auch in diesen Fällen gültig ist. Dieser Nachweis erschien uns auch deshalb wichtig, weil in der Zwischenzeit eine Arbeit von J. SCHÜRR⁴ publiziert worden ist, in welcher der Verfasser aufgrund sehr anfechtbarer Versuche zu dem Schluss gekommen ist, daß die NOYES-WHITNEYSche Gleichung nur ein Grenzgesetz ist, das nur für wenig lösliche Stoffe gültig sein kann. Vorläufige, eigene Versuche haben uns von der Unrichtigkeit dieser Behauptung Herrn J. SCHÜRRS überzeugt, und unsere diesbezüglichen Resultate

¹ Auszug aus einer der k. k. Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegten Abhandlung.

² *Bull. Acad. des Sc. Crac.* 1903, 555.

³ *Bull. Acad. des Sc.* 1903, 560.

⁴ *Journ. Chem. Phys.* 2 (1904), 245.

haben wir auch in einer vorläufigen Mitteilung in dem *Journal de Chimie Physique*¹ veröffentlicht. Durch Übersiedelung eines von uns nach Lemberg wurde die Wiederaufnahme der Untersuchung auf längere Zeit verschoben und so geschah es, daß wir erst jetzt unsere ausführlicheren Versuche mitteilen können.

In der vorliegenden Abhandlung haben wir außerdem auch die Auflösungs geschwindigkeit krystallographisch verschiedener Krystallflächen untersucht in der Absicht, die öfters vermuteten Unterschiede in den Auflösungs geschwindigkeiten verschiedener Flächen, wenn solche wirklich vorhanden sind, möglichst genau festzustellen (s. weiter unten).

I. Die Gültigkeit der Noyes-Whitneyschen Gleichung für leicht lösliche Stoffe.

Versuchsmaterial und Versuchsmethode. Alle unsere Versuche sind mit Steinsalzkrystallen ausgeführt. Die Steinsalzgruben von Wieliczka liefern sehr große Krystalle (einige hundert Quadratcentimeter Flächeninhalt), die ganz rein sind und sich leicht zu jeder Gestalt bearbeiten lassen. Die Löslichkeit von NaCl ist zwischen 15—25° von der Temperatur fast unabhängig und diesen Temperaturgrenzen ist auch die Lösungswärme gleich Null, es kann sich also die Lösung nicht in der Nähe der sich lösenden Krystallfläche abkühlen. In der Tat hatten wir bei Verwendung der Steinsalzkrystalle nicht über die von H. J. SCHÜRB an seinen Versuchsstoffen (Chromalaun, Kupfersulfat) bemängelten Übelstände zu klagen.

Die von uns früher ausgearbeiteten Methoden konnten in diesen Versuchen keine Anwendung finden. Wir haben deshalb eine andere Versuchsanordnung getroffen, in der auch ganz besondere Rücksicht auf die Unveränderlichkeit der Konvektionsbedingungen genommen wurde. Die von uns endlich gewählte Anordnung war die folgende:

In ein Glasrohr von 55 cm Länge und 3.5 cm Durchmesser ist ein halbrundes Holzstück eingeschoben, das genau die Hälfte der Röhre ausfüllt. Um das Holzstück unbeweglich zu machen, ist dasselbe durch eingegossenes Blei genügend beschwert. In der Mitte des Holzstückes befindet sich eine kleine Aushöhlung (etwa 3 cm lang, 2 cm breit), so daß das zu lösende Steinsalzkrystall mit Paraffin darin befestigt werden kann. Die freie Lösungsoberfläche des Krystalles ragt etwa $\frac{1}{2}$ mm über die Paraffinoberfläche

¹ *Journ. Chim. Phys.* 8 (1905), 625.

hervor. Das Rohr ist durch ein T-Stück und einen Gummischlauch mit einer das Lösungsmittel enthaltenden MARIOTTESchen Flasche verbunden. Das andere Ende der Röhre ist mit einem Gummipfropfen verschlossen, in dem sich das Abflußrohr befindet. Die Ausflufsgeschwindigkeit kann leicht eingestellt und sicher in mannigfaltiger Weise geregelt werden. Da die Zähigkeit der konzentrierten Lösungen je nach der Konzentration verschieden ist, so haben wir für jede benutzte Konzentration die Ausflufsgeschwindigkeit in besonderen Vorversuchen ermittelt und eingestellt. In der Weise wurde es möglich, die Ausflufsgeschwindigkeit und also auch die Konvektion schon in den ersten Vorversuchen auf 2—3% konstant zu halten.

Um den Versuch in Gang zu setzen, wird das Versuchsrohr schief gestellt und durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes die Lösung in das Rohr bis an den Steinsalzkrystall eingelassen. Im Anfangsmoment des Versuches wird der Quetschhahn ganz geöffnet und dann das Rohr horizontal gestreckt. Nun läßt man das Lösungsmittel herausfließen, und etwa 10 Sekunden vor Beendigung des Versuches wird das Rohr in verkehrter Richtung gesenkt. Am Ende des Versuches wird der Quetschhahn geschlossen. Die Reste der in dem Rohr verbleibenden Substanzmengen fließen dann, je nach der Weite des Ausflußrohres, in einigen Sekunden ab. Als Endpunkt der Versuchsdauer wurde die Zeit notiert, wo die Krystalloberfläche von der bespülenden Lösung befreit war. Die benutzte Lösungsmenge (etwa 10 l) reichte bei den gewählten Ausflufsgeschwindigkeiten gewöhnlich für einen 5 Minuten lang ununterbrochen dauernden Versuch. Länger auszuführende Versuche mußten aus einzelnen Teilversuchen zusammengesetzt werden, indem die ausgeflossene Lösungsmenge wieder in die MARIOTTESche Flasche nachgefüllt wurde. Sämtliche Versuche sind bei 18° C ausgeführt.

Als Lösungsfläche wurde in diesen Versuchen die durch Spaltung zu erhaltende Würfeläche des Steinsalzes benützt, die durch Schleifen an feinkörnigem Glaspapier fein matt abgeschliffen worden war. Eine ganz besondere Sorgfalt ist auf die Art der Befestigung des Krystalles in der Röhre zu verwenden. Die Befestigungsart des Krystalles muß nach Tunlichkeit unverändert bleiben.

In dieser Beziehung gingen wir bei unseren Versuchen in zweierlei Weise vor. In der einen Versuchsreihe wurde ein einziger, rechteckiger Krystall verwendet, der in der Mitte des Holzstückes so befestigt war, daß die kürzere Kante in der Richtung

des Flüssigkeitsstromes lag. Die Krystallfläche ragte etwa 1 mm über dem einbettenden Paraffin hervor. In dieser Anordnung wird der vordere Teil des Krystalles stark durch den Lösungsvorgang in Anspruch genommen: durch die unvermeidliche Wirbelbewegung bilden sich in der Krystallfläche dicht hinter der vorderen Kante kleine Vertiefungen. In der anderen Versuchsreihe wurden deshalb in dem Holzstück zwei Krystalle befestigt, wie dies aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Der vordere Krystall wirkte somit als Schutzkrystall für

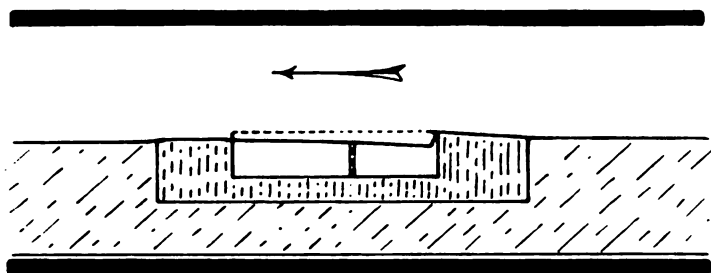


Fig. 1 in natürlicher Gröfse.

den hinteren. Die Krystalle waren immer etwa 20 mm breit, der vordere Krystall war immer ungefähr 10 mm, der hintere ungefähr 15 mm lang. Die Ausmessungen wurden mit feinem, in $\frac{1}{2}$ mm geteiltem Lineal vorgenommen. Die Seitenkanten waren sehr genau mit Paraffin geschützt.

Im Verlauf des Versuches blieben die Krystallflächen, besonders die des vorderen Schutzkrystalles, nicht ganz eben, ohne jedoch ihre glasartige Oberflächenbeschaffenheit zu verlieren. In der Fig. 1 bezeichnet die punktierte Linie das Profil der Krystallflächen vor, die gezogene Linie das Profil nach dem Versuche.

Die Lösungen wurden aus gesättigter Kochsalzlösung hergestellt und dann mit entsprechenden Mengen Wasser verdünnt. Somit bedeutet z. B. die Lösung $\frac{14}{16} C_0$ eine Lösung, die aus 14 Volumteilen gesättigter Lösung und 2 Volumteilen Wasser hergestellt ist. Von etwaiger geringfügigen Kontraktion wurde also hier Abstand genommen.

Die gelöste Kochsalzmenge wurden durch Wägung ermittelt: die Krystalle wurden vor und nach dem Versuch gewogen, nachdem sie aus dem Paraffin herausgenommen und von etwa anhaftenden Paraffinteilchen mit Petroleumäther befreit und im Exsiccator getrocknet worden waren.

Versuchsergebnisse. Wir lassen jetzt die Tabellen mit

unseren Versuchsergebnissen folgen. In diesen bedeuten: Δt — die Versuchsdauer in Minuten; Δx — die während des Versuches aufgelöste Menge in Grammen; C_0 — die Sättigungskonzentration; c — die Konzentration der Lösung; v — die in der Zeiteinheit (1 Minute) von 1 ccm aufgelöste Menge, F — die sich auflösende Oberfläche (des hinteren Krystalls in Tabelle 2) in qcm; f — die Oberfläche des vorderen Krystalls in der Tabelle 2.

Tabelle 1.

Würfelfläche. $F = 1.5 \cdot 2.0 = 3.00$ ccm.
Ausflufgeschwindigkeit = 1380 ccm in einer Minute.
Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 287 cm/min.

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
	$c = \frac{4}{16} C_0$	
5'	0.3165	0.0211
5'	0.3215	0.0214
		0.0213
	$c = \frac{8}{16} C_0$	
10'	0.4318	0.0144
10'	0.4310	0.0144
		0.0144
	$c = \frac{12}{16} C_0$	
20'	0.4230	0.00705
20'	0.4230	0.00708
		0.00707
	$c = \frac{14}{16} C_0$	
30'	0.3780	0.00420
30'	0.3898	0.00432
		0.00428

Das Verhältnis der Auflösungs geschwindigkeiten sollte nach der NOYES-WHITNEYSchen Gleichung sein:

$$v_4 : v_8 : v_{12} : v_{14} = (1 - \frac{1}{4}) : (1 - \frac{1}{2}) : (1 - \frac{3}{4}) : (1 - \frac{14}{16}) = 1 : 0.667 : 0.333 : 0.167.$$

Nach der von H. J. SCHÜRR vorgeschlagenen Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k \log \frac{C_0}{c}$$

würde sich das Verhältnis herausstellen:

$$v'_4 : v'_8 : v'_{12} : v'_{14} = 1 : 0.500 : 0.280 : 0.097,$$

während von uns tatsächlich gefunden wird:

$$0.0213 : 0.0144 : 0.00707 : 0.00428 = 1 : 0.677 : 0.333 : 0.202.$$

Die Zahlen zeigen nur deutlich, daß die NOYES-WHITNEYSche Beziehung, und nicht die von H. SCHÜBB den Tatsachen entspricht.

Zu demselben Resultat führen uns die Versuche, die nach der Methode mit zwei Krystallen angestellt worden sind.

Tabelle 2.

Würfelfläche.

Ausflusgeschwindigkeit = 2533 ccm/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 528 cm/min.

Δt	$v' = \frac{\Delta x'}{F \cdot \Delta t}$	$v'' = \frac{\Delta x''}{f \cdot \Delta t}$	$v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F + f) \Delta t}$
1. $C_{15} = \frac{15}{16} C_0$			
50.5	0.001192	0.001914	0.001515
60.5	0.001228	0.001860	0.001491
	$v_{15} = 0.001205$	0.001918	0.001508
2. $C_{14} = \frac{14}{16} C_0$			
25.2	0.00288	0.00437	0.00355
25.2	0.002715	0.00452	0.00344
30.25	0.002775	0.00447	0.00350
30.25	0.00277	0.00452	0.00348
	$v_{14} = 0.00277$	0.00447	0.00349
3. $C_{13} = \frac{13}{16} C_0$			
20.17	0.00413	0.00686	0.00580
20.17	0.00427	0.00664	0.00536
20.17	0.00437	0.00701	0.00546
25.2	0.00438	0.00637	0.00524
	$v_{13} = 0.00429$	0.00672	0.00534
4. $C_{12} = \frac{12}{16} C_0$			
19.15	0.00620	0.00948	0.00758
15.12	0.00623	0.00978	0.00756
15.12	0.00595	0.00937	0.00742
15.20	0.00632	0.00918	0.00760
	$v_{12} = 0.00617$	0.00945	0.00754
5. $C_{10} = \frac{10}{16} C_0$			
10.09	0.00862	0.01345	0.01061
10.09	0.00875	0.01412	0.01095
10.09	0.00870	0.01420	0.01105
	$v_{10} = 0.00869$	0.01392	0.01087
6. $C_8 = \frac{8}{16} C_0$			
8.09	0.01167	0.01895	0.01475
8.09	0.01201	0.01840	0.01465
	$v_8 = 0.01184$	0.01867	0.01460
7. $C_6 = \frac{6}{16} C_0$			
5.04	0.01482	0.02115	0.01756
5.04	0.01460	0.02275	0.01805
5.04	0.01421	0.02101	0.01717
	$v_6 = 0.01421$	0.02164	0.01758

Zusammenfassung der Ergebnisse der Tabelle 2.

Konzentration der Lösung	C_6	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}
Verhältnis der Auflösungs- geschwindigkeiten	v_6	v_8	v_{10}	v_{12}	v_{13}	v_{14}	v_{15}
nach Noyes-Whitney	1	0.800	0.600	0.400	0.300	0.200	0.100
nach J. Schür	1	0.707	0.480	0.294	0.212	0.190	0.066
gefunden für die Flächen F . . .	1	0.811	0.594	0.428	0.296	0.191	0.084
„ „ „ „ f . . .	1	0.858	0.642	0.434	0.309	0.206	0.088
„ „ „ „ $(F+f)$. . .	1	0.832	0.617	0.440	0.304	0.198	0.085

Die oben mitgeteilten Zahlen sprechen auch unzweideutig für die Richtigkeit der NOYES-WHITNEYSchen Gleichung. Es muß jedoch betont werden, daß in der Lösung von der Konzentration $^{15}/_{18} C_0$ eine Auflösungsgeschwindigkeit gefunden worden ist, die geringer ist, als es die Gleichung von NOYES und WHITNEY fordert. Die gefundene Zahl ist jedoch auch viel größer als sie nach der SCHÜRSchen Beziehung sein sollte und zugleich steht die Auflösungsgeschwindigkeit v_{15} zu der Auflösungsgeschwindigkeit v_{14} nicht in dem Verhältnis 1:2, wie es ebenso nach der NOYESSchen wie nach der SCHÜRSchen Gleichung sein sollte. Die Erklärung für dieses etwas abweichende Verhalten dieser so stark konzentrierten Lösung dürfte wohl darin zu suchen sein, daß bei der großen Zähigkeit dieser Lösung die Konvektionsbedingungen trotz gleicher Ausflugs-geschwindigkeit sich in dem Sinne größerer Diffusionsschicht verändert haben. Auch der Diffusionskoeffizient so konzentrierter Salzlösungen ist sicher von der Konzentration nicht unabhängig.¹ Genauere Erforschung des Einflusses dieser beiden Faktoren mag für eine spätere Untersuchung vorbehalten bleiben.

In den oben angeführten Versuchen sind meistens nur ziemlich konzentrierte Salzlösungen benutzt worden. Es konnte also noch der Zweifel bestehen, ob die logarithmische Gleichung auch für das Gebiet der verdünnteren Lösungen gültig bleibt. Es wurde

¹ Nach den in den LANDOLT-BÖRNSTEINSchen Tabellen zitierten Angaben (3. Aufl., S. 370) läßt sich über die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des NaCl von der Konzentration keine Entscheidung treffen. Die Angaben verschiedener Forscher widersprechen einander.

Was den Einfluß der Zähigkeit auf die Diffusionsschicht s (siehe unsere erste Abhandlung) anbetrifft, so wollen wir binnen kurzem Versuche darüber anstellen, indem wir durch Glycerinzusatz die Zähigkeit der NaCl-Lösungen beliebig variieren können.

also eine Versuchsreihe in den Konzentrationsgrenzen zwischen reinem Wasser und $\frac{14}{16} C_0$ ausgeführt. Da diese Versuchsreihe am Anfang unserer Untersuchung angestellt worden war, so wurde sie noch nicht in dem früher beschriebenen Rohr, sondern in weniger genauer Arbeitsweise, in einem kürzeren, 26 cm langen, nicht konisch ausgezogenen, sondern einfach beiderseits mit durchbohrtem Gummipropfen verschlossenen Rohr. Trotz dieser mangelhaften Versuchsanordnungen können jedoch auch hier recht brauchbare und für die uns hier beschäftigende Frage unzweideutige Resultate erhalten werden.

Tabelle 3.

Würfelfläche.

Ausflufgeschwindigkeit = 1500 ccm/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 313 cm/min.

Δt	Δx	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
	$\frac{1}{16} C_0$	
5	0.1239	0.0404(?)
5	0.9860	0.0366
5	0.9822	0.0353
7.5	1.2536	0.0334
5	0.9706	0.0385
5	0.9430	0.0374
		<hr/>
		0.0368
	$\frac{4}{16} C_0$	
5	0.6900	0.0274
5	0.6892	0.0259
		<hr/>
		0.0267
	$\frac{8}{16} C_0$	
10	0.9670	0.0172
10	0.7550	0.0150
10	0.9415	0.0187
10	0.9140	0.0181
		<hr/>
		0.0172
	$\frac{12}{16} C_0$	
15	0.6756	0.0081
20	0.8420	0.0083
		<hr/>
		0.0082
	$\frac{14}{16} C_0$	
30	0.5460	0.0036
30	0.6690	0.0044
30	0.6660	0.0042
		<hr/>
		0.0041

Konzentration der Lösungen	0	C_4	C_8	C_{12}	C_{14}
Verhältnis d. Auflösungsgeschwindigkeiten	v_0	v_4	v_8	v_{12}	v_{14}
nach Noyes-Whitney	1	0.75	0.50	0.25	0.125
nach J. Schür ¹	1	0.50	0.25	0.108	0.048
im Versuch gefunden	1	0.728	0.470	0.22	0.110

Wir glauben also, unsere Versuchsergebnisse zusammenfassen zu dürfen, daß die NOYES-WHITNEYSche Gleichung auch für leicht lösliche Stoffe seine Gültigkeit behält: die Auflösungsgeschwindigkeit des Salzes in seiner eigenen Lösung ist in jedem Zeitmoment dem Unterschiede zwischen der Sättigungs- und der eben bestehenden Konzentration proportional.

Die von H. SCHÜR² vorgeschlagene Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \log \frac{C_0}{c}$$

wird durch den Versuch nicht bestätigt: die von dem Verfasser angegebenen Resultate sind wohl auf ungenügende Beachtung der Konvektionsbedingungen zurückzuführen.³

Es dürfte vielleicht interessant sein, aus den oben mitgeteilten Zahlen die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit A und die Dicke der Diffusionsschicht³ s in unseren Versuchsbedingungen, z. B. wie in der Tabelle 1 (lineare Strömungsgeschwindigkeit = 287 cm/min.) zu bestimmen. Aus den Versuchen mit $\frac{4}{16} C_0$, $\frac{8}{16} C_0$ und $\frac{12}{16} C_0$ durch Multiplikation der Reihe nach mit $\frac{4}{3}$, 2 und 4 erhält man die durch einen Strom reines Wasser aufgelöste Menge Δx_0 :

0.0283 0.0288 0.0284, als Mittelwert also: $\Delta x_0 = 0.0285$ g

pro Minute, woraus sich 1.710 g NaCl pro Stunde ergibt.

¹ Da die Gleichung von J. H. SCHÜR² $dx/dt = K \log C_0/c$ nicht auf reines Wasser angewendet werden darf ($\log 0 = -\infty$), so wurde für die Berechnung der Verhältnisse nach der Gleichung von H. SCHÜR² statt der Konzentration $\frac{0}{16} C_0$ die Konzentration $\frac{1}{16} C_0$ eingeführt. Setzte man eine verdünntere Lösung ein, so würde die SCHÜR²sche Gleichung Resultate liefern, die mit den Versuchsergebnissen noch unverträglich sind.

² Für eine ausführliche Kritik der Arbeitsweise von H. J. SCHÜR² siehe unsere Entgegnung im *Journ. Chem. Phys.* 3 (1905), 625. Wir glauben, unsere Kritik hier nicht zu wiederholen zu brauchen, weil H. J. SCHÜR² in den zwei Jahren, die seit unserer Entgegnung verflossen sind, seinen Standpunkt weder verteidigt, noch öffentlich aufgegeben hat.

³ Für diese Bezeichnungen s. unsere frühere Abhandlung. *Bull. Acad. des Sc. Crac.* 1903, 561.

Die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit¹ berechnet sich² dann für den Fall $c = 0$ gleich:

$$A = \frac{\Delta x_0}{C_0}$$

$$A = \frac{1.710}{0.3168} = 5.4.$$

Dementsprechend wird die Diffusionsschicht³ gleich:

$$s = \frac{k}{A} = \frac{1.00}{5.4 \cdot 24} = 0.0077 \text{ cm} = 77 \mu.$$

Wenn wir die Versuche mit Steinsalz mit den an Gips angestellten vergleichen wollen, so müssen wir die aufgelösten Stoffmengen bei gleicher Diffusionsschicht ins Auge fassen. Für die Schichtdecke 77μ finden wir (l. c. S. 581) durch Interpolation die Auflösungsgeschwindigkeit $\Delta x = 0.0214 \text{ g Gips}$. Es wird also bei gleichen Konvektionsbedingungen (Diffusionsschicht rund 80μ) in reinem Wasser während einer Stunde von 1 qcm Oberfläche weggelöst:

$$1.710 \text{ g NaCl}$$

$$0.0214 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O (Alabaster)}$$

II. Über die Auflösungsgeschwindigkeit kristallographisch verschiedener Flächen.

Wie bekannt, bietet die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Flächen recht bedeutende Unterschiede, die bis 300% betragen können. Diesbezügliche Untersuchungen sind von zahlreichen Forschern ausgeführt worden.⁴ Der Vorgang der Auflösung eines Krystalles wurde meistens als eine reziproke Erscheinung seines Wachstumes angesehen, und so wurde öfters die allgemeine Anschauung ausgesprochen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit kristallographisch verschiedener Flächen auch recht verschieden sein muß. Diese Anschauung schien durch Versuche von F. BECKE⁵ bestätigt zu werden, der beim Lösen von Fluorit in

¹ l. c. S. 570.

² Als C_0 ist offenbar die in 1 ccm gesättigter Lösung enthaltene Menge NaCl (0.3160 g) einzusetzen.

³ Der Wert der Diffusionskoeffizienten k für NaCl nach den wenig übereinstimmenden Angaben, die in den LANDOLT-BÖRNSTEIN Tabellen (3. Aufl., S. 370) verzeichnet sind, wird zu 1.00 qcm/Tag bei der Temp. 18° angenommen.

⁴ S. z. B.: G. WULFF, *Zeitschr. f. Kristall.* **34** (1901), 449.

⁵ *Tschermaks Mitteilg.* **11** (1890), 349.

Säuren und Alkalien Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit beobachtet hatte, je nachdem die Würfel-, die Oktaeder- oder die Rhombendodekaeder-Fläche die Reaktionsfläche war. Gegen die Versuche von F. BECKE wurde mit Recht, wie uns scheint, von G. WULFF eingewendet, daß die Auflösung in Flüssigkeiten, die chemisch auf den Krystallstoff einwirken, noch nicht für die Auflösungsgeschwindigkeit in der eigenen Mutterlauge maßgebend sein kann. Die von G. WULFF über die Auflösungsgeschwindigkeit von verschiedenen Krystallflächen des MOHRschen Salzes angestellten Versuche ergaben, daß ihre Auflösungsgeschwindigkeit innerhalb der (recht bedeutenden) Fehlergrenzen nicht verschieden ist. Über ähnliche Versuchsergebnisse, die die Reziprozität zwischen den Wachstums- und den Auflösungserscheinungen der Krystalle in Abrede stellen, ist in jüngster Zeit eine vorläufige Notiz von H. J. ANDREJEW¹ veröffentlicht worden. Als Ursache der gleichen Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener krystallographischer Flächen sehen die genannten Forscher die Ätzerscheinungen an.

Bei den von uns im ersten Teil beschriebenen Versuchen haben wir bereits bemerkt, daß dank der recht bedeutenden und konstanten Konvektionsart an den Flächen unserer Krystalle keine Ätzfiguren zu beobachten waren. Von einer durchgreifenden Veränderung der krystallographischen Orientierung der Krystallfläche kann hier nicht die Rede sein. Bei den Versuchen mit zwei nebeneinanderliegenden Krystallen, wo der erste als Schutzkrystall wirkt, ist die andere Krystallfläche ihrer krystallographischen Orientierung sicher nicht beraubt, da sie sich ganz glasartig erhält und auch überhaupt der Schnittfläche parallel sehr wenig weggelöst wird. Da also für unseren Fall die von G. WULFF vorgeschlagene Erklärung nicht ganz zutreffend sein kann, so erschien es uns wichtig, die verschiedenen Flächen des Steinsalzes auf ihre Auflösungsgeschwindigkeit hin zu untersuchen. Hält man die NERNSTsche Auffassung des Lösungsvorganges aufrecht, so ist, wenn man von den Ätzfiguren absieht, die gleiche Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener krystallographischer Flächen zu folgern, insofern die Löslichkeit verschiedener Flächen gar nicht oder nicht sehr verschieden ist, was man wohl annehmen dürfte.

Versuchsausführung und Versuchsergebnisse. Diese Versuche sind entweder mit einem Versuchskrystall oder, wie oben angegeben, mit zwei Lösungskrystallen ausgeführt worden.

¹ *Zeitschr. f. Kristall.* 43 (1907), 38.

Als Versuchsflächen dienten neben der gewöhnlichen Würfelfläche die Flächen des Oktaeders und des Rhombendodekaeders. Die gewünschten Krystallflächen werden mittels einer Laubsäge aus grossen reinen Steinsalzkrystallen ausgeschnitten. Der Neigungswinkel der gewünschten Flächen gegen die Würfelfläche wurde mit einem Handgoniometer gemessen, der halbe Grade sicher abzumessen gestattet. Für die Dodekaederfläche soll der Neigungswinkel $\alpha = 135^\circ$, für den Oktaeder $\alpha = 125^\circ$ betragen. Nachdem mit der Laubsäge die gewünschten Flächen in grober Annäherung hergestellt worden waren, wurden sie dann auf feinkörnigem Glaspapier vorsichtig weiter gleichmässig abgeschliffen, bis sie die geforderte Neigung gegen die Würfelfläche erhielten. Das Abschleifen der Versuchsflächen konnte so auf $\pm 0.5^\circ$ geschehen. Aus diesen grösseren Platten wurden dann rechtwinklige Versuchsplatten von der üblichen Grösse herausgeschnitten, und auf einer mattierten Glasplatte mit Kochsalzpulver weiter abgeschliffen. Sämtliche Versuchsflächen, die des Würfels, des Oktaeders, und des Rhombendodekaeders wurden in der oben angegebenen Weise gleich behandelt. Nach einigen Sekunden des Lösungsvorganges wurden

Versuchsreihe mit einem Krystall.

Tabelle 4.

Ausflusgeschwindigkeit = 1450 ccm/min.

Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 302 cm/min.

Versuchstemperatur $t^\circ = 18^\circ$ C.

Δt	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$	Δt	$v = \frac{\Delta x}{\Delta t \cdot F}$
	$c = \frac{7}{8} C_0$.		$c = \frac{6}{8} C_0$.
	1. Würfelfläche.		1. Würfelfläche.
25.5	0.00369	12.5	0.00699
25.5	0.00340	12.2	0.00701
30.6	0.00351	12.2	0.00680
	$v_7 = 0.00353$		$v_6 = 0.00693$
	2. Dodekaederfläche.		2. Dodekaederfläche.
25.5	0.00357	12.2	0.00714
30.6	0.00340	12.2	0.00701
	$v_7 = 0.00348$		$v_6 = 0.00707$
	3. Oktaederfläche.		3. Oktaederfläche.
25.5	0.00307	12.2	0.00691
30.6	0.00370	12.2	0.00646
	$v_7 = 0.00338$	12.2	0.00646
			$v_6 = 0.00661$

Zusammenfassung der Resultate.

	r_7	v_6	$\frac{v_6}{r_7}$
Würfelfläche	0.00353	0.00693	1.97
Dodekaederfläche	0.00348	0.00707	2.03
Oktaederfläche	0.00338	0.00661	1.96

sämtliche Flächen gleich glasspiegelnd. Die sich bildenden kleinen Vertiefungen zeigten an den verschiedenen Flächen keine bemerkbare Unterschiede.

Versuchsreihe mit zwei Krystallen.

Tabelle 5.

Ausflusgeschwindigkeit = 1450 cm/min.
Lineare Strömungsgeschwindigkeit = 302 cm/min.
Versuchstemperatur $t^\circ = 18^\circ \text{ C}$.

$$\Delta t \quad v' = \frac{\Delta x'}{F \cdot \Delta t} \quad v'' = \frac{\Delta x''}{F \cdot \Delta t} \quad v''' = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{(F+f) \Delta t}$$

$$c = \frac{1}{8} C_0.$$

1. Würfelfläche.

20.4	0.00478	0.00750	0.00574
20.4	0.00455	0.00688	0.00542
25.5	0.00457	0.00696	0.00554
25.5	0.00449	0.00690	0.00549
	0.00460	0.00706	0.00555

2. Dodekaederfläche.

25.5	0.00470	0.00693	0.00562
25.5	0.00481	0.00696	0.00567
25.5	0.00454	0.00672	0.00544
	0.00468	0.00687	0.00558

3. Oktaederfläche.

20.4	0.00482	0.00720	0.00573
26.5	0.00465	0.00646	0.00543
25.5	0.00459	0.00663	0.00544
	0.00469	0.00676	0.00553

Zusammenfassung der Resultate.

	v'	v''	v'''
Würfelfläche	0.00460	0.00706	0.00555
Dodekaederfläche	0.00468	0.00687	0.00558
Oktaederfläche	0.00469	0.00676	0.00553

In der Versuchsreihe mit einem Krystall macht sich besonders zwischen der Würfel- und der Oktaederfläche ein kleiner Unterschied bemerkbar. Er liegt noch jedenfalls in den Fehlergrenzen und sieht man sich die einzelnen Werte für die Oktaederfläche an, so bemerkt man, daß sie etwas weniger gut untereinander stimmen, als die Werte für die übrigen Flächen. Dagegen zeigen die Versuchsergebnisse, die sich auf die zweite, geschützte Krystallfläche beziehen, (Tabelle 5) deutlich, daß bei der getroffenen Anordnung keine Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit dieser drei Flächen bestehen. Die gefundenen Werte für v' stimmen bis auf 2% genau.

Im Gegensatz zu den Wachstumserscheinungen und im Einklange mit der NERNSTschen Theorie des Auflösungsvorganges ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Krystallflächen des regulären Steinsalzes von ihrer kristallographischen Orientierung unabhängig. Wir glauben dieselbe Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit auch an Krystallen anderer Systeme wiederzufinden.

Die entsprechenden Versuche mit den verschiedenen Krystallflächen der Gipskrystalle und anderer Substanzen beabsichtigen wir binnen kurzer Zeit weiter zu führen.

Lemberg und Krakau, Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1907.

Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze.

II. Mitteilung.

Von

EUGEN SPITALSKY.

Mit 10 Figuren im Text.

Im folgenden soll ein höchst eigentümlicher Reaktionsverlauf beschrieben werden, welchen ich bei meinen Studien über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch freie Chromsäure beobachtet habe. Ein solcher oder ähnlicher Fall von isothermer Reaktionskinetik ist meines Wissens weder bis jetzt beobachtet worden, noch theoretisch vorausgesehen. Dieser Fall dürfte vielleicht nicht ohne Interesse sein, einerseits in Anbetracht der noch immer diskutierten Frage über die Analogie resp. den Unterschied zwischen gewöhnlichen chemischen Reaktionen (zumal in homogenen Systemen) und sogenannten Fermentreaktionen, andererseits hinsichtlich der Theorie der Zwischenstufen bei chemischen Vorgängen.

Mit der weiteren Ausarbeitung der zu beschreibenden Reaktion speziell auch ihrer Theorie und mit Aufsuchung analoger Fälle bin ich noch beschäftigt, jetzt möchte ich wegen Änderung meiner äußeren Umstände vorläufig nur das Tatsachenmaterial mitteilen, welches die Erscheinung selbst wiedergibt.

Die Anwesenheit von relativ erheblichen Mengen H⁺-Ion, wodurch sich die Dichromsäure von ihrem Neutralsalze, dem Dichromat unterscheidet,¹ ändert die Einwirkung auf das Wasserstoffsperoxyd ganz außerordentlich.

Unter Einwirkung des Kaliumdichromats ist die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds eine rein katalytische Reaktion mit einem

¹ Siehe: Über den Zustand der Chromsäure und der Chromate in wässriger Lösung. *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 265. Es seien hier einige Druckfehler der dortigen Abhandlung berichtigt: auf Seite 275 Anmerkung anstatt: *prakt. Chem.* lies: *phys. Chem.*; auf S. 275 Zeile 10 v. u. anstatt: molarerer lies: molarer; auf S. 277 Tabelle anstatt: 10⁴= lies: 10⁴·k=; auf S. 311 Anmerkung 1 anstatt: $\frac{0.456^3}{2}$ lies: 0.456³; auf S. 314 Zeile 11 v. o. anstatt: ungefähr gleich lies: ungefähr.

monomolekularen Reaktionsverläufe.¹ Da die Chromsäure durch das Wasserstoffsperoxyd zum Teil zu Chromion reduziert wird, könnte man erwarten, daß die Einwirkung freier Chromsäure auf das Wasserstoffsperoxyd einerseits in der katalytischen Zersetzung desselben, andererseits in der nebenhergehenden Reduktion der Chromsäure selbst bestehen wird, so daß man hier eine Katalyse mit einer den Katalysator zerstörenden Nebenreaktion haben wird. Das sollte sich in einem Abfall der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung äußern. Es hat sich aber etwas ganz anderes gezeigt. Schon mit bloßem Auge kann man den Unterschied zwischen der in meiner ersten Mitteilung beschriebenen Dichromatkatalyse und der Wirkung freier Chromsäure sehen. Während dort beim Zusammenmischen der Lösungen sich das Reaktionsgemisch unmittelbar braunrot färbte, dann diese Farbe mit dem Fortschreiten der Reaktion nach und nach verschwand und in die rotgelbe des Dichromates überging, färbt sich hier die Wasserstoffsperoxydlösung bei Zugabe von wenig Chromsäure momentan blau, welche Farbe aber nach 1—2 Minuten verschwindet, um der für die katalytische Reaktion charakteristischen braunroten Platz zu machen, dieselbe bleibt lange Zeit bestehen, selbst ihre Intensität nimmt dabei kaum ab², und dann wird beinahe plötzlich die Flüssigkeit zuerst dunkler und unmittelbar darauf hellrotgelb, wie eine gewöhnliche Chromsäurelösung. Parallel mit allen diesen Farbenänderungen entwickelt sich Sauerstoff und in dem Momente, wo die Lösung wieder hellrotgelb wird, hört die Sauerstoffentwicklung auf.

Man kann diese Erscheinung zu einem schönen Demonstrationsversuche für eine Katalyse mit direkt sichtbaren Zwischenprodukten und insbesondere für den merkwürdigen eben geschilderten Reaktionsverlauf machen, wenn man etwas mehr Chromsäure (etwa 5 ccm einer 0.01 molaren Lösung) auf konzentriertes Wasserstoffsperoxyd (etwa 20 ccm einer 20—30% Lösung) einwirken läßt und die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit auf 50—60° erwärmt, bis die Reaktion sehr energisch wird. Dabei fängt die braunrote Flüssigkeit an zu kochen und der Sauerstoff strömt mit Wasserdampf zusammen

¹ Erste Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 184. In dieser Abhandlung sind die Formeln $K_2Cr_2O_4$ in den Tabellen 4, 5 und 6 als K_2CrO_4 zu lesen. In Fig. 1 lies dort H_2O_2 statt K_2O_2 .

² Die zum Teil schon ausgeführte quantitative kolorimetrische Untersuchung der Konzentration des Zwischenproduktes im Laufe der Reaktion wird, besonders auch an anderen Beispielen, fortgesetzt.

aus dem kleinen Kölbchen heraus; durch die weitere Selbsterhitzung wird die Reaktion immer stürmischer, die Sauerstoff- und Dampfentwicklung immer heftiger und plötzlich mit einem Schlage hört das Kochen und die Gasentwicklung absolut auf und die Flüssigkeit wird gleichzeitig ebenso plötzlich wieder hellrotgelb. Setzt man jetzt zu einer Probe dieser die Chromsäure enthaltenden Flüssigkeit Schwefelsäure zu, dann zeigt sich keine Blaufärbung mehr, das Wasserstoffsperoxyd ist also vollständig zersetzt. Gibt man aber zu der hellrotgelb gewordenen Lösung frisches, konzentriertes Superoxyd, dann färbt sich die Flüssigkeit wieder von neuem rotbraun (ohne sich zuerst blau zu färben) und die Reaktion geht wieder wie vorher. Das Interessanteste zeigt sich aber erst bei genauen kinetischen Messungen. Sie wurden von mir genau so, wie mit den Chromaten¹ ausgeführt, d. h. es wurde die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung bei konstanter Temperatur $25^{\circ} \pm 0.02$ gemessen.

Analog der Beobachtung, daß die rotbraune Farbe der Lösung während der fortschreitenden Reaktion kaum schwächer wird, hat sich nun gezeigt, daß sich die Geschwindigkeit der Gasentwicklung bei einem Überschusse an Superoxyd bis gegen Ende der Reaktion sehr wenig ändert, dann aber nach 1 bis 2 Stunden, wenn etwa 90 % des Superoxyds schon zersetzt sind, beinahe plötzlich auf das zwei- bis dreifache steigt und dann ebenso schnell wieder fällt, um nach 5—10 Minuten gleich Null zu werden. Die Lösung enthält dann kein Superoxyd mehr, was schon daraus zu sehen ist, daß sich das der angewandten Superoxydmenge entsprechende Sauerstoffvolum entwickelt hat, welches auch nach 2 Tagen keine Zunahme mehr zeigt.

Von einer Reaktion mit irgendwelcher einfachen kinetischen Ordnung kann hier natürlich keine Rede sein. Um diese merkwürdige Reaktion näher zu untersuchen, habe ich mich daher vorläufig der graphischen Darstellung bedienen müssen, indem ich entweder die entwickelte Sauerstoffmenge resp. den prozentischen Umsatz als Funktion der Zeit, oder aber die in kleinen Intervallen gemessene mittlere Reaktionsgeschwindigkeit (die pro Zeiteinheit entwickelte Gasmenge resp. zersetzte Wasserstoffsperoxydmenge) als Funktion der in der Lösung noch vorhandenen Superoxydkonzentration aufzeichnete. Um alle Versuche miteinander leicht vergleichbar zu

¹ *Z. anorg. Chem.* 53, 184.

machen, habe ich die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die pro Zeiteinheit zersetzte Superoxydmenge ebenso wie seine jeweils noch vorhandene Konzentration in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches ausgedrückt, während tatsächlich je 20—32 ccm des Gemisches sich in dem Versuchskölbchen befanden.

In den folgenden Tabellen und Figuren werden bedeuten:

t = Zeit in Minuten;

x = das zur Zeit t direkt abgelesene Sauerstoffgasvolum in Kubikzentimetern bei der Temperatur ϑ° und dem korrigierten Druck p ;

C_1 bzw. C_2 = die daraus nach der Gleichung

$$C_1 = \frac{x \cdot 273 \cdot p \cdot 2}{(273 + \vartheta) \cdot 760 \cdot 22,4 \cdot v}$$

berechnete Superoxydmenge in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches (bei v ccm des Gemisches);

C_0 = die dem Endvolum des Gases entsprechende, durch die Titration mit Kaliumpermanganat immer kontrollierte Menge des angewandten Superoxyds ebenso in Molen pro Liter;

$C_2 - C_1$ = die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitmomenten t_2 und t_1 zersetzte Superoxydmenge;

$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ = die im Zeitmomente $\frac{t_1 + t_2}{2}$ herrschende mittlere Reaktionsgeschwindigkeit.

$C = C_0 - \frac{C_1 + C_2}{2}$ = die in diesem Momente noch vorhandene mittlere Superoxydkonzentration.

$$\frac{100 \cdot C_1}{C_0} = \text{der prozentische Umsatz im Momente } t.$$

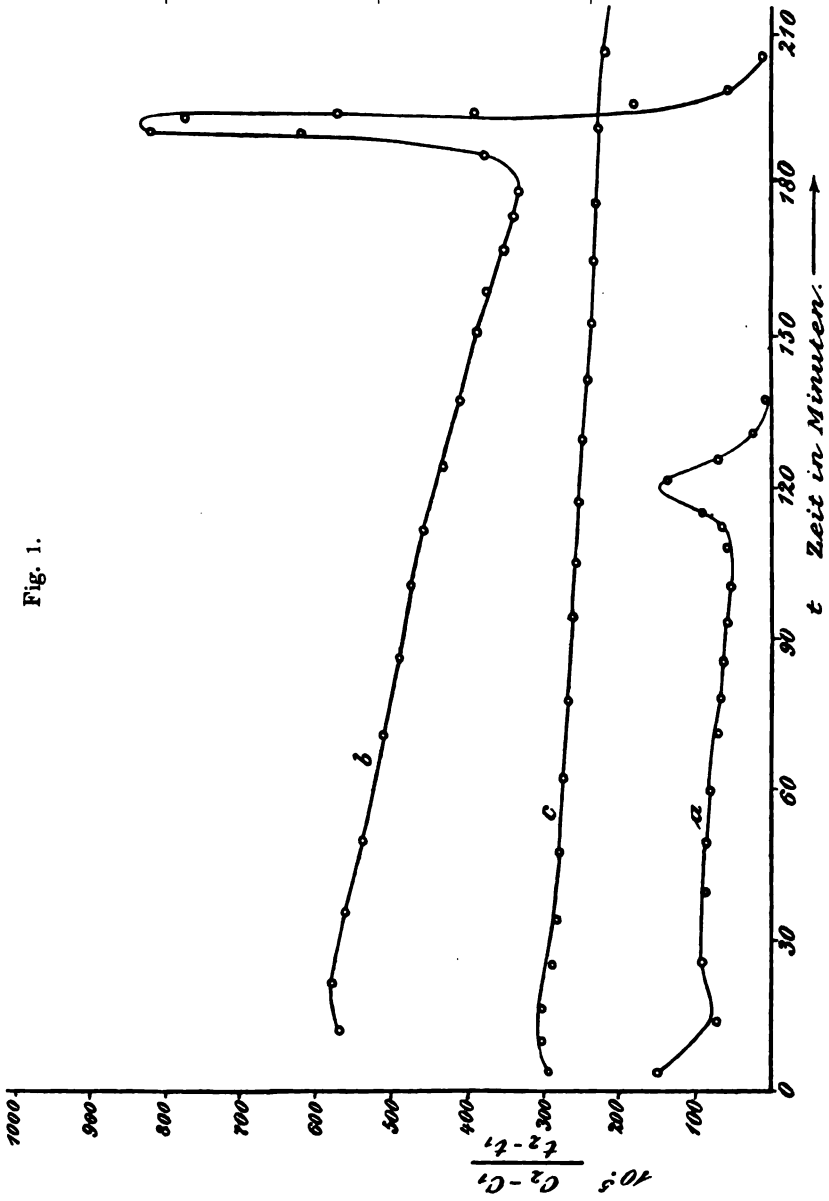
Trotz der scheinbaren Kompliziertheit der Reaktion, haben sich die Versuche als sehr gut reproduzierbar gezeigt, so daß die Geschwindigkeit in zwei gleichen Versuchen bis auf 2—5 % genau bestimmt werden konnte.¹

Um sowohl die Ausrechnungsweise zu zeigen, als den zeitlichen Verlauf einzelner Versuche zu veranschaulichen, führe ich nachstehend zwei Beispiele vollständig an, während ich des weiteren die entsprechenden Kurven und die zu diesen nur unmittelbar gehörigen Zahlen, oder sogar, wo die genaue Wiedergabe des allzugroßen

¹ Jeder von allen weiter mitzuteilenden Versuchen wurde mindestens zweimal ausgeführt.

Anfangskonzentration.

Kurve	Versuch	$C_0 \text{ H}_2\text{O}_2$	C_{CrO_3}
a	111	0.115	0.00149
b	195	0.948	0.00384
c	209	1.057	0.00192



Abgesehen von den Unregelmäßigkeiten am Anfang der Kurven, zeigen diese einen sehr gleichmäßigen Gang.¹

Die Kurve *c*, welche wegen Platzmangels nur zum Teil aufgezeichnet ist,² gehört zu einem Versuche mit den Anfangskonzentrationen $C_{CrO_3} = 0.00192$ und $C_{H_2O_2} = 1.057$ Mol. Der hier stehende Teil zeigt, wie wenig die Geschwindigkeit bei einem sehr grossen Überschusse an Superoxyd mit der Zeit abnimmt, obwohl sich die Konzentration des letzteren in dem hier angeführten Teile schon von 1.057 auf 0.510 geändert hat. Dieser Versuch ging noch 240 Minuten in demselben Tempo weiter, und dann nach 8 Stunden im Ganzen, als nur noch 0.039 Mol. pro Liter H_2O_2 unzersetzt geblieben waren (etwa 4% der anfänglichen Menge), stieg die Geschwindigkeit innerhalb 10 Minuten auf das dreifache, um gleich darauf auf Null zu fallen.

Aus der Fig. 1 bekommt man natürlich keine Übersicht über die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den angewandten Konzentrationen, welche man überhaupt erst dann sehen kann, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit nicht als Funktion der Zeit, sondern der Superoxydkonzentration betrachtet. Fig. 1 sollte nur zunächst den allgemeinen zeitlichen Reaktionsverlauf zeigen.

Variable Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds bei konstanter Chromsäurekonzentration.

Es wurde nunmehr systematisch untersucht, wie der Reaktionsverlauf von der angewandten Wasserstoffsuperoxydkonzentration bei konstanter Anfangskonzentration der Chromsäure abhängt. Da aber, wie gesagt, ein Teil der Chromsäure dabei reduziert wird, so war zuerst nachzusehen, wie diese Reduktion von der angewandten Superoxydmenge abhängt. Wäre die Reduktion nur eine gewöhnliche Nebenreaktion, dann müßte der am Ende der Wasserstoffsuperoxydzersetzung reduzierte Teil mit der Anfangskonzentration des H_2O_2 , resp. mit der Dauer des Versuches steigen.

¹ Die Unregelmäßigkeiten in den ersten 5–10 Minuten kommen daher, dafs die in den Fallröhrchen befindliche Katalysatorlösung nach dem Einfallen des Röhrchens in die Wassersuperoxydlösung sich nicht momentan mit derselben vollständig vermischt.

² In einer anderen Abhängigkeit wird dieser Versuch noch weiter (Fig. 3) unten vorkommen.

Die Versuche haben aber gezeigt, daß derselbe von der Superoxydanfangskonzentration und, in Prozent der angewandten Chromsäurekonzentration ausgedrückt, ebenso von dieser letzteren beinahe unabhängig ist. (Tabelle 1.)

Tabelle 1.

Anfangskonzentration		Reduzierter Teil der Chromsäure in %
des H_2O_2	CH_2O_2 der Chromsäure CrO_3	
0.225	0.00384	25
0.225	0.00384	25
0.450	0.00384	26
8.50	0.00384	28
0.291	0.0051	28
0.582	0.0051	28
1.165	0.0051	29
0.582	0.0102	29

Daraus geht hervor, daß die Reduktion der Chromsäure, wenn sie auch als eine Nebenreaktion stattfindet, jedenfalls viel schneller vor sich geht, als die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds, und daß alles, was von der Chromsäure bei ihrer gegebenen Konzentration (ohne überschüssige fremde Säure) durch einen Überschufs von Wasserstoffsperoxyd reduziert werden kann, in allen in der Tabelle 1 angeführten Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des H_2O_2 auch tatsächlich immer und unabhängig von der Zeitdauer der Hauptreaktion d. h. der Katalyse reduziert wird. Es liegt nahe zu vermuten, daß diese Reduktion sogleich nach dem Zusammenmischen der Lösungen (Blaufärbung) stattfindet, so daß alle Versuche mit gleicher Anfangskonzentration der Chromsäure auch gleiche katalytisch aktive (unreduzierte) Menge des Katalysators haben, was durch besondere weiter unten zu besprechende Versuche noch wahrscheinlicher gemacht werden wird.

Entsprechend der Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffsperoxydzersetzung, abgesehen von ihrem am Ende der Reaktion stattfindenden Hinaufsteigen, sich sehr wenig mit der Konzentration des H_2O_2 ändert, hat sich bei den kinetischen Versuchen zunächst gezeigt, daß bei gleicher Katalysatormenge der relative Umsatz in Prozenten der angewandten Wasserstoffsperoxydmenge in gleichen Zeiten um so kleiner ist, je größer die angewandte Superoxydmenge war.¹ In der

¹ Wie wir im Schlußkapitel sehen werden, liegt hierin eine auffallende Analogie mit manchen Fermentreaktionen.

Fig. 2 und Tabelle 2 sind die diesbezüglichen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ver- such	Kurve Fig. 2	C_{CrO_3}	$C_{H_2O_2}$	Umsatz in % nach 10 Min.	Umsatz in % nach 30 Min.	Umsatz in % nach 70 Min.
114	<i>a</i>	0.00298	0.049	96		
110	<i>b</i>	0.00298	0.115	24	62	
105		0.00298	0.117	24	60	
113	<i>c</i>	0.00298	0.240	12	34	74
109	<i>d</i>	0.00298	0.498	6	20	47
118		0.00384	0.178	26	64	
187		0.00384	0.390	11	34	72
195		0.00384	0.948	7	19	42

Die Zahlen der vierten und der drei letzten Kolonnen sind nicht genau umgekehrt proportional, weil die Reaktionsgeschwindigkeit doch nicht ganz unabhängig von der vorhandenen Wasserstoff-superoxydkonzentration ist.

Trägt man die Versuchsergebnisse in ein Koordinatensystem (Fig. 3) mit der Ordinate „Reaktionsgeschwindigkeit“ und der Abszisse „noch vorhandene H_2O_2 -Konzentration“ ein, dann sieht man zuerst, daß die Geschwindigkeit ähnlich wie in Fig. 1 mit abnehmender H_2O_2 -Konzentration relativ nur sehr wenig bis zu einem Minimum abnimmt, worauf sie dann sehr steil bis zu einem scharf ausgeprägten Maximum steigt und sehr schnell wieder fällt. Die Abnahme der Geschwindigkeit mit der H_2O_2 -Konzentration im nahezu horizontalen Teile der Kurven läßt sich ungefähr durch die Beziehung

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^{1/2}$$

ausdrücken, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist ungefähr proportional der dritten Wurzel aus der Substratkonzentration. Diese Formel gilt jedoch nur angenähert, indem die Geschwindigkeit, wo sie sich dem Minimum nähert, noch weniger abnimmt, als es der obigen Formel entspricht. Das zeigt, daß die wahre Abhängigkeit eine kompliziertere ist.

Aus dem Vergleiche verschiedener Versuche mit gleicher Konzentration der Chromsäure geht jedoch hervor, daß es jedenfalls eine eindeutige Beziehung zwischen der Geschwindigkeit und der

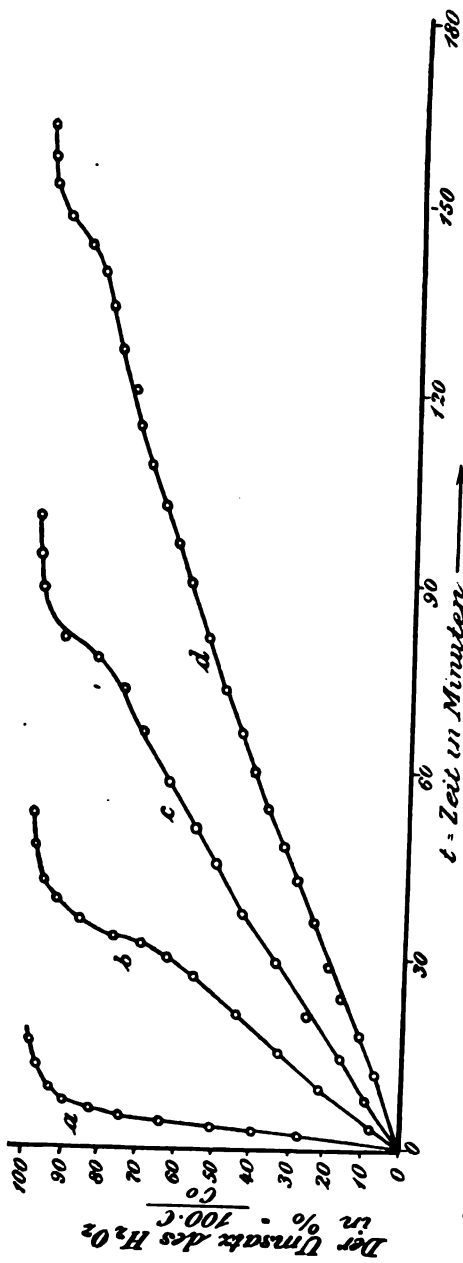


Fig. 2.

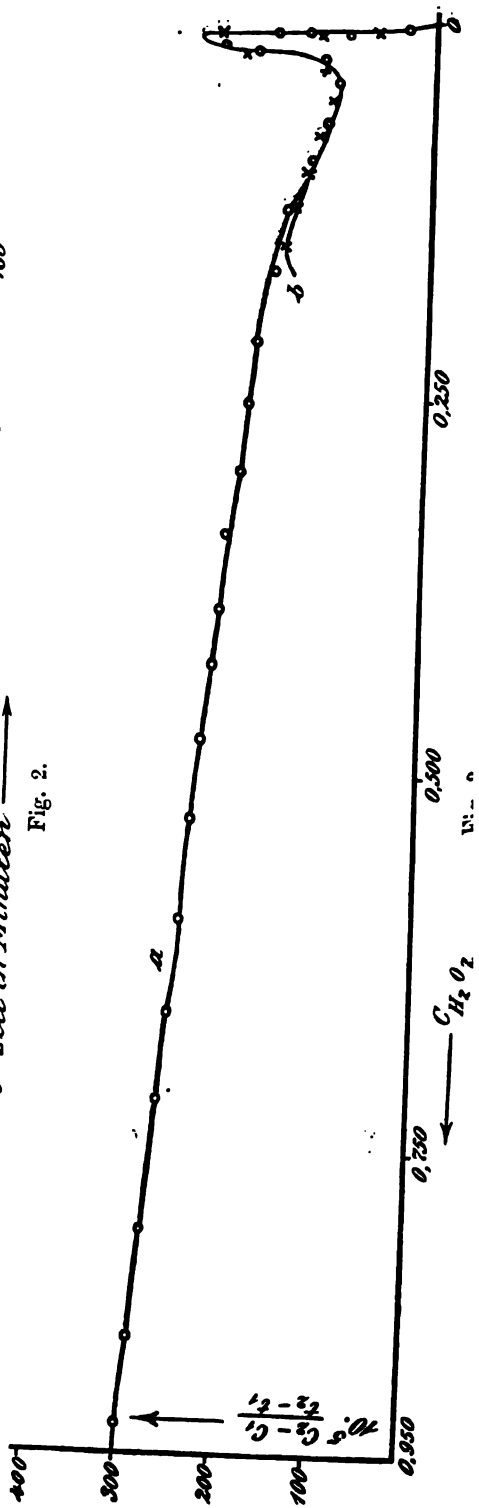


Tabelle zu der Fig. 3.

$C_{CrO_2} = 0.00192.$

Kurve a Versuch 209 $C_0 = 1.057$	$C = C_0 - \frac{C_1 - C_2}{2}$	0.953	0.908	0.872	0.802	0.707	0.659	0.598	0.529	0.477	0.393	0.310	0.243	0.187
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	302	294	291	279	268	260	249	242	236	214	205	192	175
Fortsetzung der Kurve a	$10^5 \cdot \frac{C_3 - C_1}{t_3 - t_1}$	0.166	0.148	0.125	0.115	0.104	0.080	0.068	0.053	0.039	0.029	0.022	0.018	0.009
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	168	161	158	146	135	129	115	108	108	126	191	254	239
Kurve b Versuch 131 $C_0 = 0.170$	C	0.163	0.146	0.127	0.114	0.104	0.096	0.086	0.056	0.045	0.034	0.023	0.015	0.008
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	155	147	151	150	149	129	118	110	104	120	210	260	130

Tabelle zu der Fig. 4.

$C_{CrO_2} = 0.00298.$

Kurve a Versuch 109 $C_0 = 0.498$	C	0.485	0.487	0.443	0.401	0.357	0.307	0.259	0.202
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	308	303	362	360	343	380	318	303
Fortsetzung der Kurve a	$10^5 \cdot \frac{C_3 - C_1}{t_3 - t_1}$	0.178	0.133	0.104	0.090	0.064	0.043	0.040	0.036
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	287	263	240	223	209	276	345	420
Kurve b Versuch 113 $C_0 = 0.241$	C	0.200	0.180	0.150	0.128	0.110	0.095	0.068	0.048
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	252	273	270	257	246	230	210	250
Kurve c Versuch 110 $C_0 = 0.115$	C	0.110	0.100	0.088	0.070	0.056	0.044	0.036	0.023
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	300	248	218	220	230	298	405	463
Kurve d Versuch 114 $C_0 = 0.049$	C	0.088	0.026	0.018	0.014	0.012	0.008	0.004	
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	738	580	450	347	254	150	070	

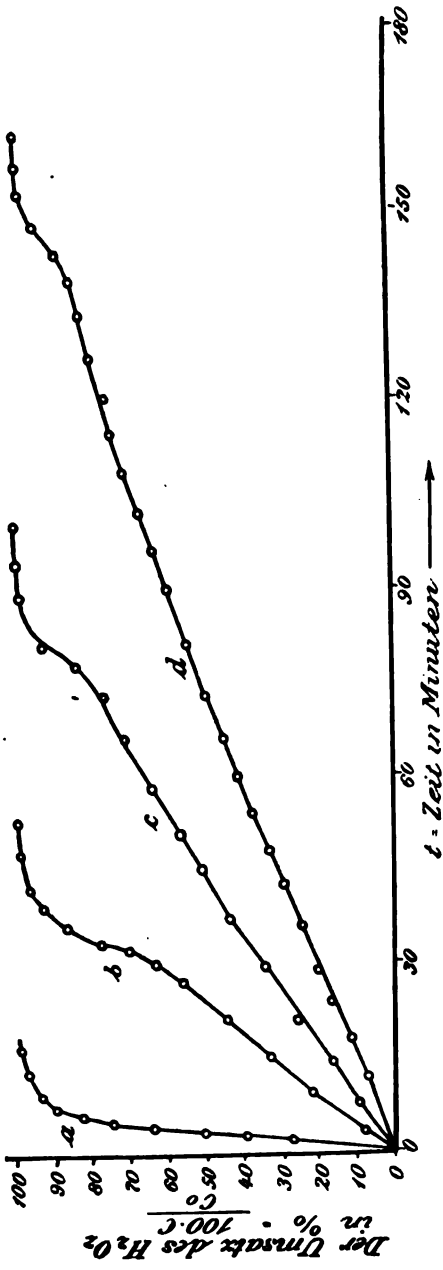


Fig. 2.

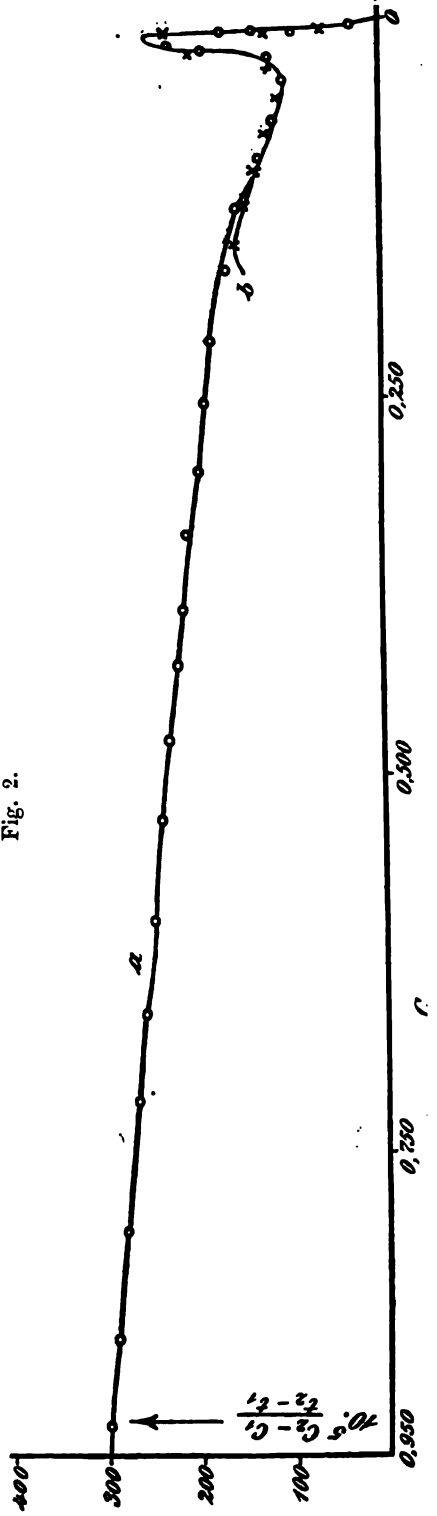


Tabelle zu der Fig. 3.

$$C_{CrO_2} = 0.00192.$$

Kurve a Versuch 209 $C_0 = 1.057$	$C = C_0 - \frac{C_1 - C_2}{2}$	0.953	0.908	0.872	0.802	0.707	0.659	0.598	0.529	0.477	0.393	0.310	0.243	0.187
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	302	294	291	279	268	260	249	242	236	214	205	192	175
Fortsetzung der Kurve a	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	0.166	0.148	0.125	0.115	0.104	0.080	0.068	0.053	0.029	0.022	0.018	0.013	0.009
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	168	161	153	146	135	129	115	108	103	126	191	254	239
Kurve b Versuch 191 $C_0 = 0.170$	C	0.163	0.146	0.127	0.114	0.104	0.096	0.066	0.056	0.045	0.034	0.023	0.015	0.011
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	155	147	151	150	149	129	118	110	104	120	210	260	130

Tabelle zu der Fig. 4.

$$C_{CrO_2} = 0.00298.$$

Kurve a Versuch 109 $C_0 = 0.498$	C	0.485	0.487	0.443	0.401	0.357	0.307	0.259	0.202
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	308	303	362	360	343	330	318	303
Fortsetzung der Kurve a	C	0.178	0.133	0.104	0.090	0.064	0.043	0.040	0.036
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	287	263	240	223	209	276	345	420
Kurve b Versuch 113 $C_0 = 0.241$	C	0.200	0.180	0.150	0.128	0.110	0.095	0.068	0.048
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	252	273	270	257	246	230	210	250
Kurve c Versuch 110 $C_0 = 0.115$	C	0.110	0.100	0.088	0.070	0.056	0.044	0.036	0.023
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	300	248	218	220	230	298	405	463
Kurve d Versuch 114 $C_0 = 0.049$	C	0.088	0.026	0.018	0.014	0.012	0.008	0.004	
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	738	580	450	347	254	150	070	

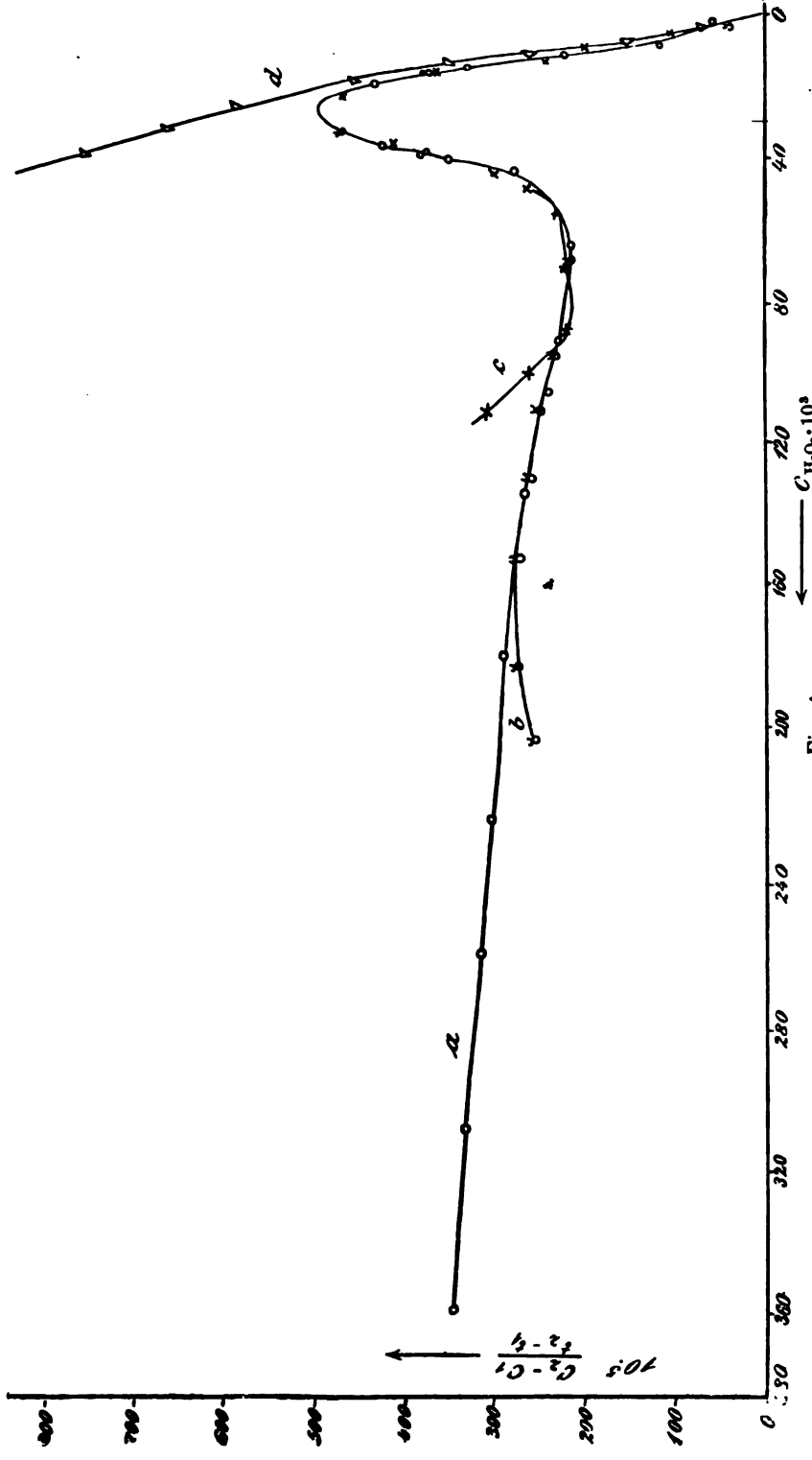


Fig. 4.

vorhandenen Wasserstoffsuperoxydkonzentration gibt, d. h., dafs zu einer jeden Wasserstoffsuperoxydkonzentration eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit gehört unabhängig von der anfänglichen Superoxydmenge. In den Figg. 3 und 4 sind mehrere Versuche mit verschiedener Anfangskonzentration des H_2O_2 , aber mit je gleicher C_{CrO_3} , aufgetragen.

Man sieht, dafs die Kurven mit kleineren Anfangskonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds (*c*, *b*) (nach unwesentlichen Unregelmäßigkeiten am Anfang¹) mit den Kurven, welche schon die fünf- bis sechsfache Menge des zersetzten Superoxydes anzeigen, vollständig zusammenfallen. Versuche *a* und *b*, Fig. 3, welche nacheinander in sehr verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Präparaten sowohl des H_2O_2 , als der Chromsäure gemacht wurden, zeigen z. B. die Übereinstimmung innerhalb 2—3% der Geschwindigkeiten und ebenso alle anderen. Die Übereinstimmung ist nicht nur im horizontalen Teile der Kurven eine gute, sondern auch in dem plötzlichen Anstieg am Ende, — wenn auch die Versuchsfehler in diesem Abschnitte der Kurven etwas gröfser sind, als in dem ersten Teile, was an der Messung einer grofsen sich sehr schnell ändernden Geschwindigkeit in kleinen Zeitintervallen (alle Minuten) liegt.² Kurve *d*, Fig. 4, zeigt einen Versuch mit einer Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds, welche nicht viel gröfser war, als diejenige, bei welcher das Maximum der Geschwindigkeit auftritt. Wegen der auch bei der Reduktion stattfindenden Gasentwicklung fällt die Anfangsgeschwindigkeit etwas zu grofs aus, nimmt aber gleich ab und dann fällt diese Kurve mit den letzten absteigenden Ästen anderer Kurven zusammen.

Aus allen diesen Versuchen kann man schliessen:

Bei gegebener Konzentration der Chromsäure:

Die Geschwindigkeit ist in jedem Momente definiert durch die vorhandene Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds.

Die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, bei welcher das Minimum und das Maximum der Geschwindig-

¹ Siehe Anm. 1 S. 79.

² Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dafs die Schüttelgeschwindigkeit des Apparates (300 Touren pro Minute) genügend grofs war, um keinen weiteren Einfluss auf die Gasentwicklung zu haben. Vergl. die erste Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* 53, 184. — WALTON, *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 185.

keit auftreten, ist eine bestimmte und von der Anfangskonzentration des Superoxyds unabhängige.

Daraus folgt unter anderem, daß die teilweise Reduktion der Chromsäure in ihrem zeitlichen Verlaufe keinen störenden Einfluß auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ausübt. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß diese Reduktion sogleich nach dem Zusammenmischen der Lösungen sehr schnell stattfindet, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit. Man kann sich denken, daß bei allen obigen Versuchen gleich am Anfang der Reaktion stets ein gleicher Bruchteil (vergl. Tabelle 1 Seite 80) der Chromsäure reduziert wird und der zurückgebliebene Teil weiter katalytisch wirkt. Daß diese Wirkung nicht eine einfache ist, geht aus der Gestalt der Kurven hervor. Jedenfalls muß aber der Zustand des Katalysators in allen angeführten Versuchen unabhängig von den ursprünglichen H_2O_2 -Konzentrationen der gleiche und in jedem Augenblicke der Katalyse durch die jeweilige H_2O_2 -Konzentration eindeutig bestimmt sein.

Es war interessant, noch nachzusehen, welchen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit der Chromsäure der am Ende der Reaktion stattfindende Anstieg der Geschwindigkeit ausübt, d. h. ob hier nicht irgendwelche irreversible Änderungen in dem Zustande des Katalysators vorliegen. Um das zu entscheiden, habe ich zu dem Reaktionsgemische (22 ccm) mit den Anfangskonzentrationen $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.916$ und $C_{\text{CrO}_3} = 0.00384$ Mol. pro Liter, nachdem alles Wasserstoffsuperoxyd sicher zersetzt worden war, eine frische Portion desselben (2 ccm einer 30%igen H_2O_2 -Lösung) zugegeben und den Reaktionsverlauf wieder verfolgt. Dann wurden zu diesem Gemische nach Beendigung der Reaktion wieder 2 ccm der Superoxydlösung gegeben und die Reaktion zum drittenmal in derselben Flüssigkeit gemessen.

Fig. 5 gibt diese Versuche wieder. Die Kurven *a*, *b* und *c* verlaufen ganz parallel. Die Geschwindigkeitswerte von *b* und *c* sind nur etwas, d. h. annähernd proportional der durch die Neuzugabe der H_2O_2 -Lösung stattfindenden Verdünnung (das erste Mal von 22 ccm auf 24, das zweite Mal auf 26 ccm) der Chromsäure vermindert. Zur Kontrolle wurde noch ein Normalversuch (Kurve *d*) mit einer frischen Chromsäurelösung gemacht, indem zu dem üblichen Reaktionsgemisch (20 ccm H_2O_2 und 2 ccm Chromsäurelösung) noch 4 ccm Wasser zugegeben wurden, so daß die Verdünnung der genommenen Chromsäure von vornherein derjenigen im Versuch *c*, Kurve *c*, gleich war. Innerhalb der Versuchsfehler sind die Geschwindigkeitswerte in diesen Ver-

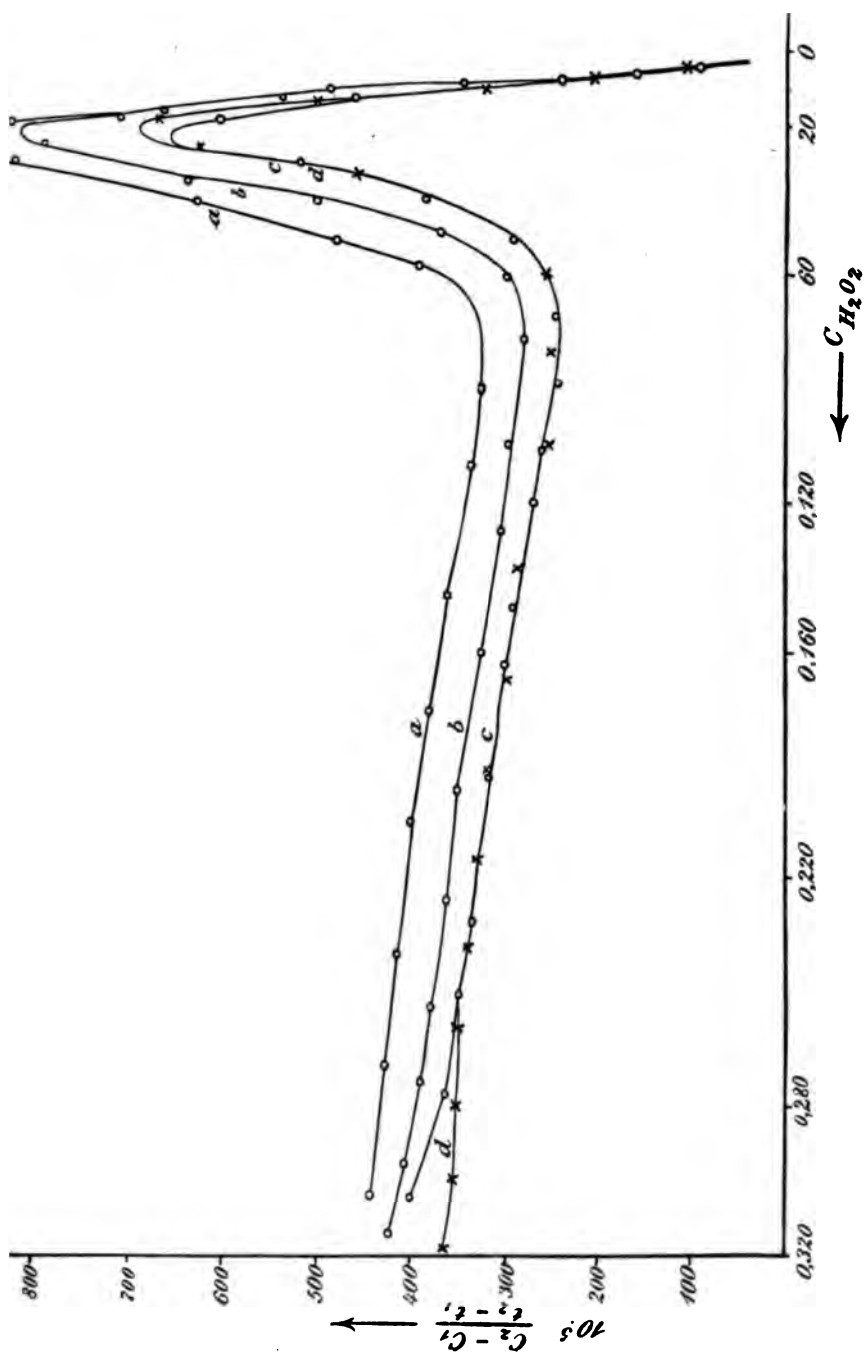


Fig. 5.

Tabelle zu der Fig. 5.

Kurve a	C	0.305	0.270	0.240	0.205	0.175	0.145	0.110	0.090	0.057	0.040	0.030	0.021	0.018	0.010	0.008	0.004	
Versuch 195	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	442	430	418	400	380	362	338	328	393	790	820	828	712	488	345	98	
$C_0 = 0.927$																		
Kurve b	C	0.325	0.296	0.274	0.254	0.226	0.197	0.160	0.128	0.105	0.076	0.060	0.040	0.035	0.026	0.018	0.012	0.008
Versuch 197	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	423	406	393	380	362	353	324	302	298	282	300	502	600	791	712	540	180
$C_0 = 0.386$																		
Kurve c	C	0.305	0.278	0.252	0.232	0.193	0.163	0.120	0.106	0.088	0.070	0.050	0.039	0.030	0.019	0.012	0.008	0.004
Versuch 199	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	400	362	348	337	320	300	272	262	243	243	292	388	520	605	462	240	102
$C_0 = 0.354$																		
Kurve d	C	0.300	0.280	0.259	0.238	0.215	0.192	0.167	0.138	0.105	0.080	0.059	0.033	0.026	0.019	0.014	0.010	0.004
Versuch 208	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	358	357	357	340	328	319	300	288	257	250	260	460	625	690	502	322	105
$C_0 = 0.354$																		

Anmerkungen: Das Reaktionsgemisch im Versuche 197 (Kurve b) wurde durch Zusatz von 2 cem 30% Wasserstoff-superoxyd-lösung zu der nach Beendigung der Reaktion im Versuche 195 (Kurve a) zurückgebliebenen Flüssigkeit hergestellt.

Das Reaktionsgemisch im Versuche 199 (Kurve c) wurde auf dieselbe Weise aus der Rückstandsflüssigkeit des Versuches 197 (Kurve b) hergestellt.

Das Reaktionsgemisch im Versuche 208 wurde frisch, wie gewöhnlich aus H_2O_2 -Lösung und CrO_2 -Lösung hergestellt. (Vgl. S. 86).

suchen *c* und *d* die gleichen. Die Kurven fallen vollständig zusammen. Daraus folgt, daß in der bei den Versuchen *a*, *b* und *c* nacheinander angewandten Chromsäure, außer der gleich am Anfang des ersten Versuches stattgefundenen teilweisen Reduktion, keine weiteren irreversiblen Änderungen vorgekommen sind, während diese kleine Chromsäuremenge (0.000084 Mol.) im ganzen 0.039 Mol. reines Wasserstoffsperoxyd mit Entwicklung von 470 ccm O₂ zersetzt und zweimal den heftigen Anstieg der Geschwindigkeit verursacht hatte. Diese kleine Menge kann folglich auch weiter unbegrenzte Mengen des Wasserstoffsperoxyds mit demselben Reaktionsverlaufe zersetzen, ohne selbst dabei weiter zerstört zu werden. Daraus folgt, daß der Zustand des Katalysators in allen angeführten Versuchen nicht nur im nahezu horizontalen Teile der Kurven, sondern auch in jedem beliebigen Punkte der gleiche bleibt, oder aber, wenn sich dieser Zustand mit fortschreitender Reaktion überhaupt ändert, so müssen diese Änderungen reversibler Natur mit einem sich momentan einstellenden Gleichgewicht sein, so daß bei gegebener Temperatur der Zustand des ganzen, aus Wasserstoffsperoxyd, zum Teil reduzierter Chromsäure und Wasser bestehenden, den Sauerstoff entwickelnden Systems durch die jeweils vorhandene Wasserstoffsperoxydkonzentration von Anfang bis zum Ende der Reaktion vollständig definiert ist.

Variable Chromsäurekonzentration

Es haben sich auch bei der kinetischen Untersuchung variabler Chromsäurekonzentrationen leicht übersichtliche Verhältnisse ergeben. Da, wie gezeigt, die Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, so können die Versuche auch mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des letzteren zum Vergleich mit herangezogen werden. Fig. 6 enthält die diesbezüglichen Resultate.

Im gradlinigen Teile verlaufen alle Kurven parallel und die Geschwindigkeiten, verglichen bei gleichen Punkten der Abszisse, sind ungefähr proportional der Anfangskonzentration der Chromsäure mit einer allerdings nicht großen Abweichung zugunsten der konzentrierten Chromsäurelösungen (s. Tabelle 3, fünfte und siebente Spalte). Das Ansteigen der Geschwindigkeit und ihr Maximum findet um so früher, d. h. bei um so größerer noch vorhandenen Konzentration des Wasserstoffsperoxyds statt, je konzen-

trierter die Chromsäure ist. Allerdings reicht die Genauigkeit der Meßmethode doch nicht aus, um die Punkte der Abszisse, wo

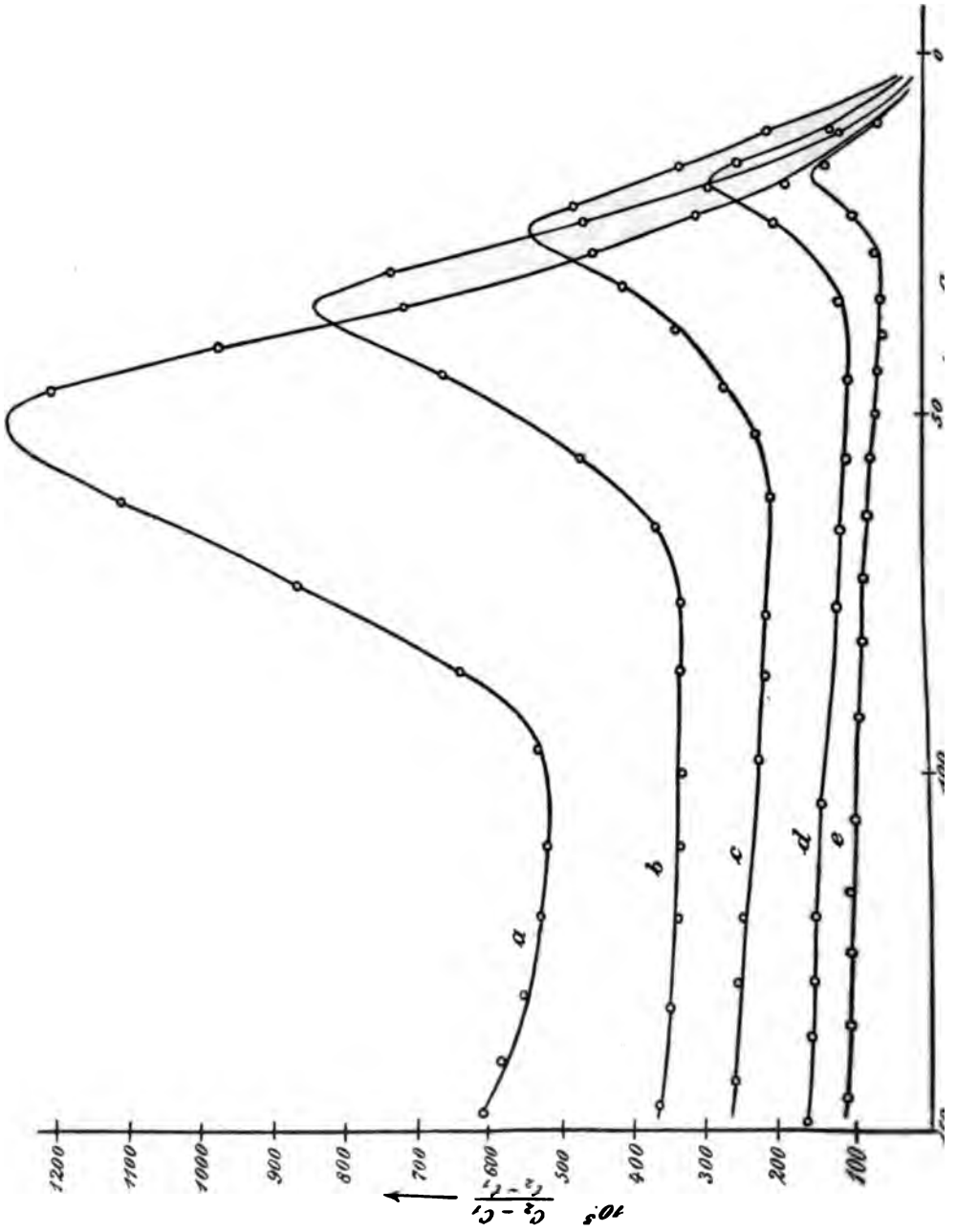


Tabelle 3 (vergl. Fig. 6).

Versuch	Kurve in der Fig. 6	C_{CrO_3}	$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ bei $C_{H_2O_2} = 0.120$	$\frac{v}{C_{CrO_3}}$	$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ bei $C_{H_2O_2} = 0.090$	$\frac{v'}{C_{CrO_3}}$	$C_{max.}$	$\frac{C_{max.}}{C_{CrO_3}}$	$C_{min.}$ unscharf
144	a	0.00510	0.00520	1.0			0.050	10	0.11
137	b	0.00384	0.00350	0.9	0.00330	0.85	0.035	9	0.095
113	c	0.00298	0.00260	0.9	0.00220	0.7	0.025	8	0.06
131	d	0.00192	0.00150	0.8	0.00125	0.7	0.017	9	0.04
111	e	0.00149			0.00090	0.6	0.015	10	0.08

das Maximum und noch weniger, wo das Minimum der Geschwindigkeit liegt, genügend genau zu bestimmen. Es ergibt sich trotzdem ziemlich deutlich die Proportionalität zwischen der ursprünglichen Chromsäurekonzentration und der dem Maximum der Geschwindigkeit entsprechenden H_2O_2 -Konzentration $C_{max.}$ (Spalte 8 und 9, Tabelle 3).

Durch graphische Interpolation läßt sich zeigen, daß auch die Geschwindigkeit selbst, welche bei jeder Chromsäurekonzentration im Maximum erreicht wird, ungefähr proportional der letzteren ist.

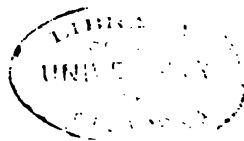
Wenn auch mit gewisser Vorsicht, kann man aus diesen Resultaten schließen, daß bei konstanter Temperatur die Geschwindigkeit der Wasserstoffsperoxydzersetzung auch bei verschiedenen Chromsäurekonzentrationen einerseits durch diese, andererseits durch die in jedem Momente vorhandene Wasserstoffsperoxydkonzentration eindeutig bestimmt wird.

Übergang zu der monomolekularen Reaktion.

Obwohl der Unterschied im zeitlichen Verlaufe der katalytischen Wirkung freier Dichromsäure und derjenigen ihres Neutralsalzes, des Dichromates, sehr groß ist, läßt sich ein Übergang zwischen beiden doch leicht experimentell realisieren. Der Hauptgrund des Unterschiedes liegt in erster Linie darin, daß, während von der freien Chromsäure in den von mir untersuchten Versuchsbedingungen etwa 28% reduziert werden, das Dichromat am Ende der Wasserstoffsperoxydkatalyse sich als intakt geblieben erweist.¹ Diese Reduktion für sich allein erklärt aber noch bei weitem nicht den großen Unterschied in der Kinetik zwischen der Reaktion erster Ordnung²

¹ Vergl. Erste Mitteilung, l. c. S. 188, Tabelle 1.

² Dasselbst S. 186.



und der oben wohl überhaupt zum erstenmal beschriebenen Art der Katalyse.¹

Um den Übergang zwischen diesen beiden kinetischen Typen zu realisieren, braucht man nur in der Dichromsäure das H⁺-Ion nach und nach durch das Kaliumion zu ersetzen, entweder durch allmähliche Neutralisation derselben mit Kalilauge, oder, was dasselbe ist, durch entsprechendes Zusammenmischen freier Chromsäure mit Kaliummonochromat. Fig. 7 stellt ein Beispiel eines solchen, wenn auch nicht ganz allmählichen, Überganges dar.

Man sieht zunächst, daß die Geschwindigkeit im ersten Teile der Reaktion bei freier Chromsäure (Kurve *a*) eine viel kleinere als bei der äquivalenten Menge Dichromat (Kurve *c*) ist, wobei dieser Unterschied, (welcher zuerst viel größer als der dem reduzierten Bruchteile der freien Chromsäure entsprechende ist,²) mit fortschreitender Reaktion immer kleiner wird, bis sich die Kurven etwas über dem Minimum bei freier Chromsäure schneiden, um dann wieder weit auseinander zu gehen, so daß die dem Maximum entsprechende Geschwindigkeit bei der Dichromsäure 8 mal so groß ist, als die Geschwindigkeit bei Dichromatkatalysator und derselben H₂O₂-Konzentration (0.03 Mol. pro Liter). Ersetzt man das H⁺-Ion freier Dichromsäure durch Kaliumion (Versuch *b*) nur soweit, daß der Katalysator ein Gemisch aus äquivalenten Mengen Dichromsäure und Kaliumdichromats darstellt, dann zeigt sich die folgende merkwürdige Erscheinung: Die Anfangsgeschwindigkeit (Kurve *b*) steigt sogar über die des reinen Kaliumdichromats (Kurve *c*) hinauf, nimmt jedoch mit abnehmender Wasserstoffsuperoxydkonzentration viel stärker, als bei reiner Dichromsäure (Kurve *a*) ab und geht zunächst beinahe parallel derjenigen des Dichromats, um sich dann allmählich von dieser zu entfernen und darauf einen ebenso großen und scharfen Anstieg, wie bei reiner Chromsäure (Kurve *a*) durchzumachen. Weitere Versuche mit derselben konstanten Gesamtchromkonzentration wurden nicht gemacht, es läßt sich jedoch aus anderen weiter unten mitzuteilenden Versuchen sehen,

¹ Die weitere Untersuchung wird eventuell zeigen, in welchem Zusammenhang mit der gebräuchlichsten Theorie der Katalyse, d. h. der Theorie der Folge-reaktionen, der hier beschriebene Fall zu bringen wäre.

² Bei steigender Wasserstoffsuperoxydkonzentration wird dieser Unterschied immer größer, weil die Geschwindigkeit bei Dichromat proportional der Superoxydkonzentration (Reaktion erster Ordnung), dagegen bei freier Chromsäure nur ungefähr proportional der dritten Wurzel aus derselben ist.

dafs, je mehr sich die ursprüngliche Zusammensetzung des Katalysators derjenigen des Dichromats nähert, um so deutlicher und genauer der erste Teil der Kurve derjenigen des Dichromats parallel

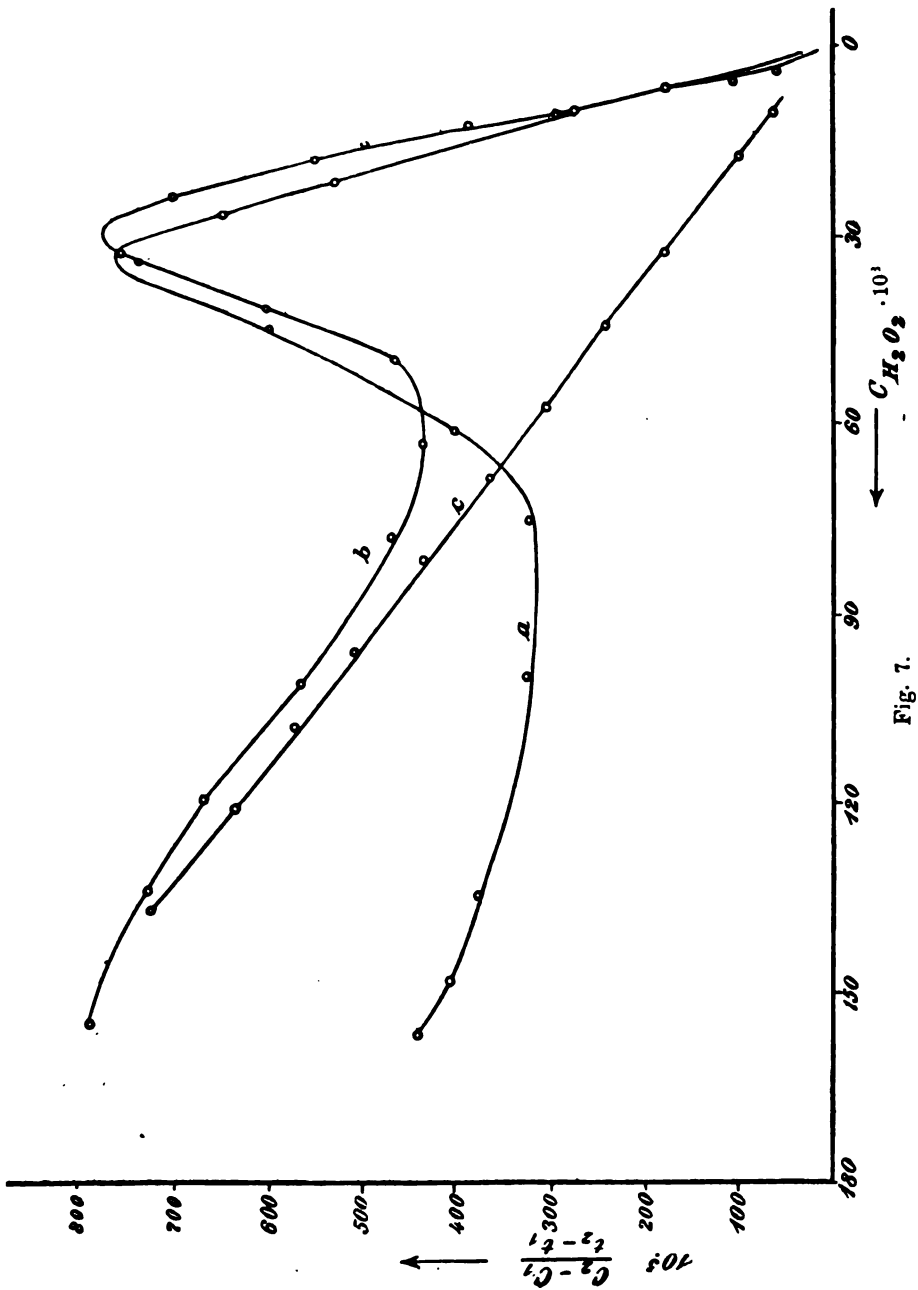


Fig. 7.

Tabelle zu der Fig. 7.

Kurve a, Vers. 118 $C_{CrO_3} = 0.00384$ $C_0 = 0.170$	C	0.157	0.148	0.134	0.118	0.100	0.075	0.061	0.045	0.033	0.026	0.022	0.011	0.007	0.004
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	442	407	378	340	322	323	402	600	760	650	528	278	180	62
Kurve b, Vers. 148 $C_{CrO_3} = 0.00288 +$ $C_{K_2CrO_4} = 0.00096$ $C_0 = 0.170$	C	0.155	0.133	0.119	0.101	0.078	0.063	0.050	0.042	0.034	0.024	0.018	0.014	0.011	0.005
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	792	728	672	567	472	440	470	602	740	702	575	392	293	112
Kurve c,* Vers. 147 $C_{CrO_3} = 0.00192 +$ $C_{K_2CrO_4} = 0.00192$ $C_0 = 0.170$	C	0.137	0.121	0.108	0.096	0.082	0.068	0.057	0.044	0.032	0.022	0.018	0.011	0.007	0.004
	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	722	640	571	510	458	365	308	242	180	100	69			

* Dieser zweimal wiederholte Versuch wurde mit mehreren Versuchen mit äquivalenter Kaliumdichromatkonzentration verglichen und sehr gut übereinstimmend gefunden.

verläuft, und daß dann um so später (bei um so kleinerer Superoxydkonzentration) das Maximum auftritt, bis dieses ganz verschwindet (bei ca. 0.0005 H-Ion pro Liter auf 0.00092 Mol. $Cr_2O_7^{2-}$), indem die Reaktion bis zum Ende monomolekular, mit einer um ca. 13—15 % höheren Geschwindigkeitskonstante, als mit Dichromat, verläuft. Einen allmählichen und experimentell anschaulicheren Übergang bekommt man, wenn man zu einer konstanten Menge freier Chromsäure nach und nach Kaliummonochromat zusetzt. Theoretisch stellt jedoch diese Versuchsreihe, Fig. 8, insofern einen verwickelteren Fall dar, als die Gesamtschromkonzentration bei steigendem Zusatz von Monochromat auch steigt.

Da das Kaliummonochromat, zu freier Chromsäure zugesetzt, eine ihm äquivalente H-Ionmenge neutralisiert,¹ kann sein Einfluß auf die katalytische Wirkung freier Chromsäure qualitativ wenigstens als derjenige des Alkalis betrachtet werden. Man sieht aus den an-

¹ Über den Zustand der Chromsäure und der Chromate in wässriger Lösung. *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 291.

geführten Beispielen (Fig. 8 und besonders Fig. 7), welch großen Einfluss auf das Zeitgesetz des Reaktionsverlaufes die An- bzw. Abwesenheit des H⁺-Iones ausübt.

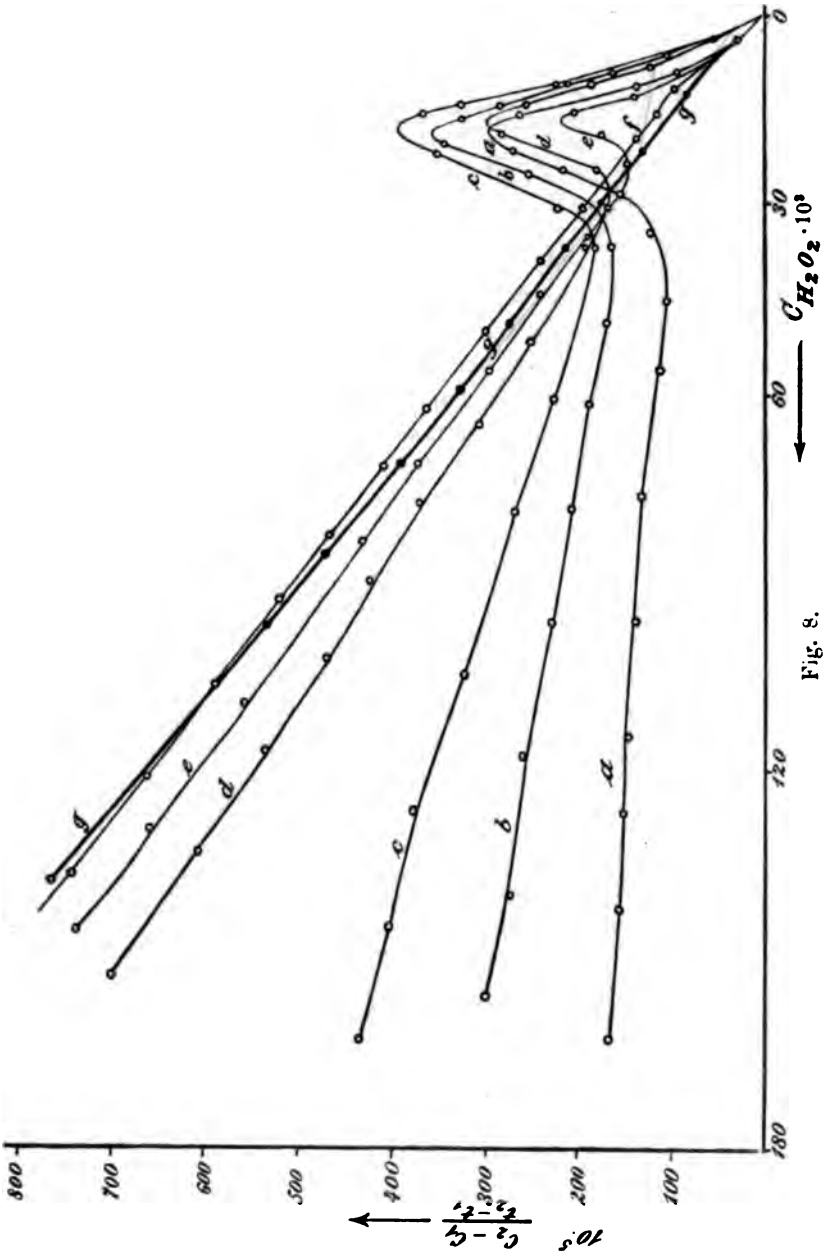


Fig. 8.

Tabelle zu der Fig. 8.

Versuch	Kurve	C_{CrO_3}	$C_{K_2CrO_4}$
131	<i>a</i>	0.00192	0
136	<i>b</i>	0.00192	0.000228
126	<i>c</i>	0.00192	0.000456
127	<i>d</i>	0.00192	0.000912
143	<i>e</i>	0.00192	0.00124
130	<i>f</i>	0.00192	0.00156
147	<i>g</i>	0.00192	0.00192

Dieser Einfluss ist, wie schon früher betont, viel größer und komplizierter, als wie er nur durch die teilweise Reduktion der Chromsäure zustande käme. Man kann schlechthin sagen, dass das Wasserstoffion hier auch katalytisch mit einer durchgreifenden Änderung der „Reaktionsordnung“ wirkt, nur sagt eine solche rein formale Definition nichts weiter aus, bis eine nähere Untersuchung den Mechanismus der Reaktion aufklärt.

Um die Möglichkeit irgend eines experimentellen Missverständnisses am Anfang der vorliegenden Untersuchung auszuschließen, habe ich mich aufer der Variation der benutzten Präparate, hauptsächlich solcher Versuchsreihen bedient, welche den Übergang zwischen der mitgeteilten Art der Katalyse und der monomolekularen Reaktion (Fig. 7 und 8) und umgekehrt realisierten. Vielleicht wird es nicht überflüssig sein, wenn ich hier noch eine solche Versuchsreihe anführe, bei welcher zu einer Kaliumdichromatlösung sehr verdünnte Salpetersäure zugesetzt wurde (Fig. 9, S. 97).

Tabelle zu der Fig. 9.

Versuch	Kurve	$C_{K_2Cr_2O_7}$	C_{HNO_3}
147	<i>a</i>	0.00192	0
184	<i>b</i>	0.00192	0.000405
183	<i>c</i>	0.00192	0.00101
178	<i>d</i>	0.00192	0.00251
177	<i>e</i>	0.00192	0.00503
182	<i>f</i>	0.00192	0.00761
181	<i>g</i>	0.00192	0.0152

Während ein Zusatz von 0.000405 Mol. Salpetersäure auf 0.00192 Mol. Dichromat noch keine merkliche Änderung in der Form des Reaktionsverlaufes mit Wasserstoffsperoxyd hervorruft

ve *b*), findet schon bei 0.001 Mol. Salpetersäure ein kleines
 teigen der Geschwindigkeit am Ende der Reaktion statt (Kurve *c*).
 ererseits geht die Katalyse schon bei einem Zusatz von 0.0076 Mol.

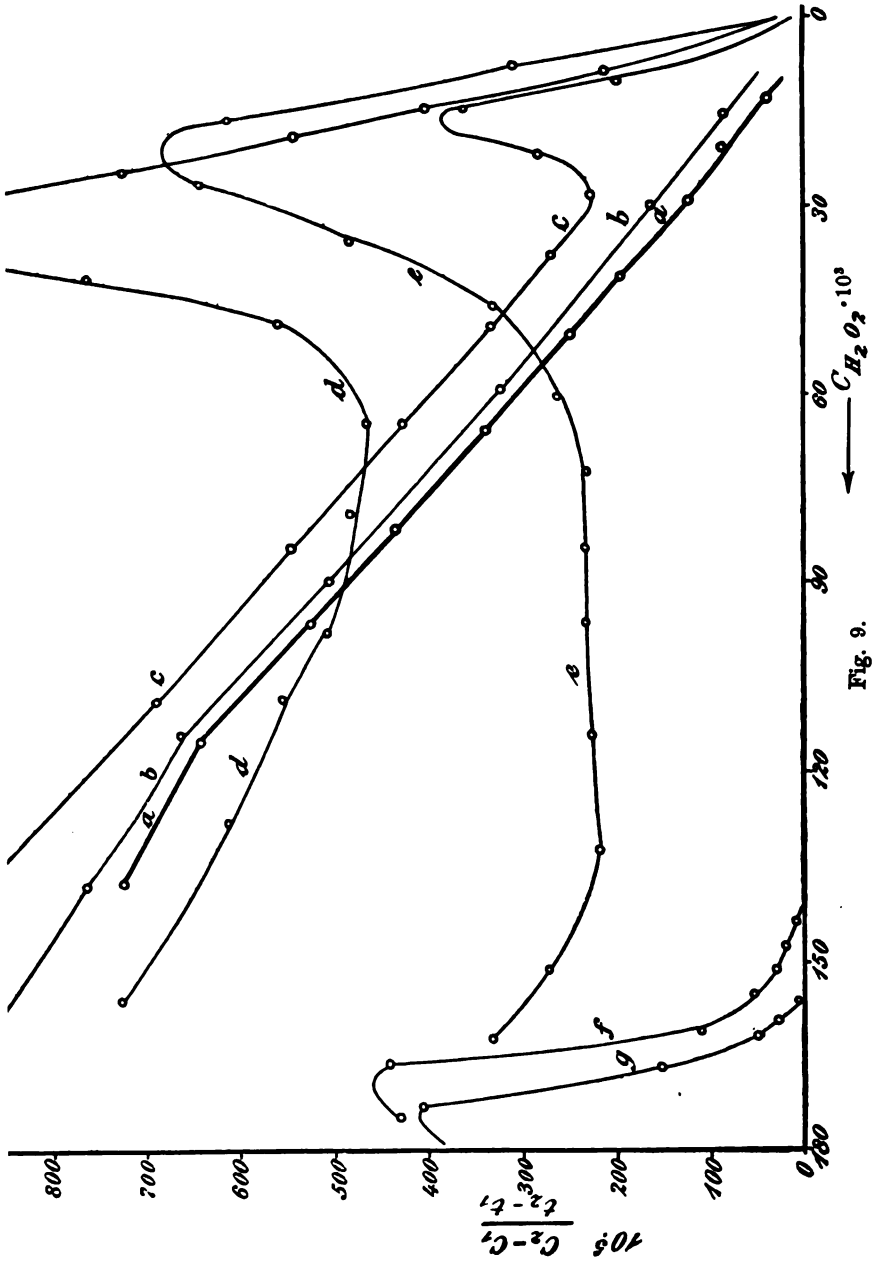
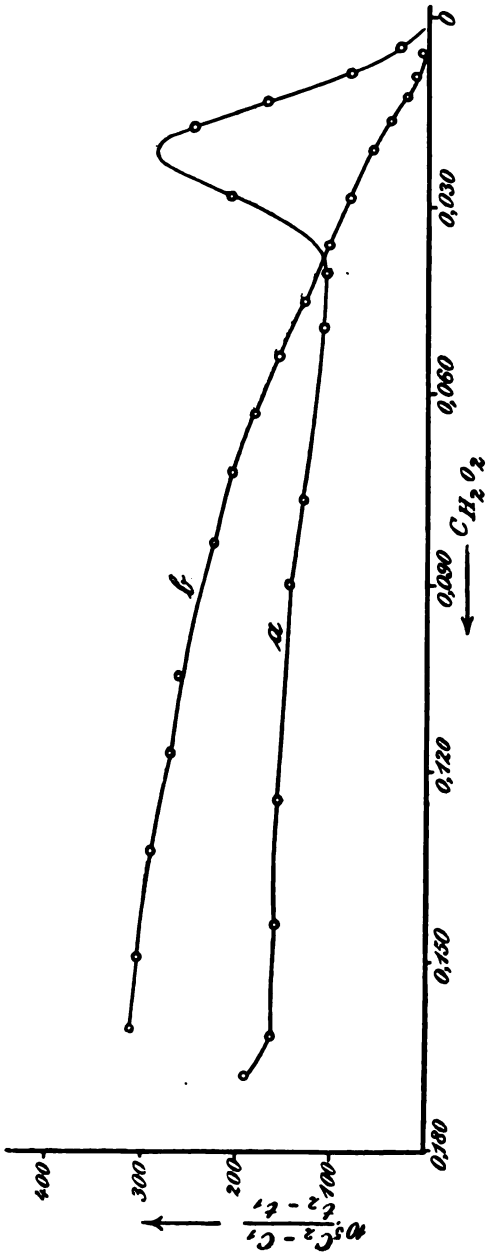


Fig. 9.

HNO_3 auf 0.0019 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sehr bald fast unmeßbar langsam vor sich (Kurve *f*). Also zwischen 0.0004 und 0.007 Mol. Salpetersäure auf 0.00192 Mol. Dichromat liegt das Gebiet der ungemein großen Mannigfaltigkeit des Reaktionsverlaufes. Auch Zusatz von Natriumacetat zu einer CrO_3 -Auflösung kann den für die freie Chromsäure charakteristischen Reaktionsverlauf sehr stark verändern, wie das die Fig. 10 zeigt.



(S. Tabelle, S. 99.)

Das Aufsteigen der Reaktionsgeschwindigkeit am Ende der Reaktion ist in Gegenwart von Acetat verschwunden, die Reaktion ist aber noch nicht rein monomolekular, indem die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ein Ansteigen (bis etwa 25%) aufweist, wie auch aus der Abweichung der Kurve *b* (Fig. 10) von der geraden Linie zu ersehen ist.

Einiges über den Reaktionsverlauf.

Aus allen oben mitgeteilten Resultaten haben wir gesehen, wie mannigfaltig der Reaktionsverlauf in einem scheinbar noch so ein-

Versuch	Kurve	C_{CrO_3}	$C_{Na_2C_2H_2O_2}$
185	<i>a</i>	0.00205	0
192	<i>b</i>	0.00205	0.00453

fachen Reaktionssysteme (Chromsäure — Wasserstoffsperoxyd) sein kann, und wie leicht sich die scheinbar so verschiedenen Arten der Katalyse ineinander verwandeln. Eine solche Mannigfaltigkeit würde an und für sich auf eine ungewöhnliche Kompliziertheit der während und bei der Katalyse sich gleichzeitig abspielenden chemischen Vorgänge hindeuten und dadurch die nähere Untersuchung des Reaktionsmechanismus mit unseren doch noch so unvollkommenen Mitteln hoffnungslos machen, wenn sich durch meine Versuche nicht eine Erscheinung herausgestellt hätte, welche allen oben mitgeteilten Tatsachen zugrunde zu liegen scheint. Das ist die oben (S. 89 u. 91) gezeigte Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei jeder noch vorhandenen Wasserstoffsperoxydkonzentration von der „Vorgeschichte“ der Reaktion, d. h. davon, wie lange schon die gegebene Chromsäuremenge mit H_2O_2 -Lösung reagiert hat. Diese Erscheinung, wie schon oben gesagt, deutet darauf hin, daß die während der Wasserstoffsperoxydzersetzung stattfindenden Änderungen in dem Zustande des Katalysators (seine Reduktion zum Beispiel) nicht als mit der Katalyse parallel gehende unabhängige Nebenreaktionen aufzufassen sind, sondern daß die eventuellen Änderungen des alsbald nach dem Zusammenmischen der Lösungen von Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure angenommenen Zustandes des Katalysators solche reversibler Natur sind. Dieser Zustand (in bezug auf die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung) ist bei gegebener Anfangskonzentration des Katalysators in jedem Augenblicke nur durch die vorhandene Wasserstoffsperoxydkonzentration bestimmt. Es ist natürlich klar, daß ich hier nicht etwa eine echte Reversibilität der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung meine, was schon durch die irreversible Sauerstoffentwicklung ausgeschlossen wäre; ich glaube vielmehr ein, wenn auch ziemlich kompliziertes, Oxydations-Reduktionsgleichgewicht der Chromsäure vor mir zu haben, welches durch die Unbeständigkeit der höheren Oxydationsprodukte der Chromsäure fortwährend gestört und durch die dadurch zustande kommende Zersetzung des Wasserstoffsperoxydes und Abnahme seiner Konzentration immerwährend verschoben wird.

Ich bin noch nicht in der Lage, über die Natur dieses Gleichgewichtes etwas näheres und experimentell begründetes mitzuteilen, ebenso wie ich noch nicht behaupten möchte, daß diese Interpretierung meiner Beobachtungen die einzig mögliche ist, — ein großer Betrag an Wahrscheinlichkeit kommt ihr jedoch zu.

Trotz vieler Bemühungen ist mir bis jetzt leider nicht gelungen, eine genaue Methode auszuarbeiten, um zu untersuchen, ob und wie sich das Verhältnis zwischen sechs- und dreiwertigem Chrom in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd mit fortschreitender Katalyse ändert, weil die Kleinheit der hier in Betracht kommenden Mengen und die Anwesenheit großer Mengen Wasserstoffsuperoxyd diese Bestimmungen sehr erschweren, besonders wenn man bedenkt, daß der Zusatz eines jeden sauer resp. alkalisch reagierenden -Stoffes in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd das zu bestimmende Verhältnis eventuell momentan verschieben kann. Die Methoden der Farben- resp. Leitfähigkeitsmessung dürften hier wohl noch am weitesten führen. Ich habe jedoch, wenn auch noch nicht ganz einwandfreie Andeutungen dafür, daß sich das nach der vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zurückbleibende Verhältnis zwischen unreduzierter und reduzierter Chromsäure auch von der anderen Seite her erreichen läßt. Man bekommt nämlich dasselbe Verhältnis $\frac{72 \text{ Cr}^{\text{VI}}}{28 \text{ Cr}^{\text{III}}}$ (Tabelle 1, Seite 80), wenn man von einer Lösung ausgeht, welche schon etwa 40 % ihrer Chromkonzentration in Form von dreiwertigen Chrom enthält und wenn man auf diese Lösung einen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd einwirken läßt, nur darf die Lösung keine fremden Kationen (außer H⁺-Ion) resp. Anionen enthalten, damit man das richtige Verhältnis bekommt.¹

Es ist bis jetzt auch nicht entschieden worden, welche von den Überchromsäuren als Zwischenprodukt bei der Katalyse mit freier Chromsäure ebenso wie mit ihren Salzen entsteht. Der Farbe nach soll das eine und dieselbe sein.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß in Gegenwart von H⁺-Ion und verschiedenen Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen sich verschiedene, verschieden schnell zerfallende Überchromsäuren bilden, und zwar bei abnehmender H₂O₂-Konzentration immer mehr von der schneller zerfallenden, was das Auftreten des Minimums und

¹ Die Untersuchung dieser interessanten Verhältnisse wird fortgesetzt.

Maximums am Ende der Reaktion vielleicht erklären könnte. Doch möchte ich von der Aufstellung solcher vor der Hand rein spekulativen Hypothesen bis zur Auffindung weiterer experimenteller Anhaltspunkte absehen, ebenso wie von der Aufsuchung einer rein empirischen Formel, welche den oben beschriebenen Reaktionsverlauf wiedergäbe.¹

Eines steht bis jetzt fest, daß die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke durch die anwesende Wasserstoffsuperoxydkonzentration eindeutig bestimmt wird und daß diese Geschwindigkeit ceteris paribus sehr empfindlich gegen H' bzw. OH' ist.

Als eine hübsche Illustration dieser Empfindlichkeit möchte ich noch zum Schluß erwähnen, daß man die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromate als Indikator in der Acidimetrie verwenden kann, abgesehen natürlich von der praktischen Bedeutung einer solchen Anwendung. Von SCHÖNBEIN² wurde schon beobachtet, daß die lasurblaue Farbe eines schwachsauren Gemisches von Überchromsäure und Wasserstoffsuperoxyd durch einen Tropfen Alkali in die violette (rotbraune?) übergeht und umgekehrt, welche Erscheinung RIESENFELD³ durch die Schwäche der Überchromsäuren erklärt hat.

Viel schärfer und theoretisch interessanter als dieser den gewöhnlichen Indikatoren analoge Umschlag ist aber folgender: Wie

¹ Die einfachste von mir abgeleitete Differentialgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k \left(\frac{c^3}{6} - \frac{nc^2}{2} + m \left(n - \frac{m}{2} \right) c \right),$$

welche die Bedingungen erfüllt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dc}{dt}$ bei gegebener Chromsäurekonzentration in eindeutig bestimmten Punkten der Abszisse (noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration $C_{H_2O_2}$) durch ein Minimum, einen Wendepunkt ($C_{H_2O_2} = n$) und durch ein Maximum ($C_{H_2O_2} = m$) geht, hat sich nicht als brauchbar zur Darstellung der Versuchsergebnisse gezeigt, was natürlich darauf hindeutet, daß die dabei gemachte Voraussetzung $\frac{d^2(-dc/dt)}{dc^2} = k(c-n)$ nicht die genügende ist, um den tatsächlichen Verlauf der Kurve (Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion von $C_{H_2O_2}$) wiederzugeben. Jede andere Beziehung $\frac{d^2(-dc/dt)}{dc^2} = k \cdot F(c-n) F(c)$ würde auch die Bedingung $\frac{d^2(-dc/dt)}{dc^2} = 0$, wenn $c = n$, erfüllen.

² *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 257.

³ Zur Kenntnis der Überchromsäuren und ihrer Salze, Habilitationsschrift, Freiburg 1906, S. 44.

ich in der ersten Mitteilung gezeigt habe, findet eine katalytische Zersetzung des Superoxyds bei verdünnten Kaliummonochromatlösungen praktisch nicht statt und die hellgelbe Farbe des Monochromats bleibt beim Zusatz von viel H_2O_2 unverändert. Gießt man nun etwa 5 ccm eines solchen gelben Gemisches aus wenig Kaliummonochromat und relativ viel H_2O_2 in eine abgemessene Säurelösung (z. B. Salpetersäure), dann wird das Monochromat momentan reduziert, die Flüssigkeit ist grün, und es geht wieder keine Katalyse vor sich. Läßt man jetzt Alkali eintropfen, dann wird nach einer bestimmten Menge des Alkalizusatzes die Flüssigkeit, welche vorher trotz des schönen Farbenspieles an der Eintropfstelle beim Durchmischen noch immer grün blieb, auf einmal (aber noch nicht genügend scharf) rotbraun und die Katalyse setzt ein. Bei weiterem Eintropfen der Alkalilösung wird die rotbraune Farbe intensiver, die Katalyse energischer und dann färbt sich die Lösung plötzlich durch einen nächsten Tropfen Alkali hellgelb, wobei sofort die H_2O_2 -Zersetzung aufhört. Bei wiederholten Versuchen zeigt sich die dabei im ganzen verbrauchte Alkalimenge bis 0.5 % genau konstant und gleich derjenigen, welche verbraucht wird, wenn man dieselbe Menge Säure mit derselben Alkalilösung und Phenolphthalein als Indikator titriert (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Genommene Salpetersäure 0.1 norm. in ccm	Verbrauchte Natronlauge in ccm	Indikator
20	18.3	Katalyse d. Wasser- stoffsuperoxyds durch Chromate
20	18.3	
30	27.5	
20	18.3	Phenolphthalein
20	18.3	

Von dem katalytisch unwirksamen Monochromat ausgehend, kommt man durch den anderen katalytisch inaktiven Zustand (saure Lösung) und durch das schmale Gebiet starker Katalyse zu derselben hellgelben nichtreagierenden Monochromatlösung, und hierzu ist notwendig, daß die genommene Säure genau neutralisiert wird.

Schluss.

Die weitere Untersuchung des Mechanismus der oben beschriebenen Reaktion soll meine nächste Aufgabe sein.¹

Indessen gibt mir diese Reaktion schon jetzt die Veranlassung, auf ihre allgemeinere Bedeutung als Katalyse mit sichtlicher Zwischenverbindung zwischen Substrat und Katalysator, insbesondere bezüglich ihrer wenn auch vor der Hand rein formalen, Analogie mit sogenannten Fermentreaktionen hinzuweisen.

Die Fälle solcher mehr oder weniger ausführlich kinetisch untersuchter Fermentreaktionen werden immer zahlreicher und immer deutlicher treten die kinetischen Regelmäßigkeiten bei diesen Reaktionen hervor.

Die kinetische Eigentümlichkeit² der meisten Fermentreaktionen besteht darin, daß, während bei einem Überschusse von Ferment die Reaktion mehr oder weniger genau das monomolekulare Zeitgesetz ergibt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Überschusse von Substrat weniger mit dem Fortschreiten der Reaktion abnimmt, als proportional der Substratkonzentration d. h. als einer monomolekularen Reaktion entsprechend, und daß sie in manchen Fällen sogar scheinbar unabhängig von der vorhandenen Substratmenge ist.

Diese meistens nur angenäherten Regelmäßigkeiten werden von verschiedenen Autoren in Form von einzelnen, für die Fermentreaktionen angeblich „charakteristischen“ Sätzen zum Ausdruck gebracht, so z. B: Wenn die Substratmenge ein Maximum übersteigt, dann ist die pro Zeiteinheit umgewandelte Menge, die Geschwindigkeit, nur der Enzymkonzentration proportional (DUCLAUX, TAMMANN, O'SULLIVAN und TOMPSON, ARMSTRONG, HENRI, TERBOINE u. a.³).

Bei gleicher Anfangsmenge des Substrats nähert sich mit abnehmender Fermentmenge die Kurve des Umsatzes (d. h. umgewandelte Substratmenge als Funktion der Zeit) immer

¹ Ich erlaube mir die Herren Fachgenossen darauf aufmerksam zu machen, daß ich mir die ausführliche analoge Untersuchung der Wasserstoff-superoxydkatalyse durch Molybdate, Wolframate, Vanadate u. a. ähnliche Verbindungen vorbehalten möchte.

² ARRHENIUS, *Immunochemie*, Leipzig 1907; vergl. auch EULER, *Zeitschr. physiol. Chem.* 52 (1907), 147 u. w.

³ ARRHENIUS l. c., S. 38—40.

mehr der geraden Linie.¹ Dann erscheint also der Umsatz proportional der Zeit, die Geschwindigkeit unabhängig von der Zeit.

Bei gleichbleibenden Fermentmengen nimmt der Umsatz in Prozenten der Substratkonzentration ausgedrückt mit Erhöhung der Substratmenge ab.²

Wenn man auch in der letzten Zeit im Anschluss an die Auffassung von BERZELIUS, SCHÖNBEIN und OSTWALD und von BREDIGS Untersuchungen über „Anorganische Fermente“ und dank DUCLAUX, TAMMANN, ARRHENIUS u. a. die rein vitalistischen Theorien der Enzymwirkung fast allgemein verlassen hat, so werden doch noch jetzt die oben geschilderten kinetischen Eigentümlichkeiten der Fermentreaktionen für ein spezifisches Merkmal der Fermente gegenüber den anorganischen Katalysatoren gehalten, was seinen Grund vielleicht darin hat, daß solche eigentümliche Zeitgesetze, wie bei der Fermentwirkung, bei der anorganischen Katalyse, zumal im homogenen System, kaum bekannt sind. Zwar hatten BREDIG und MÜLLER VON BERNECK³ unter gewissen Umständen bei der „mikroheterogenen“ Platinkatalyse von alkalischem Wasserstoffsperoxyd ebenfalls bereits eine der Zeit einfach proportionale Umsatzmenge gefunden, aber auch im homogenen System dürften sich solche Fälle bei der so großen kinetischen Mannigfaltigkeit theoretisch wenigstens wohl finden lassen. So kann z. B. schon eine gewöhnliche Katalyse mit Selbstbeschleunigung unter Umständen die Möglichkeit eines solchen Reaktionsverlaufes, wie bei Fermenten, ergeben.⁴ Auch einer der einfachsten Spezialfälle der Folgereaktionen enthält die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Substrats, solange dasselbe im Überschusse ist, als eine Notwendigkeit.⁵

¹ ABDERHALDEN und MICHAELIS, *Zeitschr. physiol. Chem.* 52 (1907), 331.

² O. HERZOG, *Zeitschr. physiol. Chem.* 48 (1906), 366.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 31 (1899), 305.

⁴ Wenn nämlich die jeweilige Zunahme der Geschwindigkeit infolge von Selbstbeschleunigung (Autokatalyse) gerade ihre durch Abnahme der Substratkonzentration entstehende Verlangsamung kompensiert.

⁵ Wenn die erste aus zwei möglichen, nicht umkehrbaren Zwischenreaktionen zwischen dem im großen Überschusse vorhandenen Substrat und dem Katalysator relativ sehr schnell verläuft und die zweite relativ sehr langsam, dann ist die Konzentration des Zwischenproduktes eine konstante und folglich auch die dann allein bestimmende Geschwindigkeit seiner Zersetzung. Vergl. MELLOR, *Chemical statics and dynamics*. London 1904, p. 375. Vergl. auch MOUTON, Referat über den von BREDIG und BERNECK beobachteten Reaktionsverlauf der H_2O_2 -Zersetzung (siehe oben). *Ann. de l'Institut Pasteur* 14 (1900), 573.

Ein Fall von konstanter Geschwindigkeit, anscheinend unabhängig von der Substratkonzentration, ist von CAIN und NICOLL¹ auch bereits beobachtet worden.

Die in dieser Mitteilung beschriebene Reaktion, welche von den eben besprochenen Fällen sehr verschieden ist, stellt in bezug auf die Analogie mit den Fermentreaktionen insofern einen interessanten Fall dar, als bei dieser Reaktion der Einfluss der Reaktionsprodukte (Wasser) experimentell ausgeschlossen ist, der Verlauf der Reaktion jedoch auffallende Ähnlichkeit mit den Fermentreaktionen hat. Gewisse Stücke der Kurven in den Figg. 2, 3, 4 und 6 geben diese Ähnlichkeit am besten wieder. Auch aus meinen Versuchen bei dieser anorganischen Reaktion gehen nämlich die oben (S. 103 und 104) für die Fermente genannten Sätze mit derselben, allerdings nicht sehr großen Genauigkeit, gerade wie bei den Fermentreaktionen, hervor (vgl. S. 80). Abgesehen von dem vor dem Ende der Reaktion stattfindenden Ansteigen der Geschwindigkeit kann ich auch bei meiner Reaktion mit einem anorganischen Katalysator dasselbe, was EULER² speziell nur für die Fermente behauptet hat, sagen: „Ist die Substanz³ (Wasserstoffsperoxyd) im Überschusse, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Enzymkonzentration (Chromsäurekonzentration, vgl. Fig. 6, Vorderäste der Kurven *b, c, d, e*); ist das Enzym im Überschusse vorhanden, so wird die Geschwindigkeit angenähert proportional der Substanzkonzentration“ (vgl. Fig. 2, 3, 4 und 6 die letzten Äste der Kurven). Selbst wenn es sich auch später zeigen sollte, daß die der homogenen Reaktion Wasserstoffsperoxyd-Chromsäure zugrunde liegenden Erscheinungen prinzipiell verschieden von denjenigen der Fermentreaktionen sind, mögen diese nun im heterogenen oder homogenen System verlaufen, so glaube ich doch berechtigt gewesen zu sein, diese auffallende kinetische Analogie hervorzuheben. Diese Analogie erschüttert die immer noch von manchen Autoren etwas künstlich angestrebte Unterscheidung zwischen der Wirkung der anorganischen Katalysatoren und der der Enzyme wieder an einem wesentlichen Punkte.

Erst eine ausführliche experimentelle Ausarbeitung exakt reproduzierbarer Fälle und ihre objektive theoretische Interpretierung werden zeigen, ob für die Erklärung der Fermentreaktionen

¹ *Journ. Chem. Soc.* 83 (1903), 206.

² *Zeitschr. physiol. Chem.* 52 (1907), 147.

³ Sollte wohl heißen „das Substrat“.

wirklich die Aufsuchung von Faktoren, welche bei gewöhnlichen Katalysatoren nicht auftreten, notwendig ist.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden zweiten Mitteilung wurde über die kinetische Untersuchung der Reaktion Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure berichtet.

1. Freie Chromsäure (ohne fremde Säuren) wird durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zum Teil zu Chromion reduziert; der übrig bleibende Teil der Chromsäure zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd katalytisch.

2. Der nach Ablauf der Reaktion reduzierte Teil der Chromsäure (ca. 28 %) ist unabhängig von der angewandten Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds und nahezu unabhängig von der Konzentration der Chromsäure (Tabelle 1).

3. Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds verläuft mit einem bis jetzt nicht bekannten, komplizierten, experimentell aber genau reproduzierbaren Zeitgesetze: so lange das Wasserstoffsuperoxyd im Überschusse vorhanden ist ($C_{H_2O_2} > 10 C_{CrO_3}$, $C_{CrO_3} =$ etwa 0.001 bis 0.005 Mol. pro Liter) ist die Geschwindigkeit seiner Zersetzung (die pro Zeiteinheit entwickelte Sauerstoffgasmenge) sehr wenig abhängig von der Zeit resp. von der vorhandenen H_2O_2 -Konzentration, indem die Geschwindigkeit nur ungefähr proportional der dritten Wurzel aus der abnehmenden Wasserstoffsuperoxydkonzentration abnimmt. Dann aber, wenn nur ca. 10 mal mehr Mole H_2O_2 als Mole angewandter katalysierender Chromsäure noch vorhanden, wenn etwa 90—95 % der angewandten H_2O_2 -Menge schon zersetzt sind, steigt die Geschwindigkeit sehr schnell auf das zwei- bis dreifache, um nach einem sehr scharfen Maximum ebenso schnell auf Null zu fallen, was mit der vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zusammenfällt (Fig. 1).

4. Bei einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd und konstanter Menge Chromsäure ist der relative Umsatz in gleichen Zeiten um so kleiner, je größer die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds war (Fig. 2, Tab. 2).

5. Die Konzentrationen des im Reaktionsgemische noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds, bei welchen die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion das Minimum und gleich darauf das Maximum bildet, sind bei gegebener Chromsäure-

menge ganz bestimmte, von der Anfangskonzentration des Superoxyds unabhängige Punkte.

6. In jedem Momente der Katalyse ist ihre Geschwindigkeit bei konstanter Chromsäurekonzentration durch die im Reaktionsgemische vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration eindeutig bestimmt, wenn auch die gegebene Menge Chromsäurelösung schon mehreremale mehr oder weniger Wasserstoffsuperoxyd bis zu Ende zersetzt hatte (Figg. 3, 4 und 5).

7. Bei verschiedenen Chromsäurekonzentrationen gilt:

Die Geschwindigkeit im nahezu horizontalen Teile der Kurve (Geschwindigkeit als Funktion der H_2O_2 -Konzentration) ist ungefähr proportional der angewandten Chromsäuremenge.

Die noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration, bei welcher das Minimum (unscharf) resp. Maximum der Geschwindigkeit auftritt, ist ungefähr proportional der angewandten Chromsäurekonzentration (Fig. 6, Tabelle 3).

Auch bei verschiedenen Chromsäurekonzentrationen ist die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke aufser durch die angewandte Chromsäuremenge nur durch die vorhandene H_2O_2 -Konzentration vollständig definiert (vgl. 6).

8. Zwischen der in der ersten Mitteilung beschriebenen monomolekularen H_2O_2 -Katalyse durch das Dichromat und dem hier mitgeteilten merkwürdigen Zeitgesetze der Katalyse mit freier Chromsäure läßt sich auf verschiedene Weise der Übergang experimentell realisieren.

9. Die Eigentümlichkeiten der Katalyse Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure werden vor der Hand am plausibelsten, wenn man die Reversibilität der eventuellen momentanen Änderungen im Zustande des Katalysators unter dem Einflusse verschiedener Mengen des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds mit Hilfe von Zwischenverbindungen annimmt.

10. Diese Änderungen und dadurch auch der Reaktionsverlauf sind äußerst empfindlich gegen H^+ bzw. OH^- -Ion. Man könnte die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und Chromate als Indikator bei der Titration einer Säure mit Alkali benutzen (Tabelle 4, S. 102).

11. Die Katalyse Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure zeigt in ihrem kinetischen Verlaufe gewisse auffallende Analogien zu

den sogenannten Fermentreaktionen, worauf auch entsprechend hingewiesen wurde.

Die Untersuchung dieser Katalyse unter Aufsuchung analoger Fälle wird fortgesetzt.

Auch bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Prof. G. BREDIG für die Anregung und freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen innigsten Dank aussprechen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1907.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

LVII.

**Über die Legierungen des Kaliums mit Aluminium,
Magnesium, Zink, Cadmium, Wismut, Zinn und Blei.**

Von

D. P. SMITH.

Mit 9 Figuren im Text.

Einleitung.

Die genannten Legierungen des Kaliums sind bisher noch nicht untersucht worden, und da über die analogen Na-Verbindungen eine ausführliche Arbeit von MATHEWSON¹ vorliegt, so schien es mir von Interesse, die analogen K-Legierungen zu untersuchen, um das Verhalten des K und des Na zu anderen Metallen miteinander vergleichen zu können.

Zu diesem Zwecke wurde die von Herrn Prof. TAMMANN² ausgebildete Methode der thermischen Analyse angewandt, deren Ergebnisse, soweit dies möglich war, durch mikroskopische Untersuchung der Legierungen vervollständigt wurden.

Das als Ausgangsmaterial dienende Kalium enthielt keine nachweisbaren Mengen anderer Metalle, auch keine spektroskopisch nachweisbaren Spuren von Natrium. Der Schmelzpunkt des K wurde durch Bestimmung einer Abkühlungskurve zu 63.6° gefunden. Auf der Abkühlungskurve fand sich ein gut ausgeprägter Haltepunkt, bei dem sich die Temperatur 780 Sekunden konstant erhielt. Zur Vorbereitung wurde das Kalium auf folgende Weise behandelt. Die käuflichen Kugeln wurden, nach mechanischer Entfernung des Oxyds, auf kurze Zeit in Benzol eingetaucht, welches mit wenig Amylalkohol versetzt war. Die so erhaltenen blanken Stückchen wurden

¹ *Z. anorg. Chem.* 46 (1905), 94; 48 (1906), 191; 50 (1908), 171.

² *Z. anorg. Chem.* 37 (1908), 308; 45 (1905), 24; 47 (1905), 294.

dann der Reihe nach mit Benzin und mit Äther abgewaschen und nach Verdampfung des letzteren in mit Benzin verdünntes Vaselineöl gebracht, welches sich in einem tarierten Wagegläschen befand. Nachdem das Kalium gewogen und durch nochmaliges Waschen mit Benzin und mit Äther wieder vom Öl befreit war, wurde es sofort in das unten beschriebene Schmelzrohr hineingebracht. Um Verluste durch Oxydation möglichst zu vermeiden, fanden Reinigung und Abwägung des Kaliums immer gleich vor einem Versuch statt. Das zur Untersuchung dargestellte Volumen der Legierungen betrug in der Regel 10 ccm.

Als Schmelzrohre wurden solche aus Jenenser, schwer schmelzbarem Glas benutzt, deren Länge je 15 cm und deren innerer Durchmesser je 15 mm betrug. Da diese Gefäße öfters zersprangen, so waren sie ausen von einem ähnlichen dicht anliegenden Rohr umgeben. Dieses tauchte bis fast zum oberen Ende in ein etwa 5 cm weites, unten geschlossenes Eisenrohr, welches eine Länge von 16 cm hatte und mit Sand gefüllt war. Die Erhitzung geschah mittels eines großen Gasbrenners und der ganze Apparat war gegen Luftzug durch eine Asbesthülse geschützt.

Eine Messingkappe, welche drei Löcher zur Einführung des Gaseinleitungsrohres, des Thermoelementes und des Rührers hatte, schloß oben das Schmelzrohr. Zur Einführung der Metalle konnte die eine Hälfte der Kappe leicht entfernt werden und wieder auf ihre frühere Stellung gebracht werden, so daß das zentral sich in der Schmelze befindende Thermoelement nicht verschoben wurde.

Zur Messung der Temperatur wurde ein aus Platin und Platinrhodium bestehendes Thermoelement benutzt. Der sich im Schmelzrohre befindende Teil desselben wurde gegen die Wirkung der Schmelze durch ein enges Rohr aus Jenenser Glas geschützt, während zur Isolierung der eine Draht von einer Porzellankapillare umschlossen war. Die mit dem Thermoelement erhaltenen Temperaturen wurden dadurch an die Skala des Luftthermometers angeschlossen, daß man öfters die Schmelzpunkte geeigneter reiner Metalle, deren Schmelztemperaturen genau bekannt sind, bestimmte. Das geschah insbesondere jedesmal, wenn eine neue Lötstelle des Thermoelementes gebraucht wurde.

Als Rührer diente im allgemeinen ein starker Eisendraht, welcher unten spiralförmig umgebogen war. Nur bei den Versuchen mit Zink mußte ein Glasrührer benutzt werden, da Eisen sich in geschmolzenem Zink auflöst. Während der Feststellung der Ab-

kühlungskurven wurde fortwährend gerührt, bis dies nicht mehr möglich war.

Da bei fast allen Versuchen die Temperatur so hoch gesteigert werden mußte, daß Paraffinöl als Schutzmittel gegen Oxydation nicht verwandt werden konnte, so wurde immer ein rascher Strom trockenen Wasserstoffes durch das Schmelzrohr hindurch geleitet. Daß hierdurch kein merklicher Einfluß auf die Schmelzpunkte der Legierungen ausgeübt worden ist, zeigt folgender Versuch. Eine Probe von 8.5 g reinem Kalium wurde unter Paraffinöl geschmolzen und ihr Schmelzpunkt mit einem empfindlichen Thermometer bestimmt. Nach sorgfältiger Entfernung des Öles, durch Abwaschen mit Benzin und Äther, wurde das Kalium dann unter den bei allen Versuchen herrschenden Bedingungen zwei Stunden im Wasserstoffstrom auf etwa 500° erhitzt; worauf der Schmelzpunkt wieder mit dem früher benutzten Thermometer bestimmt wurde. Durch Wirkung des Wasserstoffes war der Schmelzpunkt des Kaliums um nicht mehr als 0.1° verändert worden, die Wirkung des Wasserstoffes kann also ohne Bedenken vernachlässigt werden.

Das Versuchsverfahren war bei allen Schmelzen der sämtlichen Metallpaare, mit wenigen an den betreffenden Stellen erwähnten Ausnahmen, dasselbe. Nach Abwägung einer Menge Kalium, welche dem Gesamtvolumen von 10 ccm und der gewünschten Zusammensetzung der Legierung möglichst entsprach, wog man die entsprechende Menge des anderen Metalles ab, und setzte sie dem sich schon im Schmelzrohre befindenden Kalium hinzu. Darauf wurde erhitzt, bis sich mit dem Rührer keine festen Teilchen mehr wahrnehmen ließen. Nachdem die Masse flüssig geworden war, löschte man die Flamme aus, schob das Glasrohr mit dem Thermoelement in die Schmelze und beobachtete in Intervallen von 10 Sekunden die Temperatur der Schmelze.

Die auf diese Weise erhaltenen Angaben wurden auf Millimeterpapier aufgetragen, um die Zeitdauer der Haltepunkte graphisch zu bestimmen, wie das von Herrn Prof. TAMMANN¹ beschrieben worden ist. Diese Zeitdauern sind ohne irgendwelche Korrektion in den Tabellen aufgenommen. Eine Reduktion auf die Gewichtseinheit hielt ich deshalb für unnötig, weil dieselbe bei meinen Fällen keine merkliche Verschiebung der Konzentration, bei welcher die Zeitdauer ein Maximum erreicht, sowie keine Verschiebung der-

¹ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

jenigen Konzentration, bei welcher sie verschwindet, bewirken würde. Da ferner immer mit konstanten Volumen unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wurde, so war die Abkühlungsgeschwindigkeit in allen Legierungen bei derselben eutektischen Temperatur dieselbe, weshalb eine Korrektion wegen Verschiedenheiten der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht anzubringen notwendig war.

Außer in den später zu besprechenden Fällen der Magnesium- und der Aluminiumschmelzen, wirkten bei Temperaturen unterhalb 500° selbst die Schmelzen mit hohem Kaliumgehalt nur oberflächlich auf die Wand des Glasgefäßes ein, wobei sich ein rauher stahlfarbiger Spiegel bildete, wodurch die Legierungen fest am Glase hafteten. Bei höheren Temperaturen dagegen nahm die Einwirkung der Schmelzen auf die Glasgefäße außerordentlich rasch zu, so daß oberhalb 700° die dünne Glaskapillare, welche das Thermoelement schützte, nur wenige Minuten der Wirkung des Kalium standhielt.

Das Verhalten von Kalium zu Aluminium.

Eine quantitative Analyse des benutzten Aluminiums ergab 99.4 % Al, 0.16 % Si und eine Spur Eisen.

Beim Erhitzen der Kalium-Aluminiumschmelzen wurden die Röhren aus Jenenser Glas, soweit sie in Berührung mit dem geschmolzenen Aluminium kamen, geschwärzt. Das Kalium dagegen griff viel weniger das Glas an und bildete den früher erwähnten stahlfarbigen Spiegel an der Wand.

Auf allen Abkühlungskurven wurden je zwei Haltepunkte, einer beim Schmelzpunkte des Aluminiums und der andere beim Schmelzpunkte des Kaliums, gefunden. Nur in der Schmelze mit 5 Atomproz. Kalium wurde ein Haltepunkt beim Schmelzpunkt des Kaliums

Tabelle 1.

Gewichts- prozente K	Atom- prozente K	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
0.0	0.0	657	240	—	—
7.1	5.0	656	225	—	—
25.9	20.0	657	190	64	120
68.5	60.0	654	90	63	390
93.1	90.0	655	25	61	540
100.0	100.0	—	—	63	600

nicht beobachtet, da die Lötstelle des Thermoelementes sich in der Aluminiumschicht in ziemlicher Entfernung von der Kaliumschicht befand.

Die Zeitdauer der Krystallisation beim Schmelzpunkt des Aluminiums wird, der Extrapolation nach zu urteilen, bei etwa 100 % Kalium Null, und die Zeitdauer des Haltepunktes beim Schmelzpunkt des Kaliums wird, nach Extrapolation zu urteilen, bei etwa 100 % Aluminium Null.

Da ein Zusatz von Kalium zu Aluminium und andererseits ein Zusatz von Aluminium zu Kalium den Schmelzpunkt dieser beiden Metalle nicht verändert, so sind die beiden flüssigen Metalle in der Nähe des Aluminiumschmelzpunktes praktisch nicht mischbar. Sie bilden auch keine Verbindung miteinander. Hiermit sind die Re-

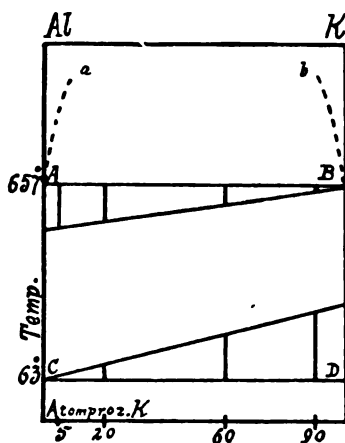


Fig. 1.

sultate der Untersuchung der Aluminium-Kaliumreguli in Übereinstimmung. Dieselben bestehen aus einer oberen weichen Schicht, welche den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Kaliums besitzt und aus einer unteren harten Schicht von den Eigenschaften und dem Schmelzpunkt des Aluminiums. Auf den Schlißflächen der unteren Schicht ließen sich schon mit der Lupe kleine Einschlüsse von Kalium beobachten. In der oberen Schicht war dagegen auch mit dem Mikroskop kein Al zu sehen.

Das Verhalten von Kalium zu Magnesium.

Das benutzte Magnesium enthielt keine nachweisbaren Mengen anderer Metalle, eine quantitative Analyse ergab 99.9 % Mg.

Magnesium schwärzt noch stärker als Aluminium das Jenenser Glas, doch wurde hierdurch keine Änderung seines Schmelzpunktes hervorgerufen. Das Verhalten von Kalium zu Magnesium ist dem von Kalium zu Aluminium außerordentlich ähnlich. Es wurden wieder auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen je zwei Haltepunkte, beim Schmelzpunkt des Magnesiums und beim Schmelzpunkt des Kaliums, gefunden, wie aus Fig. 2 und Tabelle 2 zu ersehen

ist. Hieraus folgt, daß flüssiges Kalium und flüssiges Magnesium sich praktisch gegenseitig nicht lösen und auch keine Verbindungen miteinander bilden.

Tabelle 2.

Gewichts- prozent K	Atom- prozent K ✓	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt	
		Temp. in ° ✓	Zeitdauer in Sek. ✓	Temp. in ✓	Zeitdauer in Sek. ✓
0.0	0.0	650	230	—	—
15.3	10.0	650	205	—	—
47.1	30.0	658	160	63	210
94.0	90.0	654	20	64	420
100.0	100.0	—	—	61	480

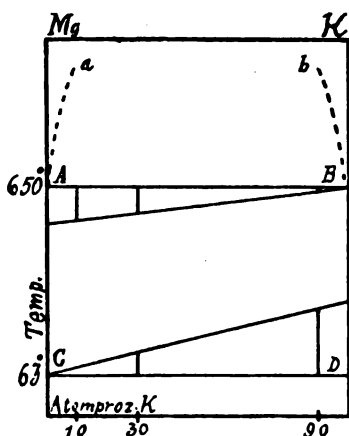


Fig. 2.

Die Löslichkeit des Kaliums in Magnesium ist also bedeutend kleiner als diejenige des Natriums, welche MATHEWSON bei 638° zu 1.6 % bestimmt hat.

Die Kalium-Magnesiumreguli bestanden, wie die Kalium-Aluminium, aus einer weichen und einer harten Schicht. Mit zunehmendem Kaliumgehalt der Schmelzen wurde die weiche Schicht beständig größer, während die harte Schicht kleiner wurde. Liefs man unter Umrühren abkühlen, so war unter dem Mikroskop kein

Magnesium in der Kaliumschicht zu sehen. In der Magnesiumschicht befand sich dagegen eine kleine Anzahl von Kaliumein-schlüssen.

Kalium-Zinklegierungen.

Bei der Untersuchung der Kalium-Zinklegierungen mußten an Stelle von Eistrührern Stäbe aus Jenenser Glas verwendet werden, da sich Eisen in den Schmelzen mit höherem Zinkgehalt¹ leicht auflöst. Die Glasstäbe wurden unten umgebogen, wodurch ein inniges Mischen der Metalle erreicht wurde.

¹ v. VEGESACK, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 30.

Tabelle 3.

Gewichts- prozent K	Atom- prozent K	Beginn d. Krystallisat.			Umwandlung			Eutektischer Haltepunkt	
		Temp. in °		Gesamt- zeitdauer in Sek.	Temp. in °		Gesamt- zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
		1. An- stieg	2. An- stieg		1. An- stieg	2. An- stieg			
0.0	0.0	—	—	—	—	—	—	419	360
1.2	2.0	586	—	20	—	—	—	421	275
4.4	7.0	580	586	130	—	—	—	418	90
5.5	9.0	586	591	110	446	456	90		
7.5	12.0	584	584	100	439	468	95		
9.6	15.0	587	—	80	439	453	100		
11.6	18.0	582	592	120	516	—	90		
13.1	20.0	593	594	115	448	443	65		
16.7	25.0	590	—	110	571	—	80	61	120
18.9	28.0	585	589	90	—	—	—	—	—
22.2	32.0	586	586	65	486	—	25	—	—
24.4	35.0	580	585	85	—	—	—	—	—
29.1	40.0	592	—	90	566	567	50	63	210
47.4	60.0	588	—	70	—	—	—	57	420
75.9	80.0	588	579	30	—	—	—	63	480
88.7	93.0	580	—	10	—	—	—	59	600
95.4	97.0	582	—	5	—	—	—	60	570
96.4	98.0	568	—	—	—	—	—	62	600
100.0	100.0	—	—	—	—	—	—	63	600

Auf den Abkühlungskurven der Mischungen von Kalium und Zink findet man bei etwa 585° zwei aufeinander folgende Wärmeeffekte. Nur bei den ganz kaliumreichen und ganz kaliumarmen Legierungen ist nur ein solcher zu bemerken. Diese Wärmeeffekte sind am größten bei etwa 9 Atomproz. Kalium. Die Art und Weise des Eintrittes der Wärmeeffekte wird für die Schmelzen mit 7, 9, 12 und 18 Atomproz. Kalium durch die Abkühlungskurven in Fig. 4 illustriert.

Man sieht, daß zuerst eine Ausscheidung mit geringer Unterkühlung eintritt. Darauf fällt die Temperatur um 5—15°, worauf nochmals ein schnelles Steigen eintritt, wobei die bei der ersten Ausscheidung erreichte Temperatur sogar bis zu 10° überschritten werden kann. In der Tabelle 3 sind die maximal erreichten Temperaturen für den ersten und zweiten Aufstieg aufgeführt. Neben ihnen ist die Gesamtzeitdauer der Verzögerung bei der Abkühlung verzeichnet. Dasselbe ist betreffs der Umwandlung, deren Temperaturen außerordentlich variable sind, ausgeführt worden.

Es scheidet sich aus flüssigen Kalium-Zinkemulsionen offenbar zuerst eine Verbindung in nicht absolut stabiler Krystallform aus,

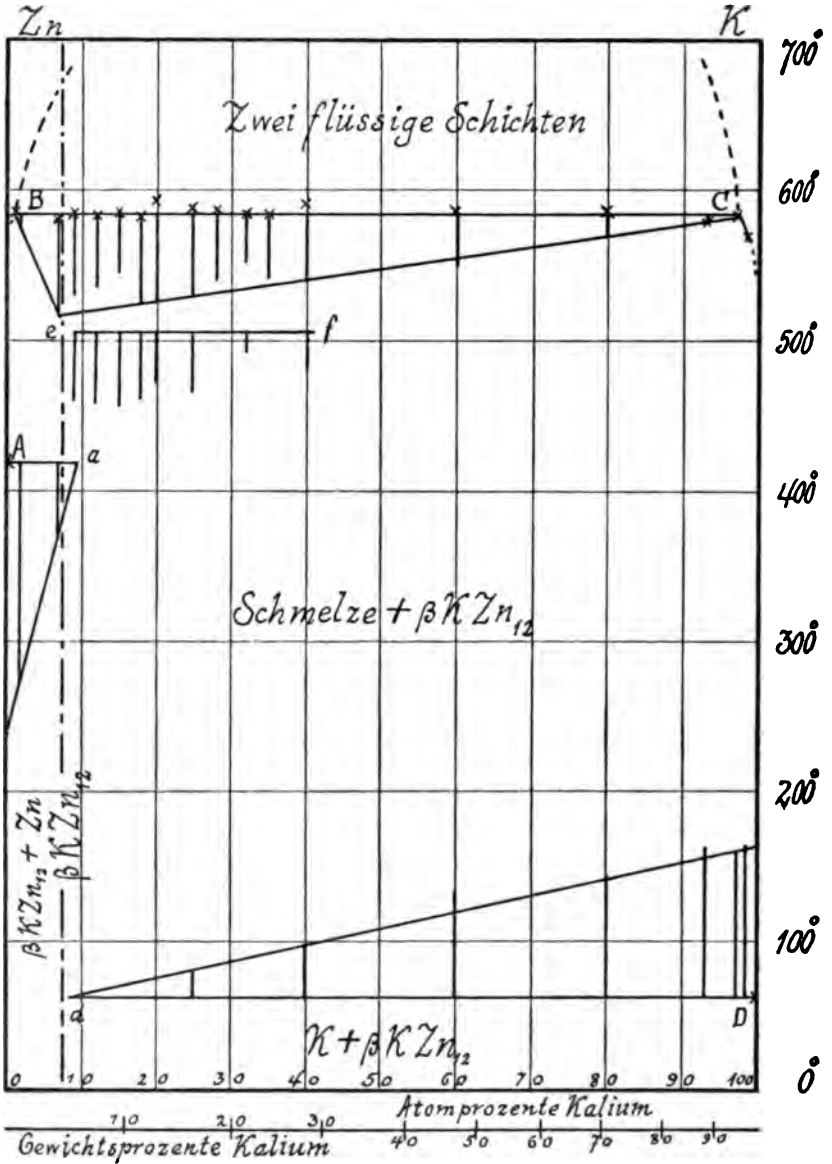


Fig. 3.

und darauf tritt ihre Umwandlung ohne Änderung ihrer Zusammensetzung in eine stabilere Form ein. Für diese Auffassung spricht

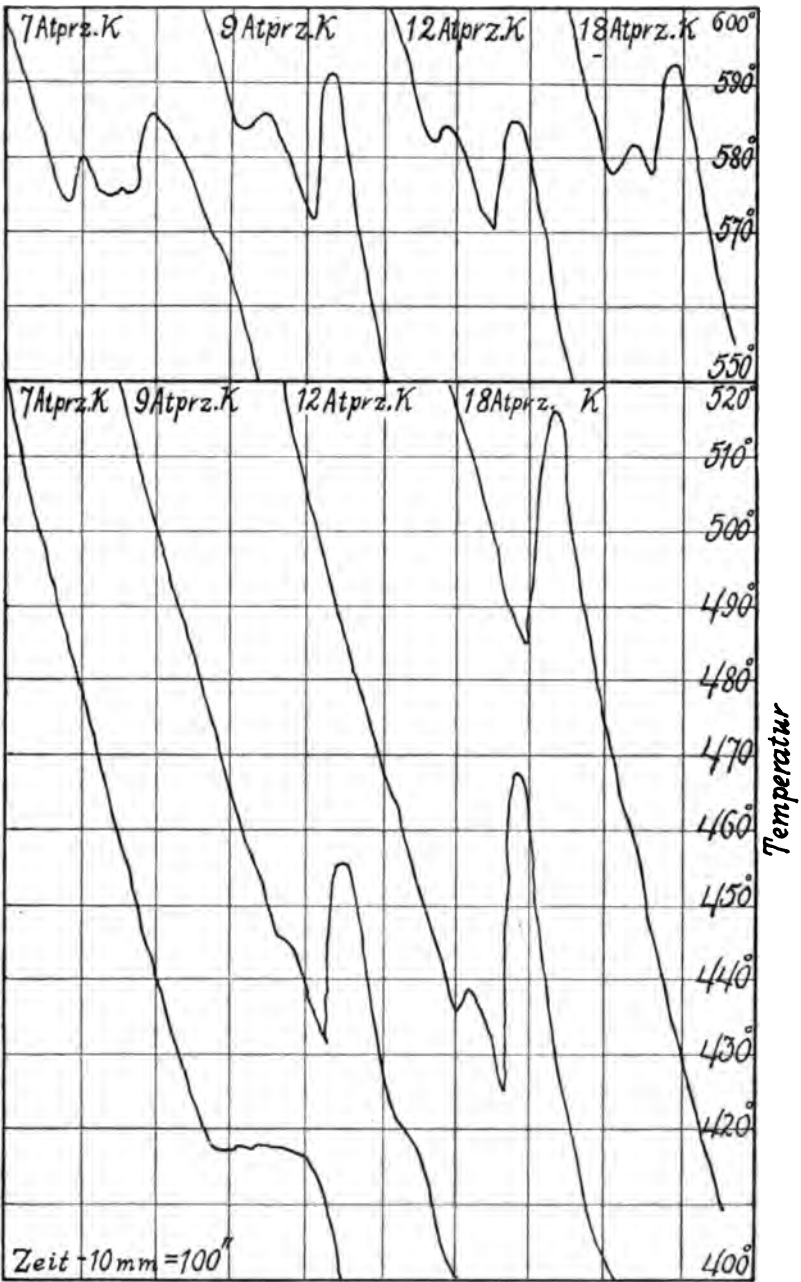


Fig. 4.

erstens der Umstand, daß mit der Konzentration sich die Stärke der beiden Wärmeeffekte bei 585° in gleicher Weise ändert. Der zweite Wärmeeffekt kann also nicht durch eine Änderung in der Zusammensetzung der Krystallart, welche den ersten Wärmeeffekt bedingt, verursacht werden.

Nachdem sich der erste Anstieg der Temperatur vollzogen hat, erhärten die Legierungen von 7—60 Atomproz. K in der Weise, daß der Rührer in denselben unbeweglich wird. Die kaliumreichen Legierungen enthalten bis zur Temperatur des Schmelzpunktes des Kaliums viel Flüssigkeit, und die zinkreichen bis zum Schmelzpunkt des Zinks. Da sich bei einer Konzentration von 10—30 Atomproz. K immer dieselben Wärmeeffekte bei etwa 585° wiederholen, so muß es sich hier um die Bildung ein und derselben Verbindung aus den Kalium-Zinkemulsionen handeln. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergibt sich angenähert aus folgenden Tatsachen.

1. Die Zeitdauer der Krystallisation beim Schmelzpunkt des Zinks verschwindet, nach Extrapolation zu urteilen, bei etwa 9.4 Atomproz. K. Da aber auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 9 Atomproz. K dieser Haltepunkt gar nicht vorhanden ist, so ist der genannte Wert wahrscheinlich etwas zu hoch.

2. Die Zeitdauer des Haltepunktes beim Schmelzpunkt des Kaliums scheint bei etwa 8 Atomproz. K Null zu werden. Indessen wurde die Bestimmung dieser Zeitdauer sehr durch den Umstand erschwert, daß bei Konzentrationen zwischen 18 und 35 Atomproz. die Gefäße meistens in der Nähe von 440° zersprangen.

3. Die Gesamtdauer der Wärmeeffekte bei 585° hat bei etwa 7 Atomproz. ihr Maximum.

Als die wahrscheinlichste Zusammensetzung der Verbindung muß man also eine solche zwischen 7 und 8 Atomproz. K annehmen; die Formel $KZn_{1.2}$ erfordert 7.7 Atomproz. K.

Zwischen 510 und 405° treten in den Legierungen von 9 bis 32 Atomproz. K noch zwei sehr deutliche Wärmeeffekte auf, wie bei den in Fig. 4 wiedergegebenen Abkühlungskurven zu sehen ist. Die Gesamtzeitdauer dieser beiden Wärmeeffekte ändert sich ziemlich unregelmäßig mit der Konzentration, was auch, wie es im Diagramm ersichtlich ist, betreffs der Gesamtzeitdauer der beiden ersten Wärmeeffekte der Fall ist. Der Grund dieser Unregelmäßigkeiten ist wahrscheinlich vor allem darin zu suchen, daß schon bei der Krystallisation aus den Schmelzen nicht die ganze Masse gleichmäßig emulsiert ist und deshalb lokal Überschüsse von Zn resp.

K übrig bleiben. Aus diesem Grunde kann natürlich weder aus der Abhängigkeit der Zeitdauer der beiden ersten Wärmeeffekte von der Konzentration mit Sicherheit auf die Zusammensetzung der Verbindung geschlossen werden, noch kann mit Sicherheit behauptet werden, daß die beiden zweiten Wärmeeffekte auf die Umwandlung der Verbindung KZn_{12} zurückzuführen sind. Merkwürdig ist es, daß diese Umwandlung sich nur in solchen Legierungen vollzieht, in denen freies Kalium vorhanden ist. Bei den Legierungen mit mehr als 40 Atomproz. K tritt diese Umwandlung auch nicht ein, obwohl man dieselbe, wenn sie eintreten würde, ihren Wärmeeffekten bei 10—40 Atomproz. K nach zu urteilen, noch finden sollte.

Gewöhnlich zersprangen bald nach dem Eintritt der Umwandlung die Glasröhren, was in der Regel deutlich zu hören war. In kaliumreichen Schmelzen von 40 Atomproz. K an, blieb das Zerspringen aus.

Die Struktur der Legierungen von 0—40 Atomproz. K ist so feinkörnig, daß dieselbe nur bei starker Vergrößerung aufgelöst werden konnte. Die Schiffe aber konnten nicht so gut hergestellt werden, daß die Anwendung einer solchen Vergrößerung deutliche Bilder ergab.

Unserer Auffassung nach scheinen also die Verhältnisse bei Kalium und Zink sehr einfach zu liegen, und zwar sind sie denen, von MATHEWSON¹ beim Na und Zn gefunden, sehr ähnlich. Kalium und Zink scheinen sich bei 600° in flüssigem Zustande gegenseitig fast gar nicht zu lösen. Bei etwa 585° beginnt die Ausscheidung der Verbindung KZn_{12} (?) aus den Kalium-Zinkemulsionen, und zwar bildet sich zuerst eine nicht stabile Krystallform, welche dann unter starker Wärmeentwicklung in eine stabilere übergeht. Bei weiterer Abkühlung tritt dann nochmals wahrscheinlich eine doppelte Umwandlung der stabileren Krystallform ein.

Die Legierungen von Kalium mit Cadmium.

Da beim Mischen der beiden flüssigen Metalle kein merkbarer Wärmeeffekt eintritt, so wurden die Stücke der abgewogenen Metalle zusammen erhitzt und die Schmelzen gut umgerührt, worauf die Abkühlungskurven bestimmt wurden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt und in dem Zustandsdiagramm Fig. 5 verzeichnet. Die Tabelle enthält zunächst die Temperaturen, bei denen für die betreffende

¹ l. c.

Tabelle 4.

Gewichts- prozent K	Atom- prozent K	Beginn der Krystallisation		1. Haltepunkt		2. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
0.0	0.0	—	—	322	420		
1.1	3.0	452 [4]		324	285		
1.7	5.0	479 [35]		324	155		
2.6	7.0	487 [23]		323	50		
3.3	9.0	486 [1]		471 [1]	30		
3.7 ¹	10.0	478 [35]		466 [6]	85		
4.5	12.0	479 [18]		469 [4]	160		
4.9	13.0	473 [11]		467 [5]	40		
5.3	14.0	472		468 [3]	100		
5.8	15.0	471 [6]		467 [3]	165		
7.0	18.0			469 [3]	310		
8.0	20.0			468 [3]	300	— ²	—
10.3	25.0			468 [4]	260	— ²	—
18.8	40.0			468 [4]	210	63	180
39.1	65.0			463 [5]	110	62	300
50.8	75.0			464	75	63	360
75.9	90.0			467 [4]	30	65	420
100.0	100.0			—	—	63	480

¹ Bei dieser Schmelze wurden die Temperaturen wegen starker Unterkühlung zu niedrig gefunden.

² Die dünne Kaliumschicht, welche die Schmelze bedeckte, war zu weit von der Lötstelle des Thermoelementes entfernt, um bei ihrer Krystallisation eine merkbare Wirkung auf das Thermoelement auszuüben.

Konzentration die Ausscheidung einer Krystallart beginnt, sowie (in Klammern) die Anzahl von Graden, um welche die Schmelze sich unterkühlt hatte. Die folgenden Spalten geben die Temperaturen der auf den Abkühlungskurven beobachteten Haltepunkte, sowie die zu diesen gehörigen Krystallisationszeiten und Unterkühlungen. Letztere sind auch hier in Klammern angegeben. Der Teil des Zustandsdiagrammes zwischen 0 und 25 Atomproz. Kalium und 300—500° ist auf den vierfachen Maßstab vergrößert in Fig. 6 wiedergegeben.

Bei 468° ist im flüssigen Zustande eine Mischungslücke, die von etwa 17—99 Atomproz. Kalium reicht. Die Existenz dieser Lücke folgt aus der Beobachtung, daß in diesen Reguli eine Schicht von fast reinem Kalium zu sehen ist. Die Grenzen der Mischungslücke bei 468° werden durch folgende thermische Beobachtungen bestimmt.

Auf den Abkühlungskurven aller Schmelzen, welche mehr als 40 Atomproz. Kalium enthielten, wurden je zwei Haltepunkte, einer bei 468° und der andere beim Schmelzpunkt des Kaliums, gefunden.

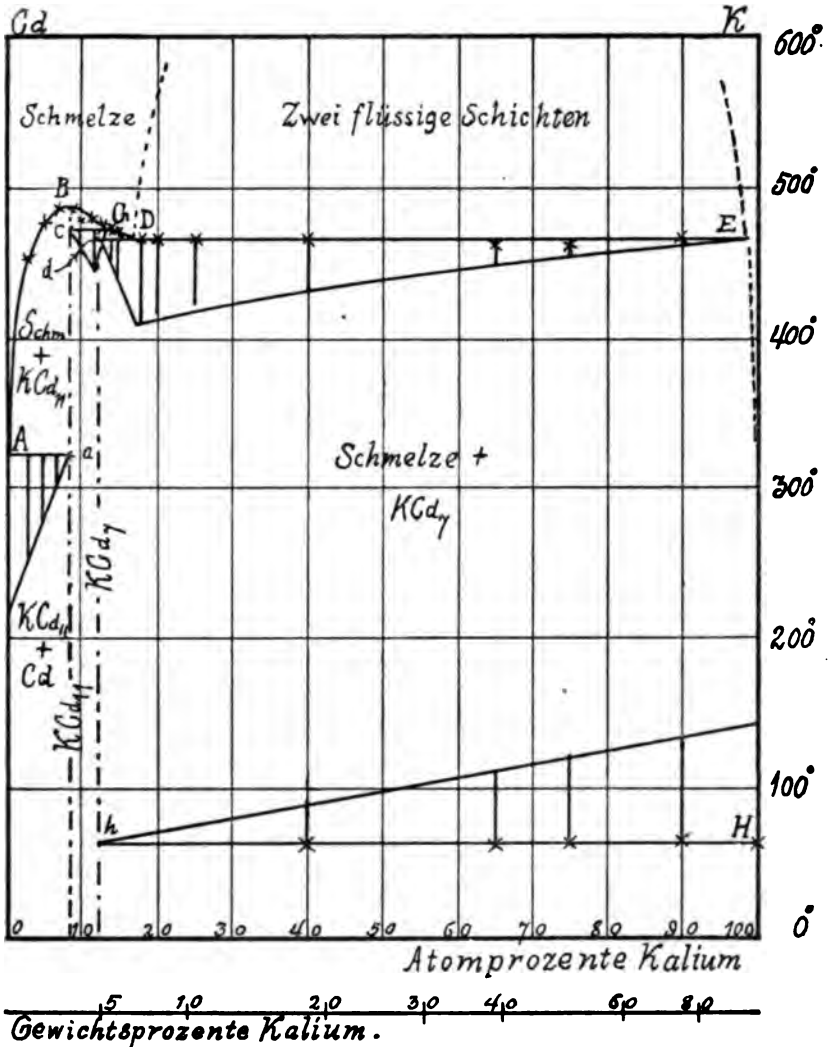


Fig. 5.

In den Schmelzen zwischen 40 und 12.5 Atomproz. wurde der Haltepunkt beim Schmelzpunkt des Kaliums wegen der zu grossen Entfernung der Lotstelle des Thermoelementes von der Kaliumschicht, deren Menge ja mit wachsendem Cadmiumgehalt abnimmt,

nicht mehr beobachtet. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 468° wird, der Extrapolation nach zu urteilen, zwischen 99 und 100 Atomproz. Kalium Null, und die Zeitdauer des Haltepunktes beim Schmelzpunkte des Kaliums wird, nach Extrapolation zu urteilen, bei etwa 12.5 Atomproz. Kalium Null. Bei 17.2 Atomproz. hat, in Übereinstimmung hiermit, die Zeitdauer des Haltepunktes bei 468° ein Maximum. Die Löslichkeit des Kaliums in Cadmium ist also bei 468° schon außerordentlich gering. Nach Punkten der Kurve *EH*, auf der sich primär die Verbindung KCd_7 , ausscheiden mußte, ist nicht gesucht worden, da der außerordentlich steile Verlauf dieser Kurve die Möglichkeit, die Temperatur des Beginnes der Krystallisation zu finden, unwahrscheinlich machte. Flüssiges Cadmium löst also bei etwa 500° bis 17 Atomproz. Kalium auf. Aus diesen homogenen Schmelzen krystallisieren zwei Verbindungen.

Wie man aus dem Hilfsdiagramm Fig. 6 ersieht, steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation vom Schmelzpunkt des Cadmiums bei 322° bis zu etwa 487° , zum Punkte *B*. Hier erreicht sie ein Maximum, den Schmelzpunkt der cadmiumreichsten Verbindung, deren Zusammensetzung sich aus folgenden Tatsachen ergibt.

Die Zeitdauer der Krystallisation des Cadmiums bei 322° wird bei etwa 8.0 Atomproz. Kalium Null, wie man durch Extrapolation findet. Die Zeitdauer des Haltepunktes bei 473° verschwindet bei etwa 8.4 Atomproz. Kalium. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist 8.2 Atomproz., während die Formel KCd_{11} 8.3 Atomproz. erfordert. Als wahrscheinlichste Zusammensetzung der Verbindung ist also KCd_{11} angenommen worden. Es muß aber bemerkt werden, daß die Formel KCd_{12} der Zusammensetzung 7.7 Atomproz. Kalium entsprechen würde, das heißt einer solchen, welche nur um 0.5 Atomproz. mehr vom gefundenen Mittel abweicht; und man darf kaum behaupten, daß diese Abweichung die mögliche Fehlergrenze übersteigt.

Zwischen *B* und der Grenze der Mischungslücke (*D*), bei etwa 17 Atomproz. Kalium weist die Kurve des Beginnes der Krystallisation zwei Äste auf. Auf dem Ast *BC* scheidet sich die Verbindung KCd_{11} aus. Auf dem Ast *CD* scheidet sich dagegen die zweite Verbindung aus. Bei 473° bildet sich diese Verbindung aus den Schmelzen von 8.3—13 Atomproz. Kalium durch Reaktion der Verbindung KCd_{11} mit der Schmelze *C*. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht wahrscheinlich der Formel KCd_7 , denn die Zeitdauer des Haltepunktes bei 468° verschwindet bei 12.4 Atom-

proz. Kalium, während der Formel KCd , 12.5 Atomproz. entspricht. Sowohl die Verbindung KCd_{11} , als auch die Verbindung KCd_7 , kristalli-

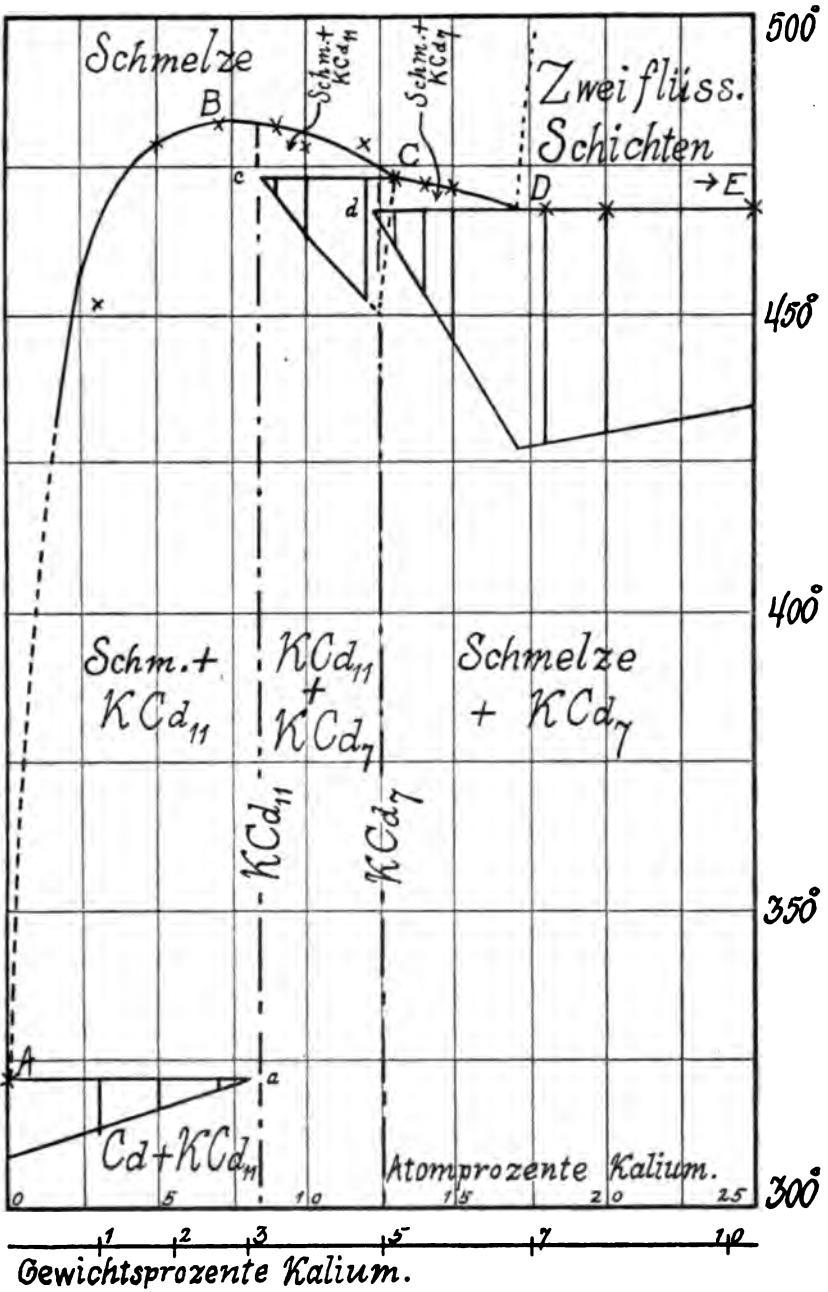


Fig. 6.

sieren aus den Schmelzen, nachdem eine mehr oder weniger starke Unterkühlung stattgefunden hat. Die Unterkühlungen sind in Tab. 4 (in Klammern) verzeichnet. Wenn die Unterkühlung erheblich war, wie in der Schmelze mit 10 Atomproz. Kalium, wo sie 35° betrug, so stieg die Temperatur während der Krystallisation schnell an, und fiel dann wiederum steil ab, wobei sich ein Haltepunkt auf der Abkühlungskurve nicht bildete. Infolgedessen ist die Temperatur des Beginnes der Krystallisation der Schmelze mit 10 Atomproz. Kalium zu tief gefunden. Dasselbe gilt auch für die Temperaturen, bei denen sich nach Ausscheidung der ersten Krystallart eine zweite bildet, und deshalb liegen diese Temperaturen bei den Schmelzen mit 9, 10 und 12 Atomproz. Kalium unregelmäßig verteilt unterhalb der eutektischen Horizontalen, welche durch den Punkt *C* gehen muß. Auch auf der Horizontalen bei 468° tritt die Krystallisation fast immer mit einer geringen Unterkühlung von $3-5^{\circ}$ ein. Hier scheidet sich aus der cadmiumreichen Schicht *D* die Verbindung KCd_7 aus. Da diese Verbindung auch auf dem Kurvenast *CD* sich immer mit etwa derselben Unterkühlung ausscheidet, so wäre darin eine Übereinstimmung zu erblicken. Auffallend ist es aber, daß auf der Horizontalen *Dd*, wo der Haltepunkt durch Bildung der kaliumreichen Schicht *E* bedingt wird, ebenfalls geringe Unterkühlungen von $3-5^{\circ}$ auftreten. Da gewöhnlich bei der Bildung einer flüssigen Phase Unterkühlungen nicht beobachtet werden, so ist hier das Auftreten der Unterkühlung eine abnorme Erscheinung.

Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen war durch die starke Oxydationsfähigkeit der Schmelzen erheblich erschwert. Es liefs sich folgendes feststellen. Die Reguli von 0—7 Atomproz. Kalium zeigen deutlich eine dunkle primär ausgeschiedene Krystallart, welche von den helleren Krystalliten des Cadmiums umgeben ist. Zwischen 9 und 12 Atomprozent Kalium sind die primären Krystalle, ihrer Form nach, mit den primär gebildeten Krystalliten zwischen 0 und 7 Atomproz. identisch, im Vergleich zu der sie umgebenden dunklen Grundmasse erscheinen sie aber hell. Ferner ist hervorzuheben, daß in der Legierung mit 13 Atomproz. Kalium in großer Menge eine Krystallart, umgeben von wenig Eutektikum, vorhanden ist. Diese Krystalle unterscheiden sich nicht deutlich von den primär gebildeten Krystallen in den benachbarten kaliumärmeren und kaliumreicheren Legierungen. Sie haben die Form von unvollständig ausgebildeten Würfeln. Von etwa 40 Atomprozent Kalium an ist schon makroskopisch das Vorhandensein einer

zweiten, aus fast reinem Kalium bestehenden Schicht, deutlich zu erkennen.

Die Existenz der beiden Verbindungen KCd_{11} und KCd_7 scheint mir sicher gestellt, doch sind die Verhältnisse zwischen 14 und 17 Atomproz. nicht als sicher festgestellt zu betrachten. Eine weitere Verfolgung derselben schien mir aber, wegen des Auftretens der Unterkühlung und der Schwierigkeit der mikroskopischen Untersuchung dieser Schliffe, keine Resultate zu versprechen.

Die Kalium-Wismutlegierungen.

Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von Wismut und Kalium ist so groß, daß beim Zusammenschmelzen der Metalle die Schmelzrohre gewöhnlich zersprangen, und aus der Schmelze mit 60 Atomproz. Kalium kleine Teilchen mit größter Heftigkeit aus der Flüssigkeit hinausgeschleudert wurden.

Infolgedessen wurde nach einigen Versuchen das bei den anderen Metallpaaren übliche Verfahren insoweit geändert, daß das Wismut in kleinen Stückchen in das geschmolzene und auf 100° erhitzte Kalium eingetragen wurde. Hierbei wurde bemerkt, daß das Zischen, welches nach dem Eintragen jedes Wismutstückchens stattfand, immer aufhörte, sobald die Konzentration von etwa 25 Atomproz. Wismut überschritten wurde. Hieraus geht hervor, daß die große Wärmetönung durch Bildung der Verbindung K_3Bi bedingt wird.

Kalium und Wismut bilden vier Verbindungen miteinander. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ergibt sich nach der thermischen Analyse in folgender Weise: Wegen starker Unterkühlung ist die Temperatur des Beginnes der Krystallisation der Schmelze mit 32 Atomproz. Kalium zu tief gefunden worden. Das Maximum der Kurve des Beginnes der Krystallisation liegt zwischen 30 und 35 Atomproz. Kalium. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 260° verschwindet bei 34.0 Atomproz. Kalium und die bei 336° bei 33.6 Atomproz. Kalium. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen beträgt 33.8. Die Formel der Verbindung KBi_3 erfordert 33.33 Atomproz. Kalium.

Außer der Verbindung KBi_3 gibt es noch eine zweite Verbindung, welche ebenfalls zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt und infolgedessen einen Schmelzpunkt hat, der einem Maximum der Kurve des Beginnes der Krystallisation entspricht. Dieser Ver-

Tabelle 5.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K	Beginn der Krystallisation		1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
0.0	0.0	269	555					—	—
0.2	1.0	268						263 [4]	440
0.6	3.0	279						264 [2]	560
2.0	10.0	379						263 [3]	430
4.4	20.0	475 [2]						253 [2]	265
5.8	25.0	516						261 [9]	250
7.4	30.0	542 [6]						253 [2]	75
8.1	32.0	538 [7]						258 [5]	40
9.2	35.0	552 [1]				337	10		
11.1	40.0	543 [4]				336 [3]	50		
13.3	45.0	513				341 [2]	125		
14.2	47.0	441				336 [4]	160		
15.7	50.0	—				341 [3]	220		
17.5	53.0	366 [1]				342 [2]	120		
18.8	55.0	384	—	374	50	334	35		
20.6	58.0	412	—	372	45	—	—		
21.9	60.0	—	—	420	120	—	—		
25.9	65.0	— ²	—	422	80	258	15		
30.4 ¹	70.0	617	—	420	40	273	30		
36.1	75.0	671	80			280	40		
42.9	80.0	628	—			280	20	60	120
46.2	82.0	606	—			274	10	— ³	—
52.1	85.0							60	210
66.2	91.0							62	330
86.9	97.0							64	420
100.0	100.0							63	480

¹ Das Schmelzrohr zersprang bei etwa 268°.

² Der Beginn der Krystallisation wurde wegen des kleinen Wärmeeffektes nicht wahrgenommen.

³ Die Abkühlung dieser Schmelze wurde nicht unterhalb 200° verfolgt.

bindung kommt die Formel K_3Bi , wie aus den folgenden Tatsachen hervorgeht, zu.

Die Abkühlungskurve der Schmelze bei 75 Atomproz. Kalium besitzt nur einen Haltepunkt, bei 671°; ferner wird die Zeitdauer des Haltepunktes bei 420° bei 75.1 Atomproz. Kalium Null, und die Zeitdauer des Haltepunktes bei 63° wird bei 74.4 Atomproz. Null. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen beträgt 74.75 Atomproz. Der Formel K_3Bi entspricht 75.0 Atomproz. Kalium.

Außerdem wurden bei etwa 280° auf den Abkühlungskurven

der Schmelzen von 65—82 Atomproz. Kalium Haltepunkte gefunden. Bei der Abkühlung der Schmelze mit 75 Atomproz. Kalium platzte

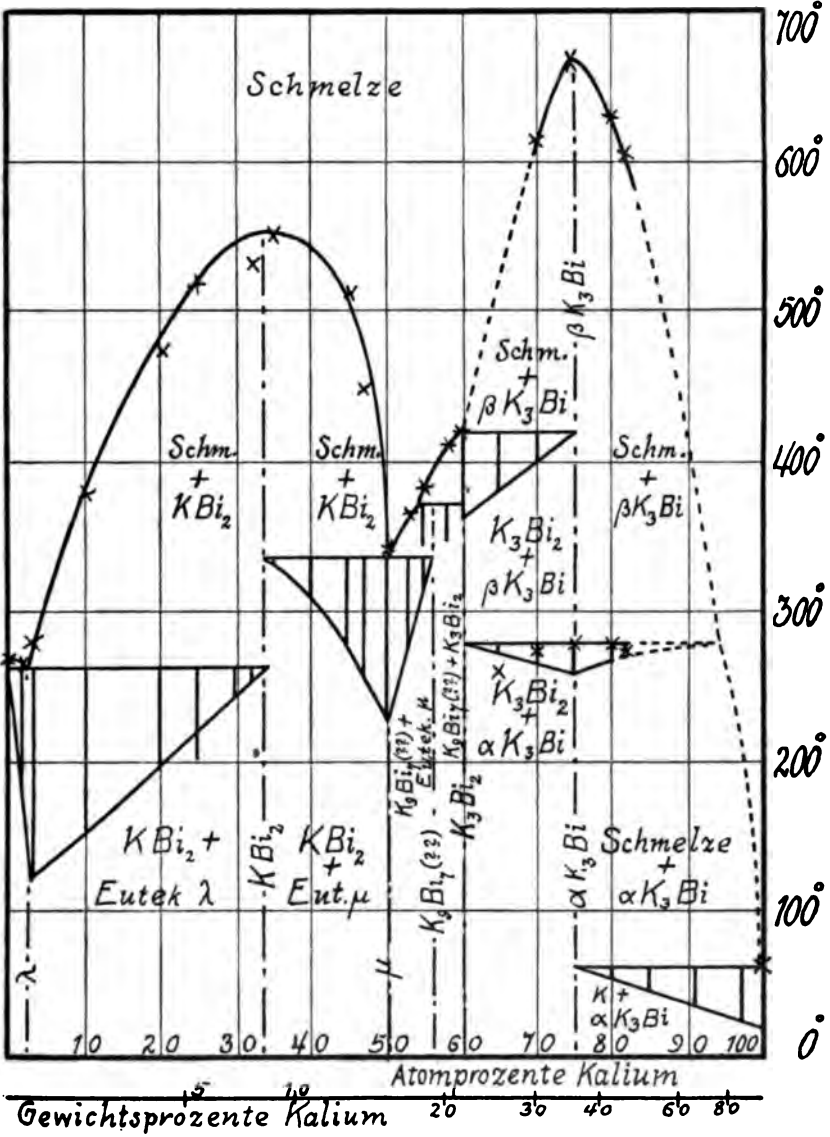


Fig. 7.

wenige Grade unterhalb des Haltepunktes bei 280° das Gefäß, in dem sich die Legierung befand, regelmäÙig.

Die Zeitdauer des Haltepunktes bei 280° scheint ein Maximum

bei 75 Atomproz. Kalium zu haben. Merkwürdigerweise nimmt dieselbe mit steigendem Kaliumgehalt schnell ab, denn ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 85, 91 und 97 Atomproz. wurde nicht mehr gefunden. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelte es sich also hier um die Umwandlung von βK_3Bi in αK_3Bi , und zwar geht diese Umwandlung, was ja nicht häufig vorkommt, bei Wärmeentziehung oder Volumvergrößerung vor sich. Schliesslich ist zu bemerken, dass die Temperatur dieser Haltepunkte ein Maximum bei etwa 75 Atomproz. Kalium besitzt. Da aber die Annahme von Mischkrystallen in der fraglichen Konzentration ausgeschlossen ist, so ist jene Abhängigkeit der Temperatur der Haltepunkte von der Konzentration wohl darauf zurückzuführen, dass je kleiner die freiwerdende Menge wird, bei um so tieferer Temperatur das Thermoelement den Eintritt der Umwandlung anzeigt.

Außerdem bilden sich noch zwei KBi-Verbindungen, von denen der ersten wahrscheinlich die Formel K_3Bi_3 zukommt. Dieser Verbindung entspricht die Zusammensetzung 60 Atomproz. K. Eine Schmelze dieser Zusammensetzung hat nur einen Haltepunkt, von maximaler Zeitdauer, bei 420° . Die Legierungen von 60—75 Atomproz. K weisen alle bei 420° einen Haltepunkt auf, weil sich bei der Abkühlung bis zu dieser Temperatur die Schmelze mit 60 Atomproz. K bildet, welche dann krystallisiert. Die Zusammensetzung der Verbindung K_3Bi_3 wird noch durch den Umstand gestützt, dass die Zeitdauer der Umwandlung von βK_3Bi in αK_3Bi bei etwa 60 Atomproz. K verschwindet.

Schliesslich bildet sich aus den Krystallen K_3Bi_3 und der Schmelze mit etwa 54 Atomproz. K bei 373° eine vierte Verbindung, deren Formel ich aber nicht genauer bestimmt habe. Die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte der Formel K_9Bi_7 (?) entsprechen, denn die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 336° verschwindet bei etwa 56 Atomproz. K.

Die Kontrolle der Resultate der thermischen Analyse durch Beobachtung der Struktur der Legierungen war recht erschwert, da sich die kaliumreichen Legierungen von 50 Atomproz. Kalium an sehr schnell oxydieren. Durch Schleifen und Mikroskopieren der Legierungen unter Paraffinöl war es möglich, einige Beobachtungen über die Struktur zu erzielen. In der Legierung mit 20 Atomproz. Kalium sieht man deutlich eine Krystallart, welche an der Luft schnell braun wird, umgeben von einem hellen Strukturelement, dem Eutektikum λ . In der Legierung mit 45 Atomproz. Kalium sieht

der Schmelzen von 65—82 Atomproz. Kalium Haltepunkte gefunden. Bei der Abkühlung der Schmelze mit 75 Atomproz. Kalium platzte

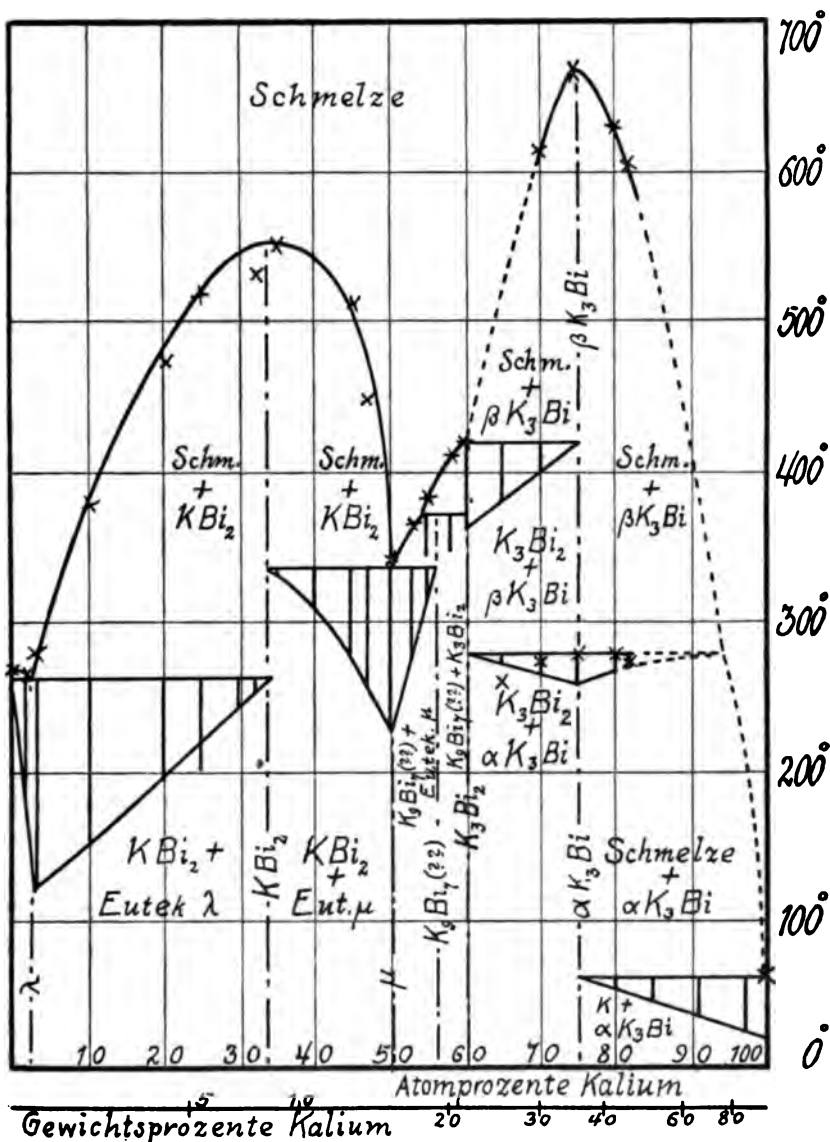


Fig. 7.

wenige Grade unterhalb des Haltepunktes bei 280° das Gefäß, in dem sich die Legierung befand, regelmäÙig.

Die Zeitdauer des Haltepunktes bei 280° scheint ein Maximum

stellen, weil gewöhnlich das doppelt geschützte Thermolement gleich nach dem Eintauchen in die auf 830 bis auf 860° erhitzte Legierung zerstört wurde, so mußte die Untersuchung aufgegeben werden. Auch die Struktur dieser Legierungen wurde nicht untersucht, da die Legierungen gewöhnlich das Glasrohr perforiert hatten und in das Sandbad ausgelaufen waren.

Die Resultate der thermischen Untersuchung der Legierungen von 0—33 und 50—100 Atomproz. K sind in der Tabelle 6 verzeichnet und in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Tabelle 6.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K _v	Beginn der Krystallisation		1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
0.0	0.0	232 [1]	540	—	—	—	—	—	—
1.0	3.0	389		230 [4]	465	—	—	—	—
1.7	5.0	—		398 [2]	25	232 [2]	420	—	—
3.5	10.0	—		404 [6]	90	236 [2]	270	—	—
5.5	15.0	—		602	10	414 [28]	160	234 [3]	135
7.6	20.0	669?		597	30	413 [29]	160	229 [1]	20
9.8	25.0	—		594	20	401 [23]	150	230	10
12.3	30.0	766?		611	5	402 [15]	60	—	—
17.9	40.0	824?		—	—	—	—	—	—
19.8	43.0	791??		—	—	—	—	—	—
26.9	53.0	—		669 [2]	30	—	—	—	—
28.6	55.0	—		690	20	573?	—	—	—
30.3	57.0	—		669	15	544 [3]	30	—	—
32.9	60.0	—		526	50	—	—	—	—
34.9	62.0	—		531	60	60	270	—	—
37.8	65.0	—		537	90	—	—	—	—
39.9	67.0	—		534	110	61	360	—	—
43.3	70.0	—		530 [6]	90	66	120	—	—
45.7	72.0	—		536	70	62	420	—	—
49.6	75.0	—		540	50	—	—	—	—
52.3	77.0	—		519 [3]	30	61	360	—	—
56.7	80.0	524		—	—	—	—	—	—
66.7	87.0	510		59	390	—	—	—	—
86.2	95.0	—		64	240	—	—	—	—
100.0	100.0	63	480	—	—	—	—	—	—

Durch Kaliumzusatz zu Zinn wird die Temperatur des Beginnes der Krystallisation außerordentlich schnell erhöht. Bei 600° bildet sich aus einer Kalium-Zinnverbindung x , welche schon bei höherer

Temperatur sich ausgeschieden hat, und der Schmelze C, die Verbindung KSn_4 , wobei eine Unterkühlung nicht stattfindet. Bei etwas über 400° wandeln sich diese Krystalle, aller Wahrscheinlichkeit

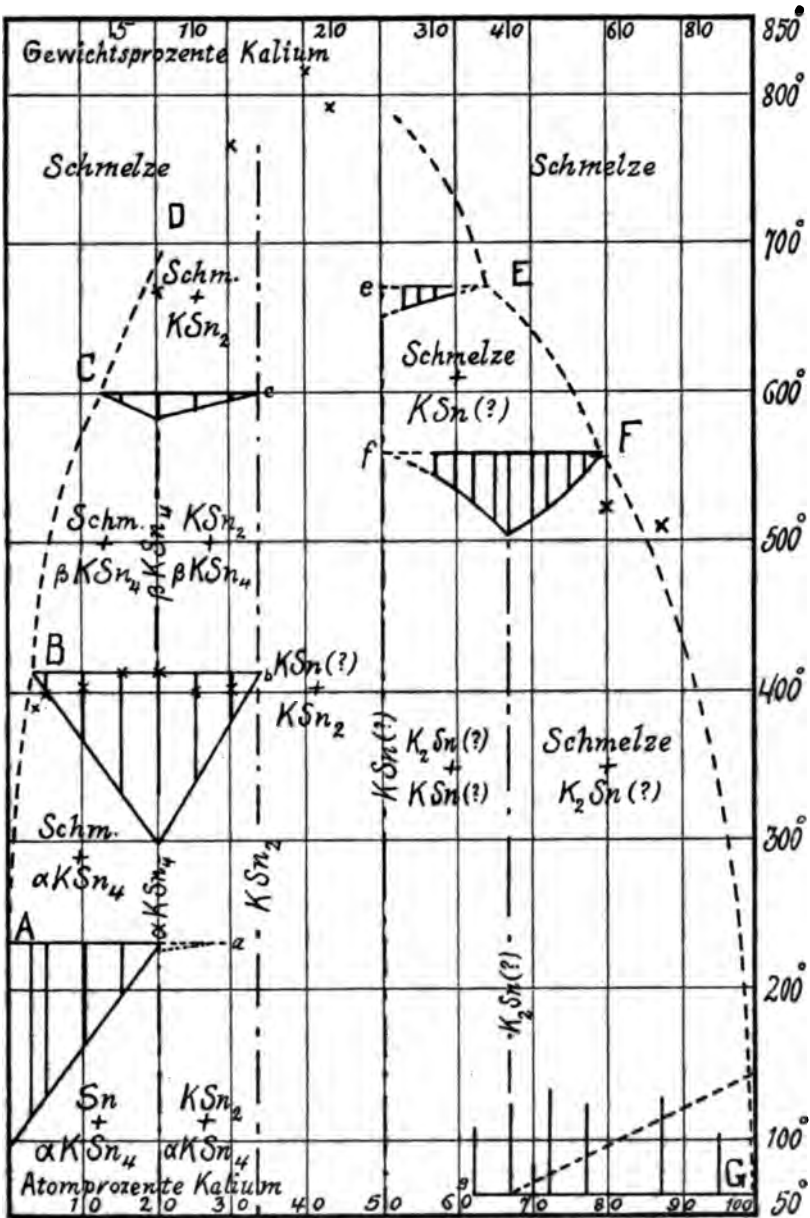


Fig. 8.

nach ohne Änderung der Zusammensetzung, unter erheblicher Wärmetönung in eine andere Krystallform um. Diese Umwandlung tritt, je mehr von der Verbindung KSn_4 in der Legierung vorhanden ist, mit um so größerer Unterkühlung ein. Nach dem Eintritt der Umwandlung steigt die Temperatur schnell auf ein Maximum, um dann wieder schnell zu fallen. Die Folge hiervon ist, daß die maximal erreichten Temperaturen, welche auch im Diagramm eingetragen sind, bei denjenigen Legierungen, welche mehr von der Legierung KSn_4 enthalten, höher liegen als die Temperaturen der Legierungen mit weniger KSn_4 .

Die Verbindung KSn_4 tritt also in einer α - und β -Form auf. Die Gründe, welche für die Formel KSn_4 anzugeben sind, sind folgende:

1. Liegt das Maximum der Zeitdauer bei 600° bei etwa 20 Atomproz. K.
2. Bei dieser Konzentration liegt auch der maximale Wärmeeffekt der Umwandlung bei 413° und
3. Verschwindet die Zeitdauer der Krystallisation des Zinns bei 232° , wenn man nur diejenigen Schmelzen, aus denen sich primär die Verbindung KSn_4 ausscheidet, berücksichtigt, bei 20.1 Atomproz. K.

Oberhalb 600° krystallisiert bei Überschreiten des Kurvenastes CD , aller Wahrscheinlichkeit nach, die Verbindung KSn_2 , denn die Zeitdauer der Haltepunkte bei 600° wird bei 34.1 Atomproz. K Null und die Zeitdauer der Haltepunkte bei 413° verschwindet bei 35.5 Atomproz. K. Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen ist 33.8 Atomproz. K, während die Formel KSn_2 33.3 Atomproz. K verlangt.

Bei den kaliumreicheren Legierungen tritt bei 670° wiederum eine Reaktion zwischen der Schmelze E und einer Verbindung x ein, wobei sich wahrscheinlich die Verbindung KSn bildet. Die Formel und Natur der Verbindung x bleibt zweifelhaft. Wenn die Zeitdauer der Haltepunkte bei 670° erst bei 33.3 Atomproz. K verschwinden sollte, so wäre die fragliche Verbindung mit der Verbindung KSn_2 identisch; wenn die Zeitdauer bei 670° aber schon früher verschwindet, so hätten wir es hier mit einer von der Verbindung KSn_2 verschiedenen Verbindung zu tun. Daß die bei 670° sich bildende Verbindung wahrscheinlich die Formel KSn besitzt, folgt aus dem Umstande, daß die Zeitdauer der Reaktion bei 535°

bei 50.3 Atomproz. K verschwindet. Bei dieser Temperatur bildet sich aus der Verbindung KSn (?) und der Schmelze F die Verbindung K_2Sn (?). Für diese Formel spricht der Umstand, daß bei 67.1 Atomproz. K die Zeitdauer der Reaktion bei 535° ein Maximum hat. Der Umstand, daß die Zeitdauer der Haltpunkte beim Schmelzpunkt des Kaliums, nicht bei der Zusammensetzung der Verbindung K_2Sn verschwindet, kann darauf zurückgeführt werden, daß die spezifisch schwerere Verbindung KSn , trotz guten Rührens zu Boden sinkt und sich infolgedessen der Einwirkung der Schmelze entzieht. In der Tat ändert sich die Zeitdauer der Haltpunkte beim Schmelzpunkt des Kaliums außerordentlich unregelmäßig, was wohl nur auf Saigerung zurückzuführen ist.

Meine Bemühungen, die Struktur der KSn -Legierungen zu untersuchen, waren, wie erwähnt, ziemlich ergebnislos, denn die Struktur der Legierungen mit 15 und 25 Atomproz. K, welche luftbeständig waren und sich schleifen ließen, gaben auch nach dem Ätzen mit HCl und HNO_3 keine klaren Bilder, aus denen bindende Schlüsse abzuleiten gewesen wären. Und die Reguli mit etwa 70 Atomproz. K zerbröckelten beim Schleifen, so daß brauchbare Schiffe nicht hergestellt werden konnten. In kaliumreicheren Legierungen war die Anwesenheit von freiem Kalium zu erkennen.

Die Kalium-Bleilegierungen.

Bei der Untersuchung der Kalium-Bleilegierungen stieß ich auf ganz besondere Schwierigkeiten, die nur zum Teil überwunden werden konnten. Infolgedessen gebe ich die folgenden Resultate unter aller Reserve.

Da die Schmelzwärmen der Kalium-Bleilegierungen außerordentlich klein sind, so genügte zu ihrer thermischen Analyse das bei den anderen Kaliumlegierungen hinreichende Gesamtvolum von je 10 ccm nicht, es mußte dasselbe auf 30 ccm vergrößert werden. Außerdem trat bei den Legierungen mit etwa 60 Atomproz. Kalium zwischen 300 und 400° eine erhebliche Ausdehnung ein, durch welche sowohl das Glasgefäß, in dem sich die Legierung befand, zersprang, als auch das Schutzrohr des Thermoelementes zerdrückt wurde, worauf die noch flüssige Legierung sich im Sandbad verteilte und mit dem Thermoelement in Berührung kam. Um besonders letzteres zu vermeiden, mußte das Schutzrohr von einem dünnen, dasselbe dicht umkleidenden Stahlrohr umgeben werden und die Schmelzung in Eigengefäßen vorgenommen werden. Durch das

doppelte Schutzrohr des Thermoelementes wurde es aber notwendig, das Volum der Legierung erheblich zu vergrößern. Trotzdem ich mit je 60 ccm Legierung zwischen 50 und 75 Atomproz. Kalium arbeitete, liefen die erhaltenen Abkühlungskurven doch in mancher Beziehung zu wünschen übrig. Es kam öfters vor, daß bei der stets vorgenommenen Wiederholung der Bestimmung der Abkühlungskurven eine genügende Übereinstimmung nicht erreicht wurde. Der Grund hierfür ist die Bildung zweier Schichten zwischen 36 (?) bis 75 Atomproz. Kalium; die Folge hiervon ist, daß man trotz guten Rührens eine gleichmäßige Verteilung der beiden Flüssigkeiten ineinander nicht erreicht, und infolgedessen nicht unter gleichen Bedingungen arbeitet. Die größte Schwierigkeit, die sich nicht überwinden ließ, liegt darin, daß die Kalium-Bleilegierungen zwischen 36—75 Atomproz. Kalium auf 600° erhitzt werden müssen, um zu schmelzen. Bei dieser Temperatur, nicht weit vom Siedepunkt des Kaliums, durchdringt aber das Kalium so schnell das Stahlrohr und zerstört nach Durchdringung desselben so schnell das Porzellan- oder Glaschutzrohr des Thermoelementes, daß das doppelt geschützte Thermoelement nicht mehr als zwei Minuten in den genannten Legierungen zwischen 500 und 600° verweilen darf. Von zwölf Versuchen in diesem Gebiete gelangen nur fünf.

All diese Schwierigkeiten zusammen haben mich behindert, das Kalium-Bleidiagramm in der Vollständigkeit auszuarbeiten, in der ich es gern getan hätte.

Die mit einem Gesamtvolumen von je 30 ccm in Glasgefäßen gewonnenen Versuchsergebnisse sind unter Angabe des Kaliumgehaltes in Gewichts- und Atomprozenten in Tabelle 7 zusammengestellt.

In Tabelle 8 sind die Resultate der mit einem Gesamtvolumen von je 60 ccm in Eisenröhren ausgeführten Versuche wiedergegeben. Das Zustandsdiagramm, Fig. 9, ist zwischen den Konzentrationen 50—75 Atomproz. Kalium und den Temperaturen 100—200° auf Grund der Angaben der Tabelle 8 entworfen, im übrigen ist es nach den in Tabelle 7 enthaltenen Ergebnissen gezeichnet.

Der Schmelzpunkt des Bleis wird durch Kaliumzusatz bis 275° erniedrigt. Darauf steigt die Kurve des Beginnes der Krystallisation zu höheren Temperaturen (Ast *BC*). Auf diesen Ast scheidet sich direkt aus der Schmelze eine Krystallart aus, deren Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel KPb_4 (?) entspricht. Diese Verbindung bildet sich außerdem bei 295° aus den Krystallen

Tabelle 7.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K	Beginn der Krystallisat. Temp. in °	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt	
			Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
0.0	0.0	327	—	—				
0.7	5.0	316	274 [6]	230				
1.7	8.5	284	276 [4]	570				
1.9	9.3	280	273 [5]	500				
2.3	11.0	235 [4]	277 [3]	360				
2.5	12.0	287	277 [2]	430				
2.9	14.0	296 [6]	276	250				
3.2	15.0	294 [4]	275	210				
3.6	16.6	307	294 [1]	180	275	180		
3.8	17.0	313	288 [4]	200	274 [1]	195		
4.0	18.0	312	298 [4]	290	276 [2]	130		
4.4	19.0	322 [2]	300 [6]	310	275	110		
4.5	20.0	316	293 [19]	330	276 [3]	150		
5.0	22.0	330	295 [16]	310	274 [1]	130		
5.6	24.0	340	295 [9]	250	274 [1]	70		
5.9	25.0	354	334	10	293 [3]	290		
6.2	26.0	360 [2]	335	30	291 [8]	195	274	145
6.8	28.0	366 [3]	330	60	295 [11]	185	277	60
8.2	32.0	—	370	40	337	120	295 [3]	190
8.8	33.3	—	375	50	337	135	297	80
9.6	36.0	—	372	60	338	110	296 [5]	160
10.4	38.0	—	374	75	338 [2]	110	292 [3]	85
11.2	40.0	—	376 [6]	60	337	80	—	—
14.3	47.0	556	379	60	337	70	—	—
25.9	65.0						53	500
29.6	70.0						56	540
36.5	75.3						54	650
44.1	80.0						54	480
55.6	87.0						58	720
68.0	92.0						55	780
86.9	98.0						57	780
100.0	100.0						62	780

der Verbindung KPb_3 und der Schmelze C. Da aber bei Bildung der Verbindung KPb_4 (?) bei 295° regelmässig Unterkühlung eintritt, so werden auch die Krystalle KPb_3 regelmässig umhüllt werden, infolgedessen reichen die Haltepunkte auf der eutektischen Horizontalen bei 275° weit über die Zusammensetzung KPb_4 hinaus. Die Gründe für die Formel KPb_4 (?) sind folgende:

1. Wird, der Extrapolation nach zu urteilen, die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 275° in den Schmelzen, aus

Tabelle 8.

Gew.- Proz. K	Atom- Proz. K	1. Haltepunkt		2. Haltepunkt		3. Haltepunkt		4. Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
15.8	50.0	569	10	370	40	340	90	{ 301 [7] 281	{ 105 80
18.7	55.0	567	20	378	40	340	60	294 [2]	60
22.0	60.0	565	40	373	75	337	60	298	20
24.3	63.0	569	45	379 [7]	80	343 [7]	95		
30.5	70.0	568	30	368	40				

denen sich primär die Verbindung $\text{KPb}_4(?)$ ausscheidet, bei 20.3 Atomproz. Null.

2. Hat die Zeitdauer der Reaktion bei 295° ihr Maximum bei etwa 20 Atomproz. Kalium. Eine genauere Bestimmung der Konzentration dieses Maximums ist wegen der Unregelmäßigkeit der Zeitdauer bei 295° , die bedingt ist durch die hier eintretende Unterkühlung, nicht ausführbar. Die Legierung mit 20 Atomproz. Kalium enthält, entsprechend den drei Verzögerungen auf ihrer Abkühlungskurve, drei verschiedene Krystallarten; KPb_2 , umhüllt von $\text{KPb}_4(?)$ und das Eutektikum, bestehend aus $\text{KPb}_4(?)$ und Pb. Exponiert man diese Legierung neun Stunden lang auf eine Temperatur von 290° , so sieht man auf der Schlißfläche der Legierung, daß die Menge der Krystallart KPb_2 deutlich abgenommen hat. Doch wurde, trotz neunstündigem Exponierens die Struktur der Legierung nicht vollständig homogen. Infolgedessen ist die Formel $\text{KPb}_4(?)$ nicht vollständig sicher gestellt.

Auf dem Kurvenast *DE* krystallisiert aus der Schmelze die Krystallart *x*. Bei 337° bildet sich aus diesen Krystallen und der Schmelze *D* die Verbindung KPb_3 . Für die Formel dieser Verbindung spricht erstens der Umstand, daß bei etwa 33.3 Atomproz. Kalium die Zeitdauer der Reaktion bei 337° ein Maximum hat. Außerdem wird aber die gewöhnlich gekühlte Legierung, welche, entsprechend ihrer Abkühlungskurve, drei Krystallarten enthält, beim Exponieren auf 300° während 13 Stunden fast vollständig homogen. Nur ganz verschwindende Mengen einer zweiten Krystallart waren in dieser Legierung nach 13 stündiger Exponierung zu finden. Hieraus ist zu schließen, daß der fraglichen Verbindung wirklich die Formel KPb_3 zukommt.

Die Krystallart *x*, welche sich auf dem Kurvenast *DE* primär

den Schmelzen ausscheidet, bildet sich auch zwischen den Konzentrationen von etwa 28(?) bis 66 Atomproz. K durch Reaktion

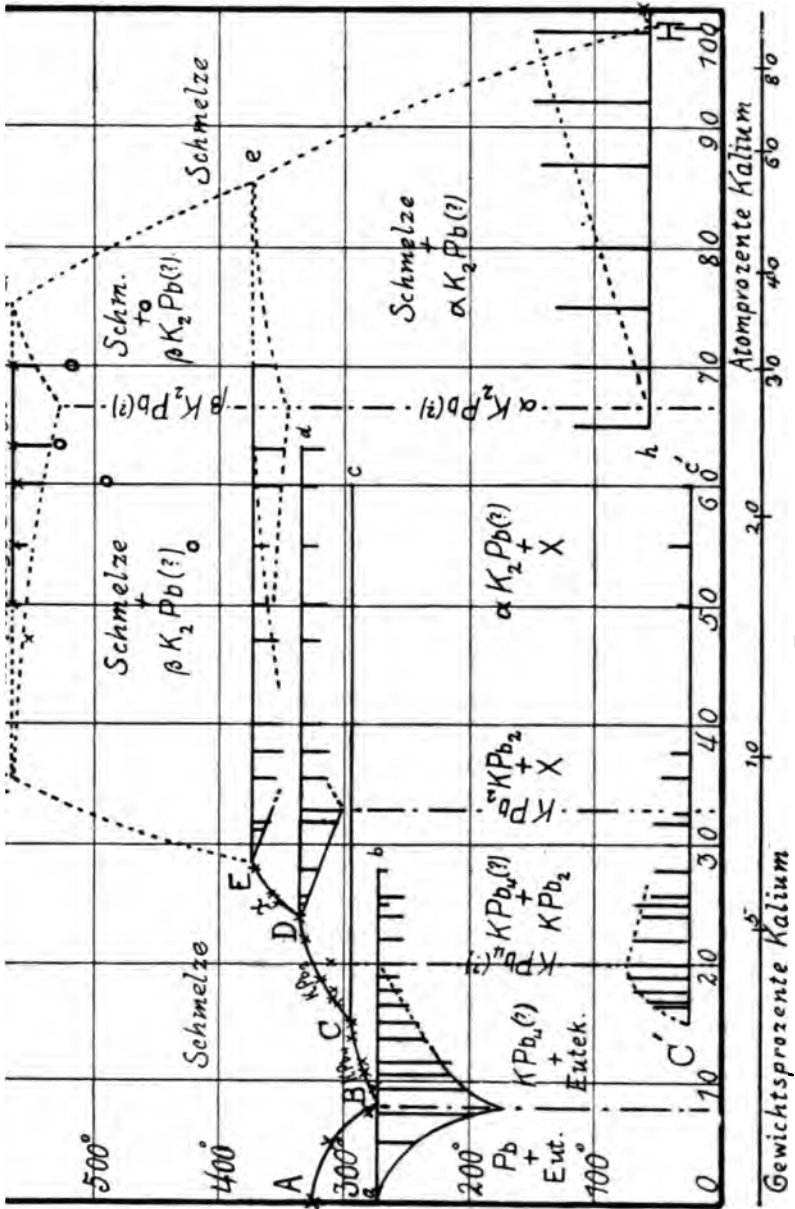


Fig. 9.

etwa 376° der primär ausgeschiedenen Verbindung $K_2Pb(?)$ mit Schmelze. Die Verbindung x enthält wahrscheinlich etwa

36 Atomproz. K, denn bei dieser Konzentration hat die Zeitdauer der Haltepunkte bei 376° ein Maximum. Die Punkte der primären Ausscheidung auf der Kurve EF und der Kurve GH konnte ich überhaupt nicht finden. Bei 568° bildet sich aus den Flüssigkeiten F und G , deren Zusammensetzung nicht genauer angegeben werden kann, eine neue Verbindung, deren Formel wahrscheinlich $K_2Pb(?)$ ist. Die Gründe für diese Formel sind folgende:

1. Die Zeitdauer der Krystallisation auf der Horizontalen FG nimmt mit zunehmendem Kaliumgehalt der Schmelzen bis 63 Atomproz. K beständig zu; bei 70 Atomproz. K ist sie wieder kleiner geworden, woraus zu schließen ist, daß ihr Maximum zwischen 63 und 70 Atomproz. K liegt.

2. Das Maximum der im Diagramm mit einem kleinen Kreis bezeichneten Temperatur, bei welchem man wegen des Starrwerdens der Schmelze zu rühren aufhören mußte, fällt, der Extrapolation nach zu urteilen, zwischen 66 und 67 Atomprozent K mit der Temperatur des Beginnes der Krystallisation zusammen, wie es auch bei einer Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung zu erwarten ist.

Die Formel $K_2Pb(?)$ ist also wahrscheinlich zutreffend. Obwohl die Zeitdauer der Haltepunkte bei 55° bei 65 Atomproz. K und bei 70 Atomproz. K eine ziemlich bedeutende ist, so fehlt doch der ihr entsprechende Haltepunkt bei der Legierung mit 63 Atomproz. K und allen kaliumärmeren Legierungen. Diese abnorme Änderung der Zeitdauer des Haltepunktes bei 55° wird durch die hier zu erwartende starke Saigerung hinlänglich erklärt.

Bei etwa 380° tritt eine Umwandlung ein, welche vielleicht der Verbindung K_2Pb zuzuschreiben ist, denn

1. findet man bei dieser Temperatur kleine Wärmeeffekte, deren Maximum bei etwa 60 Atomproz. K zu liegen scheint, und

2. platzten die Glasgefäße, in denen Legierungen von 55 bis etwa 66 Atomproz. K abkühlten. Den Umstand, daß sowohl bei 337° als auch bei 295° in den Legierungen von 50 bis etwa 65 Atomproz. K auch noch Haltepunkte gefunden werden, schreibe ich dem Umstande zu, daß bei der Bildung der Verbindung K_2Pb zwei Flüssigkeiten von außerordentlich verschiedenem spezifischen Gewicht miteinander reagieren, wodurch natürlich eine homogene Verteilung dieser beiden Flüssigkeiten untereinander sehr schwer zu bewerkstelligen ist. Nach Ausscheidung der Verbindung K_2Pb werden die Schmelzen bis 66 Atomproz. K bleireicher, und es treten

in diesen Resten wiederum die in den Schmelzen von 15—40 Atomproz. K auftretenden Reaktionen ein.

Von 73 Atomproz. K an lassen sich selbst mit Schmelzen von 60 ccm Gesamtvolum keine Wärmeeffekte oberhalb des Schmelzpunktes des Kaliums beobachten. Der Verlauf des Kurvenastes *GH* ist also nicht bekannt. Er muß aber in einem eutektischen Punkt *H*, bei einer Zusammensetzung zwischen 98—100 Atomproz. K endigen, da die Abkühlungskurven der Legierungen von 65—98 Atomproz. K einen Haltepunkt bei etwa 4—6° unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Kaliums aufweisen.

Schluss.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind in folgender Übersichtstabelle (9) zusammengestellt.

Tabelle 9.

Metalipaar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Erstarrungstemperatur der einen Schicht in °	Verbindungen	Schmelzpunkt der Verbindung in °	Polymorphe Umwandlungen
K-Al	Keine	657	Keine	—	—
K-Mg	Keine	650	Keine	—	—
K-Zn	Mischungslücke v. 0—97 Atomproz. K	585	KZn ₁₂ (?)	585	α-KZn ₁₂ — β-KZn ₁₂ bei 405—510°
K-Cd	Mischungslücke v. 17—100 Atompr. K	468	KCd ₁₁	486	
K-Bi	Vollständige Mischbarkeit	—	KCd ₇	478	
			KBi ₂	554	
			K ₂ Bi ₇ (??)	374	
			K ₂ Bi ₂	422	
			K ₂ Bi	671	α-K ₂ Bi — β-K ₂ Bi bei 280°
K-Sn	Vollständige Mischbarkeit	—	K ₂ Sn(?)	535	
			KSn(?)	670	
			KSn ₂	830(??)	
			KSn ₄	600	α-KSn ₄ — β-KSn ₄ bei 418°
K-Pb	Mischungslücke v. 36—75 Atompr. K	568	K ₂ Pb	568	α-K ₂ Pb — β-K ₂ Pb bei 376°
			X	376	
			KPb ₂	337	
			KPb ₄	295	

Vergleicht man die von MATHEWSON gefundenen Resultate betreffs des Verhaltens des Natriums zu Al, Mg, Zn, Cd, Bi, Sn und Pb

mit den von mir gefundenen Resultaten betreffs des Verhaltens des Kaliums zu denselben Metallen, so findet man bei Durchmusterung der Tabelle 10, in welcher sich Angaben über die Mischbarkeit der beiden Metalle mit anderen Metallen und über die Formel ihrer Verbindungen finden, folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Mischbarkeit der flüssigen Metalle mit flüssigem Kalium ist in der Regel geringer als die analoge Mischbarkeit desselben Metalles mit flüssigem Natrium, trotzdem die nonvarianten Temperaturen der Mischungslücken in flüssigem Zustande bei den K-enthaltenden Mischungen bei höheren Temperaturen liegen, als bei den Na-enthaltenden Mischungen.

2. Betreffs der Verbindungsfähigkeit bestätigt sich hier der von G. TAMMANN¹ schon früher betonte allgemeine Satz, nachdem in Anwendung auf die hier vorliegenden Fälle erforderlich ist, daß, wenn Na mit einem Metall, wie Al oder Mg keine Verbindung gibt, auch Kalium mit diesem Metall keine Verbindung eingeht, oder daß, wenn Na mit Zn, Cd, Bi, Sn oder Pb Verbindungen bildet, auch Kalium mit diesen Metallen Verbindungen gibt.

3. Mit Ausnahme des Bi bildet jedes der untersuchten Metalle, welches sich überhaupt mit Kalium oder Natrium verbindet, mit Kalium eine Verbindung, welche einen höheren Schmelzpunkt besitzt, als die am höchsten schmelzende Natriumverbindung desselben Metalles. Es liegt also im allgemeinen das Maximum der Kurve des Beginnes der Krystallisation bei den Kaliumlegierungen höher als bei den analogen Natriumverbindungen.

4. Vergleicht man die Formel der K- und Na-Verbindungen, so findet man nur selten eine Übereinstimmung ihrer Formeln. Von 22 K- und Na-Verbindungen lassen sich die Formeln von 8 Na- und 8 K-Verbindungen nicht in Übereinstimmung bringen; eine solche existiert nur bei je 3 Na- und bei je 3 K-Verbindungen. Das Verhalten von K und Na anderen Metallen gegenüber ist also ein viel individuelleres als ihr Verhalten den Metalloiden gegenüber. Es entspricht das auch dem Verhalten anderer Metalle zueinander, worauf kürzlich von G. TAMMANN² aufmerksam gemacht worden ist.

5. Über die Beziehung der Formeln der Na-Verbindungen zu den Formeln der K-Verbindungen ergibt sich folgende merkwürdige Regel. Die Anzahl der Atome Na ist in den Formeln der Na-

¹ *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 113.

² *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 289.

Tabelle 10.

Metall	Mischbarkeit mit Na in flüssigem Zustande	Erstarrungstemp. der einen Schicht in °	Mischbarkeit mit K in flüssigem Zustande	Erstarrungstemp. der einen Schicht in °	Na-Verbindungen	Schmelzpunkt in °	K-Verbindungen	Schmelzpunkt in °
Al	Keine	657	Keine	657	—	—	—	—
Mg	Mischungslücke von 2—98.5 Atompr. Na	638	Keine	650	—	—	—	—
Zn	Mischungslücke von 6—100 Atompr. Na	557	Mischungslücke von 0—97 Atompr. K	555	NaZn ₁₁	557	KZn ₁₁ (?)	585
Cd	Mischungslücke von 60.70 Atomproz. Na	329	Mischungslücke von 17—100 Atompr. K	468	NaCd ₅	360 ¹	KCd ₁₁	486
Bi	Vollständige Mischbarkeit	—	Vollständige Mischbarkeit	—	Na ₃ Bi	385	KCd ₇	478
					Na ₃ Bi	775	K ₂ Bi	671
					—	—	K ₂ Bi ₃	422
					NaBi	445	K ₃ Bi ₁₁ (?)	374
					—	—	—	—
Sn	Vollständige Mischbarkeit	—	Vollständige Mischbarkeit	—	Na ₂ Sn	405	KBi ₃	554
					Na ₃ Sn	477	—	—
					Na ₄ Sn	478	K ₁ Sn (?)	585
					Na ₅ Sn	576	—	—
					Na ₆ Sn	305	KSn (?)	670
					—	—	KSn ₂	830(?)
					—	—	KSn ₃	600
Pb	Vollständige Mischbarkeit	—	Mischungslücke von 36—76 Atompr. K	568	Na ₄ Pb	386	—	—
					Na ₅ Pb	405	K ₁ Pb	568
					NaPb	367	X	376
					—	—	KPb ₃	387
					Na ₂ Pb ₃	319	—	—
					—	—	KPb ₅	295

¹ Die Verbindungen deren Schmelztemperaturen fettgedruckt sind Schmelzen zu homogenen Flüssigkeiten, während die Verbindungen deren Schmelztemperaturen gewöhnlich gedruckt sind entweder eine Flüssigkeit und eine Kristallart anderer Zusammensetzung ergeben, oder wie NaZn₁₁, KZn₁₁ (?) und K₃Pb (?) zu Emulsionen zweier Flüssigkeiten schmelzen.

reichsten Verbindungen immer gröfser als die der K-Atome. Die beiden Grenzfälle NaZn_{12} und KZn_{12} und Na_3Bi und K_3Bi sind auszuschliessen. In den K- und Na-ärmsten Verbindungen ist die Anzahl der Fremdmetallatome, welche mit dem Kalium verbunden sind, immer gröfser als die mit dem Na verbundene Anzahl. Die Anzahl der fremden Metallatome, welche mit Na und K verbunden sind, verschiebt sich also beim Übergang von Na zu K zu höheren Zahlen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. TAMMANN, für seine Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1907.

.

.

Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers nach de Haën.

Von

L. MOSER.

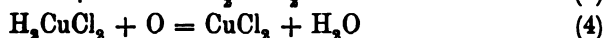
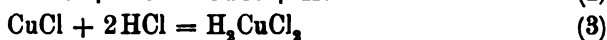
In dieser Zeitschrift¹ erschien vor kurzem die Übersetzung einer Arbeit von F. A. GOOCH und F. H. HEATH, welche eine abermalige Kontrolle der volumetrischen Kupferbestimmung mit Jodkalium zum Gegenstand hat. Die Verfasser glauben, gewisse Widersprüche aufklären zu müssen, welche in bezug auf die anzuwendende Konzentration des zu titrierenden Cuprisalzes, der Jodkaliummenge und schliesslich auf den Einfluss von Säuren bestehen sollen. Unter Bezugnahme auf eine von mir durchgeführte Untersuchung² über denselben Gegenstand, hegen sie Zweifel an der Stichhaltigkeit einiger meiner Ergebnisse. In den folgenden Zeilen will ich zu zeigen versuchen, dass meine seinerzeitigen Beobachtungen vollständig richtig waren und infolgedessen die daraus gezogenen Schlüsse ihre volle Gültigkeit besitzen.

GOOCH und HEATH bemerken am Schlusse ihrer Abhandlung, dass es ihnen nicht erklärlich sei, warum ich gerade Schwefelsäure zum Ansäuern empfohlen habe. Wie aus meinen Versuchen über die Löslichkeit von Kupferjodür in Säuren³ hervorgeht, löst sich dieser Körper in grösseren Mengen von Salzsäure auf und es bildet sich dabei die komplexe Cuprochlorwasserstoffsäure, H_2CuCl_3 , welche ausserordentlich leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird. Durch diesen Vorgang findet wieder Rückbildung von Cuprisalz statt und letzteres bedingt durch Wiederholung der Jodausscheidung aus dem überschüssigen Jodkalium den Mehrverbrauch an Thiosulfat, Die Vorgänge bei Anwendung von viel Salzsäure sind die folgenden:

¹ *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 119.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* 43 (1904), 597.

³ l. c. S. 604.



Bei geringer Cl-Ionenkonzentration, also im Falle man nicht zu viel Salzsäure zugefügt hat, findet diese Komplexbildung nicht oder nur in ganz geringem Mafse statt, und es wirkt demnach in diesem Falle die Chlorwasserstoffsäure nicht störend. Diese Beobachtung haben sowohl GOOCH und HEATH als auch ich gemacht.

Meine Versuche ergaben ferner, dafs 10 n/1 Schwefelsäure unter den angeführten Bedingungen nicht lösend auf das Kupferjodür einwirkt, selbst wenn dieselbe in grösserer Menge verwendet wird; sie ist demnach von allgemeiner Anwendbarkeit. Nun wird man doch zugeben, dafs es bei Aufstellung einer Vorschrift für ein analytisches Verfahren günstiger ist, jene Arbeitsweise anzugeben, welche weitere Grenzen in ihrer Durchführbarkeit zu ziehen gestattet. Aus diesem Grunde habe ich am Schlusse meiner Arbeit den Zusatz von 5 ccm 10 n/1 Schwefelsäure (und nicht Salzsäure) ausdrücklich empfohlen.

Was die Jodkaliummenge anbelangt, so habe ich die ca. 4fache der theoretischen Menge in den meisten Fällen in Anwendung gebracht, allerdings unter der Voraussetzung, dafs das Volumen der Flüssigkeit nicht viel mehr wie 100 ccm beträgt. Dafs ein Überschufs an Jodkali bei grösserem Volumen vorteilhaft ist, wurde von mir gelegentlich der Bestimmung des Kupfers neben geringen Mengen von Eisen auf S. 610 meiner Ausführungen erwähnt.

*Wien, Laboratorium für analyt. Chemie an der k. k. techn. Hochschule.
3. Oktober 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1907.

Der Dampfdruck von Schwefel bei niederen Temperaturen.

Von

HIPPOLYTE GRUENER.¹

MATTHIES² hat neuerdings den Dampfdruck des Schwefels bei Temperaturen zwischen 200 und 400° bestimmt. Bei niederen Temperaturen zwischen 50 und 120° ist der Dampfdruck vom Verfasser bestimmt worden durch Überleiten bekannter Mengen eines trockenen, inerten Gases über den auf die gewünschte Temperatur erhitzten Schwefel. Der verflüchtigte Schwefel wurde an den Wänden eines kalten Rohres gesammelt, und aus seinem Gewicht konnte der Druck berechnet werden. Unabhängig hiervon wurde eine Reihe von Bestimmungen beim Siedepunkt des Wassers ausgeführt. Der Dampfdruck bei diesen Bestimmungen berechnete sich aus der mit einer bekannten Wassermenge verflüchtigten Schwefelmenge. Obwohl die Übereinstimmung zwischen den einzelnen, nach diesem zweiten Verfahren ausgeführten Bestimmungen nicht sehr gut war, ergab der Mittelwert doch dieselbe Zahl, die nach dem ersten Verfahren erhalten wurde.

Bei der ersten Methode war der Schwefel in einem U-Rohr mit eingeschliffenen Verbindungen enthalten. Hierdurch war es ermöglicht, das Auslaßrohr, an dessen kalten Wänden der Schwefel sich absetzte, zu entfernen und zu wägen. Der Gewichtsverlust beim Erhitzen des Rohres in einem Luftstrom ergab das Gewicht des Schwefels. Dieser wurde in Form kleiner Krystalle verwendet, die man durch Umrühren geschmolzenen Schwefels während des Erstarrens erhielt; diese Form erwies sich als wohlgeeignet für diesen Zweck.

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² *Phys. Zeitschr.* 7, 395.

Die gesamte Länge der Säule betrug 20—25 cm, ihr Durchmesser war 1.5 cm und ihr Gewicht 25 g. Das U-Rohr wurde in ein von Wasser oder Calciumchloridlösung umgebenes Kupfergefäß gestellt. Die Temperatur hielten wir durch einen Gasregulator konstant, außer bei 100°, wo sie durch siedendes Wasser erhalten wurde. Von den Änderungen der Temperatur wurde aus vielen Ablesungen der Mittelwert genommen; hierbei nahm man an, daß für kleine Intervalle die Kurve des Dampfdruckes eine gerade Linie sei.

Die benutzten Gase waren Kohlendioxyd, Wasserstoff und bei den niedrigsten Temperaturen Luft. Wasserstoff wurde nur bei einer bei 100° ausgeführten Bestimmung verwendet; es zeigte sich keine Spur einer Reaktion mit dem Schwefel, und die Ergebnisse stimmten mit den beim Kohlendioxyd erhaltenen überein. Luft kam zur Anwendung bei Bestimmungen bei 100° und darunter, jedoch nur die Messungen bei der niedrigsten Temperatur sind in die Hauptresultate aufgenommen, die anderen werden besonders besprochen werden. Der Gasstrom wurde in der Weise reguliert, daß man das Gas durch ein Kapillarrohr von geeigneten Größenverhältnissen strömen liefs, und den Druck in den Gaserzeugern regelte. Kohlendioxyd und Wasserstoff wurden in der üblichen Weise hergestellt und mit Schwefelsäure getrocknet. Die Bestimmungen erfolgten häufig paarweise, wodurch die Operationen erleichtert und eine Prüfung für die Sättigung des Gases gegeben war; denn bei jeden Paar Bestimmungen waren alle Bedingungen die gleichen, mit Ausnahme der Geschwindigkeit des Gasstromes. Die Menge des Gases wurde durch ein Experimentiergasometer am Ende des Systemes gemessen.

Sättigung des Gases wurde auf zwei Wegen nachgewiesen. Bei dem einen Verfahren wurden zwei mit Schwefel beschickte U-Rohre hintereinander geschaltet und der Gewichtsverlust des Schwefels bestimmt, während alle anderen Versuchsbedingungen dieselben waren wie bei dem regulären Versuch. Folgendes sind die Ergebnisse:

Tabelle 1.

	Gas- menge in Litern	Dauer des Versuches in Tagen	Geschwindig- keit d. Gases, Liter in Tagen	Schwefel- verlust in Rohr 1 in g	Schwefel- verlust in Rohr 2 in g	Am Ende abgesetzter Schwefel in g
A	103	7.5	14	0.0096	0.0001	0.0096
B	175	7.5	23	0.0165	0.0003	0.0159

In jedem Fall war der Verlust an Schwefel innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler auf das erste Rohr beschränkt.

Die Sättigung wurde außerdem nachgewiesen durch Änderung der Gasgeschwindigkeit innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wobei keine entsprechend weiten Grenzen der Änderung des Schwefelverlustes beobachtet wurden, wie Tabelle 2 zeigt. Die größeren oder kleineren Zahlen in dieser Tabelle hängen, wie man sieht, nicht von den verschiedenen Geschwindigkeiten des Gasstromes ab.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Temperatur in °C	Dauer des Versuches in Tagen	Gasmenge in Litern	Verhältnis Liter : Tage	Abweichung des Verhältnisses vom Mittel in %	Entsprech. Dampfdruck in mm	Abweichung des Dampfdruckes vom Mittel in %
7 A	100	9.8	207	21.1	+ 4.5	0.0076	+2.0
B	100	9.8	173	17.6	- 12.8	0.0074	- 0.6
C	100	12.7	231	18.2	- 9.9	0.0074	- 0.6
D	100	12.7	200	15.7	- 22.3	0.0075	+ 0.6
E	100	5.8	141	24.3	+ 20.3	0.0074	- 0.6
F	100	5.8	140	24.2	+ 19.8	0.0074	- 0.6
			Mittel: 20.2			Mittel: 0.00745	

Dieselbe Prüfung wurde bei den meisten anderen Bestimmungen angewendet. War dies unterlassen, so konnte man dadurch Sicherheit erhalten, daß die betreffende Messung ähnlichen Bestimmungen, bei denen die Prüfung ausgeführt war, ähnelte. Es wurden so die Bestimmungen 3, 4, 5, 6 und 10 geprüft, wie in Tabelle 3 gezeigt ist, und die Unterschiede in den erhaltenen Zahlen sind entweder zu vernachlässigen, oder von solcher Unregelmäßigkeit der Größe und den Zeichen nach, daß sie nicht auf Mangel an Sättigung zurückgeführt werden können.

(S. Tabelle 3, S. 148.)

Nach den folgenden Betrachtungen ist es sicher, daß der verflüchtigte Schwefel sich in dem Auslaßrohr wieder vollständig abschied.

1. Die Temperatur des wärmsten Teiles dieses Rohres war 40°, die des kälteren Teiles 30°, der dieser Temperatur entsprechende Dampfdruck beträgt 0.00001 mm, was einem maximalen Verlust von 0.03 mg für jede Bestimmung bedingt.

2. Der Absatz des Schwefels erfolgte innerhalb enger Grenzen, und es zeigte sich keine Spur davon in den entfernteren Teilen des

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	Temperatur in °C	Dauer des Versuches in Tagen	Gasmenge in Litern	Geschwindigkeit für 1 Tag in Litern	Abweichung von d. mittl. Geschwindigkeit in %	Entsprech. Dampfdruck in mm	Abweichung des Dampfdruckes vom Mittel in %
3 A	70	4.8	177	37	+23	0.00045	-5
B	70	4.8	181	38	+27	0.00050	+6
C	70	11.8	183	15	-50	0.00047	-1
4 A	80	5.7	148	26	+24	0.0010	-10
B	80	5.7	146	26	+24	0.0011	0
C	80	10.9	115	11	-48	0.0012	+10
5 A	90	3.7	83	22	+17	0.0030	+4
B	90	3.7	81	22	+17	0.0030	+4
C	90	11.9	140	12	-34	0.0026	-8
6 A	95	5.0	129	26	+24	0.0044	+3
B	95	5.0	108	22	+4	0.0041	-4
C	95	8.0	120	15	-28	0.0043	+1
10 A	110	5.0	72	14	-15	0.0137	+1
B	110	5.0	95	19	+15	0.0134	-1

Die Geschwindigkeiten v (v = Liter an einem Tage) bei den anderen Bestimmungen waren. Nr. 1, $50^\circ v = 46$; Nr. 2, $55^\circ v = 35$; Nr. 9, $105^\circ v = 13$; Nr. 11, $120^\circ v = 11$.

Rohres. Wenn eine Biegung des Rohres während des ganzen Verlaufes der Bestimmungen in Eiswasser gehalten wurde, so war gerade ein eben unterscheidbarer Schwefelhauch zu bemerken, der viel zu gering war, um die Resultate beeinflussen zu können. Die Bestimmungen des Dampfdruckes sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. (S. Tabelle 4, S. 149.)

Dem Dampfdruck bei 100° wurde größere Aufmerksamkeit gewidmet als dem bei anderen Temperaturen. Er wurde bestimmt für prismatischen Schwefel durch 4 Messungen mit Kohlendioxyd und 2 Messungen mit Wasserstoff. Die prismatische Form des Schwefels wurde sichergestellt durch die oben beschriebene Art der Krystallisation und durch 30 Minuten langes Aufbewahren desselben in einem Bade von 100° vom Augenblick seiner Abkühlung an. Die 6 Bestimmungen stimmten ziemlich gut überein: Es fanden nur Abweichungen von 2% nach oben und 0.6% nach unten vom Mittel statt.

Unter Nr. 8 sind die Zahlen für rhombischen Schwefel gegeben. Diese Bestimmungen wurden ausgeführt mit Krystallen, wie sie bei dem oben beschriebenen Versuch benutzt wurden, die durch tage-

Tabelle 4.

Nr. des Versuches	Ange-wandtes Gas	Temp. in °	Vol. des Gases im Messer in Liter	Temp. am Messer in °	Menge des verflüchtigten Schwefels in g	Berechneter Dampfdruck in mm	Temp. in runden Zahlen in °	Entsprech. Dampfdruck in mm	Mittel in mm	Aus der Formel ber. Dampfdruck in mm
1	Luft	48.6	199.53	18.0	0.00021	0.00007	50	0.00008		0.00008
2	"	56.1	266.02	17.2	0.00055	0.00015	55	0.00013		0.00012
3	CO ₂	68.8	183.06	19.0	0.00110	0.00048	70	0.00047		0.00049
4	"	81.1	114.57	15.5	0.00216	0.0018	80	0.0012		0.0012
5	"	91.0	139.78	14.8	0.0058	0.0029	90	0.0026		0.0030
6	"	94.9	119.52	15.0	0.0072	0.0042	95	0.0043		0.0047
7 A	"	99.7	207.10	23.4	0.0212	0.0074	100	0.0076		
B	"	99.7	172.61	22.8	0.0173	0.0072	100	0.0074		
C	"	99.6	230.86	22.7	0.0231	0.0072	100	0.0074	0.00745	0.00745
D	"	99.6	199.74	22.1	0.0203	0.0073	100	0.0075		
E	H	99.8	140.90	23.3	0.0142	0.0072	100	0.0074		
F	"	99.8	140.20	22.5	0.0142	0.0072	100	0.0074		
8 A	CO ₂	99.7	242.88	23	0.0235	0.0069	100	0.0071		
B	"	99.7	173.05	22.3	0.0171	0.0071	100	0.0078	0.0072	
9	"	104.4	78.76	21.3	0.0103	0.0100	105	0.0104		0.0107
10 A	"	109.8	71.83	21.4	0.0136	0.0135	110	0.0137	0.0136	0.0154
B	"	109.8	95.05	20.8	0.0176	0.0132	110	0.0134		
11	"	120.5	55.64	21.3	0.0233	0.0351	120	0.0339		0.0320

Berechneter Dampfdruck für 20° = 0.000005; für 30° = 0.000013, für 40° = 0.00003; für 60° = 0.00020.

langes Stehen in die rhombische Form übergegangen waren. Die Zahlen mögen jedoch nur als qualitativ genommen werden, da der Zeitpunkt nicht bestimmt war, wann bei 100° wieder die prismatische Form auftrat.

Die Werte für den Dampfdruck oberhalb 100° sind wahrscheinlich nicht so genau wie die für diese Temperatur, insofern der Apparat für diesen Zweck nicht so gut geeignet war. Das Bad, welches die Wärmekammer umgab, bestand aus einer Calciumchloridlösung. Bei 120° wurde der Schwefel in eine 30 cm lange und in geringem Winkel gebogene Röhre gelegt, so daß das Gas in langsamen Blasen durch den flüssigen Schwefel ging.

Wenn die Werte der Logarithmen der Dampfdrucke bei und unter 100° aufgezeichnet werden, liegen sie nahezu auf einer geraden Linie, deren Verlängerung jedoch nicht die höheren Werte einschließt. Hieraus kann man einen allgemeinen Ausdruck für den Dampfdruck des Schwefels erhalten, nämlich $p = ab^t$.

Für Temperaturen von 50—100° ist $\log a = \bar{7}.9225$, $\log b = 0.0395$, $t =$ Temperatur in Zentigraden. Für Temperaturen etwas oberhalb 100° ist $\log a = \bar{3}.8725$, $\log b = 0.0316$, $t =$ Temperatur in Zentigraden -100 . Der Wert für die Dampfdrucke, die man so berechnet, sind in der letzten Spalte von Tabelle 4 gegeben.

Es schien wünschenswert, noch ein anderes Gas außer Kohlendioxyd und Wasserstoff zu verwenden. Trockene Luft wurde in einer Reihe von Bestimmungen bei 100° und darunter benutzt. Aus vorläufigen Versuchen ergab sich deutlich, daß der Schwefel nur wenig, wenn überhaupt oxydiert wurde, und dies wurde durch die Ergebnisse von Tabelle 5 bestätigt. Diese Bestimmungen waren eine Wiederholung von den in Tabelle 4 enthaltenen, nur wurde hier Luft für Kohlendioxyd verwendet.

Tabelle 5.

Nr. des Versuches	Korr. Temp. in °	Für je 100 l Gas im Auslaßrohr abgesetzte Schwefelmenge		Entsprechender Dampfdruck		Oxydierte Schwefelmenge bestimmt aus der SO ₂ -Menge
		in CO ₂	in Luft	in CO ₂	in Luft	
3	70	0.00057	0.00057	0.00047	0.00047	sehr gering
4	80	0.0014	0.0012	0.0012	0.0011	..
5	90	0.0030	0.0034	0.0026	0.0030	..
6	95	0.0048	0.0048	0.0043	0.0043	..
7	100	0.0083	0.0078	0.0075	0.0071	0.00033 g

Die Zahlen zeigen, daß bei 100° die Oxydationswirkung trockener Luft auf Schwefel in dieser Form sehr gering ist, trotzdem reicht sie hin, die Resultate fehlerhaft zu machen. (Der Geruch, den man bemerkt, wenn man Schwefel auf diese Temperatur erhitzt, rührt von verflüchtigtem Schwefel her und nicht vom Schwefeldioxyd.) Bei Temperaturen unter 100° kann der Verlust nicht bestimmt werden und die Resultate sind offenbar unabhängig von dieser Bedingung. Dies wurde bestätigt durch Behandlung von Schwefel in derselben Form mit trockenem Sauerstoff bei diesen Temperaturen und Bestimmung des gebildeten Schwefeldioxyds. Nur bei 100° konnte eine merkliche Menge beobachtet werden, welche einer Oxydation von 0.0001 g Schwefel für einen Tag Berührungsdauer entsprach.

Im Verlaufe einiger neuerdings in diesem Laboratorium ausgeführten Versuche erwies es sich als wünschenswert, den möglichen Schwefelverlust kennen zu lernen, der auftreten kann, wenn Wasser, das Schwefel suspendiert enthält, verdampft wird. Dies legte ein Verfahren zur Bestimmung des Dampfdruckes von Schwefel bei 100° nahe. Dementsprechend wurde Wasser mit suspendiertem Schwefel gekocht und der Dampf über eine Säule von Schwefel in Form von Schrot geleitet. Die Säule war 50 cm lang, hatte 1.5 cm Durchmesser und enthielt etwa 100 g Schwefel. Diese Schwefelsäule war umgeben von einem Mantel, durch den Dampf ging, um den Schwefel auf geeignete Temperatur zu erhitzen. Der Dampf, der durch die Schwefelsäule gegangen war, wurde kondensiert und der darin enthaltene Schwefel bestimmt. Er wurde gewogen als Bariumsulfat nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung.

Die einzige Gewähr für die Sättigung des Dampfes war die Gleichförmigkeit der erhaltenen Resultate, obwohl die Geschwindigkeit des durch den Schwefel streichenden Dampfes variiert wurde. Der Dampf, welcher aus dem Kolben entwich, in dem das Wasser mit Schwefel gekocht wurde, war offenbar nicht gesättigt; wenn er aber außerdem noch durch diese Schwefelsäule ging, wurden die Zahlen ziemlich gleichförmig. Die Geschwindigkeit, mit der das Wasser destillierte, wechselte bei 11 Versuchen von 4.4—0.6 g in der Minute. Werden diese Versuche roh eingeteilt in solche, bei denen die Geschwindigkeit größer war als 2 g in der Minute und solche, bei denen die Geschwindigkeit kleiner war, so ergibt sich, daß bei den größeren Geschwindigkeiten im Mittel die Zahlen 2.3%

größer, und bei den kleineren im Mittel 1.6 % niedriger sind als der Mittelwert. In beiden Fällen waren jedoch auch Werte mit dem entgegengesetzten Vorzeichen vorhanden. Eine Zahl (Nr. 9) wich so von den anderen ab, daß sie nicht in die erste Aufstellung aufgenommen wurde, obwohl kein Grund für diese Abweichung vorhanden zu sein scheint, wenn man nicht annimmt, daß der Fehler darin begründet sei, daß die Geschwindigkeit der Destillation langsamer war, als bei den anderen Versuchen. Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Nr. des Versuches	Menge des destillierten Wassers in g	Menge des gefund. Schwefels in g	Schwefelmenge in 100 g Wasser in g	Abweichung vom Mittel in %
1	127.41	0.0184	0.0145	+7.9
2	132.30	0.0185	0.0140	+4.2
3	122.64	0.0159	0.0130	-3.3
4	141.86	0.0198	0.0139	+3.4
5	54.52	0.0076	0.0139	+3.4
6	116.12	0.0151	0.0130	-3.3
7	83.50	0.0113	0.0135	+0.5
8	30.39	0.0039	0.0130	-3.3
10	40.42	0.0051	0.0126	-6.3
11	94.52	0.0124	0.0131	-2.5
12	65.62	0.0087	0.0133	-1.0
			Mittel: 0.01344	
9	48.83	0.0053	0.0108	-18.0
			Mittel: 0.01322	

Die Temperatur wurde angenommen als die des unter dem mittleren Barometerstand von 740 mm, der während der Versuchsdauer herrschte, siedenden Wassers, nämlich 99.3°. Nr. 9 ist bei den Berechnungen ausgelassen worden. Benutzt man das Mittel der anderen 11 Bestimmungen für die Berechnung, so ergibt sich der Dampfdruck für diese Temperatur zu 0.0070 mm. Aus den Zahlen der anderen Methode erhält man für diese Temperatur 0.0070 mm, was mit diesem Resultat übereinstimmt. Wird die Bestimmung Nr. 9 eingeschlossen, so berechnet sich der Dampfdruck zu 0.0069, ein Wert, der von den anderen nicht wesentlich abweicht.

Cleveland, O., Chemical Laboratory of Adelheid College.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1907.

Die Bestimmung von Arsen im Urin.

Von

CHARLES ROBERT SANGER und OTIS FISHER BLACK.¹

Mit 1 Figur im Text.

Vor einigen Jahren hatte der eine von uns (S.) Gelegenheit, eine Reihe von Analysen an Urinen auszuführen in Fällen, wo chronische Arsenvergiftung vermutet wurde.² Beim Durchsuchen der Literatur über diesen Gegenstand zu jener Zeit fand sich, daß die Analysen von Urin im Falle chronischer Arsenvergiftung verhältnismäßig selten waren. In den 23 von SANGER zitierten Fällen, wo der Urin geprüft und die Analysenmethode beschrieben war, liefs sich an dieser im allgemeinen ungünstige Kritik üben. Gewöhnlich waren die Verfahren zeitraubend und oft verlangten sie die Anwendung vieler Reagenzien, wodurch die Möglichkeit der Einführung von Arsen gegeben war. Die Mengen des gefundenen Arsens konnten, da zu jener Zeit alle Methoden für die Bestimmung kleiner Quantitäten fehlten, nur nach den Beschreibungen der Spiegel geschätzt werden. Wahrscheinlich aber gingen sie nicht über 1 mg Arsen-trioxyd im Liter hinaus und in manchen Fällen müssen sie geringer als 0.1 mg gewesen sein. In der einzigen aufzufindenden Analyse, wo quantitative Resultate mitgeteilt sind, sollen 16.8 mg in 1700 ccm vorhanden gewesen sein. Die Analysenmethode ist jedoch nicht beschrieben und deswegen wurde dieser Fall nicht in die 23 erwähnten aufgenommen.

Die von SANGER für die Behandlung des Urins benutzte Methode war basiert auf das von GAUTIER³ für die allgemeine Verarbeitung tierischer Stoffe vorgeschlagene Verfahren. Zu einem gemessenen

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² *Proc. Amer. Acad.* 29 (1894), 148.

³ *Ann. Chim. Phys.* [5] 8 (1876), 384; *Bull. Soc. Chim.* [2] 24 (1875), 250.
Z. anorg. Chem. Bd. 56.

Volumen des Urins wurde ungefähr $\frac{1}{10}$ des Volumens konzentrierte Salpetersäure gegeben und das Ganze über freier Flamme eingedampft. Wenn fast Trockenheit erreicht war, so wurde die Flamme verkleinert und mehr Säure hinzugefügt, falls dies erforderlich war, um am Ende Verkohlung zu vermeiden. Oft erfolgte Verglimmen, aber es wurde angenommen, daß in Gegenwart eines Überschusses von Salpetersäure kein Verlust an Arsen eintrat. Zur vollständigen Zerstörung der organischen Stoffe wurde der Rückstand der Verdampfung in eine kleinere Schale übergeführt, mit Schwefelsäure behandelt, und eine zeitlang unter Zusatz von Salpetersäure erhitzt, bis eine klare weiße, zum Teil geschmolzene Masse entstanden war. Der von Salpetersäure freie Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und in einem Marshkolben gebracht. Die Bestimmung des Arsens erfolgte nach SANGERS¹ Abänderung des BERZELIUS-MARSH'schen Verfahrens.

In den 20 in der angeführten Mitteilung erwähnten Fällen vermutlicher Arsenvergiftung wurden 31 Urinproben nach diesem Verfahren geprüft und in keinem Falle war die Menge von Arsen (oder Arsenoxyd) größer als 0.07 mg im Liter. Die analytischen Vorsichtsmaßregeln waren derart, daß die Einführung von Arsen aus einer Quelle von außen ausgeschlossen war. Vor diesen Analysen war nur ein Beispiel gefunden worden, wo eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Arsens im Urin beschrieben war. HUBBARD,² der die Entfernung des Arsens durch die Nieren untersuchte, brachte den Urin direkt in den Marshkolben und bestimmte das Gewicht des Spiegels nach der gravimetrischen BERZELIUS-MARSH'schen Methode, die zuerst von GAUTIER³ angewandt und später von CHITTENDEN und DONALDSON⁴ u. a. ausgearbeitet wurde.

Während die von HUBBARD gefundenen Arsenmengen (welche von 0.35—1.12 mg im Liter schwankten) ohne Zweifel eine starke Annäherung an die richtigen Werte zeigen, kann das Verfahren doch nicht mit Sicherheit auf sehr kleine Mengen angewendet werden, wegen der Unmöglichkeit, kleine Spiegel genau zu wägen und wegen des Einflusses der Gegenwart organischer Substanz bei ihrer Abscheidung.

¹ *Proc. Amer. Acad.* 26 (1891), 24; *Amer. Chem. Journ.* 13 (1891), 481.

² Physician and Surgeon, Ann. Arbor, Mich. IV, S. 348, (1882); *Contr. Chem. Lab. Univ. Mich.* I, Part. 1, (1882).

³ l. c.

⁴ *Amer. Chem. Journ.* 2 (1881), 235.

Die oben beschriebene Behandlung ist von verschiedenen Analytikern¹ bei der Bestimmung von Arsen im Urin verwendet worden. Leider ist sie nicht genau durch Analyse von Urinen mit bekannten Arsenmengen geprüft, z. T. aus Mangel an Zeit, z. T. wegen Aufnahme des Verfahrens von GAUTIER. Die Annahme, daß alles vorhandene Arsen auch gefunden wurde, war wahrscheinlich nicht richtig, wie die vorliegende Untersuchung zeigen wird.

Das Verfahren ist mühevoll, indem es viel Zeit für die Verdampfung und die Zerstörung der organischen Stoffe erfordert, da dafür gesorgt werden muß, daß die letzteren ganz eliminiert werden, weil in ihrer Gegenwart eine genaue Bestimmung des Arsens nicht möglich ist. Die Anwendung großer Mengen Salpetersäure ist unbequem und kann Fehler einführen. Diese Überlegungen und die viel wichtigere Tatsache eines möglichen Arsenverlustes haben uns dazu geführt, die Zerstörung der organischen Substanz durch Salpetersäure zu ersetzen durch eine Destillation des Arsens aus dem verdampften Urin mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure.

Die Destillation des Arsens aus organischen Materien durch Chlorwasserstoffsäure wurde zuerst mit Erfolg von SCHNEIDER² und FYFFE³ angewendet; es ist ein gewöhnliches Verfahren, welches keiner weiteren Erläuterung bedarf. Wir haben jedoch kein Beispiel seiner Anwendung zur Analyse von Urin gefunden. Der einzige ernsthafte Einwand dagegen ist die Schwierigkeit, Chlorwasserstoffsäure zu erhalten, deren Arsengehalt vernachlässigt werden kann. Glücklicherweise ist eine solche Säure zu geringen Preisen hier käuflich⁴ und man braucht nicht zu der beschwerlichen Reinigungsmethode zu greifen, welche bisweilen die Anwendung von Chlorwasserstoffsäure bei Arbeiten über Arsen verhindert.

Die Destillationsmethode ist nicht nur genauer, sondern es wird sich auch zeigen, daß sie sich in bezug auf die für die ganze Operation erforderliche Zeit sehr günstig stellt, besonders, wenn, wie wir vorher gesagt haben, die sorgfältige Eliminierung der organischen Substanz vor der Einführung der Lösung in den MARSH'schen Apparat erforderlich ist.

¹ PUTNAM-Worcester, *Bost. Med. Surg. Journ.* 124 (1891), 623. — Wood, ebendas. 128 (1893), 414 u. a.

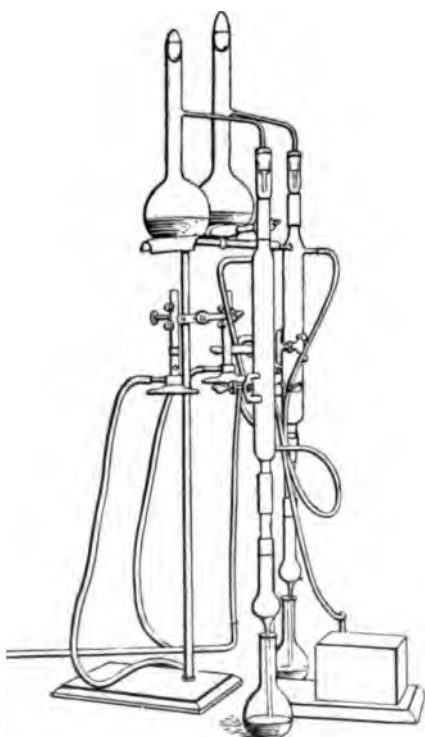
² *Pogg. Ann.* 85 (1851), 433.

³ *Journ. prakt. Chem.* 55 (1852), 103.

⁴ BAKER und ADAMSON, Chemical Company, Easton, Pa.

Das Verfahren.

Apparat. Zur Destillation wird ein Rundkolben von 300 ccm Inhalt verwendet mit einem Hals von 20 cm Länge. Das Seitenrohr, welches in halber Höhe des Halses angesetzt ist, ist 20 cm lang und in der Mitte im stumpfen Winkel nach unten gebogen, so daß



es in einem aufrecht stehenden Kühler, der den Hals des Kolbens parallel ist, hineingehen kann. Der Kolbenhals wird durch ein kurzes Glasrohr, welches an beiden Enden zugeschmolzen ist, und über das ein kurzes Stück Gummischlauch gezogen ist, geschlossen. Es könnte auch mit Vorteil ein Kochkolben mit eingeschlifftem Stopfen Verwendung finden. Das Kühlrohr ist 50 cm lang und hat einen Mantel von 35 cm Länge. Das Seitenrohr des Kolbens geht durch einen Gummistopfen in den Hals des Kühlers und reicht soweit wie möglich in das Kühlrohr hinein.

Das Kühlrohr geht unten durch einen Gummistopfen, über den ein weites Rohr

von 15 cm Länge und der Form eines Chlorcalciumrohres gesteckt ist. Dies hat am unteren Ende eine Kugel von ungefähr 25 ccm Inhalt, die in ein Rohr von gewöhnlichem Durchmesser ausläuft. An dieses ist ein anderes Rohr von gleichem Durchmesser und ungefähr 15 cm Länge angeschmolzen. Die Vorrichtung ist in der That ein pipettenähnliches Einleitungsrohr, wie es bei der Ammoniakdestillation gebraucht wird. Sie bezweckt, ein Zurücksteigen des Destillates in den Kühler zu verhindern, wenn sich äußerer Druck bemerklich macht. Der Destillationsapparat wird zweckmäßig in zwei Exemplaren an zwei Stativen befestigt (siehe Figur) und unter einen starken Abzug festgestellt.

Destillation. 200 ccm Urin werden in einer Porzellanschale über einer kleinen Flamme oder auf dem Wasserbade auf 35 ccm eingedampft, abgekühlt, und in den Kolben gebracht, der dann mit dem Kühler verbunden wird. Unter das Einleitungsrohr wird ein kleiner Kolben mit 25 ccm konzentrierter Salpetersäure gesetzt, welche gerade das Ende des Einleitungsrohres verschließt. Hierauf werden durch einen langen Trichter 100 ccm kalte, konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, in der die Arsenmenge so klein wie möglich, und genau bestimmt ist, eingeführt, worauf man den Stopfen des Kolbens sogleich aufsetzt.

Man beginnt die Destillation mit einer kleinen Flamme und setzt sie in der Weise fort, daß das Volumen der Flüssigkeit im Kolben im Laufe von etwa 30—40 Minuten auf die Hälfte reduziert wird. Wiederholte Versuche haben gezeigt, daß alles Arsen in den Mengen, für die die Methode bestimmt ist, bei dieser Operation übergeht, einerlei ob es in Form von Arsenrioxyd oder von Arsensäure vorhanden ist. Da der bei weitem größte Teil des Arsens mit der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure übergeht und so auf die konzentrierte Salpetersäure trifft, so ist kein Verlust wegen der Verdünnung der Salpetersäure durch das saure Destillat zu befürchten. Es destilliert nur verhältnismäßig wenig organische Substanz, und diese wird durch das folgende Verfahren vollständig zerstört.

Behandlung des Destillates. Das Destillat wird mit 25 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, zur vollständigen Zerstörung jeder überschüssigen Salzsäure während des Eindampfens und zur Vermeidung jedes Arsenverlustes. Das Gemisch wird hierauf auf ein kleines Volumen eingedampft, mit 3—5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Verdampfung fortgesetzt bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Zur Zerstörung der geringen Mengen organischer Substanz, die gewöhnlich zurückbleiben, werden wenige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, worauf man die Erhitzung fortsetzt, bis nur ein kleiner Rückstand von Schwefelsäure verbleibt, der farblos sein muß. Hierauf verdünnt man den Rückstand mit Wasser auf ein gemessenes Volumen von etwa 25 ccm, oder falls man das vorzieht, auf eine Menge, welche in einem Reagenzglas mit Seitenansatz bis auf die zweite Dezimale gewogen wird.

Bestimmung des Arsens. Das folgende Verfahren schließt sich, wie in der oben zitierten Mitteilung, eng an die SANGERSCHE

Methode¹ zur Bestimmung kleiner Arsenmengen an, nur wird das Kapillarrohr bei der Stelle, wo sich der Spiegel absetzt, abgekühlt, wie GAUTIER², THOMSON,³ LOCKEMANN⁴ u. a. vorgeschlagen haben. Ein genau gemessener oder gewogener aliquoter Teil der letzten Lösung wird in den Marshkolben eingeführt, nachdem der ganze Apparat hinreichend lange in Tätigkeit war, daß man die Abwesenheit von Arsen sicher erkennen kann. Diese Zeit wechselt nach der Wichtigkeit des jeweilig zu prüfenden Materiales; sie soll aber nicht unter 20 Minuten betragen. Wenn nach Zusatz der Lösung innerhalb 10 Minuten im Kapillarrohr kein Spiegel erscheint, wird ein größerer Teil oder die ganze Lösung zugesetzt. Nach dem Auftreten des Spiegels setzt man die Erhitzung des Rohres hinreichend lange Zeit fort, um vollständige Abscheidung des Arsens zu sichern, die gewöhnlich innerhalb einer Stunde stattfindet. Während dieser Zeit wird der Wasserstoffstrom durch einen konstanten Gaserzeuger reguliert, so daß die Höhe der Flamme am Ende des erhitzten Rohres ungefähr 1 mm beträgt. Die regelmäßige Abscheidung des Spiegels hängt von dieser Bedingung ab. Der erhaltene Spiegel wird mit einem Normalsatz verglichen, der wie in der oben zitierten Arbeit hergestellt ist. Aus der angewendeten Lösung und dem Volumen des Urins kann die Arsenmenge im Liter berechnet werden. Sollte der Spiegel größer sein, als die Normale für 0.06 mg, so kann es notwendig sein, einen anderen Spiegel aus einem kleineren Teil der Lösung oder aus einem geringeren Volumen Urin herzustellen, da die Ablesung an Spiegeln über 0.06 mg nicht genau ist.

Die Bestimmung der Arsenmenge in der Lösung kann auch nach der Abänderung des GUTZERTSchen Verfahrens erfolgen, welche wir in einer anderen Mitteilung⁵ beschreiben werden. In diesem Falle darf wegen der Größe des Reduktionskolbens das Volumen der Lösung nicht größer sein als 20 ccm, wovon ein aliquoter Teil oder das Ganze genommen wird.

Diese Methode besteht in Kürze darin, daß man den Arsenwasserstoff durch ein Rohr mit einem Streifen Papier gehen läßt,

¹ l. c.

² *Bull. Soc. Chim.* [2] 27 (1902), 1030.

³ *Chem. News* 88 (1903), 228.

⁴ *Zeitschr. angew. Chem.* 18 (1905), 415.

⁵ *Proc. Amer. Acad.* 48 (1907), 297; *Journ. Soc. Chem. Ind.* 26 (1907); *Z. anorg. Chem.* 56, (1907).

der mit einer 5 % igen Lösung von Merkurichlorid getränkt und dann getrocknet ist. Des entstehende Farbband wird mit einem Satz Normalbanden verglichen.

Reagenzien. Das zur Anwendung kommende Zink, welches unter dem Namen „Bertha Spelter“ bekannt ist und aus der New Jersey Zink Co. in Newyork bezogen war, ist in diesem Laboratorium viele Jahre benutzt worden und wurde mit negativem Ergebnis erschöpfend auf Arsen geprüft. Es enthält nicht über 0.013 % Eisen und nicht mehr als 0.019 % Blei. Angewandt wurden 5—10 g. Wir haben es in ziemlich fein gekörnter Form in dem Reduktionsgefäßs gebraucht und die größeren Stücke für den konstanten Gaserzeuger aufbewahrt. Da das Metall zu rein ist, um mit hinreichender Geschwindigkeit aus Schwefelsäure Wasserstoff zu entwickeln, so bringen wir in das Reduktionsgefäßs eine dünne Scheibe von Platinblech, die fast so groß ist wie der Boden des Kolbens. Auf diese Weise geht die Gasentwicklung sehr regelmäfsig vor sich. Dafs das Platin kein Arsen zurückhält, haben wir zu unserer eigenen Sicherheit dadurch nachgewiesen, dafs wir in Gegenwart von Platin Spiegel von gleicher Gröfse und demselben Aussehen erhielten wie die ohne Platin hergestellten. Die Abscheidung von Platin auf dem Zink unter Anwendung von Platinchlorid ist jedoch nicht zulässig, wie der eine von uns¹ gezeigt hat und ebensowenig darf Kupfersulfat angewendet werden. Die Bildung einer Kupferdecke auf unserem Zink nach dem Verfahren von LOCKEMANN² erhöht seine Wirksamkeit nicht und ebensowenig wirken in dieser Richtung Zinn- und Bleisalze, die man während der Reduktion zusetzt. In dem konstanten Gaserzeuger wird das Zink nach dem Vorschlage von GOOCH³ empfindlich gemacht durch Behandlung mit einer Lösung von Cuprisulfat. Wir waren jedoch so vorsichtig, den Wasserstoff aus dem Gaserzeuger durch eine 10 % ige Lösung von Cuprisulfat zu leiten, um etwa gebildeten Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Die Schwefelsäure wurde von der Baker and Adamson Chemical Company bezogen und hat niemals eine Spur von Arsen gezeigt, wenn sie in gröfserer Menge und längere Zeit als bei einer einzelnen Bestimmung geprüft wurde. In dem konstanten Gaserzeuger wird sie in einer Verdünnung von 1:8 benutzt, in dem Reduktionskolben nimmt man sie etwas verdünnter (1.5 normal).

¹ l. c.

² l. c.

³ *Amer. Journ. Sc. (Sill.)* [3] 48 (1894), 292.

Die Salzsäure wurde auch von der Baker and Adamson Company bezogen. Zwei verschiedene Proben¹ kamen zur Anwendung: Die gewöhnliche chemisch reine Säure (A), welche nach verschiedenen Versuchen 0.4 mg Arsen trioxyd im Liter enthielt, und eine zweite (B), in der wir durch sorgfältige Analysen im Liter 0.02 mg fanden.

Die Salpetersäure ist das gewöhnliche chemisch reine Präparat, welches in großer Menge nach dem Verdampfen mit Schwefelsäure geprüft wurde, wobei sie sich als ganz frei von Arsen erwies, sowohl nach dem MARSH'schen wie nach dem GUTZERT'schen Verfahren.

Utensilien. Alle Glas- und Porzellengefäße waren neu, und nachdem durch Blindversuche festgestellt war, daß sie arsenfrei waren, wurden sie nur für diesen Zweck verwendet.

Analytische Resultate.

Blindversuche: 1. 100 ccm Chlorwasserstoffsäure (A) wurden mit 35 ccm Wasser verdünnt und in 25 ccm Salpetersäure destilliert. Aus dem verdampften Destillat ergab sich ein Spiegel, der 0.04 mg Arsen entsprach.² Arsengehalt im Liter 0.4 mg.

2. 100 ccm Säure (A) wurden tropfenweise zu 50 ccm heißer Salpetersäure in einer Porzellanschale gegeben; die Mischung wurde mit Schwefelsäure verdampft und gab einen Spiegel, der 0.04 mg Arsen entsprach. Gehalt im Liter 0.4 mg.

3. 100 ccm Chlorwasserstoffsäure wurden mit 35 ccm Wasser versetzt und in 25 ccm Salpetersäure destilliert. Das verdampfte Destillat gab einen Spiegel, der ungefähr 0.003 mg Arsen entsprach.

4. 200 ccm Säure (B) wurden tropfenweise zu 100 ccm heißer Salpetersäure hinzugefügt und das entstehende Gemisch mit Schwefelsäure verdampft, bis die Salpetersäure ausgetrieben war. Hieraus entstand ein Spiegel, der 0.002 mg entsprach.

Aus den Analysen 3 und 4 ergab sich, daß in der Säure B eine Spur von Arsen vorhanden war, und zwar wahrscheinlich 0.002 mg in 100 ccm oder 0.02 mg im Liter.

5. 300 ccm Urin wurden auf 30 ccm verdampft und mit 100 ccm Chlorwasserstoffsäure (A) in 25 ccm Salpetersäure destilliert. Die eine Hälfte der Lösung des verdampften Destillates gab einen

¹ Eine dritte Probe (C) ist nach Fertigstellung der vorliegenden analytischen Untersuchung aus derselben Quelle bezogen worden. In dieser Säure, die von aufsergewöhnlicher Reinheit ist, sind nicht mehr als 0.004 mg Arsen im Liter.

² Bei diesen Analysen bedeutet „Arsen“, wenn nicht anders angegeben, Arsen trioxyd.

Spiegel von 0.02 mg Arsen. Die andere Hälfte gab (nach GUTZERT) ein Farbband entsprechend 0.02 mg. Die Arsenmenge im Liter ist demnach 0.4 mg, was die Ergebnisse von Analyse 1 und 2 bestätigt und gleichzeitig zeigt, daß der Urin frei von Arsen ist.

6. 200 ccm Urin wurden auf 30 ccm eingedampft und mit 100 ccm Säure (B) in 25 ccm Salpetersäure destilliert. Das mit etwas mehr Salpetersäure verdampfte Destillat gab einen Spiegel, der, so genau dies geschätzt werden konnte, 0.002 mg Arsen gleich war. Dies bestätigt, in den Grenzen der Ablesung, die Resultate der Analyse 3 und 4 und setzt uns in den Stand, die Korrektur für 100 ccm dieser Säure gleich 0.002 mg festzusetzen. Diese Wahl ist seitdem bestätigt worden durch die Analyse der Säure nach dem GUTZERTSchen Verfahren. Die Korrektur ist nur merklich, wie man weiterhin aus Reihe B sehen wird, wenn die ganze Lösung einen sehr geringen Spiegel gibt. Sie verschwindet sogar ganz, wenn der Spiegel, selbst wenn er klein ist, aus einem nur kleinen Teil der Lösung erhalten wurde (siehe Reihe C).

Die dritte Probe von Chlorwasserstoffsäure (C), die später bei allen Untersuchungen über Urin in diesem Laboratorium benutzt werden soll, wurde wie bei den Analysen 2 und 4 geprüft. Nach Reduktion der Rückstände zweier Proben von je 100 ccm mit schwefliger Säure wurden Farbbanden erhalten, die 0.3 und 0.5 Mikromilligramm (0.001 mg) Arsen entsprachen. Dieses gibt 0.004 mg Arsen im Liter. Die Korrektur für 100 ccm dieser Säure, 0.0004 mg, würde praktisch unter den gewöhnlichen Verhältnissen des MARSHSchen Verfahrens unmerklich sein, selbst wenn man den Spiegel aus der ganzen Lösung herstellte.

Analysen. Für die Benutzung bei der folgenden analytischen Arbeit wurde eine Lösung von arseniger Säure in der folgenden Weise hergestellt: 1 g reines Arsenoxyd, welches zweimal umsublimiert war, wurde in einer kleinen Menge arsenfreiem Natriumhydroxyd aufgelöst. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde diese Lösung auf 1 Liter verdünnt, und hiervon wurden 10 ccm zu einem Liter aufgefüllt, wobei eine Lösung entstand, die 0.01 mg Arsenoxyd im Kubikzentimeter enthielt.

7. 150 ccm Urin, die mit 0.025 mg Arsen versetzt waren, wurden auf 25 ccm verdampft und mit 100 ccm Chlorwasserstoffsäure, die 0.035 mg Arsen enthielten, destilliert. Die Gesamtmenge betrug 0.06 mg. 25 ccm des Destillates wurden in 25 ccm Salpetersäure aufgefangen, und hieraus ergab sich ein Spiegel der 0.06 mg ent-

sprach. Weitere 50 ccm des Destillates wurden in 15 ccm Salpetersäure aufgefangen und hieraus ergab sich kein Spiegel.

8. Nach demselben Verfahren wie bei Analyse 7, und gleichfalls mit 150 ccm Urin gaben 25 ccm des Destillates 0.06 mg Arsen, entsprechend der angewandten Menge. Weitere 50 ccm des Destillates gaben keinen Spiegel.

- 9. Mit 200 ccm Urin und derselben Arsenmenge gaben 25 ccm Destillat nach demselben Verfahren 0.06 mg Arsen und weitere 50 ccm des Destillates gaben keinen Spiegel mehr.

Die Ergebnisse von den Analysen 7, 8 und 9 zeigen, daß durch Abdestillieren der Hälfte des Kolbeninhaltes nach der oben beschriebenen Methode das ganze Arsen übergeht.

Die folgenden Reihen zeigen, daß durch die frühere Methode zur Zerstörung der organischen Substanz durch Verdampfen mit Salpetersäure ein sehr großer Fehler entsteht.

Tabelle 1.
Reihe A. Salpetersäuremethode.

Nr. der Analyse	Vol. des angew. Urins in ccm	Zugesetztes As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 in %
10	500	25.0	6.0	24
11	500	2.5	0.44	18
12	300	0.3	0.00	0
13	100	0.5	0.00	0

Bei den Analysen 10 und 11 trat richtiges Verglimmen auf. Bei Nummer 12 und 13 wurden die Rückstände geschwärzt. Die folgenden Reihen zeigen die Ergebnisse vorläufiger Versuche der Destillationsmethode.

(S. Tabelle 2, S. 163.)

Reihe B zeigt, daß nach der Destillationsmethode sehr geringe Mengen von Arsen praktisch vollständig entfernt werden können. Als schärfere Prüfung des Verfahrens wurden 0.01 mg Arsen zu 1 Liter Urin hinzugefügt und die Analyse in der gewöhnlichen Weise ausgeführt unter Anwendung der Säure B (Analyse 39). Es ergab sich ein Spiegel der vollkommen der Normalen für 0.01 mg entsprach.

Selbst mit der Korrektion für diese Säure finden wir so 80 bis 100 % des angewandten Arsens wieder. Dieses zeigt, daß, wenn

Tabelle 2.
Reihe B. Destillationsmethode.

Nr. der Analyse	Angew. Vol. des Urins in ccm	Zugesetztes As_2O_3 in mg	As_2O_3 in 100 ccm HCl in mg	Angew. Totalmenge As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 in %
16	200	0.10	0.04	0.14	0.14	100
17	200	0.15	0.04	0.19	0.16	80
18	200	0.05	0.04	0.09	0.09	100
19	200	0.15	0.04	0.19	0.16	80
20	200	0.20	0.04	0.24	0.24	100
Im Mittel gefundene Procente (Nr. 16—20):						92
88	200	0.07	0.002	0.072	0.077	107
87	200	0.06	0.002	0.062	0.06	97
86	200	0.04	0.002	0.042	0.04	95
85	200	0.03	0.002	0.032	0.03	94
84	200	0.02	0.002	0.022	0.02	91
83	200	0.01	0.002	0.012	0.01	88
Im Mittel gefundene Procente (Nr. 38—83):						95

man die Menge der organischen Substanz und die benutzte Chlorwasserstoffsäure berücksichtigt, die Methode empfindlich ist. Durch Anwendung einer Säure von solcher Reinheit wie Probe C wird es möglich sein, die Arsenkorrektur für die Säure vollständig auszuschalten, selbst wenn die Arsenmenge in der ganzen Probelösung sich nur auf 0.01 mg beläuft, da die Korrektur nur 4 % von dieser Menge beträgt, was durchaus innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Reaktion selbst ist. Mit größeren Mengen als 0.01 mg ist die Korrektur für diese Säure natürlich von noch geringerer Bedeutung.

Gegenwart von Arsenaten im Urin. Die Verbindung, in welcher das Arsen im Urin vorkommt, ist nach unserer Kenntnis niemals sorgfältig untersucht worden. Den Zustand solch kleiner Mengen, wie gewöhnlich vorkommen, genau zu bestimmen, würde eine sehr schwierige Aufgabe sein. SCHMIDT und BREDTSCHNEIDER¹ geben an, Arsensäure gefunden zu haben und nicht Arsenrioxyd, wenn das Arsen in Form von Trioxyd eingeführt war. SELMI² fand, daß im Urin eines mit Arsen vergifteten Hundes eine flüchtige

¹ MOLESCHOTT'S Untersuchungen 6 (1859), 146.

² *Mem. d. Accad. d. Science, Bologna* [4] 1 (1882), 299. *Ref. Gazz. chim. ital.* 12 (1882), 558.

Verbindung dieses Elementes vorhanden sei. Das Referat gibt keine analytischen Einzelheiten und das Original ist uns nicht zugänglich. Nach der Analogie mit dem Phosphor ist es jedoch nicht unwahrscheinlich, daß das Arsen seinen Weg in den Urin als Arsenat findet. Wenn dies der Fall ist, so wird vielleicht die Frage gestellt werden, ob geringe Mengen von Arsenat bei der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure im Destillat wiedergefunden werden, oder ob vor der Destillation eine vorläufige Reduktion erforderlich ist.

MAYERHOFER¹ hat gezeigt, daß bei der Destillation von Arsensäure mit hinreichend großen Mengen Chlorwasserstoffsäure Umwandlung in Arsentrichlorid stattfindet, wobei Chlor abgegeben wird, da das Pentachlorid unter gewöhnlichen Bedingungen nicht existiert. Bei unserem Verfahren würde die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure in 100 ccm der Lösung, verglichen mit der des Arsenates, so groß sein, daß man vollkommene Umwandlung in Trichlorid vorhersagen kann. Daß dies der Fall ist, ergibt sich aus den folgenden Analysen, bei denen die angewendete Arsensäure hergestellt war durch Verdampfen einer gemessenen Menge der Lösung von arseniger Säure zur Trocknis mit Salpetersäure vor Zusatz des Urins.

Tabelle 3.

Reihe C. Destillationsmethode in Gegenwart von Arsenaten.

Nr. der Analyse	Angew. Vol. des Urins in ccm	Zusatz v. As_2O_3 in Form von H_3AsO_4 in mg	As_2O_3 in 100 ccm HCl in mg	Angew. Gesamtmenge As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 in mg	Gef. As_2O_3 in %
40	200	0.25	0.002	0.252	0.25	99.2
41	200	0.50	0.002	0.502	0.50	99.6

Analyse von Urin. Die Methode wurde schließlicb geprüft durch die Analyse von 6 Urinproben, zu denen von dem einen von uns verschiedene Mengen Arsen zugesetzt waren, deren Größe dem Analytiker nicht bekannt war.

(S. Tabelle 4, S. 165.)

Um die Berechnung der Analyse zu zeigen, wird ein Beispiel genügen.

¹ *Ann. Chem. Pharm.* 48 (1871), 326.

Tabelle 4.
Reihe D. Destillationsmethode.

Nr. der Analyse	As ₂ O ₃ im l in mg	Angew. Vol. des Urins in ccm	As ₂ O ₃ in d. angew. Vol. in mg	Gesamtmenge As ₂ O ₃ in d. angew. Vol. in mg	Gef. As ₂ O ₃ in d. angew. Vol. in mg	Korr. Menge As ₂ O ₃ (Korr. = 0.04 mg) in mg	Gef. As ₂ O ₃ im l, in mg	Gef. As ₂ O ₃ in ‰
21	0.5	200	0.10	0.14	0.15	0.11	0.55	110
22	2.0	200	0.40	0.44	0.38	0.34	1.70	85
23	1.0	200	0.20	0.24	0.23	0.19	0.95	95
24	1.5	200	0.30	0.34	0.33	0.29	1.45	97
25	0.8	200	0.16	0.20	0.17	0.13	0.65	81
26	1.2	200	0.24	0.28	0.28	0.24	1.20	100

Mittelwert der gefundenen Prozente: 95

Nr. der Analyse	Angew. Vol. in Urin in ccm	Vol. der gebrauchten Lösung in ccm	Angew. Vol. der Lösung in ccm	Ablesung am Spiegel in mg	Ablesung am Spiegel (Mittelwert) in mg
26	200	50	5	a) 0.025 b) 0.030	0.028

Arsenmenge in der angew. Lösung $10 \times 0.028 = 0.28$ mg
 Abziehende Korr. für HCl $= 0.04$ mg
 Arsenmenge nach Abzug der Korr. $= 0.24$ mg
 Arsenmenge im Liter Urin, $5 \times 0.24 = 1.2$ mg

Vergleich der Methoden: Um die Destillationsmethode genauer mit der Verdampfungsmethode zu vergleichen, wurde die letztere etwas modifiziert zur Sicherung der günstigsten Bedingungen für die Auffindung des Arsens.

200 ccm Urin wurden auf ungefähr 50 ccm eingedampft und dann mit 25 ccm konzentrierter Salpetersäure und 5 ccm Schwefelsäure behandelt. Die Verdampfung wurde fortgesetzt, bis die Dämpfe von Schwefelsäure erschienen, wobei ein dunkler Rückstand mit großen Mengen organischer Substanz zurückblieb. Durch mehrere Zusätze kleiner Mengen Salpetersäure und Erhitzen wurde dieser Rückstand nach sehr langer Zeit oxydiert, bis er fast farblos erschien. Der verdünnte Rückstand wurde dann in das Reduktionsgefäß gebracht. Eine Reihe von Analysen wurden nach diesem Verfahren ausgeführt, bei dem die Arsenmengen dem Analytiker nicht bekannt waren.

Tabelle 5.

Reihe E. Modifizierte Salpetersäuremethode.

Nr. der Analyse	As ₂ O ₃ im Liter in mg	Angew. Vol. des Urins in ccm	As ₂ O ₃ in d. angew. Vol. in mg	Gef. As ₂ O ₃ in d. angew. Vol. (Korr.) in mg	Gef. As ₂ O ₃ im Liter in mg	Gef. As ₂ O ₃ in %
27	0.8	200	0.16	0.18	0.65	81
28	1.0	200	0.20	0.08	0.40	40
29	0.5	200	0.10	0.10	0.50	100
30	2.0	200	0.40	0.24	1.20	60
31	1.2	200	0.24	0.12	0.60	50
32	1.5	200	0.30	0.18	0.90	60

Mittelwert der gefundenen Prozente: 65

Aus dem Vergleich der Reihen D und E ergibt sich, daß die Destillationsmethode genauer ist als die Verdampfungsmethode, selbst wenn die letztere sorgfältig ausgeführt wird, so daß der Verlust bei der Verkohlung soweit wie möglich vermieden wird. Die für sorgfältige Behandlung mit Salpetersäure bei dem letzteren Verfahren erforderliche Zeit ist sehr groß und die Handhabung ist unsauber. Die ganze Bereitung der Prüfungslösung beim Destillationsverfahren erfordert nicht mehr als $\frac{3}{5}$ der Zeit, die bei dem anderen notwendig ist und das Verfahren ist viel sauberer.

Anwendung der Methode.

Wir haben die Frage nicht untersucht, eine wie kleine Arsenmenge nach diesem Verfahren im Urin aufgefunden werden kann, sondern wir haben uns damit begnügt, zu zeigen, daß sehr kleine Mengen, selbst noch 0.01 mg, im Liter mit verhältnismäßiger Genauigkeit aufgefunden und bestimmt werden können. (Reihe A und Analyse Nr. 39.)

Für die Prüfung anormaler Urine — z. B. beim Studium der Ausscheidung des Arsens durch die Nieren — würde es selten notwendig sein, eine geringere Menge als 0.01 mg zu berücksichtigen, obwohl die Empfindlichkeit der MARSHSchen und GUTZEITSchen Methode eine ziemlich genaue Bestimmung noch viel kleinerer Mengen gestattet. Soll die Frage nach dem Vorkommen des Arsens im normalen Urin untersucht werden — und wir hoffen, daß sich für diese wichtige Angelegenheit in Zukunft in unserem Laboratorium die Zeit findet — so ist die Empfindlichkeit des Verfahrens von

sekundärer Wichtigkeit, gegen die Quelle und die Art der Aufsammlung des Urins. Die absolute Empfindlichkeit des MARSH'schen Verfahrens wird von THOMSON¹ zu 0.004 mg Arsen trioxyd, von LOCKEMANN² u. a. zu 0.001 mg Arsen angegeben und wir sind nach unserer Abänderung des GUTZEIT'schen Verfahrens imstande gewesen 0.00008 mg Arsen trioxyd zu erkennen. Bis jedoch gezeigt ist, daß ein Urin absolut keine Verunreinigung von Arsen enthält, ist solche extreme Empfindlichkeit nur geeignet, zu Irrtümern zu führen.

Die Anwendung des Verfahrens auf die Analyse anderer Flüssigkeiten mit organischen Substanzen ist naheliegend, z. B. für die genauere Bestimmung des Arsens im Bier. Obwohl die Destillation kleiner Arsenmengen aus tierischen Geweben mit Chlorwasserstoffsäure von LOCKEMANN² u. a. verworfen worden ist, entweder wegen des Arsengehaltes der käuflichen reinen Säure oder wegen der Schwierigkeit ihrer Reinigung, glauben wir doch, daß die Destillation mit einer Säure von nur 0.004 mg Arsen im Liter keinen ernsthaften Fehler in die Untersuchung des normalen Vorkommens von Arsen im menschlichen Organismus hineinbringt.

¹ l. c.

² l. c.

Harvard University, Cambridge, Mass., August 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1907.

Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktmethode II.

Von

J. LIVINGSTON R. MORGAN und P. T. OWEN.¹

In einer jüngst erschienenen Mitteilung² haben MORGAN und BENSON gezeigt, daß die geschmolzenen, krystallwasserhaltigen Salze $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel bei der Gefrierpunktmethode zu Molekulargewichten für die gelösten Substanzen führen, die denen ähnlich sind, welche man bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel erhält, mit Ausnahme des Falles, daß die zugesetzte Substanz ein gemeinsames Ion mit dem geschmolzenen krystallwasserhaltigen Salz hat, wobei dann die Dissoziation entweder völlig oder z. T. verhindert wird. Wenn die Ionen des gelösten Stoffes von denen des Lösungsmittels verschieden sind, so ist die Ionisation scheinbar unverändert, da die berechneten Molekulargewichte nicht wesentlich von den in wässrigen Lösungen erhaltenen abweichen. In der vorliegenden Untersuchung sind drei weitere geschmolzene hydratwasserhaltige Salze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel untersucht worden. Der benutzte Apparat ist dem von MORGAN und BENSON beschriebenen ähnlich, nur wurde durchweg ein BECKMANN-Thermometer, das Ablesungen von 0.01° gestattete, und mit Hilfe eines Normalthermometers, an dem man 0.02° ablesen konnte, geeicht war, benutzt. Die angegebenen Gefrierpunktserniedrigungen sind jede das Mittel von drei Bestimmungen, die untereinander auf 0.02° übereinstimmten. Gerade wie bei den anderen Salzen wurde die Abscheidung des festen Stoffes durch Impfen mit einem Krystall eingeleitet und die Unterkühlung wurde unter 1° gehalten, um die Notwendigkeit zu umgehen, für den als feste Phase ausgeschiedenen Bruchteil des Lösungsmittels eine Korrektur anbringen zu müssen.

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 261.

Bestimmung der Konstanten.

Für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist die latente Schmelzwärme 33.49 g-Cal. für 1 g nach PICKERING,¹ so daß die Gefrierpunktskonstante direkt berechnet werden kann aus der Beziehung $K = 0.02 T^2/w$, wo T der absolute Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, w die latente Schmelzwärme bei dieser Temperatur und K die Erniedrigung des Gefrierpunktes in Graden ist, die hervorgerufen wird durch Gegenwart von 1 Mol. gelöster Substanz in 100 g des Lösungsmittels. Da der Gefrierpunkt des geschmolzenen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ von uns zu 42.31° bestimmt wurde, so haben wir

$$K = 0.02 (273 + 42.31)^\circ^2 / 33.49 = 59.41^\circ.$$

Weder für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ noch für $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnte die latente Schmelzwärme in der Literatur gefunden werden und deswegen war es erforderlich, den Wert von K durch direkte Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigungen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde Ammoniumnitrat als gelöste Substanz verwendet, denn es löst sich leicht in den beiden Salzen auf und die Untersuchung von MORGAN und BENSON mit $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Lösungsmittel hat gezeigt, daß es normales Molekulargewicht besitzt, wenn das Lösungsmittel das NO_3 -Ion enthält, d. h. daß sich unter diesen Umständen das Ammoniumnitrat praktisch undissoziiert auflöst. Die Gefrierpunktserniedrigungen, welche man für Lösungen des Ammoniumnitrats von bekanntem Gehalt in den beiden Lösungsmitteln beobachtete, sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Werte K sind in jedem Falle die Depressionen (Δ°), die durch 1 Mol. Ammoniumnitrat (80 g) in 100 g des Lösungsmittels verursacht werden, berechnet nach dem Verhältnis $80 : K^\circ = g \text{ in } 100 : \Delta^\circ$.

Tabelle 1.

Lösungsmittel: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Schmelzpunkt = 44.07°).

Ammoniumnitrat ($M = 80$)		
g in 100 g	Δ°	K°
1.470	1.071	58.8
2.528	1.830	57.9
3.794	2.773	58.5
5.249	3.910	59.6
		Mittel: 58.6

¹ Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, 3. Aufl., S. 470.

Benutzt man diesen Mittelwert $K = 58.6^\circ$ in der Beziehung $K = 0.02 T^2/w$, und löst nach w auf, so findet man als latente Schmelzwärme für 1 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 34.3 g-Cal bei seinem Schmelzpunkt 44.07° .

Tabelle 2.

Lösungsmittel: $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. (Schmelzpunkt: 34.81°).

Ammoniumnitrat ($M = 80$)

g in 100 g	Δ°	K°
1.063	0.882	66.4
1.492	1.275	68.3
3.052	2.573	67.4

Mittel: 67.4

Benutzt man den Mittelwert $K = 67.4^\circ$ in $K = 0.02 T^2/w$, und löst nach w auf, so findet man die latente Schmelzwärme für 1 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ zu 28.09 g-Cal. bei seinem Gefrierpunkt 34.81° .

Molekulargewichte in Lösung.

Lösungsmittel: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. $K = 59.4$. (Schmelzpunkt = 42.31°)

in 100 g	Δ°	M
III. Harnstoff ($M = 60$)		
0.9868	1.038	56.5
1.9030	1.920	58.9
2.9900	3.071	57.9
IV. Ammoniumnitrat ($M = 80$)		
2.280	1.702	79.6
4.789	3.577	79.5
5.644	4.311	77.8
V. Glykol ($M = 62$)		
0.9249	0.884	62.2
1.8660	1.779	62.3
2.8080	2.730	61.1
3.6640	3.588	60.7
VI. Essigsäure ($M = 60$)		
1.092	1.078	60.2
2.138	1.995	63.7
3.497	3.006	69.1

Lösungsmittel: $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. $K = 58.6^\circ$. (Schmelzpunkt = 44.07°)

VII. Äthylalkohol ($M = 46$)

0.8397	1.083	45.5
1.3500	1.728	45.8

g in 100 g	Δ°	M°
VIII. Methylalkohol ($M = 32$)		
0.4776	0.843	33.2
0.8198	1.375	34.9
1.141	1.906	35.1
1.461	2.440	35.1
1.814	3.080	35.1
2.448	4.108	35.0
IX. Essigsäure ($M = 60$)		
0.5663	0.550	60.3
1.278	1.188	62.8
2.475	2.236	64.9
3.681	3.197	67.5
X. Aceton ($M = 58$)		
0.8435	0.828	59.7
1.7344	1.578	64.4
2.626	2.858	65.3
3.536	3.119	66.4
XI. Formamid ($M = 45$)		
1.357	1.442	55.1
2.514	3.195	46.1
3.026	4.180	42.4
XII. Isobutylalkohol ($M = 74$)		
1.007	0.757	77.9
2.131	1.611	77.5
<p>Lösungsmittel: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $K = 67.4^\circ$. (Schmelzpunkt = 34.81°.)</p>		
XIII. Glykol ($M = 62$)		
0.8350	0.938	60.0
1.641	1.858	59.5
2.516	2.893	57.3
3.395	3.929	58.2
XIV. Äthylalkohol ($M = 46$)		
0.6322	0.792	58.2
1.149	1.448	53.5
2.179	2.793	52.6
3.200	4.240	50.9
XV. Methylalkohol ($M = 32$)		
0.5657	1.149	33.2
1.134	2.225	34.4
1.857	3.575	35.0
2.304	4.320	35.9
XVI. Glycerin ($M = 92$)		
0.7927	0.607	88.0
2.062	1.702	81.7
3.394	3.288	69.6

g in 100 g	Δ°	M
	XVII. Essigsäure ($M = 60$)	
0.5902	0.640	62.2
1.247	1.343	62.6
2.593	2.641	66.0
	XVIII. Harnstoff ($M = 60$)	
1.672	1.676	67.2
2.332	2.856	66.7
3.692	3.574	69.6

Man erkennt, daß der allgemeine Verlauf der bestimmten Molekulargewichte hier ähnlich ist, wie bei den Bestimmungen in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit Ausnahme von Äthylalkohol und Glycerin in $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tabellen 14 und 16) und Formamid in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 11), wo das Molekulargewicht eine entschiedene Abnahme mit zunehmender Konzentration zeigt. Sobald genügende Daten dieser Art zur Hand sind, wird eine quantitative Untersuchung der thermischen Beziehungen dieser Lösungen ausgeführt werden, um, wenn möglich den Einfluß der Verdünnungswärme auf das Molekulargewicht festzustellen, dessen mögliche Wirkung von MORGAN und BENSON¹ angedeutet wurde.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können in der folgenden Weise zusammengefaßt werden:

1. Die Gefrierpunktskonstanten von geschmolzenem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sind 59.4° (Schmelzpunkt 42.31°); 58.6° (Schmelzpunkt 44.07°) und 67.4° (Schmelzpunkt: 34.81°).

2. Die Schmelzwärme für 1 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, berechnet aus den experimentell gefundenen Werten von K nach der Beziehung $K = 0.02 T^2/\omega$ sind 34,3 g-Cal. beim Schmelzpunkt 44.07° und 28.09 g-Cal für den Gefrierpunkt 34.81° .

¹ l. c.

Havemeyer Laboratories of Columbia University. Laboratory of Physical Chemistry, August 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1907.

Über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle.

Von

WILHELM PRANDTL und HANS MURSCHEHAUSER.

Mit 10 Figuren im Text.

Wenn metallisches Silber an der Luft geschmolzen wird, so nimmt es bekanntlich Sauerstoff auf; beim Erstarren des flüssigen Metalles entweicht aber das aufgenommene Gas wieder, und zwar so lebhaft, daß kleine Silbertröpfchen verspritzt werden, während sich auf der Oberfläche des erstarrenden Metalles blumenkohlähnliche Auswüchse bilden. Diese Erscheinung wird als das Spratzen des Silbers bezeichnet. Im Jahre 1880 beobachtete HAUTEFEUILLE,¹ daß auch die geschmolzenen sauren Vanadate des Kaliums, Natriums und Lithiums unter lebhafter Gasentwicklung erstarren; das entweichende Gas ist wie beim metallischen Silber reiner Sauerstoff, der offenbar aus der Luft aufgenommen wurde. HAUTEFEUILLE konstatierte ferner, daß auch beim Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , mit Alkalicarbonaten bzw. beim Erstarren solcher Schmelzen Sauerstoff frei wird. Er nahm deshalb an, daß das Vanadinpentoxyd bereits Sauerstoff gelöst enthält und daß es diesen bei seiner Bindung an die Alkalioxyde abgebe. Er vermutete, daß diese Eigenschaft des Vanadinpentoxyds von Einfluß auf alle Atomgewichtsbestimmungen des Vanadins sein müsse, bei denen V_2O_5 gewogen wird. Im übrigen fand HAUTEFEUILLE, daß die sauren Vanadate des Kaliums, Natriums und Lithiums um so lebhafter spratzen, je saurer sie sind, und er bestimmte die jeweils entwickelten Sauerstoffmengen. Als Ursache des Spratzens scheint er angenommen zu haben, daß die sauren Vanadate beim Schmelzen in weniger saures Salz und in freie Vanadinsäure zerfallen, welche letztere dann

¹ *Compt. rend.* 90 (1880), 744—747.

Sauerstoff absorbiert; bei der Krystallisation der Schmelze findet aber eine Rückbildung des ursprünglichen Vanadates statt, während der aufgenommene Sauerstoff wieder entweicht.

Dafs reine geschmolzene Vanadinsäure ohne jede Gasentwicklung in schönen Krystallen erstarrt, war schon BERZELIUS bekannt, ebenso, dafs unreines Vanadinpentoxyd bei der Krystallisation Unregelmäßigkeiten zeigt. In seiner grundlegenden Arbeit über das Vanadium und seine Eigenschaften schreibt er¹: „Schmilzt man die Säure, noch ehe sie vollständig oxydiert ist, so dafs sie also noch Vanadinoxid enthält, so krystallisiert sie nicht, wie eben erwähnt wurde, sondern im Erstarrungsmoment entstehen darin blumenkohlähnliche Auswüchse, und nach dem Erkalten ist die Masse schwarz. Auch läfst sie nun nicht von dem Tiegel los. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch, wenn sie Metalloxyde enthält. Durch einen sehr geringen Gehalt von Vanadinoxid wird die Krystallisation nicht gehindert; allein die Farbe der erstarrten Masse ist alsdann dunkler und ins Violette ziehend“.

Gelegentlich einer Arbeit über die Trennung von Vanadinsäure und Phosphorsäure beobachtete W. PRANDTL,² dafs eine Schmelze von reinem Vanadinpentoxyd und Natriumphosphat unter lebhafter Sauerstoffentwicklung erstarrte. Beim Behandeln der Schmelze mit heifsem ammoniakalischen Wasser hinterblieben reichliche Mengen eines grauschwarzen krystallinischen Pulvers, das zweifellos eine niedrigere Oxydationsstufe des Vanadins enthielt, sich aber gegen Lösungs- und Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, ziemlich widerstandsfähig zeigte. Dieses Pulver besafs die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Schmelzen an der Luft (bei Rotglut) Sauerstoff aufzunehmen und ihn beim Erstarren unter lebhaftem Aufschäumen wieder abzugeben, ohne sich dabei irgendwie zu verändern. Es zeigte sich, dafs die Phosphorsäure an der Bildung dieses Stoffes nicht beteiligt ist, dafs vielmehr ähnliche Verbindungen stets, aber in jeweils mit den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen entstehen, wenn man Vanadinpentoxyd mit den Oxyden, Carbonaten, Nitraten, Phosphaten, Boraten usw. der einwertigen Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Silber in einem derartigen Verhältnis zusammenschmilzt, dafs $V_2O_5 : Me^I_2O > 1$. Die Schmelzen erstarren beim Abkühlen unter mehr oder weniger lebhafter Entwicklung

¹ *Ann. Phys. (Pogg.)* 22 (1831), 9.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 657.

von Sauerstoff und hinterlassen beim Behandeln mit heißem ammoniakalischen Wasser dunkelblaue, dunkelgrüne oder schwarzbraune Nadeln. Letztere enthalten V_2O_5 , V_2O_4 und Me_2O ($Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag$) und sind demnach als Alkalivanadylvanadate zu bezeichnen.

HAUTEFEUILLE erwähnt von der Bildung dieser Verbindungen nichts; er hat anscheinend seine Schmelzen chemisch nicht weiter untersucht, wohl in der festen Überzeugung, daß beim Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd und Alkalicarbonaten keine andere chemische Reaktion eintreten könne, als eben die Bildung von Vanadaten. Mit Rücksicht auf die Sauerstoffentwicklung beim Erstarren der Schmelzen bemerkt er ausdrücklich: „Le dégagement d'oxygène ne peut être attribué à la décomposition de l'acide vanadique par la chaleur produite par la combinaison de cet acide avec l'alcali, car c'est un abaissement de température qui le détermine“.

RAMMELSBURG¹ dagegen erhielt beim Glühen oxydhaltiger Vanadinsäure mit Lithiumcarbonat und Auslaugen der Schmelze mit Wasser schwarze mikroskopische Krystalle eines vanadinsäuren Vanadinoxids, das nur Spuren von Lithium enthielt und sich in verdünnter Schwefelsäure oder in Salpetersäure mit blaugrüner Farbe auflöste. RAMMELSBURG gibt der Verbindung die Formel $V_2O_5 \cdot 2VO_2$; es lag aber jedenfalls ein Lithiumvanadylvanadat vor, wie wir es wiederholt erhalten haben.² Von einer Sauerstoffentwicklung beim Erkalten seiner Schmelze erwähnt RAMMELSBURG nichts, wiewohl sie zweifellos eintrat.

W. PRANDTL stellte dann fest, daß die Bildung der erwähnten Alkalivanadylvanadate die Ursache des Spratzens der Vanadinschmelzen ist, ferner, daß diese Vanadylvanadate beim erneuten Schmelzen an der Luft wieder Sauerstoff aufnehmen und in saure Vanadate übergehen, um beim Erkalten abermals in Vanadylvanadat und Sauerstoff zu zerfallen usw. Es lag hier also eine bis dahin experimentell noch nicht beobachtete Dissoziation einer sauerstoffreicheren Verbindung (saures Vanadat) in eine sauerstoffärmere (Vanadylvanadat) und in freien Sauerstoff bei Temperaturerniedrigung vor.

Der Zweck unserer vorliegenden gemeinschaftlichen Untersuchung war die Beantwortung nachstehender Fragen:

¹ *Sitzungsber. d. kgl. preuss. Akad. Berlin* 1883 I, 20—21.

² Vgl. S. 200.

1. Welche Oxyde liefern überhaupt mit Vanadinpentoxyd Schmelzen, welche beim Erstarren spratzen?

2. Welche Mengen Sauerstoff werden beim Erstarren der Schmelzen von einer bestimmten Menge Vanadinpentoxyd mit steigenden Mengen ein und desselben Metalloxyds entwickelt und welche Mischung liefert das Maximum an Sauerstoff?

3. Welches ist die Zusammensetzung des jeweils gebildeten und aus der Schmelze isolierbaren Metallvanadylvanadats?

4. Wie ändert sich die Menge des beim Spratzen entwickelten Sauerstoffs mit der Art des jeweils vorhandenen Metalloxyds?

5. Wie beeinflusst die Gegenwart zweier verschiedener basenbildender Oxyde die Sauerstoffentwicklung?

6. Welchen Einfluss hat die Gegenwart von säurebildenden Oxyden wie B_2O_3 oder P_2O_5 auf das Spratzen der Metallvanadat-schmelzen?

Nach Beantwortung dieser Fragen hofften wir, einen tieferen Einblick in die Vorgänge zu gewinnen, die sich beim Spratzen der Vanadinschmelzen abspielen. Die Aufschlüsse, die wir auf diese Weise bis jetzt erhalten haben, sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Von allen daraufhin untersuchten Oxyden geben nur die Oxyde bzw. Carbonate, Phosphate, Nitrate usw.) der ausschliesslich einwertigen Metalle der 1. Gruppe des periodischen Systems mit Vanadinpentoxyd Schmelzen, welche beim Erstarren unter Bildung von Vanadylvanadaten spratzen. Am stärksten spratzen die Natrium- und die Silbervanadatschmelzen, die sich beide völlig gleich verhalten; weit weniger Sauerstoff, etwa nur ein Drittel der von den Natriumschmelzen entwickelten Mengen, geben die lithium- und kaliumhaltigen Schmelzen ab; die rubidium- und cäsiumhaltigen weisen nur eine kaum merkliche Sauerstoffentwicklung auf.

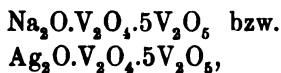
Schmilzt man ein Oxyd Me^1_2O bzw. dessen Carbonat ($Me^1 = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag$) in verschiedenen molekularen Verhältnissen mit V_2O_5 zusammen, so dass man also etwa mit dem Verhältnis $20V_2O_5 \cdot 1Me^1_2O$ beginnt und dann über die molekularen Mischungen $10V_2O_5 \cdot 1Me^1_2O$, $8V_2O_5 \cdot 1Me^1_2O$, $7V_2O_5 \cdot 1Me^1_2O$ usw. bis zu dem Verhältnis $V_2O_5 \cdot Me^1_2O$ fortschreitet, so bemerkt man zuerst, dass die von der gleichen Gewichtsmenge V_2O_5 entwickelten Sauerstoffvolumina langsam bis zu einem Maximum ansteigen, um dann ziemlich rasch fast auf Null herabzusinken. Letzteres tritt bei

allen verwendeten Metalloxyden ein, wenn in der Schmelze das Verhältnis $\text{Me}^1_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ erreicht ist, die Schmelze also aus Metavanadat besteht ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Me}^1_2\text{O} = 2\text{MeVO}_3$).

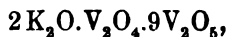
Das Maximum an Sauerstoff entwickelt bei den Natrium- und Silberschmelzen die in dem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.6\text{V}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.6\text{V}_2\text{O}_5$ zusammengesetzte, bei den Kalium-, Rubidium- und Cäsiumschmelzen spritzt am stärksten die Schmelze $\text{Me}_2\text{O} \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5$, während beim Lithium das Maximum an Sauerstoff von der Schmelze $\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.2\text{V}_2\text{O}_5$ abgegeben wird. Die von je 10 g V_2O_5 unter den verschiedenen Bedingungen abgegebenen Mengen Sauerstoff sind aus den Tabellen im experimentellen Teile dieser Arbeit ersichtlich.¹

Die Sauerstoffentwicklung der erstarrenden Schmelzen ist, wie schon erwähnt, bedingt durch die Bildung von Metallvanadylvanadaten; letztere scheinen aber nicht die ersten Produkte der Krystallisation zu sein. Beim Erstarren der Schmelzen krystallisieren anscheinend zuerst saure Vanadate aus, die erst bei weiterem Sinken der Temperatur unter Sauerstoffentwicklung in Vanadylvanadate übergehen. Die Gasentwicklung ist stets erst bemerkbar, wenn die Krystallisation schon ziemlich weit fortgeschritten ist. Der Zerfall der ursprünglichen Krystallisation in Vanadylvanadat und freien Sauerstoff geht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich. Von der Zusammensetzung und der Menge des jeweils gebildeten Metallvanadylvanadats muß die Menge des entwickelten Sauerstoffs unmittelbar abhängig sein.

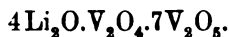
Die Zusammensetzung der Vanadylvanadate, die sich aus den Vanadatschmelzen verschiedener Oxyde Me_2O ausscheiden, ist im allgemeinen nicht die gleiche; indes müssen wir aus unseren Versuchen schließen, daß alle spritzenden Schmelzen ein und desselben Oxyds stets das gleiche Vanadylvanadat ausscheiden. So erhält man aus allen Natrium- und Silbervanadatschmelzen die Verbindungen



aus den Kaliumvanadatschmelzen das Kaliumvanadylvanadat



aus den Lithiumvanadatschmelzen das Lithiumvanadylvanadat



¹ Siehe S. 191. 194. 196. 197. 198 u. 199.

Die gefundene prozentische Zusammensetzung der Vanadylvanadate weicht allerdings oft sehr beträchtlich von den Werten ab, die obige Formeln erfordern. Dies ist aber leicht erklärlich: die Vanadylvanadate krystallisieren meist aus einem Schmelzfluss, der entweder überschüssiges Vanadinpentoxyd oder Vanadat enthält, und schliessen diese Bestandteile zum Teil mechanisch in sich ein. Zur Isolierung der Vanadylvanadate wurden die gepulverten Schmelzen mit ammoniakalischem Wasser ausgekocht;¹ in der alkalischen Lösung wird dabei ein Teil des vorhandenen V_2O_4 durch den Luftsauerstoff oxydiert, etwa vorhandene oder gebildete saure Vanadate, z. B. Trivanadate oder Tetravanadate werden dagegen von Lösungsmitteln nur sehr schwer angegriffen, verunreinigen also schliesslich noch das erhaltene Vanadylvanadat. Vielleicht ist es auch möglich, dass die Vanadylvanadate mit sauren Vanadaten einheitliche Mischkrystalle bilden; wenigstens ergab eine Untersuchung über die aus wässriger Lösung gebildeten Alkalivanadylvanadate,² die der eine von uns in Gemeinschaft mit C. STARKE ausführte, dass sich diese Verbindungen als Vanadate betrachten lassen, in denen ein Teil des V_2O_5 durch V_2O_4 vertreten ist. Aus allen diesen Gründen können die Analysen der aus unseren Schmelzen erhaltenen Vanadylvanadate auch nach sorgfältiger Reinigung nur Annäherungswerte ergeben.

Unter der Voraussetzung nun, dass sich in allen Schmelzen ein und desselben Oxyds Me^1_2O mit V_2O_5 ohne Rücksicht auf das Verhältnis zwischen V_2O_5 und Me^1_2O , sofern dieses nur grösser ist als 1, stets dasselbe Metallvanadylvanadat bildet; und unter der weiteren Voraussetzung, dass sich von dem Vanadylvanadat soviel bildet, als unter den gegebenen Bedingungen möglich ist, und dass ausserdem nur nichtsprätzende Verbindungen, also je nach der ursprünglichen Zusammensetzung der Schmelze entweder Vanadinpentoxyd oder Metavanadat, entstehen; unter diesen Voraussetzungen kann man vorausberechnen, wieviel Sauerstoff von einer bestimmten Menge V_2O_5 beim Zusammenschmelzen mit wechselnden Mengen eines bestimmten Oxyds Me^1_2O jeweils abgegeben werden kann. Für die von uns ausgeführten Schmelzen von V_2O_5 und Na_2O (bzw. Na_2CO_3)³ muss nach dem Gesagten diese Berechnung auf Grund folgender Gleichungen ausgeführt werden:

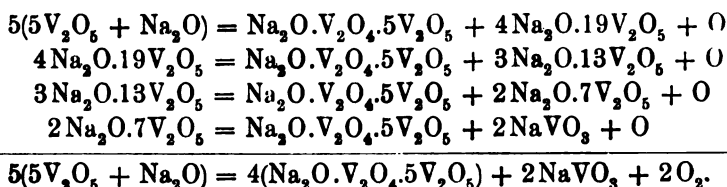
¹ Siehe S. 192.

² Siehe z. B. BRIERLEY, *Ann. Chem.* 232 (1886), 359.

³ Siehe S. 191.

1. $20V_2O_5 + Na_2O = Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5 + 14V_2O_5 + O.$
2. $10V_2O_5 + Na_2O = Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5 + 4V_2O_5 + O.$
3. $8V_2O_5 + Na_2O = Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5 + 2V_2O_5 + O.$
4. $7V_2O_5 + Na_2O = Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5 + V_2O_5 + O.$
5. $6V_2O_5 + Na_2O = Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5 + O.$
6. $5(5V_2O_5 + Na_2O) = 4(Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5) + 2NaVO_3 + 4O.$
7. $5(3V_2O_5 + Na_2O) = 3(Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5) + 4NaVO_3 + 3O.$
8. $5(2V_2O_5 + Na_2O) = 2(Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5) + 6NaVO_3 + 2O.$
9. $V_2O_5 + Na_2O = 2NaVO_3.$

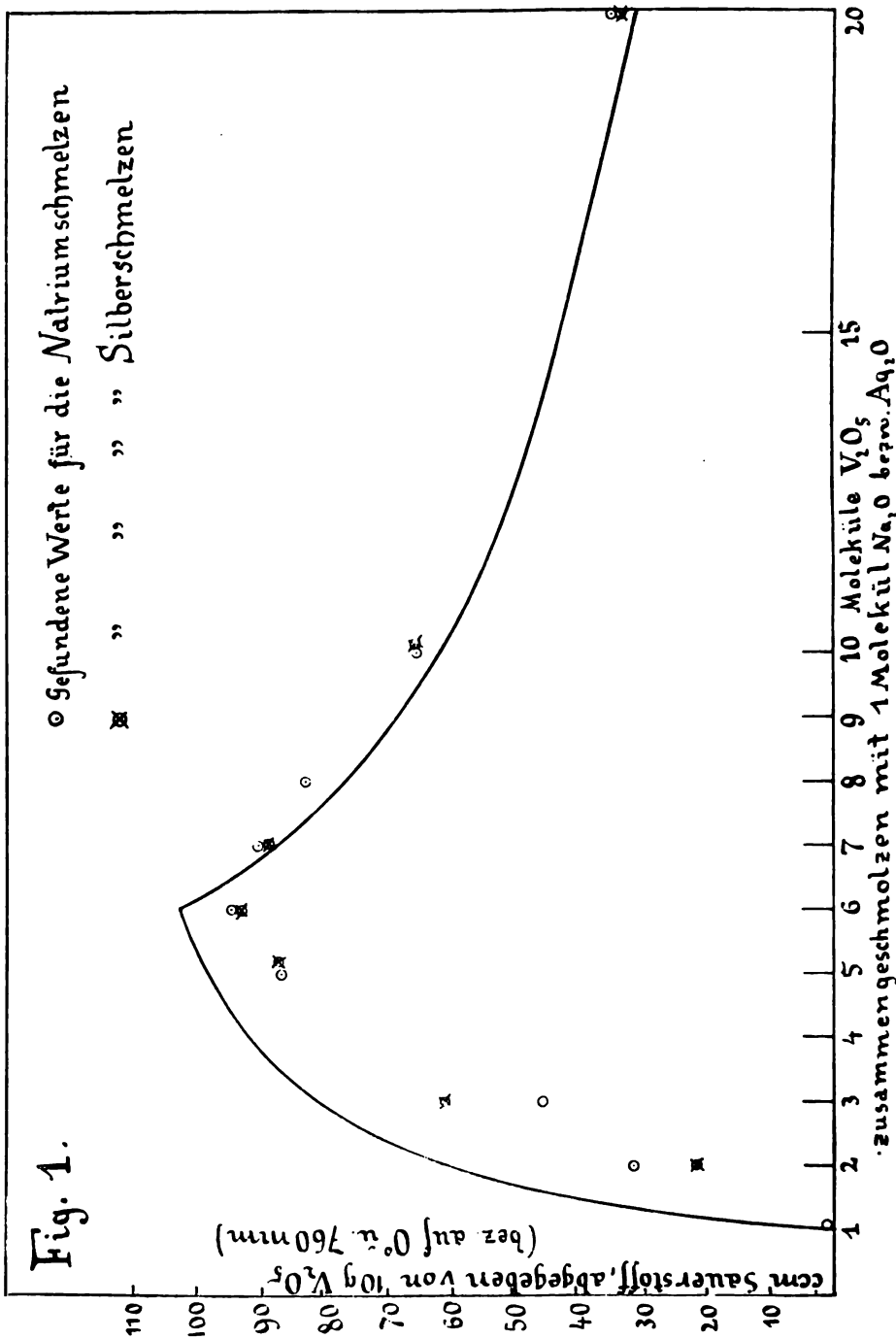
Für die Silberschmelzen¹ ist die Formulierung völlig analog. Die Sauerstoffvolumina, die von 10 g V_2O_5 beim Zusammenschmelzen mit allen möglichen Mengen Na_2O bzw. beim Erstarren dieser Schmelzen nach obigen Gleichungen entwickelt werden müssen, werden dargestellt durch die Kurve in Fig. 1. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten gut überein. Die Kurve zeigt bei dem Maximum einen scharfen Knick; rechts vom Knickpunkte bestehen die Schmelzen aus Vanadylvanadat und überschüssigem Vanadinpentoxyd (siehe Gleichung 1—4), links vom Knickpunkte bestehen sie aus Vanadylvanadat und Metavanadat. Auf der rechten Kurve liegen die gefundenen Werte höher als die berechneten, weil hier die Reaktionen offenbar vollständig verlaufen (nach Gleichung 1—4) und die analytische Bestimmungsmethode für V_2O_4 stets höhere Werte ergibt, als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.² Links vom Knickpunkte liegen die gefundenen Werte zum Teil ziemlich tief unter den berechneten; der Zerfall der sauren Vanadate in Vanadylvanadat, Metavanadat und Sauerstoff findet wahrscheinlich stufenweise und nicht ganz vollständig statt. Die durch die obige Gleichung 6 z. B. dargestellte Reaktion verläuft vielleicht in Wirklichkeit etwa folgendermaßen:



Ehe aber dieser Reaktionsverlauf beendet ist, ist die Temperatur der Schmelze schon so weit gesunken, daß die noch vorhandenen

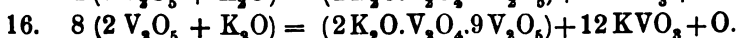
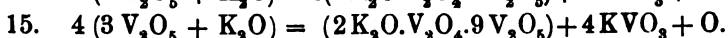
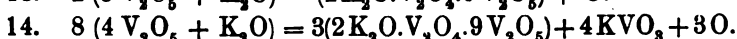
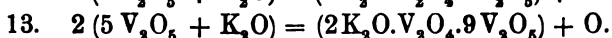
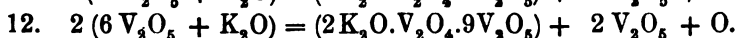
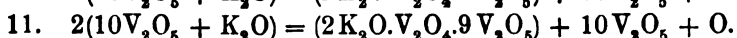
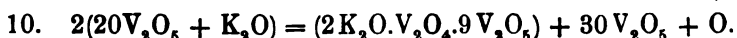
¹ Siehe S. 194.

² Vgl. S. 191.



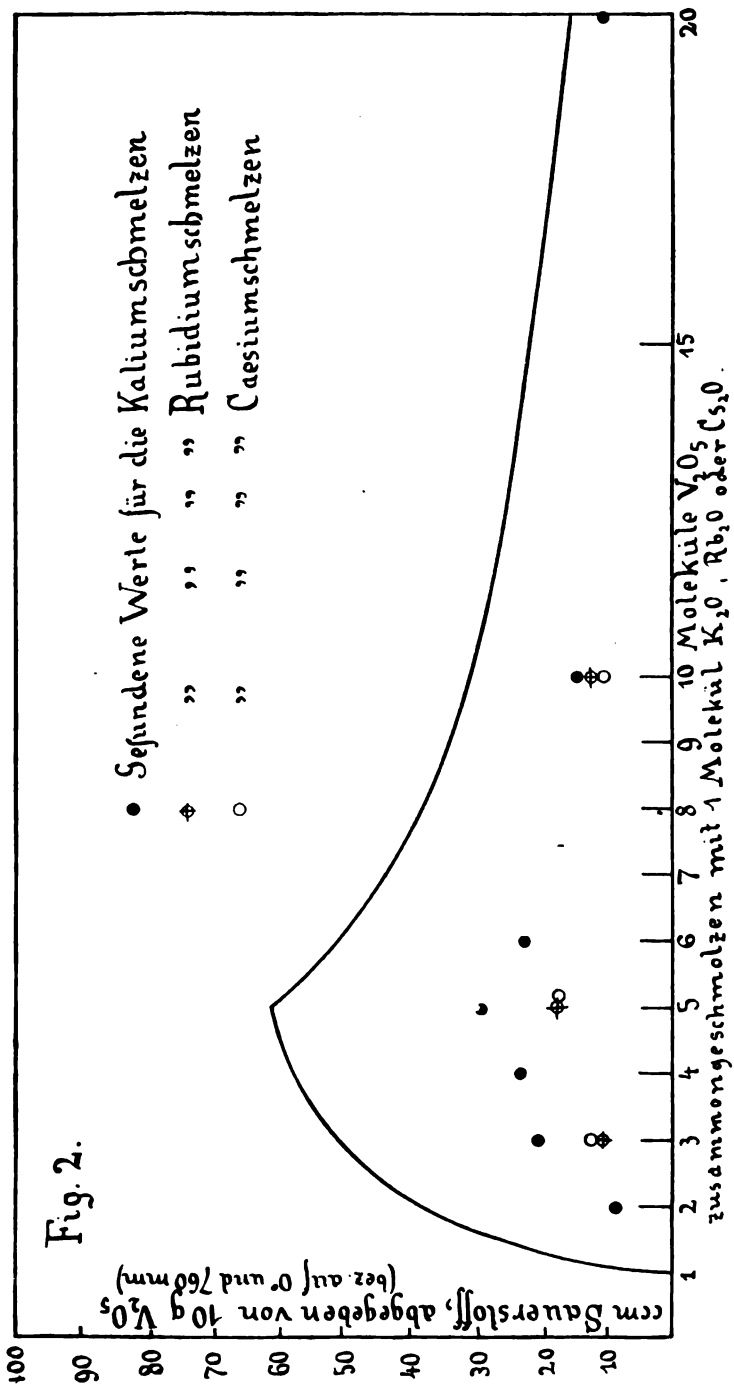
sauren Vanadate wieder stabil werden und nicht mehr weiter zerfallen. Die Annahme einer stufenweisen Dissoziation erklärt auch die Tatsache, daß alle spratzenden Schmelzen bei wiederholtem Erstarren und Schmelzen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd immer noch, wenn auch in abnehmendem Maße, Sauerstoff entwickeln, während gleichzeitig die Erstarrungstemperatur langsam ansteigt. Nach HAUTEFEUILLE erstarren die Vanadatschmelzen bei sehr rascher Abkühlung ohne Sauerstoffentwicklung zu einer glasigen Masse, die erst nach nochmaligem Schmelzen bei darauffolgender langsamer Krystallisation Sauerstoff entwickelt. Nach unserer Ansicht müssen diese glasigen Schmelzen aus sauren Vanadaten bestanden haben; wir haben sie indes nie beobachtet. Auch wenn wir die glühenden Schmelzen in kaltes Wasser eingossen, erhielten wir krystallinische Produkte; das Wasser färbte sich aber bei diesem Versuche intensiv rotgelb, indem saures Vanadat in Lösung ging. Nach langsamem Erkalten sind dagegen die gepulverten Schmelzen in Wasser so gut wie unlöslich. Der Versuch ist also ein Beweis dafür, daß die Vanadylvanadate beim Schmelzen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff tatsächlich in Vanadate übergehen.

In den spratzenden Kaliumvanadatschmelzen bildet sich, wie schon erwähnt, das Kaliumvanadylvanadat $2K_2O.V_2O_4.9V_2O_5$. Unter den für die Natrium- und Silbervanadatschmelzen angewendeten Voraussetzungen lassen sich die beim Erstarren unserer Kaliumschmelzen¹ vor sich gehenden Reaktionen folgendermaßen formulieren:



Die Kurve in Fig. 2 zeigt die Sauerstoffvolumina, welche auf Grund dieser Gleichungen entwickelt werden sollen, wenn 10 g V_2O_5 mit verschiedenen molekularen Mengen K_2O bzw. K_2CO_3 zusammenschmolzen werden. Die tatsächlich gefundenen Werte bleiben, wie man sieht, alle sehr erheblich unter den berechneten zurück, d. h. die Reaktionen gehen unter den gewöhnlichen Bedingungen nur sehr unvollständig vor sich.

¹ Siehe S. 196.



Noch geringer als bei den Kaliumschmelzen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Rubidium- und Cäsiumvanadatschmelzen, welche unter kaum merklicher Gasentwicklung erstarren. Immerhin läßt sich auch bei ihnen ein Maximum der Sauerstoffabgabe bemerken. Wegen ihrer geringen Menge wurden die gebildeten Rubidium- und Cäsiumvanadylvanadate nicht untersucht. Es ist aber anzunehmen, daß sie analog dem Kaliumvanadylvanadat zusammengesetzt sind.

Wie bei den Kaliumvanadatschmelzen bleiben auch die beim Erstarren der Lithiumvanadatschmelzen¹ entwickelten Sauerstoffvolumina weit hinter den berechneten zurück. Das Lithiumvanadylvanadat hat die Formel: $4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$. Zur Berechnung der theoretisch zu erwartenden Sauerstoffmengen sind also folgende Formelgleichungen anzuwenden:

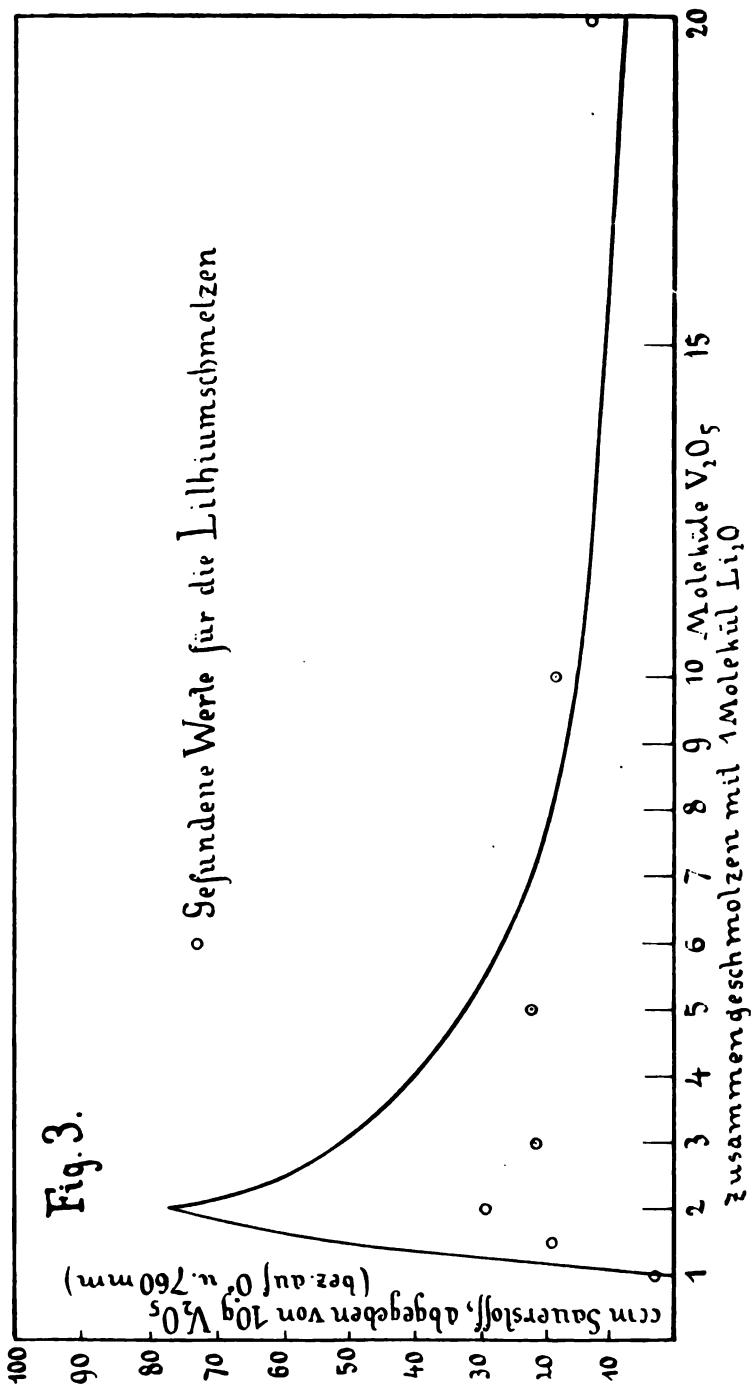
17. $4(20\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}) = 4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 72\text{V}_2\text{O}_5 + \text{O}$.
18. $4(10\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}) = 4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 32\text{V}_2\text{O}_5 + \text{O}$.
19. $4(5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}) = 4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 12\text{V}_2\text{O}_5 + \text{O}$.
20. $4(3\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}) = 4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{V}_2\text{O}_5 + \text{O}$.
21. $4(2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}) = 4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + \text{O}$.
22. $4(3\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{Li}_2\text{O}) = 4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 8\text{LiVO}_3 + \text{O}$.
23. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O} = 2\text{LiVO}_3$.

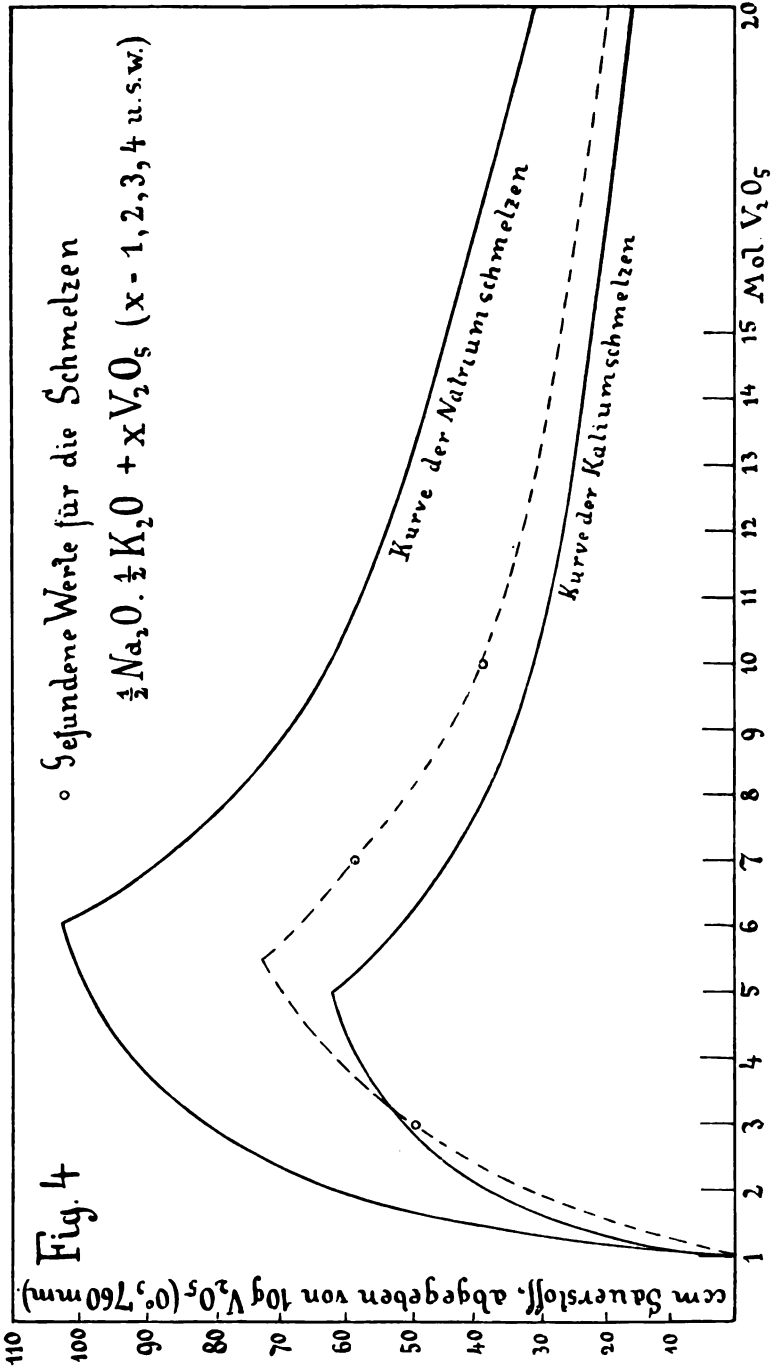
Die Kurve in Fig. 3 gibt die auf 10 g V_2O_5 bezogenen Sauerstoffvolumina wieder. Die gefundenen Werte zeigen, daß auch beim Lithium die Reaktionsgeschwindigkeit unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht sehr groß ist. Die Formel des Lithiumvanadylvanadates $4\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$ erfordert, daß das Maximum an Sauerstoff von der Schmelze $2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}$ geliefert wird, was mit den Versuchsergebnissen in Einklang steht.

In allen bisher besprochenen Fällen bestanden die Schmelzen aus je einem Metalloxyd $\text{Me}'_2\text{O}$ und reinem Vanadinpentoxyd. Wir haben nun in der Folge noch untersucht, wie die Gegenwart zweier verschiedener Metalloxyde das Spratzen der Vanadatschmelzen beeinflusst. Es wurden verschiedene Schmelzen aus Natrium- und Kaliumcarbonat oder Natrium- und Rubidium- bzw. Cäsiumcarbonat einerseits und reinem Vanadinpentoxyd andererseits hergestellt.² Es ergab sich, wie Fig. 4 zeigt, daß bei den Schmelzen, in denen das

¹ Siehe S. 199.

² Siehe S. 201.





molekulare Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5 = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : x$ ($x = 3, 7$ oder 10), die entwickelten Sauerstoffmengen ungefähr in der Mitte zwischen den Mengen liegen, die von den reinen Kalium- und den reinen Natriumvanadatschmelzen mit dem gleichen Verhältnis $\text{Me}'_2\text{O} : \text{V}_2\text{O}_5$ abgegeben werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Rubidiumnatrium- und Cäsiumnatriumvanadatschmelzen. Die entstandenen Vanadylvanadate wurden bei diesen Versuchen nicht isoliert.

Schließlich untersuchten wir noch, welchen Einfluss der Zusatz saurer Oxyde auf die Sauerstoffentwicklung der Schmelzen und die Zusammensetzung der Vanadylvanadate ausübt. Als ein für unsere Zwecke geeignetes Oxyd kann eigentlich nur Bortrioxyd, B_2O_3 , in Betracht kommen, da es einerseits wasserlöslich ist, sich also leicht von den Vanadylvanadaten trennen lässt, und andererseits chemisch nicht auf V_2O_5 einwirkt. Wir haben zwar auch eine Anzahl von Schmelzen mit Zusatz von Phosphorsäure ausgeführt,¹ die gleichfalls in Wasser leicht löslich ist; es zeigte sich aber, daß Mischungen von Vanadinpentoxyd mit größeren Mengen Natriumphosphat oder Phosphorsalz schon beim Erhitzen Sauerstoff abgeben unter Bildung von Vanadylphosphat und daß dann diese Schmelzen beim Erkalten glasig, ohne Sauerstoffentwicklung erstarren. Die phosphorsäurehaltigen Vanadylschmelzen lassen sich deshalb nur teilweise mit den entsprechenden Natriumvanadatschmelzen vergleichen. Der Zusatz von B_2O_3 zu den Natriumvanadatschmelzen² in den von uns angewendeten Mengen ist, wie Fig. 5 zeigt, ohne Einfluss auf die Größe der Sauerstoffentwicklung beim Erstarren der Schmelzen. Diese scheint vielmehr ausschließlich durch das Verhältnis zwischen Na_2O und V_2O_5 bedingt zu sein; auch die Zusammensetzung der aus der borsäurehaltigen und aus einem Teil der phosphorsäurehaltigen Natriumvanadatschmelzen isolierbaren Natriumvanadylvanadate weist keine bemerkenswerte Abweichung auf.

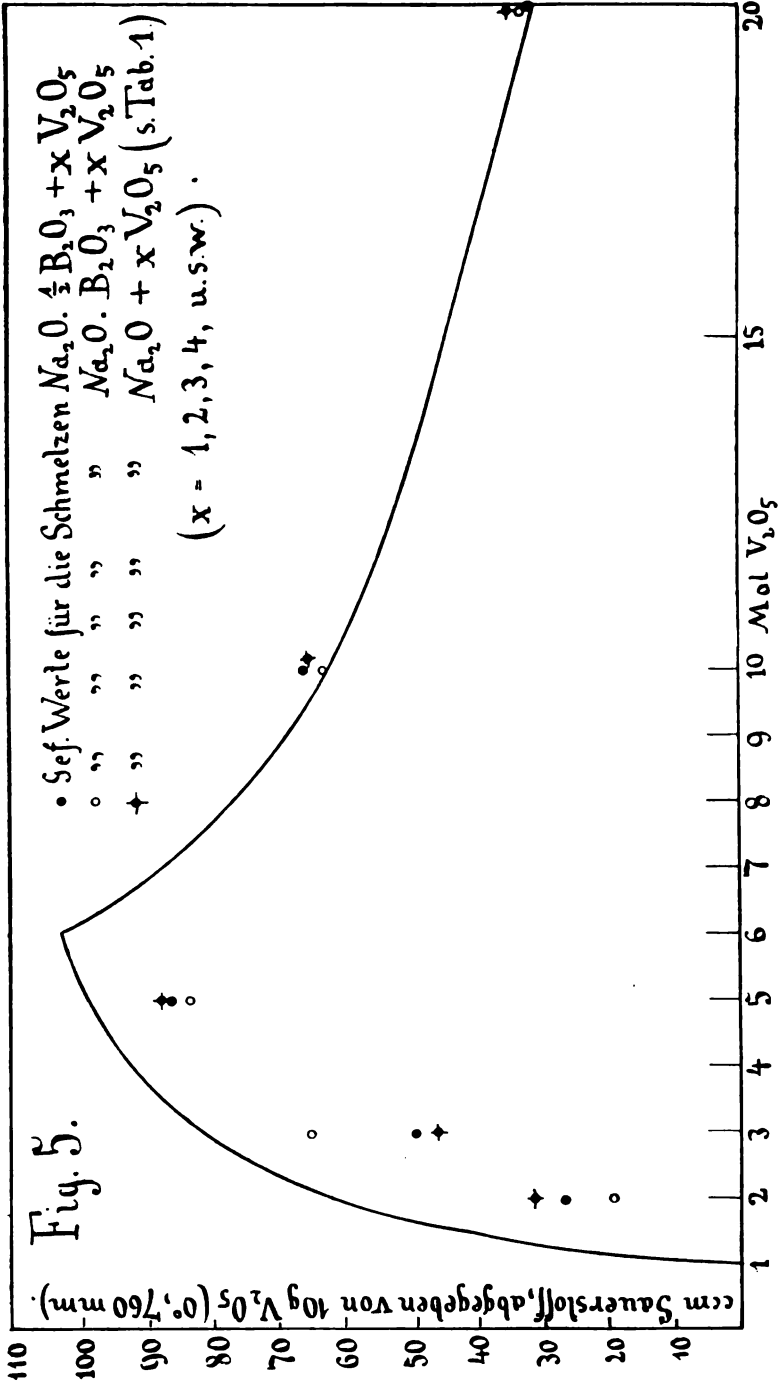
Wir lassen nunmehr die experimentellen Befunde folgen, auf welchen die vorstehenden Ausführungen basieren.

Experimenteller Teil.

Die Aufgabe des Experimentators bestand bei der vorliegenden Untersuchung darin, Schmelzen bekannter Zusammensetzung aus gewogenen Mengen reiner Materialien herzustellen, und dann zu be-

¹ Siehe S. 204.

² Siehe S. 203.



stimmen, wieviel Sauerstoff jeweils beim Erstarren einer Schmelze abgegeben worden war. Bei seinen früheren Versuchen hat der eine von uns¹ den entwickelten Sauerstoff gasometrisch zu messen versucht, indem er die Schmelzen in einer Atmosphäre von reinem Kohlendioxyd erstarren liefs und das entwickelte Gas über Kalilauge auffing. Diese Methode der Sauerstoffbestimmung ist nicht nur sehr umständlich, sondern gibt auch wenig befriedigende Resultate.

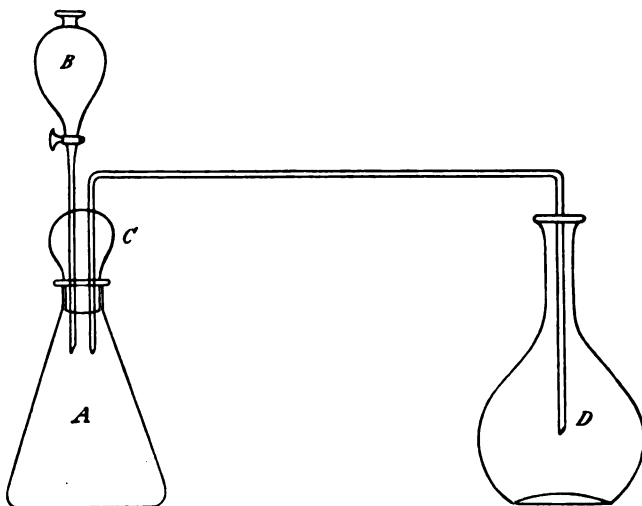


Fig. 6.

Wir haben deshalb bei allen folgenden Versuchen nicht mehr den entwickelten Sauerstoff, sondern vielmehr das in den erkalteten Schmelzen vorhandene Vanadintetroxyd² durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. 1 Molekül V_2O_4 ist 1 Atom entwickelten Sauerstoffs äquivalent: $V_2O_5 = V_2O_4 + O$.

Die Ausführung der Analysen

gestaltete sich demnach folgendermaßen: Die möglichst fein gepulverte Schmelze wurde in dem Erlenmeyerkolben A (Fig. 6) von ca. 300 ccm Inhalt mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 1 Teil H_2SO_4

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 657.

² Wir bezeichnen die Oxydationsstufe des Vanadins, die sich bildet, wenn Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , $\frac{1}{5}$ seines Sauerstoffes verliert, als Vanadintetroxyd, V_2O_4 , da um diese Bezeichnung für unsere Zwecke geeigneter erscheint als die ebenso berechnete „Vanadindioxyd“.

und 5 Teile Wasser) übergossen; dann wurde der Kolben mit dem eingeschliffenen Glasstopfen *C*, in den ein Tropftrichter *B* und ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr eingeschmolzen ist, verschlossen. Das Glasrohr taucht in eine Vorlage *D* mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung; der Glasschliff wird zweckmässig mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschmiert. Man muss sorgfältig vermeiden, die schwefelsaure Vanadinlösung im Kolben mit organischen Substanzen in Berührung zu bringen, da diese unter Bildung von V_2O_4 lebhaft oxydiert werden. Der Inhalt des Erlenmeyerkolbens wird nun auf einem Drahtnetz über einer kleinen Flamme so lange erwärmt, bis alles gelöst ist. Die hierzu nötige Zeit ist sehr verschieden; manche Schmelzen lösten sich schon im Verlaufe einer Stunde klar auf, andere mussten einen halben Tag lang mit Schwefelsäure erwärmt werden. Ehe man mit dem Erwärmen beginnt, vertreibt man am besten die Luft aus dem Kolben durch Kohlendioxyd, indem man durch den Tropftrichter etwas Natriumbicarbonatlösung einfließen lässt. Der beschriebene Apparat schützt den Kolbeninhalt während der ganzen Lösungsdauer vor dem Zutritt von Luft und Staub; beim Erkalten bildet sich im Inneren des Apparates kein dauerndes Vakuum, da die aus der Vorlage angesogene Bicarbonatlösung mit dem sauren Kolbeninhalt Kohlendioxyd entwickelt.

Wenn völlige Lösung eingetreten war, wurde der Inhalt des Erlenmeyerkolbens zur Bestimmung des vorhandenen vierwertigen Vanadins mit Kaliumpermanganat titriert; hierauf wurde er mit schwefeliger Säure reduziert und durch eine zweite Permanganattitration das gesamte vorhandene Vanadin in bekannter Weise bestimmt. Die Kaliumpermanganatlösung wurde stets gegen reines Vanadinpentoxyd eingestellt.¹

Auf diese Weise haben wir in unserem Apparate zunächst den Tetroxydgehalt verschiedener Proben von Vanadinpentoxyd bestimmt. Die experimentellen Befunde gibt die folgende Tabelle wieder.

(S. Tabelle, S. 190.)

Aus den Versuchen folgt, dass auch das reinste, durch vorsichtiges Rösten von Ammoniummetavanadat dargestellte Vanadinpentoxyd nach seiner Lösung in Schwefelsäure zur völligen Oxydation geringe Mengen Permanganat verbraucht, die gröfser werden, wenn das V_2O_5 vor seiner Lösung geschmolzen wurde. Ob dieser

¹ GERLAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 10 (1877), 1516.

Das untersuchte V_2O_5 wurde dargestellt:	Angew. Menge g	Lösungs- dauer	Verbrauch an $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspr. g V_2O_5	% V_2O_5
			V_2O_5 ccm	ges. V_2O_5 ¹ ccm		
1. durch Rösten von reinem NH_4VO_3 bei reichlichem Luftzutritt	0.2027	einige Minut.	0.10	23.52	0.00864	0.38
2. wie bei 1. und dann wiederholt mit konz. HNO_3 abgedampft	0.4430 0.4222	”	0.20 0.18	40.12 38.40	0.01103	0.45 0.42
3. wie bei 2	0.2042	} je 45 Minuten	0.20	23.65	0.00864	0.77
4. wie bei 2. und dann im Platintiegel üb. d. Bunsen- brenner geschmolzen	0.2185		0.30	25.27	0.00864	1.08
5. wie bei 2. und dann im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geschmolz.	0.2026		0.23	23.38	0.00864	0.89
6. wie bei 2. und dann im Platintiegel im elektr. Ofen geschmolzen	0.2229		0.27	25.92	0.00864	0.95
7. wie bei 1.	0.2006		0.20	23.30	0.00864	0.78
8. wie bei 1. und dann im Platinschiffchen im Sauer- stoffstrome 1 Stunde lang geschmolzen	0.2838	—	0.27	28.30	0.01002	0.87

größere Permanganatverbrauch durch Spuren von Alkalien (Natrium), die beim Schmelzen bzw. beim Erstarren der Schmelze die Bildung von Vanadylvanadaten veranlassen, oder durch die längere Lösungsdauer bedingt ist, die geschmolzenes und gepulvertes V_2O_5 gegenüber dem amorphen beansprucht, wollen wir dahingestellt sein lassen. Sicher ist aber, daß der Permanganatverbrauch für vorhandenes V_2O_5 um so größer wird, je länger V_2O_5 mit Schwefelsäure erwärmt wird und je konzentrierter die Säure ist. Es bildet sich dann jedenfalls Vanadylsulfat nach: $V_2O_5 + 2SO_3 = V_2O_4 \cdot 2SO_3 + O$. Wir haben deshalb bei allen Tetroxydbestimmungen, um die Lösungsdauer herabzudrücken, darauf geachtet, daß die Schmelzen möglichst fein gepulvert waren, und auch dafür gesorgt, daß die

¹ Nach der Reduktion mit SO_3 .

Schwefelsäure stets genügend verdünnt blieb.¹ Trotzdem müssen alle unsere Tetroxyd- bzw. Sauerstoffbestimmungen etwas höhere Werte ergeben, als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Da aber alle Analysen unter annähernd gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, sind alle Resultate mit dem gleichen Fehler behaftet und untereinander vergleichbar.

Aus obiger Tabelle geht ferner noch hervor, daß es für den Tetroxydgehalt gleichgültig ist, ob das Vanadinpentoxyd im Porzellan- oder Platintiegel, ob mit Hilfe des Bunsenbrenners oder mit Hilfe des elektrischen Ofens geschmolzen wurde. Alle von uns dargestellten Schmelzen wurden deshalb in Platingefäßen über einem kräftigen Teclubrenner oder über dem Gebläse geschmolzen.² Auf den Tetroxydgehalt der spratzenden Schmelzen muß übrigens ein etwaiger Tetroxydgehalt des verwendeten Vanadinpentoxyds ohne allen Einfluß sein, da die Schmelzen ja unter Sauerstoffentwicklung erstarren; die Bildung der Vanadylvanadate kann deshalb auch nicht einem Mangel an Sauerstoff zugeschrieben werden.

Wir lassen nun die von uns dargestellten Schmelzen und deren Analysen in Form von Tabellen folgen:

1. Natriumvanadatschmelzen.

I.

Schmelze Nr.	Zusammen- setzung		Molekul. Verhältnis V ₂ O ₅ :Na ₂ O	Entwickelter Sauerstoff ³		Bemerkungen
	g V ₂ O ₅	g Na ₂ CO ₃		g	ccm ⁴	
1	10.000	0.2902	20 : 1	0.0492	34.4	spritzt mäÙig; Pulver grünlich gelb.
2	10.000	0.5804	10 : 1	0.0931	65.1	Die Schmelzen 2—5 spratzen
3	10.000	0.7271	8 : 1	0.1185	82.9	sehr lebhaft; ihr Pulver ist
4	10.000	0.8291	7 : 1	0.1288	90.1	grauschwarz u. löst sich schwer
5	10.000	0.9694	6 : 1	0.1355	94.8	in verd. H ₂ SO ₄ ;
6	10.000	1.1608	5 : 1	0.1233	86.3	das Pulver der Schmelzen 6
7	10.000	1.9347	3 : 1	0.0650	45.5	bis 8 ist braunschwarz u. um
8	10.000	2.9020	2 : 1	0.0444	31.1	so leichter in H ₂ SO ₄ löslich je
9	11.8667	6.9029	1 : 1	Spur	Spur	Pulver grauweiß. Alle Schmelzen erstarren krystallin.

¹ Wenn sie sich während des Erwärmens allmählich konzentrierte, wurde durch den Tropftrichter Wasser in den Lösekolben eingeführt.

² Die Schmelzen — auch die silberhaltigen — greifen Platin nicht im mindesten an.

³ Berechnet als Mittel aus den Analysen in der folgenden Tabelle.

⁴ Bezogen auf 0° und 760 mm.

Bei Schmelze Nr. 9 wurden die oben angegebenen Mengen Vanadin-pentoxyd und Natriumcarbonat quantitativ zusammengeschmolzen und dann gewogen; es wurden 15.9067 g Natriummetavanadat in grünlichgrauen, glimmerartigen Blättern erhalten, während die Theorie 15.9070 g NaVO_3 verlangt.

II.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm KMnO_4 -Lsg. für		1 ccm KMnO_4 entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_4 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{O}$	1 g V_2O_5 entwick. g O
		V_2O_4	ges. V			
1	0.8987	2.60	46.32	0.00851	1 : 16.82 : 0.89	0.00492
	0.4996	3.25	58.00	0.00851	1 : 16.85 : 0.89	0.00491
2	0.6081	7.48	69.70	0.00851	1 : 8.32 : 0.93	0.00941
	0.5793	6.97	66.45	0.00851	1 : 8.34 : 0.93	0.00920
3	0.4270	5.83	41.32	0.01002	1 : 6.34 : 0.92	0.01195
	0.5497	7.12	53.20	0.01002	1 : 6.47 : 0.93	0.01174
4	0.3381	4.80	32.60	0.01002	1 : 5.79 : 0.97	0.01292
	0.3226	4.55	31.05	0.01002	1 : 5.82 : 0.97	0.01285
5	0.2935	4.95	32.62	0.00864	1 : 5.59 : 1.10	0.01331
	0.2561	4.48	28.44	0.00864	1 : 5.35 : 1.06	0.01381
6	0.5603	8.85	62.35	0.00851	1 : 6.05 : 1.41	0.01245
	0.5792	8.98	64.53	0.00851	1 : 6.19 : 1.44	0.01221
7	0.5015	3.95	53.08	0.00851	1 : 12.44 : 4.48	0.00653
	0.4668	3.50	47.50	0.00884	1 : 12.57 : 4.52	0.00646
8	0.5606	2.90	56.70	0.00851	1 : 18.55 : 9.78	0.00449
	0.5052	2.45	48.90	0.00884	1 : 18.96 : 9.98	0.00440
9	0.6962	0.28	52.46	0.00988	0 : 1 : 1	0.00047
	0.5190	0.14	39.15	0.00988	0 : 1 : 1	0.00031

2. Natriumvanadylvanadate.

Die gepulverten Schmelzen wurden nun zur Isolierung der darin enthaltenen Natriumvanadylvanadate mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser ausgezogen, so lange als noch größere Mengen Vanadin in Lösung gingen und bis der Rückstand unter der Lupe aus einheitlichen dunkelstahlblauen Nadelchen zu bestehen schien. Diese wurden dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in fein gepulvertem Zustande wie die Schmelzen analysiert.

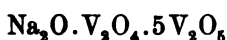
(S. Tabelle, S. 193.)

Die Zusammensetzung der untersuchten Vanadylvanadate weicht oft sehr beträchtlich voneinander ab. Aus den auf Seite 178 entwickelten Gründen ist indes anzunehmen, daß stets ein und das-

III.

Vanadyl- vanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angewandte Substanz g	Verbrauch an KMnO_4 für		1 cem KMnO_4 entspricht g V_2O_5	% V_2O_5	% V_2O_5	% Na_2O (Diff)	Molekulares Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{O}$ (Mittel)
			V_2O_5 cem	ges. V cem					
1	graphitgraue Krystalle	0.3034	3.85	29.18	0.01002	11.60	89.67	4.78	1.00 : 6.57 : 1.07
2	stahlblaue, stark glänz. Nadeln, in dünnen	0.3051	3.55	29.80	0.01002	10.64	86.22	3.14	1.00 : 7.48 : 0.83
3	Blättchen epidotgrün duscheinend	0.3171	4.15	30.73	0.01002	11.97	84.00	4.03	1.00 : 6.97 : 0.91
4	"	0.3122	4.12	30.22	0.01002	12.07	83.78	4.15	1.00 : 5.72 : 0.91
5	"	0.3105	4.50	29.14	0.01002	13.03	82.52	4.45	1.00 : 5.22 : 1.23
6	wie Nr. 2 u. 3, wird mit verd. H_2SO_4 erst braun- rot, dann grün	0.5079	7.68	47.65	0.0101	13.95	79.48	6.57	1.00 : 4.78 : 0.99
7	braunschwarze Krystalle	0.3109	6.31	39.40	0.0101	13.90	79.92	6.18	1.00 : 6.06 : 2.25
8	schmutzig- grün	0.3206	5.31	30.76	0.01002	15.14	79.56	5.30	1.00 : 6.96 : 3.66
		0.2957	5.18	29.86	0.01002	15.23	79.55	5.22	
		0.3005	4.10	28.70	0.01002	11.89	78.19	9.92	
		0.3120	3.78	26.92	0.01002	11.69	78.42	9.89	
			3.25	26.17	0.01002	9.89	76.44	13.67	
			3.45	27.18	0.01002	10.11	76.22	13.67	

selbe Natriumvanadylvanadat gebildet wird und dafs die beobachteten Abweichungen durch Verunreinigungen dieser Verbindung mit Vanadinsäure bzw. mit sauren Vanadaten bedingt sind. Nach unseren Ansichten über die Vorgänge beim Spratzen mufs die am stärksten spratzende Schmelze Nr. 5 das reinste Vanadylvanadat liefern, da sie aus reinem Vanadylvanadat bestehen soll. Die Natriumvanadylvanadate aus der Schmelze Nr. 5 und aus der gleichfalls sehr stark spratzenden Schmelze Nr. 6 stimmen ziemlich gut auf die Formel:



				Gefunden (Mittel):	
Na_2O	62.1	5.45	Nr. 5	6.37	Nr. 6 5.26
V_2O_4	166.4	14.59	„	13.93	„ 15.19
$5\text{V}_2\text{O}_5$	912.0	79.96	„	79.70	„ 79.55
	1140.5	100.00		100.00	100.00

Schliesslich seien noch die in den Schmelzen 1—9 von je 10 g V_2O_5 entwickelten Sauerstoffvolumina (0° und 760 mm) den nach S. 179 berechneten Werten gegenübergestellt:

Schmelze Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gef.: ccm O_2	34.4	65.1	82.9	90.1	94.8	86.3	45.5	31.1	0
Berechnet:	30.7	61.4	76.7	87.7	102.3	98.2	81.8	61.4	0

3. Silbervanadatschmelzen.

IV.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekul. Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Ag}_2\text{O}$	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g AgNO_3		g	ccm ¹	
10	10.000	0.9318	20 : 1	0.0475	33.2	Stahlblaue Krystallmasse; Pulver grünlich braun
11	10.000	1.8637	10 : 1	0.0937	65.6	Schmelzen 11—14 gleichfalls dunkelstahlblau; Pulver schwarz
12	10.000	2.8624	7 : 1	0.1269	88.8	
13	10.000	3.1062	6 : 1	0.1334	93.4	
14	10.000	3.7274	5 : 1	0.1243	87.0	Gepulvert braunschwarz
15	10.000	6.2123	3 : 1	0.0870	60.9	
16	10.000	9.3185	2 : 1	0.0304	21.3	„ „
17	20.000	37.2742	1 : 1	Spur	Spur	Grobblättrige gelbbraune Krystallmasse

¹ (0° , 760 mm).

Die Silbervanadatschmelzen geben also ebensoviel Sauerstoff ab, wie die analogen Natriumvanadatschmelzen. Die Spratzkegel der ersteren sind aber viel kleiner als die der letzteren, da die Silbervanadatschmelzen ein viel höheres spezifisches Gewicht besitzen. Die Analyse der erstarrten Schmelze Nr. 17 ergab, daß sie aus reinem Silbermetavanadat AgVO_3 bestand.

V.

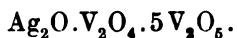
Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm KMnO_4 für		1 ccm KMnO_4 entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $\text{V}_2\text{O}_4 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Ag}_2\text{O}$	1 g V_2O_5 entwick. g O
		V_2O_4	ges. V			
10	0.4422	2.40	44.26	0.00939	1 : 17.44 : 0.92	0.00476
	0.4412	2.39	44.15	0.00939	1 : 17.47 : 0.92	0.00475
11	0.3059	3.10	29.02	0.00939	1 : 8.36 : 0.94	0.00937
	0.2979	3.02	28.25	0.00939	1 : 8.35 : 0.94	0.00938
12	0.3021	3.98	27.40	0.00939	1 : 5.88 : 0.98	0.01274
	0.3012	3.93	27.27	0.00939	1 : 5.94 : 0.99	0.01264
13	0.3391	4.80	31.58	0.00896	1 : 5.58 : 1.10	0.01333
	0.2676	3.80	24.98	0.00896	1 : 5.57 : 1.10	0.01335
14	0.2996	3.61	25.55	0.00939	1 : 6.08 : 1.42	0.01240
	0.3062	3.71	26.10	0.00939	1 : 6.04 : 1.41	0.01247
15	0.2969	2.20	22.35	0.00939	1 : 9.16 : 3.39	0.00864
	0.3027	2.28	22.80	0.00939	1 : 9.00 : 3.33	0.00877
16	0.3011	0.68	19.63	0.00939	1 : 27.87 : 14.43	0.00304
	0.2967	0.67	19.32	0.00939	1 : 27.84 : 14.42	0.00304
17	0.3068	—	13.40	0.0101	0 : 1.0 : 1.0	—
	0.6369	—	27.66	0.0101	0 : 1.0 : 1.0	—

4. Silbervanadylvanadate.

Zur Isolierung der Silbervanadylvanadate wurden die Schmelzen 10—16 in gleicher Weise wie die Natriumvanadatschmelzen mit kochendem schwach ammoniakalischen Wasser extrahiert; es ist dabei zu beachten, daß diese Schmelzen in ammoniakalischer Lösung durch den Luftsauerstoff ziemlich leicht oxydiert werden.

(S. Tabelle, S. 196.)

Das reinste Silbervanadylvanadat muß wieder die am stärksten spratzende Schmelze — Nr. 13, $\text{Ag}_2\text{O} + 6\text{V}_2\text{O}_5$ — liefern. Die Zusammensetzung der aus ihr erhaltenen Krystalle stimmt gut auf die dem Natriumvanadylvanadat analoge Formel:



VI.

Vanadyl- vanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Substanz g	Verbr. an KMnO ₄ für		1 ccm KMnO ₄ entspr. g V ₂ O ₅	%	%	%	Molekulares Verhältnis V ₂ O ₄ :V ₂ O ₅ :Ag ₂ O (Mittel)
			V ₂ O ₄ ccm	ges. V ccm					
10	spröde, stahl-	0.2479	2.90	22.95	0.00941	10.04	76.11	13.85	1.00 : 6.76 : 0.97
	blaue, glänz.	0.1824	2.22	16.90	0.00941	10.43	75.74	13.83	
11	Krystalle, in verd. H ₂ SO ₄ schwerlöslich	0.2675	2.98	25.08	0.00941	9.56	77.75	12.69	1.00 : 7.40 : 0.96
		0.2957	3.30	27.70	0.00941	9.58	77.59	12.83	
12		0.2650	3.54	24.03	0.00941	11.46	72.76	15.78	1.00 : 5.77 : 0.99
		0.2742	3.69	24.84	0.00941	11.55	72.59	15.86	
13		0.1756	2.73	16.73	0.00896	12.49	70.20	17.31	1.00 : 5.13 : 1.00
		0.2303	3.51	21.52	0.00896	12.45	70.04	17.51	
14		0.2502	3.47	22.11	0.00941	11.90	70.11	17.99	1.00 : 5.37 : 1.09
		0.2549	3.53	22.49	0.00941	11.88	70.00	18.12	
15	graphitgraue	0.2667	1.99	20.20	0.00941	6.40	64.25	29.35	1.00 : 9.08 : 3.27
	Nadeln	0.2548	1.93	19.30	0.00941	6.50	64.15	29.35	
16	braune	0.2683	0.46	17.90	0.00941	1.47	61.17	37.36	1.00 : 38.5 : 18.5
	Krystalle	0.2674	0.45	17.83	0.00941	1.44	61.16	37.40	
					Gef. (Mittel)				
			Ag ₂ O	231.9		17.70	17.41		
			V ₂ O ₄	166.4		12.70	12.47		
			5 V ₂ O ₅	912.0		69.60	70.12		
			1310.3		100.00	100.00			

Zum Schlusse seien noch die von den Schmelzen Nr. 10—17 abgegebenen Sauerstoffvolumina den nach unserer Theorie erforderlichen gegenübergestellt:

Schmelze Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17
Gef.: ccm O ₂	33.2	65.6	88.8	93.4	87.0	60.9	21.3	0
Berechnet:	30.7	61.4	87.7	102.3	98.2	81.8	61.4	0

5. Kaliumvanadatschmelzen.

VII.

Schmelze Nr.	Zusammen- setzung		Molekul. Verhältnis V ₂ O ₅ :K ₂ O	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V ₂ O ₅	g K ₂ CO ₃		g	ccm ¹	
18	10.000	0.3791	20 : 1	0.0145	10.2	Pulver grünlich gelb spratzatgering; Pulv. grünlichbr. spratzen lebhaft; Pulver braungrün
19	10.000	0.7582	10 : 1	0.0208	14.6	
20	10.000	1.2637	6 : 1	0.0322	22.6	
21	10.000	1.5164	5 : 1	0.0415	29.0	

¹ (0°, 760 mm).

VII (Fortsetzung).

Schmelze Nr.	Zusammen- setzung		Molekul. Verhältnis $V_2O_5 : K_2O$	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	V_2O_5 g	K_2CO_3 g		g	ccm	
22	10.000	1.8955	4 : 1	0.0332	23.2	
23	10.000	2.5274	8 : 1	0.0293	20.5	Pulv. braunrot; b. Übergießen mit verd. H_2SO_4 wird es rot u. geht dann mit grüner Farbe in Lsg. Alle Schmelzen krystallin.
24	10.000	3.7911	2 : 1	0.0125	8.8	

VIII.

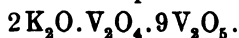
Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_5 : V_2O_5 : K_2O$	1 g V_2O_5 entwickelte g O
		V_2O_5	ges. V			
18	0.3296	0.59	35.54	0.00899	1.00 : 59.24 : 3.01	0.00146
	0.3034	0.54	32.67	0.00899	1.00 : 59.50 : 3.02	0.00145
19	0.3162	0.82	33.25	0.00899	1.00 : 39.55 : 4.05	0.00216
	0.3020	0.72	31.74	0.00899	1.00 : 43.08 : 4.41	0.00199
20	0.2594	0.98	26.65	0.00896	1.00 : 26.20 : 4.53	0.00321
	0.2582	0.98	26.54	0.00896	1.00 : 26.08 : 4.51	0.00324
21	0.3080	1.47	30.90	0.00899	1.00 : 20.02 : 4.20	0.00417
	0.3232	1.53	32.50	0.00899	1.00 : 20.24 : 4.25	0.00413
22	0.3339	1.20	31.88	0.00939	1.00 : 25.15 : 6.54	0.00335
	0.3086	1.09	29.03	0.00939	1.00 : 25.68 : 6.66	0.00329
23	0.7552	2.30	71.40	0.00899	1.00 : 30.04 : 10.35	0.00283
	0.1988	0.65	18.75	0.00899	1.00 : 27.85 : 9.62	0.00304
24	0.3985	0.53	35.02	0.00899	1.00 : 65.07 : 33.04	0.00133
	0.4589	0.54	40.31	0.00899	1.00 : 73.65 : 37.32	0.00117

6. Kaliumvanadylvanadate.

IX.

Vanadyl- vanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbrauch an $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspr. g V_2O_5	%	%	%	Molekulares Verhältnis $V_2O_5 : V_2O_5 : K_2O$ (Mittel)
			V_2O_5 ccm	ges. V ccm					
18	gelbgrüne, sehr feine Nadeln	0.2820	2.51	27.10	0.00939	7.62	81.87	10.51	1.00 : 9.80 : 2.43
19		0.2992	2.32	28.96	0.00939	6.64	83.60	9.76	1.00 : 11.46 : 2.61
		0.2376	1.85	22.96	0.00939	6.66	83.43	9.91	
20	Nr. 23 grün- schwarz	0.2736	2.99	28.20	0.00896	8.93	82.52	8.55	1.00 : 8.43 : 1.67
		0.2628	2.88	27.13	0.00896	8.95	82.64	8.41	
21	Nr. 24 braun- rote Kryst.;	0.3256	2.72	31.79	0.00939	7.15	83.83	9.02	1.00 : 10.70 : 2.22
		0.2483	2.07	24.25	0.00939	7.14	83.87	8.99	
22	mit verd. H_2SO_4 zuerst	0.2637	2.35	24.78	0.00939	7.63	79.37	12.50	1.00 : 9.52 : 2.88
		0.2511	2.25	23.60	0.00939	7.67	79.37	12.46	
23	rot, dann mit grüner Farbe löst	0.2583	3.21	23.84	0.00939	10.67	74.96	14.37	1.00 : 6.35 : 2.36
		0.2523	3.19	23.27	0.00939	10.82	74.77	14.41	
24		0.2033	1.36	17.81	0.00939	5.72	75.97	18.31	1.00 : 12.16 : 5.86
		0.2600	1.73	22.78	0.00939	5.69	76.02	18.29	

Die Kaliumvanadatschmelzen spratzen bedeutend weniger als die analogen Natrium- und Silbervanadatschmelzen. Am stärksten spratzt die Schmelze Nr. 21 ($K_2O + 5V_2O_5$). Aus dieser und aus den nahestehenden Schmelzen mufs das reinste Kaliumvanadylvanadat zu erhalten sein. Es entspricht am besten der Formel:



		Gefunden (Mittel):			
		Nr. 20	8.48	Nr. 21	9.00
$2K_2O$	188.6	9.45	8.94	7.15	
V_2O_4	166.4	8.33	82.58	83.85	
$9V_2O_5$	1641.6	82.22	100.00	100.00	
	1996.8	100.00	100.00	100.00	

Wenn sich dieses Vanadylvanadat bildet, mufs das Maximum an Sauerstoff, wie es tatsächlich der Fall ist, von der Schmelze $K_2O + 5V_2O_5$ abgegeben werden.

Die von den Schmelzen 18—24 abgegebenen Sauerstoffmengen liegen alle sehr viel tiefer als es unsere Theorie erfordert, vermutlich aus den auf S. 179 u. 181 angegebenen Gründen.

Schmelze	Nr.	18	19	20	21	22	23	24
Gefunden: ccm O_2		10.2	14.6	22.6	29.0	23.2	20.5	8.8
Berechnet:		15.4	30.7	51.1	61.4	57.6	51.1	38.4

7. Rubidium- und Cäsiumvanadatschmelzen.

X.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekul. Verhältnis $V_2O_5:Rb_2O$	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g Rb_2CO_3		g	ccm ¹	
25	10.000	1.2653	10 : 1	0.0178	12.45	Die Schmelzen sind den entsprechenden Kaliumschmelzen ähnlich; die Sauerstoffentwicklung ist kaum bemerkbar
26	10.000	2.5307	5 : 1	0.0253	17.71	
27	10.000	4.2178	3 : 1	0.0174	12.18	

¹ (0°, 760 mm).

XI.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_5 : V_2O_5 : Rb_2O$	1 g V_2O_5 entwick. g O
		V_2O_4	ges. V			
25	0.2592	0.51	25.02	0.00941	1.00 : 48.06 : 4.91	0.00179
	0.2571	0.50	24.88	0.00941	1.00 : 48.76 : 4.98	0.00176
26	0.2995	0.77	26.70	0.00941	1.00 : 33.68 : 6.94	0.00253
	0.2683	0.69	23.90	0.00941	1.00 : 33.65 : 6.93	0.00253
27	0.2851	0.45	23.10	0.00941	1.00 : 50.33 : 17.11	0.00171
	0.2487	0.41	20.16	0.00941	1.00 : 48.17 : 16.39	0.00178

Vanadylvanadate wurden aus den Rubidium- und Cäsiumschmelzen ihrer geringen Menge wegen nicht isoliert.

XII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekul. Verhältnis $V_2O_5 : Cs_2O$	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g Cs_2CO_3		g	ccm ¹	
28	10.000	1.7861	10 : 1	0.0151	10.6	Wie bei Tabelle X.
29	10.000	3.5723	5 : 1	0.0252	17.6	
30	10.000	5.9539	3 : 1	0.0177	12.4	

¹ (0°, 760 mm).

XIII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für das		1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Cs_2O$	1 g V_2O_5 entwick. g O
		V_2O_4	ges. V			
28	0.2602	0.41	24.11	0.00941	1.00 : 58.80 : 5.98	0.00149
	0.2666	0.43	24.70	0.00941	1.00 : 57.44 : 5.84	0.00153
29	0.2709	0.64	22.15	0.00941	1.00 : 34.61 : 7.12	0.00253
	0.2776	0.65	22.70	0.00941	1.00 : 34.92 : 7.18	0.00251
30	0.2633	0.38	18.85	0.00941	1.00 : 49.61 : 16.87	0.00177
	0.2557	0.37	18.30	0.00941	1.00 : 49.46 : 19.82	0.00177

8. Lithiumvanadatschmelzen.

XIV.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekul. Verhältnis $V_2O_5 : Li_2O$	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g Li_2CO_3		g	ccm ¹	
31	10.000	0.2030	20 : 1	0.0182	12.7	Stahlblaue Krystallmasse; Pulver grünlichbraun.
32	10.000	0.4060	10 : 1	0.0258	18.0	
33	10.000	0.8120	5 : 1	0.0314	22.0	Färbt sich mit H_2SO_4 erst rot, dann grün.
34	10.000	1.3534	3 : 1	0.0300	21.0	Blaugrün, Pulver rotbraun.
35	10.000	2.0301	2 : 1	0.0412	28.8	Schwarzgrün, Pulver grau- braun.
36	10.000	2.7068	1 1/2 : 1	0.0267	18.7	
37	10.000	4.0603	1 : 1	0.0042	2.9	Heiße hellgelbgrün, kalt farb- lose blättrige Masse. Alle Schmelzen erstarren kry- stallinisch.

¹ (0°, 760 mm).

XV.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm KMnO ₄ für		1 ccm KMnO ₄ entspricht g V ₂ O ₅	Molekulares Verhältnis V ₂ O ₄ :V ₂ O ₅ :Li ₂ O	1 g V ₂ O ₅ entwick. g O
		V ₂ O ₄	ges. V			
31	0.3043	0.72	33.40	0.00899	1.00:45.4:2.32	0.00189
	0.2570	0.54	26.92	0.00939	1.00:43.8:2.49	0.00176
32	0.3241	1.02	35.33	0.00899	1.00:33.6:3.46	0.00253
	0.3328	1.09	36.30	0.00899	1.00:32.3:3.33	0.00263
33	0.3134	1.20	33.63	0.00899	1.00:27.0:5.6	0.00313
	0.3146	1.21	33.80	0.00899	1.00:26.9:5.6	0.00314
34	0.3422	1.22	35.87	0.00899	1.00:28.4:9.8	0.00298
	0.3326	1.20	34.95	0.00899	1.00:28.1:9.7	0.00301
35	0.3416	1.65	35.03	0.00899	1.00:20.2:10.6	0.00413
	0.3436	1.65	35.24	0.00899	1.00:20.4:10.7	0.00411
36	0.3652	1.12	36.48	0.00899	1.00:31.6:21.7	0.00269
	0.3206	0.97	32.02	0.00899	1.00:32.0:22.0	0.00266
37	0.3913	0.18	37.25	0.00899	1.00:206:207	0.00042
	—	—	—	—	—	—

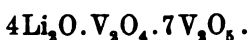
9. Lithiumvanadylvanadate.

XVI.

Vanadyl- vanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbr. an KMnO ₄ für		1 ccm KMnO ₄ entspricht g V ₂ O ₅	°/ V ₂ O ₄	°/ V ₂ O ₅	°/ Li ₂ O (Diff.)	Molekulares Verhältnis V ₂ O ₄ :V ₂ O ₅ :L
			V ₂ O ₄ ccm	ges. V ccm					
31	schwarzgrüne Nadeln, in verd. H ₂ SO ₄ ziemlich leicht löslich	0.2394	3.43	23.10	0.00939	12.27	77.34	10.89	1.00:5.75:4
		—	—	—	0.00939	—	—	—	
32		0.2659	2.91	25.93	0.00939	9.37	81.25	9.38	1.00:7.87:5
		0.2873	3.18	28.05	0.00939	9.48	81.28	9.24	
33	braune Nadeln; mit verd. H ₂ SO ₄ werden sie rot u. lösen sich dann mit grüner Farbe	0.2640	2.77	25.76	0.00939	8.98	81.77	9.25	1.00:8.39:5
		0.2706	2.79	26.38	0.00939	8.83	81.85	9.32	
34		0.2551	2.36	24.73	0.00939	7.92	82.34	9.74	1.00:9.48:6
		0.2536	2.35	24.60	0.00939	7.93	82.38	9.69	
35	schwarzgrüne Krystalle	0.2653	3.66	26.32	0.00939	11.81	80.30	7.89	1.00:6.23:3
		0.2743	3.75	27.20	0.00939	11.71	80.27	8.02	
36	"	0.2604	3.71	25.78	0.00939	12.20	79.58	8.22	1.00:5.96:3
		0.2564	3.64	25.35	0.00939	12.15	79.58	8.27	

Schmelze Nr. 37 ist in Wasser löslich und hinterläßt kein Vanadylvanadat. — Wie bei den Kaliumschmelzen bleiben auch bei den Lithiumschmelzen die tatsächlich entwickelten Sauerstoffmengen weit hinter den erwarteten zurück. Wie schon das ungleichmäßige Aussehen der erstarrten Schmelzen vermuten läßt, ist die

Dissoziation der sauren Vanadate in Vanadylvanadat und in freien Sauerstoff unter den gewöhnlichen Bedingungen sehr unvollständig. Die erhaltenen Vanadylvanadate müssen deshalb, wie auch die großen Schwankungen in obigen Analysen erkennen lassen, stark mit sauren Vanadaten verunreinigt sein. Als wahrscheinlichste Formel für das Lithiumvanadat nehmen wir an:



		Gefunden (Schmelze 35):			
4 Li ₂ O	120.24	7.69	7.89	8.02	
V ₂ O ₄	166.4	10.64	11.81	11.71	
7 V ₂ O ₅	1276.8	81.67	80.30	80.27	
	1563.4	100.00	100.00	100.00	

Diese Formel erklärt, daß die Schmelze Li₂O + 2 V₂O₅ (Nr. 35) das Maximum der Sauerstoffentwicklung aufweist.

Schmelze Nr.	31	32	33	34	35	36	37
Gef.: ccm O ₂	12.74	18.05	21.97	21.0	28.83	18.68	2.9
Ber. (s. S. 183):	7.67	15.35	30.69	51.15	76.73	51.15	0

10. Natriumkalium-, Natriumrubidium- und Natriumcäsiumvanadatschmelzen.

XVII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung			Molekulares Verhältnis V ₂ O ₅ :K ₂ O:Na ₂ O	Entwickelter Sauerstoff ¹		Bemerkungen
	g V ₂ O ₅	g K ₂ CO ₃	g Na ₂ CO ₃		g	ccm ²	
37	5.000	0.1895	0.1454	20 : 1 : 1	0.0547	38.3	alle Schmelzen erstarren krystallinisch
38	5.000	0.2707	0.2077	14 : 1 : 1	0.0828	58.0	
39	5.000	0.6318	0.4847	6 : 1 : 1	0.0696	48.7	

¹ Berechnet für 10 g V₂O₅.

² (0°, 760 mm).

XVIII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm KMnO ₄ für V ₂ O ₄	ges. V	1 ccm KMnO ₄ entspricht g V ₂ O ₅	Molek. Verhältnis V ₂ O ₄ :V ₂ O ₅ :K ₂ O:Na ₂ O	1 g V ₂ O ₅ entwickelte g O
37	0.2728	1.71	27.82	0.00941	1 : 15.27 : 0.81 : 0.81	0.00539
	0.2867	1.85	29.22	0.00941	1 : 14.80 : 0.79 : 0.79	0.00555
38	0.2510	2.40	25.28	0.00941	1 : 9.53 : 0.75 : 0.75	0.00832
	0.2561	2.42	25.76	0.00941	1 : 9.65 : 0.76 : 0.76	0.00824
39	0.2575	1.93	24.35	0.00941	1 : 11.62 : 2.10 : 2.10	0.00695
	0.2703	2.03	25.56	0.00941	1 : 11.59 : 2.10 : 2.10	0.00697

XIX.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung			Mol. Verhältnis $V_2O_5 : Rb_2O :$ Na_2O	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g Rb_2CO_3	g Na_2CO_3		g	ccm ¹	
40	10.000	1.2653	0.5804	10 : 1 : 1	0.0864	60.5	Pulver olivgrün
41	10.000	2.5307	1.1608	5 : 1 : 1	0.0238	16.6	Pulver grünlich- gelb
42	10.000	4.2178	1.9347	3 : 1 : 1	0.0138	9.7	Pulver gelbrot

¹ (0°, 760 mm).

XX.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Mol. Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Rb_2O :$ Na_2O	1 g V_2O_5 entwickelter g O
		V_2O_4	ges. V			
40	0.2670	2.47	25.40	0.00941	1 : 9.29 : 1.03 : 1.03	0.00853
	0.2509	2.38	23.85	0.00941	1 : 9.02 : 1.00 : 1.00	0.00875
41	0.2771	0.62	23.50	0.00941	1 : 36.9 : 7.58 : 7.58	0.00231
	0.2569	0.61	21.78	0.00941	1 : 34.7 : 7.14 : 7.14	0.00246
42	0.2568	0.30	19.20	0.00941	1 : 63.0 : 21.3 : 21.3	0.00137
	0.2518	0.30	18.90	0.00941	1 : 62.0 : 21.0 : 21.0	0.00139

XXI.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung			Mol. Verhältnis $V_2O_5 :$ $Cs_2O : Na_2O$	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g Cs_2CO_3	g Na_2CO_3		g	ccm ¹	
43	10.000	1.7861	0.5804	10 : 1 : 1	0.0917	64.2	spritzt lebhaft; Pulver olivgrün
44	10.000	3.5723	1.1608	5 : 1 : 1	0.0209	14.6	Pulv. grünl. gelb
45	10.000	5.9539	1.9347	3 : 1 : 1	0.0133	9.3	Pulver gelb

¹ (0°, 760 mm).

XXII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Mol. Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Cs_2O :$ Na_2O	1 g V_2O_5 entwickelte g O
		V_2O_4	ges. V			
43	0.2873	2.73	26.08	0.00941	1 : 8.55 : 0.96 : 0.96	0.00918
	0.2568	2.43	23.25	0.00941	1 : 8.57 : 0.96 : 0.96	0.00917
44	0.2751	0.51	21.45	0.00941	1 : 41.06 : 8.41 : 8.41	0.00209
	0.2576	0.48	20.10	0.00941	1 : 40.88 : 8.38 : 8.38	0.00209
45	0.2540	0.26	16.90	0.00941	1 : 64.00 : 21.67 : 21.67	0.00135
	0.2709	0.27	18.00	0.00941	1 : 65.67 : 22.2 : 22.2	0.00131

Vanadylvanadate wurden aus den Schmelzen Nr. 37—45 nicht isoliert.

11. Natriumvanadat-Borsäureschmelzen.

XXIII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung			Mol. Verhält- nis V_2O_5 : B_2O_3 : Na_2O	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g Na_2CO_3	g B_2O_3		g	ccm ¹	
46	10.000	0.2902	0.0957	20 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0452	31.6	die Schmelzen gleichen im Aus- sehen d. analogen borsäurefreien Natriumvanadat- schmelzen
47	10.000	0.5804	0.1914	10 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0940	65.8	
48	10.000	1.1608	0.3829	5 : $\frac{1}{2}$: 1	0.1228	85.8	
49	10.000	1.9347	0.6882	3 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0700	49.0	
50	10.000	2.9020	0.9573	2 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0878	26.5	
51	10.000	0.2902	0.1914	20 : 1 : 1	0.0457	32.0	
52	10.000	0.5804	0.3829	10 : 1 : 1	0.0898	62.8	
53	10.000	1.1608	0.7658	5 : 1 : 1	0.1185	82.9	
54	10.000	1.9347	1.2764	3 : 1 : 1	0.0928	64.9	
55	10.000	2.9020	1.9146	2 : 1 : 1	0.0275	19.2	

¹ (0°, 760 mm).

XXIV.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis V_2O_5 : V_2O_5 : B_2O_3 : Na_2O	1 g V_2O_5 entwick. g O
		V_2O_5	ges. V			
46	0.3905	2.22	43.75	0.00866	1 : 18.71 : 0.49 : 0.98	0.00445
	0.3505	2.06	39.30	0.00866	1 : 18.09 : 0.48 : 0.96	0.00459
47	0.4311	5.09	47.30	0.00866	1 : 8.29 : 0.46 : 0.92	0.00944
	0.4152	4.87	45.65	0.00866	1 : 8.16 : 0.46 : 0.92	0.00936
48	0.4269	6.25	44.88	0.00866	1 : 6.18 : 0.72 : 1.44	0.01222
	0.3982	5.87	41.85	0.00866	1 : 6.13 : 0.71 : 1.42	0.01230
49	0.3818	3.03	37.45	0.00866	1 : 11.36 : 2.06 : 4.12	0.00710
	0.4237	3.28	41.66	0.00866	1 : 11.70 : 2.12 : 4.24	0.00691
50	0.3815	1.48	34.78	0.00866	1 : 22.47 : 5.87 : 11.74	0.00374
	0.3940	1.57	35.95	0.00866	1 : 21.90 : 5.72 : 11.44	0.00383
51	0.4535	2.60	50.30	0.00866	1 : 18.35 : 0.97 : 0.97	0.00453
	0.3917	2.28	43.50	0.00866	1 : 18.08 : 0.95 : 0.95	0.00460
52	0.3859	4.20	40.95	0.00866	1 : 8.75 : 0.97 : 0.97	0.00900
	0.4119	4.47	43.75	0.00866	1 : 8.79 : 0.98 : 0.98	0.00896
53	0.4491	6.20	45.70	0.00866	1 : 6.37 : 1.47 : 1.47	0.01190
	0.4236	5.86	43.60	0.00866	1 : 6.44 : 1.49 : 1.49	0.01179
54	0.4408	4.32	41.10	0.00866	1 : 8.51 : 3.17 : 3.17	0.00922
	0.3941	3.92	36.80	0.00866	1 : 8.39 : 3.13 : 3.13	0.00934
55	0.4332	1.13	36.70	0.00866	1 : 31.5 : 16.2 : 16.2	0.00270
	0.4819	1.30	40.80	0.00866	1 : 30.4 : 15.7 : 15.7	0.00279

Vanadyl- vanadat aus Schmelze Nr.	Aus- sehen	Angew. Subst. g	Verbr. cem KMnO ₄ für		1 cem KMnO ₄ entspricht g V ₂ O ₅	%	%	%	Molekulares Verhältnis V ₂ O ₄ :V ₂ O ₅ :Na ₂ O (Mittel)
			V ₂ O ₄ cem	ges. V cem					
46	Zeigen das Aussehen und die Eigenschaften der aus den borsäurefreien Natriumvanadatschmelzen erhaltenen Vanadylvanadate.	0.3244	3.70	31.06	0.01002	10.43	86.34	3.23	1.00 : 7.49 : 0.85
		0.2962	3.43	28.86	0.01002	10.58	86.04	3.38	
47		0.3021	3.34	29.42	0.01002	10.11	86.52	3.37	1.00 : 7.81 : 0.88
		0.3066	3.40	29.89	0.01002	10.14	86.59	3.27	
48		0.3141	4.80	30.25	0.01002	13.97	81.14	4.89	1.00 : 5.28 : 0.96
		0.2982	4.57	28.64	0.01002	14.01	80.85	5.14	
49		0.3128	4.93	31.86	0.00919	13.21	79.09	7.70	1.00 : 5.42 : 1.55
		0.3045	4.87	31.00	0.00919	13.40	78.89	7.71	
50		0.3001	3.30	28.62	0.00919	9.21	77.51	13.28	1.00 : 7.56 : 3.81
		0.3113	3.52	29.70	0.00919	9.47	77.26	13.27	
51	0.3032	2.64	32.45	0.00919	7.29	90.29	2.42	1.00 : 11.54 : 0.91	
	0.2991	2.50	31.98	0.00919	7.01	90.54	2.45		
52	0.3103	3.60	32.97	0.00919	9.72	86.95	3.33	1.00 : 8.23 : 0.93	
	0.3101	3.54	32.95	0.00919	9.57	87.04	3.39		
53	0.3055	4.79	32.10	0.00919	13.14	82.12	4.74	1.00 : 5.70 : 0.96	
	0.3071	4.82	32.28	0.00919	13.15	82.12	4.73		
54	0.3156	5.18	32.55	0.00919	13.76	79.67	6.57	1.00 : 5.27 : 1.23	
	0.2950	4.86	30.42	0.00919	13.81	79.59	6.60		
55	0.3069	2.94	29.52	0.00919	8.03	79.56	12.41	1.00 : 9.05 : 4.12	
	0.2320	2.22	22.35	0.00919	8.02	79.71	12.27		

12. Natriumvanadat-Phosphorsäureschmelzen.

XXVI.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekulares Verhältnis V ₂ O ₅ : P ₂ O ₅ : Na ₂ O	Entwickelter Sauerstoff	
	g V ₂ O	g Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O		g	ccm ¹
56	10.000	0.9800	20 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0472	33.0
57	10.000	1.9600	10 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0746	52.2
58	10.000	3.9201	5 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0930	65.1
59	10.000	6.5335	3 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0888	62.1
60	10.000	9.8003	2 : $\frac{1}{2}$: 1	0.0520	86.4

¹ (0°, 760 mm).

Die Schmelzen Nr. 56—59 gleichen den phosphorsäurefreien Natriumvanadatschmelzen. Schmelze Nr. 60 gibt den größeren Teil des Sauerstoffs beim Zusammenschmelzen ab und erstarrt glasig, ohne Gasentwicklung.

XXXVII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekulares Verhältnis $V_2O_5 : P_2O_5 : Na_2O$	Entwickelter Sauerstoff	
	g V_2O_5	g $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$		g	ccm ¹
61	10.000	1.1444	20 : 1 : 1	0.0286	20.0
62	10.000	2.2888	10 : 1 : 1	0.0379	26.5
63	10.000	4.5776	5 : 1 : 1	0.1360	95.2
64	10.000	7.6294	3 : 1 : 1	0.1751	122.5
65	10.000	11.4442	2 : 1 : 1	0.0914	64.0

¹ (0°, 760 mm).

Schmelze Nr. 61 und 62 erstarren zu einer blauschwarzen Krystallmasse unter Spratzen. Schmelze Nr. 63 erstarrt ohne Gasentwicklung, teils krystalinisch, teils amorph. Schmelze Nr. 64 und 65 erstarren glasig, ohne Gasentwicklung; der Sauerstoff wird beim Zusammenschmelzen abgegeben.

XXVIII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für		ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_5 : V_2O_5 : P_2O_5 : Na_2O$	1 g V_2O_5 entwickelte g O
		V_2O_5	ges. V			
56	0.3710	2.22	40.65	0.00884	1 : 17.31 : 0.45 : 0.90	0.00479
	0.5218	3.03	57.10	0.00884	1 : 17.85 : 0.47 : 0.94	0.00465
57	0.5604	5.05	59.65	0.00884	1 : 10.81 : 0.59 : 1.18	0.00743
	0.6162	5.60	65.60	0.00884	1 : 10.71 : 0.59 : 1.18	0.00749
58	0.4695	4.97	47.25	0.00884	1 : 8.51 : 0.95 : 1.90	0.00923
	0.5487	5.90	55.15	0.00884	1 : 8.35 : 0.93 : 1.86	0.00938
59	0.4562	4.27	42.40	0.00884	1 : 8.93 : 1.66 : 3.32	0.00883
	0.5045	4.77	46.90	0.00884	1 : 8.83 : 1.64 : 3.28	0.00892
60	0.4397	2.20	37.25	0.00884	1 : 15.93 : 4.23 : 8.46	0.00518
	0.5314	2.68	45.00	0.00884	1 : 15.80 : 4.20 : 8.40	0.00522
61	0.3533	1.25	37.95	0.00884	1 : 29.36 : 1.51 : 1.51	0.00289
	0.3524	1.22	37.85	0.00884	1 : 30.02 : 1.55 : 1.55	0.00283
62	0.4178	1.84	43.35	0.00866	1 : 22.56 : 2.36 : 2.36	0.00872
	0.4390	2.00	45.58	0.00866	1 : 21.79 : 2.28 : 2.28	0.00885
63	0.3803	5.61	36.15	0.00866	1 : 5.44 : 1.29 : 1.29	0.01361
	0.4719	6.95	44.90	0.00866	1 : 5.46 : 1.29 : 1.29	0.01358
64	0.3783	6.45	32.10	0.00866	1 : 3.97 : 1.66 : 1.66	0.01763
	0.4262	7.18	36.20	0.00866	1 : 4.04 : 1.68 : 1.68	0.01740
65	0.4213	3.22	31.40	0.00866	1 : 8.75 : 4.88 : 4.88	0.00900
	0.3051	2.40	22.70	0.00866	1 : 8.46 : 4.73 : 4.73	0.00927

XXIX.

Vanadyl- vanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbrauchte		1 ccm KMnO ₄ entspr. g V ₂ O ₅	%	%	%	Molekulares Verhältnis V ₂ O ₅ : V ₂ O ₅ : Na ₂ O (Mittel)
			ccm KMnO ₄ für V ₂ O ₅ ges. V	g V ₂ O ₅					
56	braunschwarze glänzende Kryst.	0.8022	2.40	32.23	0.00919	6.65	90.68	2.67	1.00 : 12.50 : 1.08
		0.3097	2.44	33.08	0.00919	6.60	90.74	2.66	
57	stahlblau glänzende Nadeln	0.2965	3.07	31.47	0.00919	8.67	87.99	3.34	1.00 : 9.28 : 1.05
		0.8881	4.00	41.15	0.00919	8.64	87.94	3.42	
58		0.8008	4.18	31.60	0.00919	11.66	83.88	4.46	1.00 : 6.55 : 1.01
		0.8007	4.20	31.68	0.00919	11.70	83.95	4.35	
59		0.3086	4.96	31.69	0.00919	18.69	80.88	5.43	1.00 : 5.39 : 1.06
		0.2983	4.88	31.16	0.00919	13.71	80.93	5.36	
60		0.2177	4.03	22.25	0.00899	15.18	75.25	9.57	1.00 : 4.52 : 1.69
61	graphitgrau glänzende Kryst.	0.8186	4.10	34.20	0.00899	10.55	84.95	4.50	1.00 : 7.37 : 1.15
		0.2974	3.80	31.90	0.00899	10.48	84.96	4.56	
62	blauschwarze glänzende Kryst.	0.2888	4.36	30.10	0.00899	12.38	80.14	7.48	1.00 : 5.94 : 1.64
		0.2975	4.45	30.98	0.00899	12.27	80.18	7.55	
63	tief schwarze Krystalle	0.8015	5.52	30.68	0.00919	15.34	76.66	8.00	1.00 : 4.61 : 1.40
		0.8042	5.60	31.65	0.00899	15.10	77.00	7.90	

Aus den glasigen Schmelzen Nr. 64 und 65 konnten keine Vanadylvanadate erhalten werden.

Zum Schlusse fügen wir noch die Abbildungen von 2 Spratzkegeln bei,¹ nicht nur, weil wohl viele Fachgenossen noch keine Gelegenheit hatten, spratzende Vanadinschmelzen zu sehen, sondern auch, weil diese Abbildungen vielleicht für Mineralogen und Geologen von Interesse sind.

Fig. 7 stellt eine erstarrte Schmelze von 100 g Vanadinpentoxyd und 8.29 g Natriumcarbonat (wasserfrei) dar ($V_2O_5 : Na_2O = 7 : 1$). Die Schmelze ist dunkelstahlblau gefärbt und besteht aus lauter langen nadelförmigen Krystallen; sie entwickelte beim Erstarren ca. 900 ccm Sauerstoff (gemessen bei 0° und 760 mm). Fig. 9 zeigt den Querschnitt dieser Schmelze.

Fig. 8 stellt die erstarrte Schmelze von 100 g Vanadinpentoxyd und 26.62 g Silbernitrat dar ($V_2O_5 : Ag_2O = 7 : 1$). Diese Schmelze ist ebenfalls dunkelstahlblau gefärbt und entwickelt gleichfalls gegen 900 ccm Sauerstoff. Der Spratzkegel ist indessen nicht so hoch

¹ Die photographischen Aufnahmen wurden von Herrn Dr. S. ROTHENFUSSEN gemacht, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.



Fig. 7.



Fig. 8.

wie der der Natriumschmelze, weil das spezifische Gewicht d
Silberschmelze ein viel gröfseres ist. Fig. 10 zeigt den Querschni



Fig. 9.



Fig. 10.

München, Lab. für angew. Chemie an der kgl. Universität, Sept. 1907.
Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1907.

Über die Natur der Jodstärke.

Von

M. KATAYAMA.

Mit 1 Figur im Text.

MYLIUS¹ hat zuerst beobachtet, dafs die blaue Jodstärke nicht blofs die Stärke und das Jod, sondern auch das Jodid enthält. Die reine Lösung des Jods färbt den Stärkekleister nicht; aber wenn eine Spur Jodid vorhanden ist, wird die Farbe sofort erzeugt. MYLIUS hat den blauen Stoff durch Niederschlag mit Schwefelsäure aus seiner Lösung analysiert und dem Stoff die Formel $(C_{34}H_{40}O_{20}J)_4HJ$ gegeben.

Verschiedene Chemiker haben sich mit der Jodstärke beschäftigt, die teils die MYLIUSSchen Resultate bestätigten und teils nicht. KÜSTER² hat zuerst in etwas anderer Richtung gearbeitet. In einem Falle wurde die Stärke mit Jodjodkalium-Lösung geschüttelt und in einem weiteren wurde die Jodstärke zuerst in der Lösung erzeugt und dann mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Konzentration des Jods in der geschüttelten Stärke bzw. der niedergeschlagenen Jodstärke wurde mit der Konzentration des Jods in der entsprechenden Lösung verglichen. Es zeigte sich, dafs die erste von der 5.—10. Wurzel der letzteren proportional ist. Hieraus hat KÜSTER geschlossen, dafs der blaue Stoff eine feste Lösung des Jods in der Stärke ist.

MUSSET³ hat durch Beobachtungen mit Chininsulfatlösung und Dialyse geschlossen, dafs die Jodstärke eine chemische Verbindung sei.

Die Analyse von HARZ⁴ von Jodstärkekleister ist von den MYLIUSSchen Zahlen nicht entfernt.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887), 689.

² *Lieb. Ann.* 283 (1894), 361.

³ *Pharm. Centrbl.*, Heft 1, S. 506; *Chem. Centrbl.* 1896 II, 661.

⁴ *Alkohol* 1898, S. 116; *Chem. Centrbl.* 1898 I, 1018.

FRIEDENTHAL¹ hat kryoskopisch Versuche angestellt, ist aber zu keinem definitiven Schluss gelangt.

ANDREWS und GÖTTSCHE² haben die Absorption des Jods in der kalten oder erhitzten Stärkelösung gemessen. Es wurden auch das Teilungsverhalten gegen Chloroform und die Änderung des Joddampfdruckes untersucht. Hiernach sei die Jodstärke ein dissoziierbares Additionsprodukt von Jod mit der je nach der Temperatur mehr oder weniger depolymerisierten Stärke.

HALE³ hat analytisch das Verhältnis von Jodid und Jod in Jodstärke bestimmt und bestätigte für die blaue Sorte die MYLISSCHE Zahl $HJ:J = 1:4$.

PADOA und SAVARI⁴ haben von der elektrolytischen Leitfähigkeitsbestimmung die Bildung einer Verbindung konstatiert. Das analytische Resultat ist ungefähr gleich wie das MYLISSCHE. Hieraus wurde die Jodstärke als ein Additionsprodukt von Jod, Stärke und Jodid angesehen. Die Jodstärke ist in der Lösung in ziemlich grober Suspension. So erhält man z. B. bei Zusatz von gewaschenem gefällttem Bariumsulfat zur Jodstärkelösung ein farbloses Filtrat. Die Stärkelösung wird im Gegenteil nicht vom Bariumsulfat mitgerissen.

Die folgenden Experimente wurden ausgeführt, um den Einfluss jedes Komponenten auf Bildung von Jodstärke zu untersuchen. Die Stärke wurde während einer Woche in kalte 7.5% Salzsäure eingetaucht und dann gründlich gewaschen.⁵ Die in dieser Weise löslich gemachte Stärke ist zur Herstellung einer bestimmten Lösung viel bequemer als die gewöhnliche. Das Jod wurde in bekannter Weise durch Sublimieren gereinigt. Das Kaliumjodid war jodatfrei. Tetrachlorkohlenstoff wurde als Lösungsmittel benutzt. Dieses wurde fraktioniert bis es zwischen 0.2° destilliert.

Die Stärke und Kaliumjodidlösungen von bekannten Konzentrationen wurden in richtigem Verhältnis mit dem Wasser gemischt. 40 ccm von dem Gemisch wurden bei 25° mit 20 ccm von der Jodlösung in Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt. Die Konzentration des Jods in Tetrachlorkohlenstoff wurde nach der Schüttelung durch die Titration mit ca. 0.001 norm. Thiosulfatlösung bestimmt. Das Ende

¹ *Centrbl. f. Physiol.* 13, 54; *Chem. Centrbl.* 1899 I, 1161.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 24 (1902), 865.

³ *Amer. Chem. Journ.* 28 (1902), 438.

⁴ *Atti R. Accad. de Lincei Roma* [5] 14, 1. 467; *Chem. Centrbl.* 1905 I, 1593.

⁵ BEILSTEIN, *Organ. Chemie; Ergänzgsbd.* 1, S. 587.

der Reaktion wurde durch das Verschwinden der roten Farbe der Jodlösung konstatiert. Da eine solche sehr verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat sich merkbar ändert, wurde sie oft mit der norm. Jodlösung kontrolliert. Die Konzentration der entwickelten blauen Farbe wurde in einem Kolorimeter bestimmt und es wurde angenommen, daß die Konzentration von Jodstärke mit der der Farbe proportional ist.

Das Kolorimeter ist hauptsächlich nach dem DONNANSchen¹ aufgebaut worden (Abb. 1.).

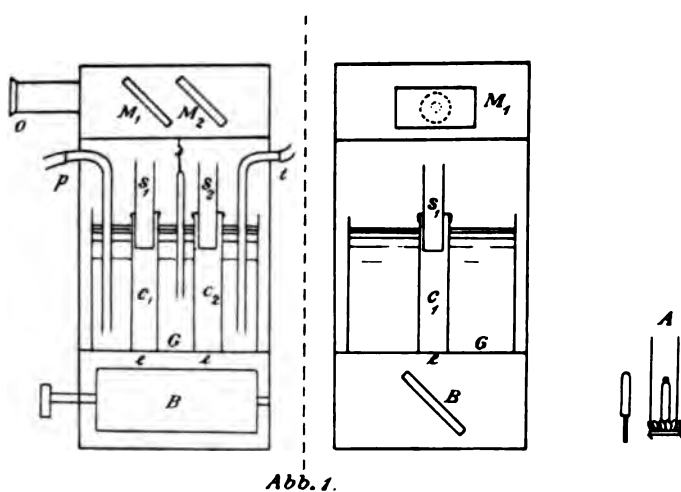


Abb. 1.

Der Lichtstrahl der Gasglühlampe (A) ist von dem ebenen Spiegel (B) reflektiert und geht durch zwei Löcher (L) im Boden (G) des Kolorimeters. Darauf sind die zwei Meßröhren (C_1 , C_2) gelegt. Die zwei Strahlen, die von diesen Röhren aufsteigen, sind von den zwei kleinen Spiegeln M_1 , M_2 wieder reflektiert und erreichen den Okular O. An der hinteren Seite des Spiegels (m_1) befindet sich ein kleines Loch in dem Amalgamstück und dieses läßt den Strahl von M_2 durchgehen. Wenn man von O beobachtet, so sieht man zwei konzentrische Kreise und das Verschwinden der Grenzlinie zwischen den beiden Kreisen entspricht den gleichen Farbkonzentrationen in den Meßröhren (C_1 und C_2). Die Länge der Meßröhren beträgt ca. 10 cm und die Länge der Lösungsschicht in den Röhren ist unter Zuhilfenahme von zwei dünneren Röhren (S_1 , S_2) geändert, die sich

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 467.

durch die Gummideckel der Messröhren hin- und herschieben können. Das Wasser eines sehr grossen Thermostats läuft in das eine Rohr (*f*) ein und durch das andere Rohr (*p*) aus und hält die Temperatur des Kolorimeters bei $25^{\circ} \pm 0.5$. Wenn die Farbenkonzentration mittelmässig ist, so ist der Versuchsfehler ca. 1%, aber für sehr dünne oder dunkle Farbe kann man 10% Fehler nicht vermeiden.

In den folgenden Tabellen bezeichnet C_p die Konzentrationen der Farbe, von denen die erste in jeder Serie als die Einheit angenommen wird. C_s ist die Konzentration der Stärke, C_{k_1} die von Kaliumjodid, C_i die des Jods im Tetrachlorkohlenstoff. Die Konzentrationen sind in g-Molekül pro Liter ausgedrückt. Für die Stärke wurde das Molekulargewicht entsprechend der Formel $C_6H_{10}O_5$ angenommen.

Erste Serie:

Die Beziehung zwischen der Konzentration der Stärke und der der Jodstärke.

Die Jodkonzentration konstant: $C_i = 0.0025$ Mol.

Die Kaliumjodidkonzentration auch konstant: $C_{k_1} = 0.0005$ Mol.

$C_s \cdot 10^4$	C	$C_s \cdot 10^4 / C$
0.6	1.00	0.60
0.9	1.54	0.58
1.2	1.80	0.67
1.5	2.54	0.59
1.8	3.10	0.58
2.1	3.55	0.59
2.4	4.39	0.55
2.7	4.62	0.58
3.0	5.06	0.59
		Mittel: 0.59

Man sieht, dass die Konzentration der Jodstärke mit derjenigen der Stärke proportional ist, wenn andere Komponenten ihre Konzentration nicht ändern.

Zweite Serie:

Die Beziehung zwischen der Konzentration des Jods und der von Jodstärke.

Die Stärkekonzentration konstant: $C_s = 0.0006$ Mol.

Die Kaliumjodidkonzentration auch konstant: $C_{k_1} = 0.0005$ Mol.

$C_1 \cdot 10^5$	C	$C_1 \cdot 10^5 / C$
8.7	1.00	8.7
12.7	1.53	8.3
15.3	1.98	7.9
20.7	2.59	8.0
24.7	3.21	7.7
29.2	3.72	7.9
33.9	4.11	8.2
37.0	4.20	8.8
42.5	4.77	8.9
47.5	5.34	8.9
	Mittel:	8.3

Hieraus sieht man, daß die Konzentration der Jodstärke mit der des Jods auch proportional ist, wenn die Konzentrationen von anderen Komponenten konstant sind. Wenn man den Teilungskoeffizienten von Jod zwischen dem Tetrachlorkohlenstoff und dem Wasser gleich 85 ansetzt, so liegt im obigen Falle die Konzentration vom Jod im Wasser zwischen 0.000001 und 0.000005 Mol. Daher kann man sagen, daß die anderen Komponenten im großen Überschuß waren, und ihre Konzentration nicht geändert haben.

Dritte Serie:

Die Beziehung zwischen der totalen Konzentration von Kaliumjodid und der von Jodstärke.

Die Konzentration von Jod ist ca. 0.00025. Da die Lösung sehr verdünnt war, so hat sich die Konzentration beim Schütteln mit der Wasserlösung etwas geändert. Die beobachteten Werte der Farben (C_F) wurden deshalb unter Zuhilfenahme des oben beobachteten Gesetzes, daß die Konzentrationen von Jod und Jodstärke gegenseitig proportional sind zu den Werten nachgerechnet, die der Jodkonzentration des ersten Versuches in jeder Serie entsprechen. Die so korrigierten Werte sind unter $C_{kor.}$ wiedergegeben. Diese Korrektur ist bei (a)- und (c)-Serie immer positiv, da man gleiche Quanta von Jodlösung genommen hat. Bei (b)-Serie wurde das Volumen von Jodlösung geändert, um die Korrektur möglichst klein zu machen.

(a)-Serie:

Die Konzentration von Stärke = 0.0003 Mol.

$C_k I \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_k I \cdot 10^4 / C_{kor.}$
1.29	1.00	1.00	1.29
1.55	1.40	1.43	1.08
2.01	2.11	2.16	0.93
2.57	2.68	2.81	0.92
3.09	3.11	3.30	0.94
3.61	3.45	3.82	0.94

(b)-Serie:

Die Konzentration von Stärke = 0.0006 Mol.

$C_k \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_{k_1} \cdot 10^4 / C_{kor.}$	$C_{k_1} \cdot 10^4 / C_{kor.}^{1/2}$
0.79	1.00	1.00	0.79	0.79
1.05	2.02	1.99	0.52	0.74
1.58	3.49	3.47	0.45	0.85
2.11	6.63	6.33	0.32	0.83
2.64	9.14	9.10	0.29	0.87
3.69	12.43	12.92	0.30	1.05

(c)-Serie:

Die Konzentration von Stärke = 0.0012 Mol.

$C_k \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_{k_1} \cdot 10^4 / C_{kor.}$	$C_{k_1} \cdot 10^4 / C_{kor.}^{1/2}$
1.06	1.00	1.00	1.06	1.06
1.32	1.78	1.78	0.74	1.09
1.57	2.67	2.72	0.58	1.13
1.85	4.48	4.65	0.41	1.12
2.12	5.60	5.82	0.38	1.19
2.38	6.78	7.25	0.35	1.26
2.64	8.13	9.02	0.32	1.31

Die Beziehung der Jodstärke gegen Kaliumjodid ist nicht so einfach wie gegen Stärke und Jod. Wenn Kaliumjodid sehr verdünnt ist, so ist der Einfluss groß und die Konzentration der Jodstärke ist proportional zur zweiten oder dritten Potenz der Kaliumjodidkonzentration. Je konzentrierter das Kaliumjodid ist, desto kleiner wird sein Einfluss. Dieser Einfluss hängt auch von der Stärkekonzentration ab und ist größer für konzentrierte Stärkelösung als verdünntere. Die Berechnung wurde nur auf der totalen Konzentration von Jodid aufgeführt. Die wirkliche Konzentration vom Jodion ist nicht bekannt, da das Jodid in fünf Teile, d. h. J' , KJ , J_3' , KJ_3 und Jodstärke geteilt ist.

Vierte Serie.

Die Beziehung zwischen der totalen Konzentration von Jodion und derjenigen der Jodstärke.

Die Konzentration der Stärke = 0.0006 Mol.

Die Konzentration des Jods ist ca. 0.00025 Mol.

Die Konzentration des Kaliumions = 0.000528 normal.

Um die Konzentration des Kaliumions konstant zu halten, wurde es einer Kaliumnitratlösung von bekannter Konzentration in der der Änderung vom Kaliumjodid entsprechende Menge hinzugesetzt. C_k und

C_1 , in folgenden Tabellen bezeichnen die Totalkonzentrationen der Kalium- und Jodionen.

$C_1 \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_1 \cdot 10^4 / C_{kor.}$	$C_1 \cdot 10^4 / C_{kor.}^{1/2}$
1.31	1.00	1.00	1.31	1.31
1.58	1.72	1.75	0.90	1.19
1.85	2.55	2.60	0.71	1.15
2.64	4.18	4.26	0.62	1.28
3.70	4.89	5.03	0.74	1.65
5.28	5.77	6.19	0.85	2.12

Fünfte Serie.

Die Beziehung zwischen der totalen Konzentration des Kaliumions und derjenigen der Jodstärke.

Die Konzentration der Stärke = 0.0006 Mol.

Die Konzentration des Jods ist ca. 0.00025 Mol.

Die Konzentration des Jodions = 0.000528.

Die Konzentration des Kaliumions wurde durch Hinzusetzen von Kaliumnitratlösung geändert.

$C_k \cdot 10^4$	C_F	$C_{kor.}$	$C_k \cdot 10^4 / C_{kor.}$
5.28	1.00	1.00	5.3
10.34	2.70	2.81	3.7
15.40	3.40	3.64	4.2
20.46	3.71	3.97	5.1
28.05	4.22	4.61	6.1

Von den vierten und fünften Serien sieht man, daß sowohl das Jodion als auch das Kaliumion zur Bildung von Jodstärke beiträgt, wenn das Nitration keinen Einfluss hätte. Der Einfluss von Jodion ist viel größer als derjenige von Kaliumion.

Wenn man annimmt, daß die Überlegung nach der Phasenlehre und dem Massenwirkungsgesetze in diesem Falle anwendbar ist, so kann man aus den beschriebenen Beobachtungen folgenden Schlufs ziehen. Bezüglich des Zustandes der betreffenden Stoffe sind sechs Fälle möglich.

1. Die Stärke bildet eine Phase; die Jodstärke bildet auch eine Phase und ist eine chemische Verbindung.

2. Die Stärke bildet eine Phase; die Jodstärke bildet eine Lösung und ist eine chemische Verbindung.

3. Die Stärke bildet eine Phase; die Jodstärke ist eine feste Lösung und bildet deshalb auch eine Phase.

4. Die Stärke bildet eine Lösung; die Jodstärke bildet eine Phase und ist eine chemische Verbindung.

5. Die Stärke bildet eine Lösung; die Jodstärke bildet auch eine Lösung und ist eine chemische Verbindung.

6. Die Stärke bildet eine Lösung; die Jodstärke ist eine feste Lösung und bildet eine Phase.

Im Falle (1) muß die echte Konzentration von Stärke und Jodstärke in der Lösung konstant sein. Deshalb kann, wenn die Konzentration von Jodid konstant ist, nur ein einziger Wert für die Jodkonzentration möglich sein, die das Koexistieren beider Phasen gestattet. Für kleinere Konzentration des Jods ist keine Jodstärke gebildet und für größere Jodkonzentration muß alle Stärke in Jodstärke umgewandelt sein. Dieses widerspricht der Beobachtung, da die Menge von Jodstärke sich tatsächlich mit der Jodkonzentration ändert.

Im Falle (2) muß die echte Konzentration von Stärke in der Lösung konstant sein. Wenn die Konzentrationen vom Jod und Jodid konstant sind, muß die Konzentration der Jodstärke von der Menge der Stärke unabhängig sein. Aber das gerade Gegenteil ist in den Beobachtungen Erster Serie gefunden.

Wenn man die Fälle (4) und (5) aufnimmt, so sieht man folgende Schwierigkeit. Da nach den Beobachtungen Zweiter Serie die Konzentration des Jods mit derjenigen von Jodstärke proportional ist, so muß die Jodstärke ein Molekül vom Jod enthalten, wenn die Jodstärke eine chemische Verbindung wäre. Andererseits sieht man nach den Beobachtungen Dritter Serie, daß die Konzentration von Jodstärke mit der zweiten und dritten Potenz derjenigen von Jodid proportional ist. Folglich muß die Jodstärke wenigstens drei Atome Jodion in sich enthalten. Dann muß die Quantität vom Jodid in der Jodstärke größer als diejenige von Jod sein. Nach der Analyse von MYLIUS und anderen Autoren ist aber das Verhältnis von Jod und Jodid ca. $2J_2 : J$. Das widerspricht der obigen Überlegung.

Endlich bleiben nur die Fälle (3) und (6) aufnehmbar. Beide zeigen, daß die Jodstärke als eine feste Lösung eine Phase bildet.

Das verwickelte Verhalten vom Jodid gegen die Jodstärke könnte man in folgender Weise erklären. Wenn ein Ion von einem Lösungsmittel nach einem anderen aufgenommen wird, so gibt es beim Auflösen immer eine Potentialdifferenz zwischen den Lösungsmitteln, die in der Weise wirken, daß weiteres Auflösen des Ions verhindert wird. Wenn das Jodion in der Stärke sich löst, so wird die feste Lösung negativ gegen das Wasser. COEHN¹ fand wirklich,

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1897), 65.

dafs sich die Jodstärke bei der Elektrolyse nach der Anode bewegt. Dieser Potentialunterschied wird weiteres Auflösen von Jodion verhindern. Deshalb wird für höhere Konzentrationen von Jodid im Wasser die Konzentrationsvermehrung kaum einen Einflufs auf Jodstärke haben.

Wenn die Quantität von Stärke klein ist, wird die Stärke schneller mit dem Jodion gesättigt, als wenn sie in gröfserer Quantität vorhanden ist. Folglich mufs der Einflufs von Jodid in gleicher Konzentration für die verdünnte Stärkelösung kleiner als für die konzentrierte sein. Die Beobachtungen der dritten Serie zeigen gerade dieselben Beziehungen.

KÜSTER fand in seinem Experiment, dafs die Konzentration von Jod in Jodstärke von der 5.—10. Wurzel der Jodkonzentration im Wasser proportional ist. Nach obiger Überlegung sollen beide Konzentrationen miteinander einfach proportional sein. Da die Bedingungen von Experimenten in beiden Fällen sehr verschieden sind, kann man das Resultat nicht direkt vergleichen. KÜSTER hat mit der niedergeschlagenen Jodstärke gearbeitet und mit der totalen Jodkonzentration im Wasser berechnet. In oben beschriebenen Experimente wurden sehr verdünnte Lösungen genommen und die Konzentration des Jods als proportional mit derjenigen in Tetrachlorkohlenstoff angenommen. Die kolloidalen Partikel existieren im Wasser, da ihre Oberflächenspannung durch den Potentialunterschied kompensiert wird.¹ Beim Niederschlagen durch Zusatz von anderen Elektrolyten wird dieser Potentialunterschied abgenommen und nur die Oberflächenspannung kann seine Wirkung ausüben. So ist es begreiflich, dafs die Teilungsverhältnisse der suspendierten und niedergeschlagenen Jodstärke sehr verschieden voneinander sein können.

Diese Arbeit wurde im Jahre 1902 im Chemischen Laboratorium an der Tokio-Universität ausgeführt. Ich möchte hier dem Herrn Prof. IKEDA für die freundliche Hilfeleistung meinen besten Dank aussprechen.

¹ BREDIG, *Anorganische Fermente*, S. 16, (1901).

Tokio, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1907.

Über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser und Wasser in Kaliumjodid bei tiefen Temperaturen.

Von

R. KREMANN und F. KERSCHBAUM.

Mit 1 Figur im Text.

Vor einiger Zeit hat MEUSSER¹ über die Löslichkeit von Wasser in den Kaliumsalzen der drei Halogenwasserstoffsäuren, sowie dieser in Wasser berichtet. Zweck der Untersuchungen war, festzustellen, ob sich nicht Hydrate von Kaliumjodid, -bromid und -chlorid würden nachweisen lassen, in Analogie zu den korrespondierenden Natriumsalzen, von denen Hydrate $\text{NaJ} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ bekannt sind und ausgesprochene Umwandlungspunkte aufweisen.

Aus den von MEUSSER bestimmten Löslichkeitskurven ergab sich keinerlei Andeutung für die Existenz irgendwelcher Hydrate. Während die Löslichkeiten von Wasser in Kaliumbromid und Kaliumjodid, sowie dieser Salze in Wasser experimentell von MEUSSER bis zum eutektischen Punkte dieser beiden Systeme bestimmt wurden, fehlen beim System Kaliumjodid + Wasser im Intervall der Mischungen, die 53.5%—42.7% Kaliumjodid enthalten, experimentelle Daten. Der eutektische Punkt wurde durch Extrapolation aus den Bestimmungen mit jodkaliumreicheren bzw. jodkaliumärmeren Mischungen festgelegt.

Die von dem einen² von uns gerade in der letzten Zeit wieder am System p-Kresolharnstoff beobachtete Tatsache, daß oft Molekülverbindungen und Krystallwasserhydrate in sehr engen Konzentrationsintervallen existenzfähig sind, hat uns veranlaßt, zu den MEUSSERschen Werten der Löslichkeit von Wasser in Jodkalium sowie Jod-

¹ *Z. anorg. Chem.* **44**, 79.

² Sitzungsber. der Wiener Akademie, S. 116. Abt. II b. Math. naturw. Kl. Sitzung vom 10. Juli 1907.

kalium in Wasser eine Ergänzung, im besonderen für oben erwähntes Konzentrationsintervall von 53.5 % — 42.7 % Jodkalium zu liefern. Es wäre nämlich nicht undenkbar gewesen, daß sich im besagten Konzentrationsintervall irgendein Hydrat von Kaliumjodid, vermutlich mit 2 Mol. Wasser sich ausscheiden würde. Denn in Analogie mit den Hydraten der Natriumsalze der drei Halogenwasserstoffsäuren, von denen das der Jodwasserstoffsäure den höchsten Umwandlungspunkt besitzt, war zu erwarten, daß von den eventuell existierenden Hydraten der Kaliumsalze der genannten drei Halogenwasserstoffsäuren das Kaliumsalz der Jodwasserstoffsäure den höchsten, über dem eutektischen Punkte liegenden, daher am ehesten zu realisierenden Umwandlungspunkt besitzen würde, während ein solcher für das Bromid und Chlorid, wie aus den MEUSSERSchen Werten hervorgeht, unterhalb des eutektischen Punktes zu liegen kommt und daher nicht zu realisieren ist.

Wir haben deshalb, ebenso wie MEUSSER nach der bekannten thermischen Methode, unterhalb 0° die Löslichkeitsbestimmung von Jodkalium in Wasser und Wasser in Jodkalium durchgeführt, indem zu einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte Wasser in kleinen Portionen zugefügt wurden und nach jedesmaligem Zusatz der Temperaturpunkt des Auftretens der ersten Krystalle bzw. deren Auflösung ermittelt wurde. Natürlich wurde das Auftreten von Überschreitungserscheinungen möglichst vermieden. Die Temperaturablesung erfolgte mit Thermoelement und Spiegelgalvanometer. Als Fixpunkt zur Eichung diente erstarrendes Quecksilber, als Kältebad siedende Kohlensäure.

Die von uns beiden unabhängig aufgenommenen Versuchsdaten geben die folgenden Tabellen wieder, und sind im nachstehenden Diagramm anschaulich dargestellt.

Tabelle 1. (F. KERSCHBAUM).
Menge von Kaliumjodid: 4.817 g.

Zusatz von Wasser	Gewichtsprozent Jodkalium	Galvanometer- ausschlag	Erstarrungs- temperatur
3.963	54.9	25.0	— 8.9
4.163	53.6	43.0	— 15.3
4.363	52.5	60.0	— 21.3
5.563	46.4	53.0	— 18.8
5.863	45.1	49.5	— 17.6
6.263	43.5	48.0	— 17.0
6.753	41.6	45.0	— 16.0

Tabelle 2. (F. KERSCHBAUM.)
Menge von Kaliumjodid: 5.449 g.

Zusatz von Wasser	Gewichtsprozent Jodkalium	Galvanometer- ausschlag	Erstarrungs- temperatur
4.784	53.5	40.5	-14.4
5.234	51.0	63.0	-22.4
5.542	49.5	60.5	-21.5
5.742	48.7	58.5	-20.8
6.044	47.4	57.0	-20.2

Anm. zu den Tabellen: Der Erstarrungspunkt von reinem Quecksilber (-39.4) entsprach bei den Versuchen dieser beiden Tabellen einem Galvanometerausschlag von 111 Teilstrichen. Ein Teilstrich entspricht daher 0.355°.

Tabelle 3. (R. KREMANN.)
Menge von Kaliumjodid: 5.00 g.

Zusatz von Wasser	Gewichtsprozent Jodkalium	Galvanometer- ausschlag	Erstarrungs- temperatur
4.0	55.6	9.0	-4.0
4.3	53.8	32.0	-14.2
4.7	51.6	49.5	-22.6
5.2	49.0	45.5	-20.2
5.8	46.3	41.0	-18.3
6.6	43.1	35.5	-15.9
7.6	39.7	30.75	-13.7
9.1	36.3	27.0	-12.0

Dem Erstarrungspunkt von reinem Quecksilber -39.4 entsprach ein Galvanometerausschlag von 88.5 Teilstrichen. 1 Teilstrich entspricht daher 0.445°.

Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, bestätigen unsere Versuche vollkommen die Schlüsse von MEUSSER. Die Löslichkeitslinie von Jodkalium in Wasser verläuft stetig ohne irgend Anzeichen eines Umwandlungspunktes.

Unsere Punkte (mit + und × bezeichnet) liegen um wenig tiefer, als die von MEUSSER bestimmten (mit o bezeichnet). Sie schliessen sich den in LANDOLDT-BÖRNSTEINS physikalisch-chemischen Tabellen gegebenen Daten über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser über 0° noch besser an als die MEUSSERSCHEN Werte. Der eutektische Punkt liegt nach unseren Versuchen bei einer Zusammensetzung von 52.2 Gewichtsproz. Jodkalium und 47.8 Gewichtsproz. Wasser und bei einer Temperatur von rund -23°, während er nach

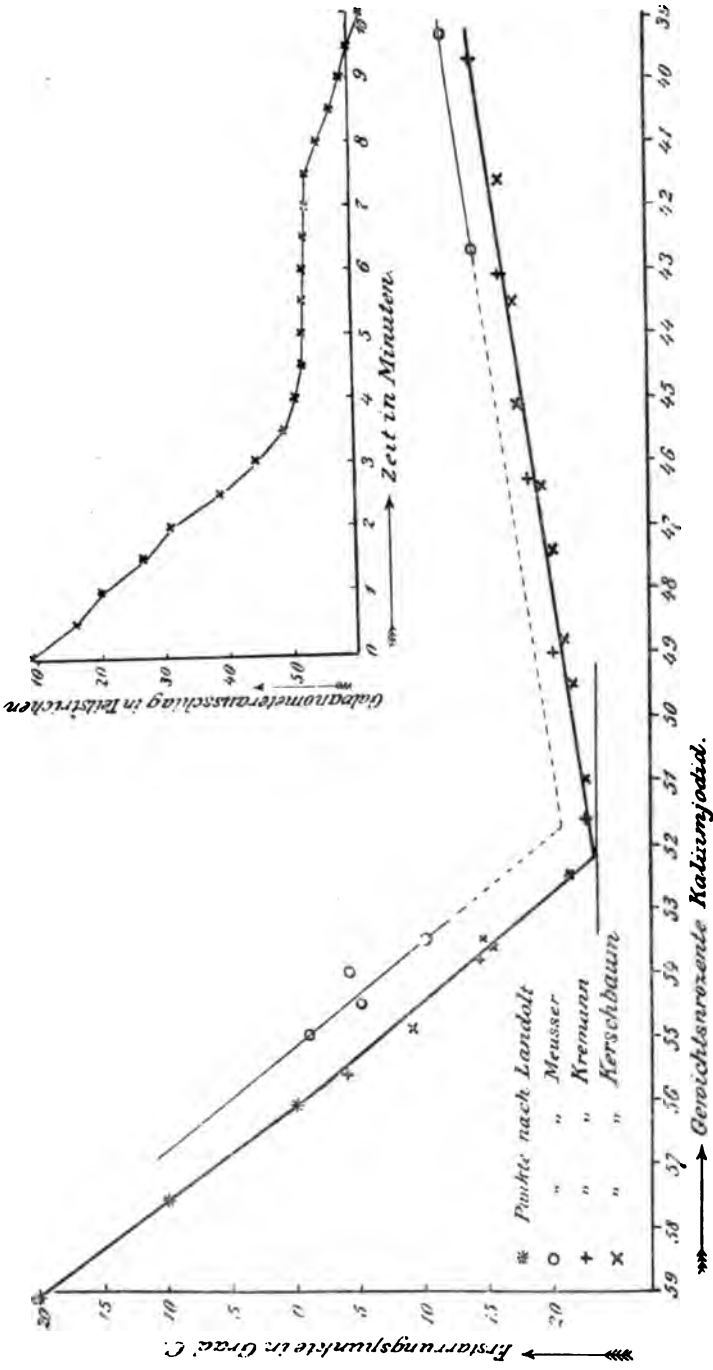


Tabelle 4. (R. KREMANN.)

Zeit in Min.	Galvanometer- ausschlag	Zeit in Min.	Galvanometer- ausschlag	Zeit in Min.	Galvanometer- ausschlag
0	9	3.5	49	7.5	53
0.5	16	4.0	51	8.0	55
1.0	20	5.0	52	8.5	57
1.5	27	5.5	52	9.0	59
2.0	31	6.0	52	9.5	60
2.5	39	6.5	52.5	10.0	62
3.0	45	7.0	52.5		

MEUSSER bei -20.5° und einer Zusammensetzung von 51.8 Gewichtsprozent Jodkalium liegt.

Zur genaueren Festlegung der eutektischen Temperatur haben wir mit einer Mischung von 55.6 Gewichtsprozent Jodkalium ein Zeit-Abkühlungsdiagramm aufgenommen, das aus den Daten der Tabelle 4 in Fig. 1 rechts oben eingetragen ist. Man sieht, daß bei der Krystallisation obiger Mischung die Temperatur anfangs allmählich, ziemlich stetig sinkt, um dann bei einem Galvanometerausschlag von 52.0 Thst. = -23.1° eine zeitlang konstant zu bleiben. Dieses Anhalten entspricht der Krystallisation der eutektischen Mischung. Der eutektische Punkt liegt also bei -23.1° . Ein anderweitiges Anhalten des Galvanometers wurde nicht beobachtet, was in Übereinstimmung mit unseren übrigen Versuchen auf das Fehlen jeder Umwandlungerscheinung hindeutet.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1907.

Die volumetrische Bestimmung von Kalium als Kobaltinitrit.

Von

W. A. DRUSHEL.¹

Die Benutzung von Natriumkobaltinitrit für die qualitative Auf-
findung von Kalium ist wohl bekannt und seine Anwendung als
quantitatives Reagens ist von R. H. ADIE und T. B. WOOD² be-
schrieben worden, deren Resultate ziemlich genau und gut ver-
gleichbar sind mit den Ergebnissen, die man mit der gravimetrischen
Platinchloridmethode erhält. Bei dem von diesen Verfassern aus-
gearbeiteten Verfahren wird die Kaliumsalzlösung, die das Äqui-
valent von 0.5—1% K_2O enthält, mit Essigsäure angesäuert und
durch einen Überschufs von Natriumkobaltinitrit gefällt. Das
Gemisch bleibt wenigstens einige Stunden, besser jedoch noch
über Nacht stehen, und wird dann durch einen Filtriertiegel mit
einer Asbestschicht filtriert. Ausgewaschen wird der Niederschlag
mit einer 10%igen Essigsäure. Nach SUTTON ist es wichtig, daß
die Ausfällung in einer Lösung stattfindet, die das Äquivalent von
0.5—1% K_2O enthält, da in Lösungen geringerer Konzentration
der Niederschlag in einer Form ausfällt, in welcher er leicht beim
Auswaschen durch das Filter läuft. Der Niederschlag wird dann
durch Kochen mit verdünntem Natriumhydroxyd zersetzt, worauf
man das Kobalt in Form von Hydroxyd aus der Lösung entfernt.
Die Nitrite, die ein Maß für das im Niederschlag enthaltene Kalium
abgeben, werden durch Titration mit Normalkaliumpermanganat-
lösung bestimmt. ADIE und WOOD fanden durch Analyse, daß die
Zusammensetzung des ausgefällten Kaliumsalzes durch die Formel
 $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$ ausgedrückt wird. Nach ihrem Verfahren ist
1 ccm einer genauen $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung 0.000785 g
 K_2O äquivalent.

¹ Aus Sill. Amer. Journ. Sci. ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-
Berlin.

² Journ. Chem. Soc. 77, 1076. — SUTTONS Vol. Anal., 9. Aufl., S. 62.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war, die besten Bedingungen für Ausfällung und Filtration des Kaliumkobaltnitrits aufzufinden, und die Bestimmung des Kaliums abzukürzen durch direkte Oxydation mit Kaliumpermanganat, ohne vorherige Zersetzung des Niederschlages und Entfernung des Kobalts, wie von ADIE und WOOD vorgeschlagen war. Bei einer Reihe vorläufiger Versuche wurde das gefällte Kobaltnitrit durch überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert, der Überschuss des Permanganats durch Normaloxalsäure zerstört, und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert. Bei dieser Behandlungsweise wird das dreiwertige Kobalt in die zweiwertige Form umgewandelt und aus der Formel des Kaliumnatriumkobaltnitrits ergibt sich, daß der hierdurch verfügbare Sauerstoff $\frac{1}{12}$ der Sauerstoffmenge entspricht, die zur Oxydation der Nitrite erforderlich ist. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	K ₂ O angew. in g	KMnO ₄ zur Titration der Nitrite verbr. nach Entfernung d. Kobaltihydroxyds in ccm	KMnO ₄ äquiv. d. Kobaltihydroxyd in ccm	KMnO ₄ , verbr. bei d. direkten Titration in ccm
1	0.0235	32.4	2.5	—
2	0.0235	32.25	2.5	—
3	0.0235	32.65	2.55	—
4	0.0353	48.35	3.88	—
5	0.0353	49	3.95	—
6	0.0235	—	—	30
7	0.0235	—	—	29.65
8	0.0235	—	—	29.4
9	0.0353	—	—	43.65
10	0.0353	—	—	44.4

Teile einer Kaliumchloridlösung bekannter Konzentration wurden mit einer Natriumkobaltnitritlösung¹ im Überschuss behandelt und der Niederschlag durch einen Filtertigel mit Asbestschicht abfiltriert. Die Niederschläge wurden zuerst mit einer 10% igen Essigsäure, dann einmal mit reinem Wasser gewaschen. Bei Versuch 1 bis 5 wurde ein Niederschlag durch Kochen mit Natriumhydroxyd zersetzt und die Nitrite nach dem Verfahren von ADIE und WOOD

¹ Dargestellt nach den Angaben von ADIE und WOOD l. c. auch beschrieben in SUTTONS „Volumetric Analysis“, 9. Aufl., S. 62.

bestimmt, wobei sich die Ergebnisse fanden, die in der zweiten Spalte von Tabelle 1 verzeichnet sind. Das durch Asbest abfiltrierte Kobaltihydroxyd wurde reduziert durch Erhitzen mit einer gemessenen Menge Normaloxalsäure und wenig Schwefelsäure fast bis zum Sieden. Der Überschufs der Oxalsäure wurde bestimmt durch Titration mit Normalkaliumpermanganat, und hieraus ergab sich — bezogen auf Permanganat — das Äquivalent des Kobaltihydroxyds durch Subtraktion; die Zahlen hierfür sind in der dritten Spalte der Tabelle zusammengestellt. Bei Versuch 6—10 wurde das ausgefällte Kaliumsalz zusammen mit dem Tiegel und der Asbestschicht, nachdem das Salz vom Tiegel losgelöst war, in ein Glas mit einer überschüssigen gemessenen Menge Normalpermanganatlösung gebracht, worauf man die Lösung etwa auf ihr zehnfaches Volumen verdünnte und fast zum Sieden erhitzte. Nach 5—8 Minuten, oder wenn das gebildete Manganoxyd die Lösung dunkel färbte, wurde sie mit 5—20 ccm Schwefelsäure (1:7) angesäuert. Nach wenigen Minuten liefs man eine gemessene Menge von Normaloxalsäure aus einer Bürette einfliefsen, bis die Lösung klar wurde, wobei man die Temperatur etwas unter dem Siedepunkt hielt und titrierte sodann mit Permanganat auf Rotfärbung. Die ganze verbrauchte Permanganatmenge, vermindert um die der Oxalsäure äquivalente Menge, ist die für die Oxydation des Niederschlages erforderliche Menge. Die Ergebnisse sind in der vierten Spalte zusammengestellt.

Aus den Zahlen von Tabelle 1 ergibt sich, dafs die Oxydationswirkung des Kobaltihydroxyds — ausgedrückt als Permanganat — ungefähr $\frac{1}{12}$ der für die Oxydation des Nitrits erforderlichen Menge beträgt, während die in Gegenwart von Kobalt erforderliche Menge fast $\frac{11}{12}$ der zur Oxydation des Nitrits nach der Entfernung des Kobalts erforderlichen Permanganatmenge gleich ist. Deswegen mufs der Faktor bei der Berechnung der Resultate der direkten Titration $\frac{12}{11}$ des von ADIE und WOOD angegebenen betragen, d. h. bei der Titration des Niederschlages ohne vorherige Abscheidung des Kobalts ist 1 ccm einer genauen $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung 0.000856 g K_2O äquivalent.

Wenn die Kaliumsalzlösung nicht die geeignete Konzentration hat, so ist der Niederschlag sehr schwierig zu filtrieren und auszuwaschen und zeigt Neigung, durch die Asbestschicht zu gehen. Durch wiederholte Versuche wurde gefunden, dafs diese Schwierigkeit sowohl wie die Notwendigkeit, den Niederschlag über Nacht stehen zu lassen, vermieden wird durch Verdampfen des Gemisches

bis fast zur Trockne auf dem Wasserbad nach Zusatz von Natriumkobaltinitritlösung in beträchtlichem Überschufs. Der pastenförmige Rückstand wird beim Abkühlen hart und trocken. Er wird dann mit kaltem Wasser behandelt zur Auflösung des überschüssigen Natriumkobaltinitrits und der unlösliche Teil wird auf dem Filter gesammelt. Dieser Niederschlag kann leicht mit kaltem Wasser gewaschen werden, ohne Neigung zu zeigen, durch das Filter zu gehen; er ist so unlöslich, daß weniger als 0.5 mg des getrockneten Niederschlages sich bei 24stündigem Stehen unter gelegentlichem Schütteln in einem Liter Wasser von Zimmertemperatur lösen. Diese Behandlungsweise erwies sich als zweckmäfsig und wurde bei allen folgenden Versuchen benutzt.

Die ausgearbeitete und bei allen Versuchen, mit Ausnahme der in Tabelle 1 zusammengestellten, benutzte Methode ist folgende: Die Lösung eines Kaliumsalzes mit nicht mehr als 0.2 g K_2O , und frei von Ammonsalz, wurde mit einer essigsauren Lösung von Natriumkobaltinitrit in ziemlich großem Überschufs behandelt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie pastenförmig war. Hierauf wurde sie abgekühlt, mit 50—100 ccm kaltem Wasser behandelt und umgerührt, bis der Überschufs von Natriumkobaltinitrit sich gelöst hatte. Man liefs den Niederschlag sich absetzen und gofs die Lösung durch einen Filtertiegel mit Asbestschicht ab. Den Niederschlag wusch man 2 oder 3 mal durch Dekantation, worauf er in den Tiegel übergeführt und sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Inzwischen wurde eine gemessene Menge Normalkaliumpermanganatlösung auf ihr zehnfaches Volumen verdünnt und fast bis zum Sieden erhitzt; in diese Lösung brachte man den Niederschlag und die Schicht und rührte um, worauf man auch den Tiegel in die Lösung brachte, da Teile des Niederschlages hartnäckig an seinen Wandungen hafteten. Nachdem die Oxydation 5—6 Minuten fortgegangen war, schied sich Manganhydroxyd aus, und die Farbe der Lösung wurde dunkel. Hierauf wurden 5—25 ccm Schwefelsäure (1 : 7) hinzugefügt, worauf die Lösung nach dem Umrühren einige Minuten stehen blieb. Sodann liefs man eine gemessene Menge Normaloxalsäure, die 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthielt, aus einer Bürette zufliefsen, und zwar im Überschufs. Die Temperatur wurde etwas unter dem Siedepunkt gehalten, bis die Lösung farblos war und das Manganhydroxyd sich vollständig gelöst hatte. Hierauf wurde mit Permanganat in der üblichen Weise titriert. Von der gesamten angewandten

Permanganatmenge wurde das der Oxalsäuremenge äquivalente Permanganat abgezogen und der Rest mit dem für die Konzentration des benutzten Permanganats berechneten Faktor multipliziert. Für eine genau $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung ist der Faktor 0.000856.

Zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäurelösung wurden genau 7.1066 g reines umkrystallisiertes Ammoniumoxalat in ungefähr 70 ccm kaltem, destillierten Wasser in einem Literkolben gelöst und diese Lösung mit 50 ccm starker Schwefelsäure versetzt. Der Inhalt des Kolbens wurde auf 15° abgekühlt und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Die Kaliumpermanganatlösung wurde annähernd $\frac{1}{10}$ -normal hergestellt und ihr Titer in der üblichen Weise bestimmt. Dieser Titer wurde geprüft, indem man die Lösung unter möglichst ähnlichen Bedingungen wie bei ihrer praktischen Verwendung einstellte. Eine gemessene Menge wurde auf das Zehnfache verdünnt, fast bis zum Sieden erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und blieb dann einige Minuten stehen. Hierauf wurde sie mit einer gemessenen Menge Oxalsäure in geringem Überschufs entfärbt und mit Permanganat bis zur Rotfärbung wieder titriert. Die zwei Verfahren stimmten sehr gut überein, indem der Unterschied in bezug auf Permanganat selten mehr als $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ ccm auf 25 ccm betrug.

Tabelle 2.

Nr.	K ₂ O, angew.	K ₂ O gefunden		Fehler, bezogen auf K ₂ O	
	als KCl in g	gewichtsanalyt. in g	volumetrisch in g	gravimetrisch in g	volumetrisch in g
1	0.0237	0.0240	0.0238	+0.0003	+0.0001
2	0.0237	0.0243	0.0242	+0.0006	+0.0005
3	0.0354	0.0359	0.0355	+0.0004	±0.0000
4	0.0474	0.0478	0.0471	+0.0004	-0.0003
5	0.0048	0.0048	0.0050	±0.0000	+0.0002
6	0.0024	0.0024	0.0023	±0.0000	-0.0001
7	0.0005	—	0.0006	—	+0.0001
8	0.0015	—	0.0017	—	+0.0002
9	0.0355	—	0.0355	—	±0.0000

Bei den ersten 6 Versuchen dieser Reihe wurde der Niederschlag bei 115° C getrocknet und gewogen. Darauf wurde er nach dem vorher beschriebenen Verfahren mit Permanganat behandelt. Versuch 6, 7 und 8 zeigen, dafs sehr kleine Kaliummengen mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden können.

In Tabelle 3 wurde der Einfluss der Gegenwart von Elementen der Calciumgruppe untersucht. Calcium und Magnesium scheinen nicht zu stören, während durch Barium und Strontium zu hohe Resultate erzielt werden.

Tabelle 3.

Nr.	CaCl ₂ in g	Angew.			Angew. K ₂ O in g	Gef. K ₂ O in g	Fehler in g
		MgCl ₂ in g	BaCl ₂ in g	Sr(NO ₃) ₂ in g			
1	0.2000	0.2000	—	—	0.0005	0.0007	+0.0002
2	0.3000	0.5000	—	—	0.0237	0.0234	-0.0003
3	0.5000	1.0000	—	—	0.0829	0.0824	-0.0005
4	0.5000	1.0000	—	0.5000	0.0711	0.0737	+0.0026
5	0.5000	1.0000	0.5000	0.5000	0.0474	0.0493	+0.0019
6	0.5000	1.0000	0.5000	—	0.0237	0.0251	+0.0014
7	0.5000	1.0000	—	—	0.0711	0.0713	+0.0002

Das Verfahren kann auch benutzt werden in Gegenwart von Phosphorsäure und es ist deswegen verwendbar für die Bestimmung von K₂O in Düngern. In Tabelle 4 sind die bei 9 Düngerarten nach dem Platinchloridverfahren und der volumetrischen Kobaltnitritmethode erhaltenen Ergebnissen zusammengestellt. In den

Tabelle 4.

K₂O in gemischten Düngerarten.

Nr.	Gef. K ₂ O nach der Platinchloridmethode		K ₂ O, gef. nach der volumetr. Kobaltnitritmethode	Wasserlösliche P ₂ O ₅ in d. Proben
	%	%		
1	5.22	5.18	5.18	4.16
2	6.53	6.56	6.56	3.10
3	2.23	2.24	2.24	7.82
4	8.68	8.64	8.78	0.94
5	6.37	6.42	6.38	6.62
6	6.08	6.13	6.13	5.61
7	4.08	4.02	4.02	3.15
8	4.62	4.66	4.67	2.43
9	1.68	1.67	1.77	6.03

Spalten 1 und 2 sind Doppelwerte, die von Analytikern der „Connecticut Agricultural Experiment Station“ erhalten wurden, aufgeführt und in Spalte 3 die nach dem volumetrischen Verfahren gewonnenen Zahlen. Die wasserlösliche Phosphorsäure dieser Proben ist in der vierten Spalte angegeben.

10 g der Dünger wurden in einen Kolben von 500 ccm gebracht

und mit 300 ccm Wasser übergossen. Der Inhalt wurde 30 Minuten gekocht und mit Ammoniakwasser bis zur schwachen Alkalität versetzt. Hierauf wurde hinreichend Ammoniumoxalat hinzugefügt, um alles Calcium auszufällen und nach dem Abkühlen wurde die Lösung bis zur Marke am Halse des Kolbens aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Hierauf wurde die Lösung durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert, und Teile von je 50 ccm vom Filtrat mit einer Pipette in Platinschalen übergeführt. Einen Teil benutzte man für die gewichtsanalytische Bestimmung mit Platinchlorid, den anderen für die volumetrische Bestimmung mit Kobaltnitrit. Nach Verdampfen dieser Lösungen auf ihr halbes Volumen auf dem Dampfbad wurde 1 ccm Schwefelsäure 1:1 zugefügt und die Verdampfung soweit wie möglich auf dem Dampfbad fortgesetzt und schliesslich über einer kleinen Flamme beendet. Nachdem die Gefahr des Spritzens vorüber war, vergrößerte man die Flamme und verbrannte die verkohlte organische Substanz auf dem Gebläse. Das Kaliumsulfat wurde gelöst durch Zusatz von wenig Wasser und Erhitzen auf dem Dampfbad und das Kalium sodann in der beschriebenen Weise bestimmt.

Zusammenfassend kann man die volumetrische Methode folgendermassen beschreiben. Das Kalium wird als Kaliumnatriumkobaltnitrit durch einen Überschuss von Natriumkobaltnitrit gefällt und das Gemisch auf dem Dampfbad verdampft. Der Niederschlag wird durch Filtration über Asbest abgeschieden und durch Normalpermanganatlösung in der Hitze oxydiert. Den Überschuss an Kaliumpermanganat entfärbt man durch überschüssige Oxalsäure, worauf man die Lösung mit Permanganat zurücktitriert. Die Kaliummenge findet man durch Multiplizieren des Sauerstoffwertes des verwendeten Kaliumpermanganats mit dem Faktor 1.09.

Dies Verfahren hat den Vorzug vor der Platinchloridmethode, dass keine teuren Reagenzien zur Verwendung kommen und dass die für eine Bestimmung erforderliche Zeit erheblich abgekürzt ist. Das Verfahren ist beträchtlich schneller als das von ADIE und WOOD, und erfordert nicht eine Kaliumlösung bestimmter Konzentration, um gute Resultate zu geben.

Zum Schluss wünscht der Verfasser, Herrn Dr. R. G. VAN NAME seinen Dank für viele Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1907.

Über eine neue polymorphe Form von Jod.

Von

V. KURBATOW.

Bei der Betrachtung des periodischen Systems von MENDELEJEV kann man einsehen, daß beim Übergang von der I. zur VIII. Gruppe die Zahl der polymorphen Formen größer wird. Man kennt die polymorphen Modifikationen: in der IV. Gruppe: Sn und Pb; in der V. Gruppe: As, Sb usw.; in der VI. Gruppe: S und Se; in der VIII. Gruppe Fe und Pd. Es war zu erwarten, daß auch in der VII. Gruppe solche Modifikationen vorhanden sein müssen. Dieselben waren aber bis jetzt noch nicht bekannt. Die Möglichkeit, eine polymorphe Modifikation bei den Haloiden schien am größten bei Jod zu sein. Dafür sprachen folgende Gründe. Erstens, das feste Jod gleicht gar nicht dem festen Chlor oder Brom. Aber nach der Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften mußte man auch eine Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften bei ihnen erwarten. Zweitens schien es möglich zu sein, daß die verschiedene Farbe der Jodlösungen auf verschiedene Modifikationen des Jods in der Lösung zurückzuführen sei. Auf diese Betrachtungen gestützt untersuchte ich die Krystallisation von Jod aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Cs_2 , Petroleumäther, Toluol, CH_3J , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Es ergab sich, daß Krystalle von zwei verschiedenen Formen entstehen; 1. dendritenartige Aggregate, die an den Wänden des Gefäßes sich bilden, und 2. typische rhombische Tafeln, die stark am Boden haften. Zwischen der Farbe der Lösungen und der Form der entstehenden Krystalle konnte man keine Beziehung feststellen. Dagegen ergab es sich, daß, wenn die Verdampfung des Lösungsmittels bei niedrigen Temperaturen vor sich geht, die dendritenartigen Krystalle entstehen, bei höherer Temperatur die rhombischen. Aus CS_2 , Petroleumäther, CH_2Cl usw.

und mit 300 ccm Wasser übergossen. Der Inhalt wurde 30 Minuten gekocht und mit Ammoniakwasser bis zur schwachen Alkalität versetzt. Hierauf wurde hinreichend Ammoniumoxalat hinzugefügt, um alles Calcium auszufällen und nach dem Abkühlen wurde die Lösung bis zur Marke am Halse des Kolbens aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Hierauf wurde die Lösung durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert, und Teile von je 50 ccm vom Filtrat mit einer Pipette in Platinschalen übergeführt. Einen Teil benutzte man für die gewichtsanalytische Bestimmung mit Platinchlorid, den anderen für die volumetrische Bestimmung mit Kobaltnitrit. Nach Verdampfen dieser Lösungen auf ihr halbes Volumen auf dem Dampfbad wurde 1 ccm Schwefelsäure 1:1 zugefügt und die Verdampfung soweit wie möglich auf dem Dampfbade fortgesetzt und schliesslich über einer kleinen Flamme beendet. Nachdem die Gefahr des Spritzens vorüber war, vergrößerte man die Flamme und verbrannte die verkohlte organische Substanz auf dem Gebläse. Das Kaliumsulfat wurde gelöst durch Zusatz von wenig Wasser und Erhitzen auf dem Dampfbad und das Kalium sodann in der beschriebenen Weise bestimmt.

Zusammenfassend kann man die volumetrische Methode folgendermassen beschreiben. Das Kalium wird als Kaliumnatriumkobaltnitrit durch einen Überschuss von Natriumkobaltnitrit gefällt und das Gemisch auf dem Dampfbad verdampft. Der Niederschlag wird durch Filtration über Asbest abgeschieden und durch Normalpermanganatlösung in der Hitze oxydiert. Den Überschuss an Kaliumpermanganat entfärbt man durch überschüssige Oxalsäure, worauf man die Lösung mit Permanganat zurücktitriert. Die Kaliummenge findet man durch Multiplizieren des Sauerstoffwertes des verwendeten Kaliumpermanganats mit dem Faktor 1.09.

Dies Verfahren hat den Vorzug vor der Platinchloridmethode, dass keine teuren Reagenzien zur Verwendung kommen und dass die für eine Bestimmung erforderliche Zeit erheblich abgekürzt ist. Das Verfahren ist beträchtlich schneller als das von ADIE und WOOD, und erfordert nicht eine Kaliumlösung bestimmter Konzentration, um gute Resultate zu geben.

Zum Schluss wünscht der Verfasser, Herrn Dr. R. G. VAN NAME seinen Dank für viele Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1907.

Über eine neue polymorphe Form von Jod.

Von

V. KURBATOW.

Bei der Betrachtung des periodischen Systems von MENDELEJEV kann man einsehen, daß beim Übergang von der I. zur VIII. Gruppe die Zahl der polymorphen Formen größer wird. Man kennt die polymorphen Modifikationen: in der IV. Gruppe: Sn und Pb; in der V. Gruppe: As, Sb usw.; in der VI. Gruppe: S und Se; in der VIII. Gruppe Fe und Pd. Es war zu erwarten, daß auch in der VII. Gruppe solche Modifikationen vorhanden sein müssen. Dieselben waren aber bis jetzt noch nicht bekannt. Die Möglichkeit, eine polymorphe Modifikation bei den Haloiden schien am größten bei Jod zu sein. Dafür sprachen folgende Gründe. Erstens, das feste Jod gleicht gar nicht dem festen Chlor oder Brom. Aber nach der Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften mußte man auch eine Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften bei ihnen erwarten. Zweitens schien es möglich zu sein, daß die verschiedene Farbe der Jodlösungen auf verschiedene Modifikationen des Jods in der Lösung zurückzuführen sei. Auf diese Betrachtungen gestützt untersuchte ich die Krystallisation von Jod aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie CS_2 , Petroleumäther, Toluol, CH_3J , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Es ergab sich, daß Krystalle von zwei verschiedenen Formen entstehen; 1. dendritenartige Aggregate, die an den Wänden des Gefäßes sich bilden, und 2. typische rhombische Tafeln, die stark am Boden haften. Zwischen der Farbe der Lösungen und der Form der entstehenden Krystalle konnte man keine Beziehung feststellen. Dagegen ergab es sich, daß, wenn die Verdampfung des Lösungsmittels bei niedrigen Temperaturen vor sich geht, die dendritenartigen Krystalle entstehen, bei höherer Temperatur die rhombischen. Aus CS_2 , Petroleumäther, CH_3Cl usw.

entstehen Dendriten, so wie auch aus C_2H_5OH bei rascher Verdampfung, dagegen bei langsamer Verdampfung entstehen aus C_2H_5OH rhombische Krystalle.

Also schien es fast zweifellos, daß bei verschiedenen Temperaturen das Jod verschiedene Krystallformen bildet. Diese Formen wurden schon von E. S. FEDOROW¹ gemessen. Er hat gefunden, daß die gewöhnliche Form (rhombisch-bipyramidal nach GROTH²) hypohexagonal-rhombisch ist, die neue Modifikation — monoklin — pseudo-hexagonal. Zur Untersuchung standen ihm zur Verfügung nur zwei Krystalle, die er von Pr. J. KABLUKOW erhalten hat und deren Herkunft unbekannt war. Bei der Aufbewahrung dieser zwei Modifikationen nebeneinander in einem geschlossenen Gefäß konnte ich mich überzeugen, daß ihre Dampftension sehr nahe gleich sein muß. Sie schien bei den Dendriten größer zu sein, doch konnte dabei ihr kleinerer Umfang wirken.

Die Erkaltungskurven zwischen 100 und 0° zeigten keinen Haltepunkt, was aus der nahen Verwandtschaft der Krystallformen zu erwarten war. Wenn die Krystallform und die molekulare Zusammensetzung nicht sehr verschieden sind, müssen auch die thermodynamischen Potentiale einen wenig verschiedenen Wert haben. In diesem Falle werden auch die Umlagerungen im festen Zustande wegen der Reibung sehr langsam vor sich gehen.

Die endgültige Lösung dieser Frage war nur möglich bei der Feststellung der Existenzgrenze der beiden Formen. Es ist mir diese Grenze festzustellen gelungen, indem ich das Jod sublimierte und auf Oberflächen kondensieren ließ, welche auf verschiedene Temperaturen erwärmt waren. Die Sublimation wurde folgendermaßen ausgeführt.

Das Jod wurde in einem Glase auf dem Wasserbade erwärmt. Die Joddämpfe kondensierten sich am Boden eines Kolbens, das auf dem Glase stand. Der Kolben enthielt Wasser von bestimmter Temperatur. Es ergab sich, daß an dem Kolbenboden die charakteristischen dendritenartigen Krystalle wachsen, wenn seine Temperatur 46—47° nicht übersteigt; bei einer höheren Temperatur entstehen die gewöhnlichen rhombischen Tafeln, die sehr stark am Boden haften. Also muß man für die Existenzgrenze der beiden Formen 46.5 ± 0.5 annehmen. Um die Identität der von mir erhaltenen

¹ *Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Petersbourg* 12 (1905), 287.

² GROTH, *Chemische Krystallographie*, 1906, S. 39.

Dendriten mit den von FEDOROW beschriebenen Krystallen nachzuweisen, versuchte ich die Sublimation sehr langsam vor sich gehen zu lassen. Ich stellte einen Kolben, in dem Jod eingeschmolzen war, an einem kalten klaren Morgen in die freie Luft. Das Jod fing die Wärme der Sonnenstrahlen auf. Die Wände des Kolbens wurden dagegen fast gar nicht erwärmt. Unter diesen Bedingungen ging die Sublimation sehr langsam vor sich und ich erhielt sehr schön ausgebildete Prismen, die der krystallographischen Form nach denen von FEDOROW beschriebenen gleich waren.

Beide polymorphe Formen haben metallische optische Eigenschaften und unterscheiden sich wahrscheinlich nur nach der Krystallstruktur.¹

Zuletzt bleibt nur noch darauf hinzuweisen, daß aus diesen Beobachtungen eine praktische Regel für die Sublimation von Jod folgt. Die Sublimation nach der beschriebenen Methode geht sehr leicht vor sich und man muß nur darauf Achtung geben, daß die Temperatur des Kolbenbodens nicht 46° übersteigt. Denn unter 46° bilden sich Dendriten, die leicht vom Boden abfallen, bei höheren Temperaturen entstehen Tafeln, die sehr stark am Boden haften.

¹ Über das äußere Aussehen dieser Krystalle findet man einen ausführlichen Bericht in der Arbeit von E. FEDOROW.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Universität, 20. September 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1907.

Über die Existenz einer neuen Art von Dioxyden.

(I. Mitteilung.)

Von

L. MARINO.*

Aus den Arbeiten von SCHÖNBEIN¹, CLAUDIUS², MEISSNER³, RICHARZ⁴, M. TRAUBE⁵, BODLÄNDER⁶ und anderer⁷, besonders auch von PICCINI⁸, die sich sämtlich mit der Verkettung der Sauerstoffatome in den Superoxyden beschäftigten, scheint deutlich hervorzugehen, daß Mangan- und Bleidioxyd analog konstituiert sind. Dementsprechend findet man in den angeführten Abhandlungen für das Blei- und Mangandioxyd, ebenso wie für das Zinndioxyd die analoge Konstitution, entsprechend dem allgemeinen Schema:



Jüngst haben LUTHER und SCHILOW⁹ in einer sehr interessanten Arbeit über die Systematik und die Theorie gekoppelter Oxydations-

* Aus dem Italienischen übersetzt von R. J. MEYER.

¹ SCHÖNBEIN, l. c.

² CLAUDIUS, *Pogg. Ann.* 103, 644; 121 (1864), 250.

³ MEISSNER, Unters. über den Sauerstoff. Hannover 1863; Neue Untersuchungen über den Sauerstoff 1869.

⁴ RICHARZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21 (1888), 1678.

⁵ M. TRAUBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15—20, 22, 26; vgl. die gesamm. Abhdlg. von M. TRAUBE, Berlin (1899).

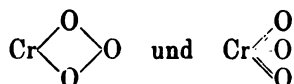
⁶ BODLÄNDER, Über langsame Verbrennung, Sammlung. AHNENS, chem. Vorträge, Bd. III; Heft 11 u. 12, S. 459, Stuttgart (1899).

⁷ DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* II, 2, S. 526; III, S. 245. — BLOMSTRAND, *Die Chemie der Jetztzeit*, S. 177. 214. — GEUTHER, *Lieb. Ann.* 91, 127. — BRODIE, *Journ. prakt. Chem.* 64, 474; *Jahresber.* 1850, 296.

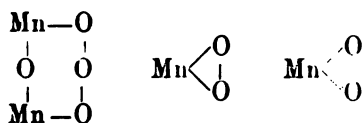
⁸ PICCINI, Artikel „Acqua ossigenata“ in der „Nuova Enciclopedia“ herausg. von J. GUARESCHI I, S. 270. — PICCINI, *Die Superoxyde in Beziehung zu dem periodischen System der Elemente.* *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 169.

⁹ LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 810.

Reduktionsprozesse auseinandergesetzt, wie man sich die Existenz von Peroxyden denken kann, die bei gleicher Elementarzusammensetzung verschiedene Eigenschaften und dementsprechend auch verschiedene Konstitution haben müssen. Man kann z. B. für das Chromsäureanhydrid die Existenz folgender beider Isomeren annehmen:



und für das Mangandioxyd



Nach den genannten Autoren müssen die Peroxyde, die durch Oxydation und die durch Addition entstehen, selbst bei gleicher Zusammensetzung trotzdem verschiedenen Verbindungsklassen zugezählt werden und man wird deshalb der üblichen Systematik in der Nomenklatur der Peroxyde in Zukunft eine dritte Gruppe einfügen müssen, in die man die Abkömmlinge des Sauerstoffhydrats (Sauerstoffsäure) oder die Oxygenide unterbringen wird.

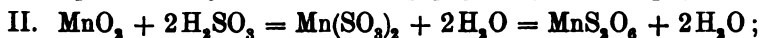
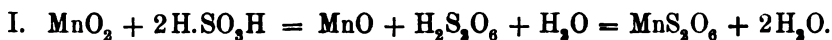
Neuerdings haben ferner MANCHOT und KRAUSE¹ ein wasserhaltiges Chromperoxyd gewonnen, welches nicht identisch mit dem Peroxyd ist, das man als primäres Produkt bei der Autoxydation von Chromoxydul erhält. Es würde sich hier also um einen Isomeriefall handeln, der übrigens von LUTHER und RUTTER² für wenig wahrscheinlich gehalten wird. Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Versuche scheinen mir nun die einleuchtenden und sinnreichen Entwicklungen von LUTHER und die Beobachtungen von MANCHOT insoweit zu bestätigen, als sie tatsächlich die Existenz eines neuen Typus von Dioxyden erweisen. Allerdings handelt es sich bei ihnen nicht um Isomeriefälle, aber doch um eine besondere Kategorie, die man unbedingt annehmen muß, wenn man das chemische Verhalten dieser Dioxyde mit ihrer Konstitution und der der anderen Dioxyde in Einklang bringen will.

¹ MANCHOT und KRAUSE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 3512.

² LUTHER und RUTTER, *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 23.

1. Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangandioxyd.

Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangandioxyd Mangandithionat¹, während gleichzeitig Sulfat entsteht, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. J. MEYER² hat in einer Arbeit über die Bildung der Dithionsäure gezeigt, daß sich der Reaktionsverlauf nicht durch folgende Gleichungen darstellen läßt:



denn diese beiden Gleichungen erklären nicht das Auftreten der Schwefelsäure, welche stets beobachtet wird auch bei Ausschluß von Luft. Er interpretiert deshalb die Reaktion auf folgende Weise: Das Mangandioxyd geht unter der Einwirkung der schwefligen Säure in Manganisulfit über, ein Vorgang, welcher der Bildung des Trichlorids³ aus dem Dioxyd und Salzsäure völlig analog ist:



und



Meine Versuche zeigen nun, daß die von MEYER gegebene Interpretation nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, denn die Menge des gebildeten Manganosulfits ist minimal im Verhältnis zum Dithionat und außerdem müßte, wenn die Reaktion sich wirklich in dem bezeichneten Sinne vollzöge, für jede Molekel Dithionat eine Molekel Sulfit oder — was auf dasselbe herauskommt — eine Molekel Manganosulfat auftreten, da ja das Dithionat als Zersetzungsprodukt des Manganisulfits anzusehen wäre. Hiermit stehen die Ergebnisse meiner Versuche im Widerspruch, so daß die Bildung der Schwefelsäure anderen Ursachen zugeschrieben werden muß.

Die in nachfolgender Tabelle wiedergegebenen Werte wurden nun beim Arbeiten nach folgender Methode erhalten: Eine gewogene Menge reinen Mangandioxyds wurde in etwa der achtfachen Menge Wasser suspendiert, worauf man ein ganz langsamen Strom von

¹ WELTER und GAY-LUSSAC, *Ann. Chim. Phys.* 10, 312. — SPRING und BOURGEOIS, *Bl. de l'acad. roy. d. Belg.* [2] 45, 151. — DAMMER, *Handb. d. anorg. Chemie*, Bd. I, S. 652.

² J. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 3606.

³ NEUMANN, *Monatsh. f. Chem.* 15, 489.

SO₂ einleitete. Das Kölbchen mit der Flüssigkeit tauchte in ein Bad, in dem kaltes Wasser von 10—12° zirkulierte. Man schüttelte andauernd bis das Dioxyd vollständig gelöst war. Wenn erforderlich wurde filtriert, dann ausgewaschen und schliesslich das Kölbchen in einem Schwefelsäure-Exsikkator mehrfach evakuiert um den Überschuss der schwefligen Säure zu entfernen. Hierauf wurde zum Sieden erhitzt und mit Bariumchlorid gefällt. Nach 24 Stunden wurde das abgeschiedene Gemisch von Bariumsulfat und Sulfit abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Es wurde wiederum filtriert, gewaschen, getrocknet und das auf dem Filter bleibende Bariumsulfat gewogen. Einige Kontrollversuche zeigten, dass eine Lösung von reinem Bariumdithionat sich nicht unter Abscheidung von Bariumsulfat zersetzt, wenigstens setzte sich erst nach sehr langem Kochen ein minimaler Niederschlag ab. Um wenigstens schätzungsweise die Menge des bei der Reaktion gebildeten Dithionats kennen zu lernen, wurde dasselbe in Bariumdithionat verwandelt und als solches nach dem Eindampfen der Lösung gewogen. Zu diesem Zweck wurde eine zweite, ganz gleiche Menge von MnO₂ in derselben Weise mit schwefliger Säure behandelt, der Überschuss derselben vertrieben und so viel Barythydrat zugefügt, dass eine ganz schwach alkalische Lösung entstand. Um grosse Flüssigkeitsvolumina zu vermeiden, wurde zuerst mit festem Barythydrat annähernd, dann mit einer in der Kälte gesättigten Lösung vollständig neutralisiert. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags verdampfte man bei 50—60° und wog nach dem Erkalten die aus BaS₂O₆ + 2H₂O bestehende kristallinische Masse.

Tabelle 1.
Bestimmung der Schwefelsäure und der Dithionsäure.

	Temp.	MnO ₂ in g	BaSO ₄			BaS ₂ O ₆ + 2H ₂ O	
			berechnet (MEYER)	gefunden (MARINO)	berechnet (MEYER)	berechnet (MARINO)	gefunden
1	10	6	8.049	2.6853	11.50	23.00	20.58
2	12	8	10.730	3.8214	15.34	30.67	27.11
3	14	5	6.707	3.0100	9.58	19.17	15.11
4	9	10	13.410	4.70	19.17	38.34	33.52
5	3	6	8.049	1.4234	11.50	23.00	21.80

Man ersieht hieraus deutlich, dass die gebildete Menge Schwefelsäure viel geringer ist als von der Gleichung MEYERS gefordert

wird und daß die Menge des Dithionats sich in so hohem Maße der nach der Gleichung:



berechneten nähert, daß über den Mechanismus der Reaktion kein Zweifel bleibt. Das Mangandithionat muß daher als Hauptprodukt der Reaktion betrachtet werden, d. h. Mangandioxyd und schweflige Säure addieren sich unter Bildung des Dithionats. Akzeptiert man jedoch diese Interpretation, so scheint die Bildung der Schwefelsäure zunächst ziemlich schwer erklärbar. Die Sachlage wird jedoch klar, wenn man sich an die von OSTWALD sogen. „gekoppelten“ Reaktionen erinnert.¹

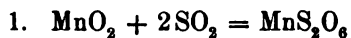
Beim Zusammenwirken der drei Substanzen, Mangandioxyd, schweflige Säure und Mangandithionat, beobachtet man folgende Tatsachen:

1. Das Mangandioxyd wirkt nicht oxydierend auf das Dithionat ein, da eine Lösung des letzteren bei Gegenwart eines Überschusses von Dioxyd nach 20 Stunden keine Spur Schwefelsäure bildet.

2. Ganz trocknes Mangandioxyd oxydiert schweflige Säure schnell. Ist es feucht und frisch dargestellt, so findet die Oxydation augenblicklich statt.

3. Auf ein Gemisch von Mangandioxyd und Mangandithionat wirken schon Spuren von schwefliger Säure unter Bildung von Sulfat ein.

Die sich abspielenden Reaktionen sind also folgende:



Sie genügen also vollständig den Bedingungen, die LUTHER und SCHILOW² in ihrer interessanten Arbeit bei einer ganzen Klasse wohldefinierter Prozesse aufstellen konnten, bei denen man es mit einem Vorgänge chemischer Induktion zu tun hat. Der Akteur ist ein Oxydationsmittel (MnO_2), der Induktor (SO_2) und der Acceptor (MnS_2O_6) sind Reduktionsmittel. Daher werden auf das Mengenverhältnis zwischen dem in zweiter Phase gebildeten Mangansulfat und dem in erster Phase gebildeten Dithionat sicher nur diejenigen Faktoren einen erheblichen Einfluß ausüben, die imstande sind den Induktionsfaktor $\frac{n F \text{MnS}_2\text{O}_6}{n F \text{SO}_2}$ zu ändern. (Hierin ist F die Elektrizitäts-

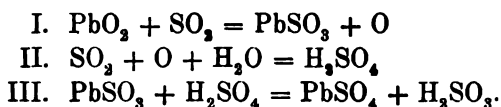
¹ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 248.

² LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46**, 779. — SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 644.

menge von 96540 Coulomb, die für jedes Oxydationsäquivalent, $\frac{O}{2}$ entsteht. Deshalb beobachtete MEYER, daß die Bildung von Schwefelsäure auch bei Ausschluss von Luft stattfindet, da ja letztere bei der Reaktion keine Rolle spielt, sondern nur das Dioxyd selbst. Andererseits ist es auch verständlich, weshalb die Menge des Sulfats — wie SPRING und BOURGEOIS¹ fanden, und wie auch aus obigen Versuchen hervorgeht — mit der Erhöhung der Temperatur ansteigt. Offenbar wird dadurch die Geschwindigkeit der induzierten Reaktion gesteigert.

2. Reaktion zwischen Bleidioxyd und schwefeliger Säure.

Ganz anders als Mangandioxyd reagiert Bleidioxyd. Suspendiert man letzteres in Wasser und leitet schweflige Säure ein, so verschwindet die braune Farbe des Bleidioxyds langsam, indem sich eine krystallinische, schwere, weisse Masse absetzt, die aus einem Gemisch von Bleisulfat mit etwa 25 % Sulfit besteht, während die Flüssigkeit keine Spur von Dithionsäure enthält. Behandelt man sie nämlich mit Barythydrat, so erhält man unter keinen Umständen Bariumdithionat. Die Bildung des Sulfits, ohne gleichzeitige Bildung von Dithionat, zeigt ohne weiteres, daß sich die Reaktion zwischen Bleidioxyd und schwefeliger Säure in drei Stufen abspielen muß, die sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:



Es läßt sich experimentell beweisen, daß tatsächlich ein Atom Sauerstoff frei wird, welches dann die SO_2 zu SO_3 oxydiert, indem man einen kleinen Kunstgriff anwendet, so zwar, daß man die Reaktion bei Gegenwart von Natrium- oder besser noch dem leichter löslichen Ammoniumdisulfit ausführt. Unter diesen Bedingungen reagiert infolge der Unlöslichkeit des Bleisulfits die Schwefelsäure, in dem Maße, als sie sich bildet, mit dem Bisulfit unter Bildung von Natrium- resp. Ammoniumsulfat und man erhält so Bleisulfit mit nur Spuren des Sulfats. Hierdurch ist die Reihenfolge bestimmt, in der sich die verschiedenen Stufen der Reaktion abspielen und es bleibt nur noch zu beweisen, daß die freiwerdende Menge Sauer-

¹ SPRING und BOURGEOIS, *Bl. de l'ac. roy. de Belg.* [2] 45, 151.

stoff, der durch Gleichung I. angezeigten entspricht. Zu diesem Zwecke kann man folgendermaßen verfahren: Man stellt Bleidioxid entweder aus dem Acetat durch Zufügen einer klaren Lösung von Calciumhypochlorit oder durch Einwirkung von Wasser auf Natriummetaplumbat dar und läßt es im Vakuum über Schwefelsäure stehen, bis die Masse nur noch ein wenig feucht erscheint. Man bestimmte darauf in einer gewogenen Menge nach der üblichen Weise den Prozentgehalt an PbO_2 und wog darauf die Mengen ab, die den in der zweiten Kolonne nachstehender Tabelle entsprechen. Das Dioxid wurde bei jedem Versuch in kleinen Portionen in eine stark konzentrierte Lösung von Ammoniumbisulfit eingetragen, die sorgfältig mit Eiswasser gekühlt und dauernd geschüttelt wurde. Man überließ dann die Masse im geschlossenen Kolben sich selbst, bis sie vollkommen weiß geworden war, wusch dann das Produkt mit kochendem und kaltem Wasser und wog den Rückstand. Aus 5 g Dioxid erhielt man so 6.258 g PbSO_4 (berechnet 6.05 g). Aus dem mit Salzsäure angesäuertem Filtrate erhielt man 5.022 g BaSO_4 . (Berechnet 4.803 g.)

In der folgenden Tabelle sind die Resultate enthalten, die eine Reihe von Versuchen mit Dioxid von verschiedenen Darstellungen ergaben.

Tabelle 2.

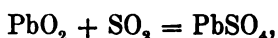
Sauerstoffmengen, die bei der Reaktion zwischen PbO_2 und SO_2 frei werden.

Dauer d. Einwirkung	PbO_2 in g	BaSO_4 gewogen	Entsprechender Sauerstoff	Sauerstoff in % von PbO_2	
				berechnet	gefunden
27 Tage	5 g (MARINO)	4.870	0.3337	6.696	6.674
29 „	7 g (SCHUCHARDT)	6.754	0.4630	6.696	6.61
18 „	4 g (MARINO)	3.799	0.2604	6.696	6.51
34 „	10 g (KAHLBAUM)	9.5011	0.6513	6.696	6.51
26 „	8 g (MARINO)	7.587	0.5201	6.696	6.50

Aus den erhaltenen Resultaten ersieht man ohne weiteres, daß bei der Reaktion in der ersten, intermediären Stufe 1 Atom Sauerstoff frei wird. Zum Nachweise der Sulfitbildung hat man nur das zunächst erhaltene Produkt mit Schwefelsäure zu versetzen, um eine starke Entwicklung von SO_2 zu bemerken. Die mit H_2S von Blei befreite, salzsaure Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen keinen Rückstand, wodurch die Möglichkeit der Bildung irgend-

welcher Alkalidoppelsulfite ausgeschlossen wird. Bleisulfit wird bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Kaliumpermanganat quantitativ oxydiert. 1.44 g PbSO_3 verbrauchen 95 ccm $\frac{1}{10}$ n. KMnO_4 -Lösung. Gefunden 1.36 g, angewandt 1.44 g PbSO_3 .

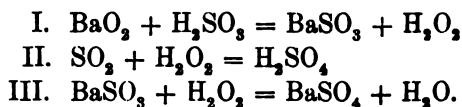
Nach VOGEL¹ wirkt schweflige Säure auf zur Rotglut erhitztes Bleidioxid quantitativ unter Bildung von Sulfat nach der Gleichung:



natürlich kann man unter diesen Bedingungen die Zwischenstufe nicht beobachten. J. MEYER² dagegen nimmt an, daß diese Reaktion in analoger Weise, wie beim Mangandioxyd vor sich geht, nur viel langsamer. Vorstehende Resultate zeigen aber deutlich, wie verschieden der Verlauf der beiden Reaktionen ist, denn bei ganz gleicher Arbeitsweise entsteht im einen Fall stets Dithionat, im anderen Sulfit, ohne daß auch nur eine Spur Dithionssäure auftritt.

3. Reaktion zwischen den wahren Peroxyden und schwefliger Säure.

Nachdem vorstehend gezeigt worden ist, daß die Bildung des Sulfats bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Bleidioxid sekundär erfolgt, war es von Interesse festzustellen, ob dasselbe bei den wahren Peroxyden der Fall ist. Suspendiert man Bariumperoxydhydrat oder Calciumperoxydhydrat $\text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, in Wasser und leitet langsam schweflige Säure ein, so verwandelt sich das Peroxyd nach und nach in Sulfat. Läßt man dagegen auf eine gesättigte Lösung von Natrium- oder Ammoniumbisulfit das Peroxyd derart einwirken, daß immer ein Überschufs von schwefliger Säure, resp. von Bisulfit vorhanden ist, welches die Schwefelsäure, in dem Maße als sie sich bildet, bindet, so besteht der Rückstand, nachdem das Peroxyd verbraucht ist, aus einem Gemisch von Bariumsulfat und Sulfit, und die Lösung enthält eine beträchtliche Menge Alkalisulfat. Immerhin ist die Menge des Sulfits gering. Es folgt daraus, daß bei gegenseitiger Bindung der beiden Sauerstoffatome sich nicht eine der vorhergehenden analoge Reaktion vollzieht, sondern daß die Reaktion: $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{BaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ vorwiegt. Man kann daher die Reaktionsphasen folgendermaßen formulieren:



¹ VOGEL, *Kastn.* 4, 434.

² MEYER, l. c.

Dieser Versuch bildet einen ziemlich deutlichen Beweis für die Bindung der beiden Sauerstoffatome, denn er zeigt, daß dieselben die gleiche Funktion in bezug auf die Absättigung der Valenzen der elektropositiven Metalls besitzen und auch, daß sie gegenseitig miteinander verkettet sind, da sie mit einem Reduktionsmittel, wie der schwefligen Säure, in erster Phase gleichzeitig reagieren. Die Ursache für die überwiegende Bildung von Bariumsulfat ist zweifellos in der größeren Oxydationsfähigkeit des Wasserstoffsperoxyds zu suchen, welches Bariumsulfat zu Sulfat oxydiert.

4. Reaktion zwischen den Sesquioxyden des Eisens, Kobalts, Nickels und schwefliger Säure.

Bekanntlich hat GÉLIS¹ beobachtet, daß man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Ferrihydroxyd und Wasser Dithionsäure erhalten kann. SEUBERT und ELTEN² zeigten ferner, daß die rote Lösung, die man in erster Phase der Reaktion gewinnt, Ferrisulfat enthält und daß sie sich dann unter Dithionatbildung schnell entfärbt:



J. MEYER³ dehnte diese Reaktion auf andere Oxyde aus und konnte konstatieren, daß die Metalle der Eisengruppe sich vorzüglich zur Dithionsäurebildung eignen und eine gute Ausbeute davon geben. MEYER hat ferner feststellen können, daß diese Einwirkung beim Ferrioxyd unabhängig von der angewandten Temperatur verläuft. Ich konnte dieses Resultat bestätigen. Wenn man schweflige Säure auf die in Wasser suspendierten Sesquioxyde des Eisens, Kobalts oder Nickels bis zur vollständigen Sättigung einwirken läßt, dann das Metall mit Barytwasser und den Überschuss der Base mit Kohlensäure ausfällt, so ergibt die filtrierte Lösung nach dem Eindampfen eine gute Ausbeute von Bariumdithionat. Dieser gleiche Reaktionsverlauf bei allen drei Sesquioxyden gibt die Anregung zu einigen theoretischen Betrachtungen.

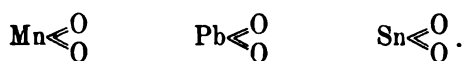
5. Betrachtungen über die Konstitution der Dioxyde und der Sulfite.

Gewöhnlich wird für die Dioxyde, beispielsweise für MnO_2 , PbO_2 , SnO_2 folgende Konstitution angenommen:

¹ GÉLIS, *Ann. chim. phys.* [3] 65, 222.

² SEUBERT und ELTEN, *Z. anorg. Chem.* 4, 86.

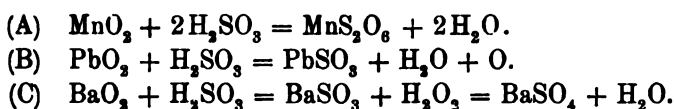
³ J. MEYER, l. c.



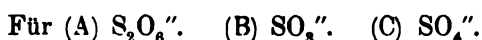
Da jedoch die oben wiedergegebenen Versuche für die beiden Dioxyde zu durchaus verschiedenen Resultaten führten, so erscheint die Annahme logisch, daß die beiden Sauerstoffatome im Bleidioxyd in anderer Weise gebunden seien als im Mangandioxyd. Eine dem Bariumsuperoxyd analoge Verkettung wird man von vornherein ausschließen, weil PbO_2 und MnO_2 mit HCl Verbindungen einer höheren Form als MX_2 geben; hieraus folgt, daß der Sauerstoff an das Metall mit mehr als 2 Valenzen gebunden sein muß. Vergewärtigen wir uns den Mechanismus der beiden Reaktionen, so finden wir, daß Mangan sowohl wie Blei bei der Reduktion in derselben Masse ihre Valenz vermindern, indem sie von MX_4 in MX_2 übergehen, und daß der Schwefel der schwefligen Säure während der Oxydation sechswertig bleibt. Der einzige wesentliche Unterschied ist daher folgender: Im Falle des Mangandioxyds handelt es sich um eine Art von Kondensation, ohne daß Sauerstoff frei wird, während beim Bleidioxyd quantitativ ein Atom Sauerstoff entbunden wird.

Außerdem steht fest, daß Bleidioxyd mit Säuren kein Wasserstoffsuperoxyd gibt, womit auch das Verhalten bei der Einwirkung der schwefligen Säure im Einklang steht; denn in allen den Fällen, in denen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, wie bei den wahren Peroxyden, ist das Endprodukt der Reaktion Sulfat mit Spuren von Sulfit, nicht aber umgekehrt, wie es tatsächlich beim Bleidioxyd der Fall ist. Dies scheint eine ganz allgemein gültige Regel zu sein, da sich selenige Säure, und wahrscheinlich auch tellurige Säure, ebenso verhält. Behandelt man nämlich Bleidioxyd mit seleniger Säure, so erhält man Selenit unter Entwicklung von Sauerstoff, während unter gleichen Bedingungen Mangandioxyd einfach die selenige Säure addiert und so eine Verbindung ergibt, die von dem gewöhnlichen Manganoselenit verschieden ist.¹ Zur besseren Erläuterung der Verschiedenheiten in der Einwirkung der schwefligen Säure dienen folgende schematische Gleichungen:

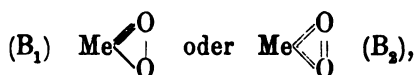
¹ Es handelt sich wahrscheinlich um eine Verbindung, die verschieden von der von LAUGIER erhaltenen ist, die vielleicht dem Dithionat entspricht. (*Bull. soc. chim.* 47, 915; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887), 684). — In einer weiteren Mitteilung werde ich die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften dieser neuen, interessanten Verbindungen behandeln.



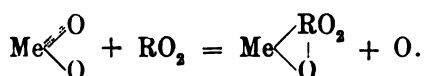
Analoge Reaktionen ergeben sich für die selenige Säure. Als Resultat erhält man also:



Wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei den Typen (A) und (B) das Metall vierwertig sein muß, daß ferner beim Typus (A) die beiden Sauerstoffatome mit allen ihren Valenzen an das Metall gebunden sein müssen, weil sie leicht eine additionelle Verbindung eingehen und schließlich, daß beim Typus (C) die beiden Sauerstoffatome sicher untereinander in Bindung stehen, da sie Wasserstoffperoxyd ergeben, so kommen für den Typus (B) nur zwei neue Auffassungen in Betracht:



man nach den bisherigen Erfahrungen den Sauerstoff entweder als zweiwertig oder als vierwertig annehmen kann.¹ Die Möglichkeit mit der ein Atom Sauerstoff frei wird, würde auf eine verschiedene Bindungsweise der beiden Sauerstoffatome zum Metall hindeuten, was mit der Formel (B₁) im Einklang steht. Diese Dityde wären also gewissermaßen als Derivate eines vierwertigen Sauerstoffatoms anzusehen und die Reduktion würde sich auf die Spaltung der labilen Bindungen beschränken, wie folgendes Schema zeigt:



Diese Anschauung würde eine Bestätigung in dem Nachweise finden, daß das entstehende Sulfit asymmetrisch konstituiert wäre. — Erst man Bleisulfit mit einer äquimolekularen Menge von Dimethylsulfat² einige Zeit auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas

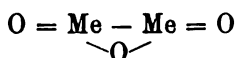
¹ W. HINRICHSSEN, Valenzlehre: Sammlg. AHBENS. Vorträge VII, S. 63, (1902).

² Auf Anregung von Prof. ANGELI, dem ich zu lebhaftem Danke verpflichtet bin, wählte ich Methylsulfat, da die Esterifikation mit Jodalkylen schon die Bildung von Spaltungsprodukten kompliziert wird.

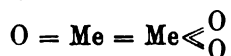
Alkohol kochen, so bildet sich Bleimethylsulfonat. Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von Methylsulfat auf das durch doppelte Umsetzung gewonnene Sulfit. Da man also ebenso- wohl von der Verbindung aus Dioxyd und SO_2 , wie von dem durch doppelte Umsetzung erhaltenen Sulfit aus zu denselben Estern gelangt, so ist damit experimentell bestätigt, daß die durch Einwirkung von SO_2 erhaltenen Sulfitte asymmetrische Konstitution besitzen.

Die Formel (B_2) dürfte weniger wahrscheinlich sein, da man in Anbetracht der Symmetrie des Moleküles und der gleichförmigen Bindungsweise der beiden Sauerstoffatome mit dem Metall, entweder die Bildung von Wasserstoffsperoxyd und symmetrischem Sulfit oder eine Additionsverbindung erwarten sollte, was im Gegensatz zum experimentellen Befunde steht. Ein wahres Additionsprodukt erhält man dagegen bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf das Mangandioxyd, sehr wahrscheinlich deshalb, weil die beiden Sauerstoff- atome mit allen ihren Valenzen an das Metall gebunden sind und nicht untereinander. Diese Fähigkeit zur Bildung einer additionellen Verbindung finden wir bei den Sesquioxyden der Eisengruppe wieder.

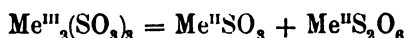
Da also die Existenz der drei Klassen von Reaktionen (A)(B)(C) sichergestellt ist, so muß man annehmen, daß auch in den Sesqui- oxyden von Fe, Co und Ni und wahrscheinlich auch in den anderen Sesquioxyden eine Gruppe $>\text{MeO}_2$ präexistiert, die zur Bildung von Dithionsäure befähigt ist. Die gewöhnlich für die Sesquioxyde angenommene Konstitutionsformel



wird daher mit einiger Wahrscheinlichkeit in derartigen Fällen durch eine andere vom Typus



ersetzt werden müssen, da diese den Zerfall



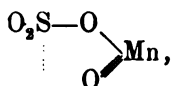
besser zum Ausdruck bringt.

Die oben erörterten Anschauungen über die Konstitution der Sulfitte und die Bildung des Mangandithionats läßt auch Schlüsse über die Konstitution der Dithionsäure zu. Nach MENDELEJEV¹

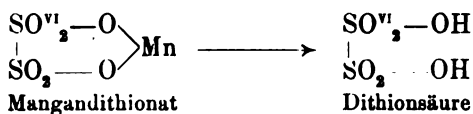
¹ MENDELEJEV, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 871.

soll die Dithionsäure eine der Oxalsäure analoge Konstitution besitzen und der Schwefel zweiwertig sein, während sie nach MICHAELIS¹ vierwertigen Schwefel enthält.

Wenn nun die schweflige Säure eine unsymmetrische Struktur besitzt und das Mangandithionat als Additionsprodukt von 2 Mol. SO₂ mit einer Molekel des Dioxyds anzusehen ist, so ist das Schwefelatom sechswertig und da die Gruppe $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}\text{O}_2$ als solche präexistiert, wenn eine der beiden Valenzen sich mit dem Sauerstoffe bindet, so muß die andere sich mit der entsprechenden Valenz der zweiten Molekel vereinigen. Wenn außerdem bei der Bildung des Mangandithionats kein Sauerstoff frei wird, sondern die SO₂ sich addiert, so ist es klar, daß das Metall mit dem Schwefel durch Vermittelung des Sauerstoffs gebunden bleibt; es wird sich daher eine Kette folgender Form bilden:



die Dithionat entstehen läßt, wenn das zweite Sauerstoffatom mit der zweiten Molekel SO₂ reagiert hat. Die am besten mit den experimentellen Tatsachen in Einklang stehende Formel muß sich daher meines Erachtens vom 6-wertigen Schwefel ableiten:



¹ MICHAELIS, *Lieb. Ann.* 170, 37; siehe auch SPRING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1873, 1108 und DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* I, S. 653.

Florenz, *Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori*, Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1907.

Über Chromate.

Von

S. H. C. BRIGGS.¹

1. Chromate von Nickel und Kobalt.

Alle Chromate dieser Metalle, die man in der Literatur beschrieben findet, sind entweder basische Salze oder Doppelchromate, und weder die Monochromate noch die Bichromate sind bisher erhalten worden. In der vorliegenden Mitteilung wird ein Bericht gegeben über die Darstellung der Bichromate $2\text{NiCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie der Kobaltverbindungen aus der Reihe der Doppelchromate mit 6 Molen Wasser.

Nickelbichromat, $2\text{NiCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

5.5 g Nickelcarbonat (70 % NiO) wurden mit einer Lösung von 10.5 g CrO_3 in 7.5 ccm Wasser in einem weiten Rohr mit Rückflusskühler in einem Ölbad gekocht. Wenn das Carbonat vollständig gelöst war, wurde der Kühler entfernt und die filtrierte Flüssigkeit verdampft, bis sich an der Oberfläche Krystalle abschieden. Hierauf wurde der Kühler wieder aufgesetzt und die Lösung gekocht, bis sich gut entwickelte Krystalle an den Wänden des Rohres zeigten. Die kalte Flüssigkeit wurde mit wenig Wasser verdünnt und schnell an der Pumpe filtriert, worauf die Krystalle mit wenig Wasser gewaschen, und mit Alkohol und Äther getrocknet wurden.

Das Bichromat wurde so in Form eines glänzenden Krystallpulvers erhalten, dessen Farbe der des Silberchromats ähnlich war. Unter dem Mikroskop schien es aus rotbraunen durchsichtigen Prismen zu bestehen. Es löste sich etwas langsam in kaltem Wasser, schnell aber beim Erwärmen und zerfloß an der Luft.

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

	Gefunden:	Berechnet für $2\text{NiCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
NiO	24.98 %	24.74 %
CrO ₃	66.61 66.41	66.31

Kobaltbichromat, $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Kobaltverbindung wurde aus 21 g CrO₃, 11 g Kobaltcarbonat und 15 ccm Wasser in derselben Weise wie das Nickelchromat hergestellt. Das Produkt, welches mit wenig Wasser gewaschen und schnell mit Alkohol und Äther getrocknet wurde, bestand aus glänzend schwarzen Krystallen, die sich im Wasser sehr leicht lösten und an der Luft zerflossen. Zur Analyse wurde das Chrom als Mercuröchromat bestimmt und das Kobalt in dem filtrierten Filtrat mit Alkali in der üblichen Weise gefällt, nachdem das überschüssige Mercurosalz mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällt war.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
Co	20.11 %	20.12 %
CrO ₃	67.90	68.28

Ammoniumkobaltchromat, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Zur Fortsetzung der früheren Untersuchung über das Magnesium- und Nickelsalz in der Reihe der Doppelchromate mit 6 Molekeln Wasser¹ wurde jetzt die Kobaltverbindung untersucht. Diese Substanzen sind sehr unbeständig und nur das Ammoniumsalz ist im reinen Zustande erhalten worden.

30 g Ammoniumchromat in 60 ccm Wasser von 20° wurden langsam zu einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Lösung von 10 g krystallisiertem Kobaltacetat in 120 ccm Wasser hinzugefügt. Die Temperatur liefs sich nicht über -5 steigen. Nach kurzer Zeit krystallisierte das Doppelsalz aus der Lösung aus; es wurde abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Man erhielt 14 g.

	Gefunden:	Berechnet:
Co	13.90 %	13.55 %
CrO ₃	45.55	45.98
NH ₃	7.93	7.83

Die Verbindung krystallisiert in gut ausgebildeten braungelben Prismen. Läßt man sie einige Tage bei 8° stehen, so wird die

¹ *Trans. Chem. Soc.* 85, 677.

Farbe dunkler und es geht Wasser fort. Bei 20° fand die Zersetzung schnell statt, indem eine große Menge Wasser im Verlaufe weniger Stunden abgegeben wurde. Eine zersetzte Probe, die über Schwefelsäure bei Atmosphärendruck getrocknet war, enthielt 52.7% CrO₃; einen Gewichtsverlust von 3H₂O entsprechen 52.5%. Die Zersetzung fand demnach in derselben Weise statt, wie beim Kaliumnickelchromat.¹

Cäsiumkobaltchromat, Cs₂Co(CrO₃)₂·6H₂O.

Diese Verbindung konnte nicht im reinen Zustande erhalten werden, sondern nur im Gemisch mit basischem Salz, wie die Analyse zeigt. Die Darstellung wurde in derselben Weise ausgeführt wie beim Ammoniumsalz. 2 g Cäsiumchromat in 6 ccm möglichst kaltem Wasser wurden zu einer Lösung von 1.2 g krystallisiertem Kobaltacetat bei -5° hinzugefügt. Die Temperatur des Gemisches wurde auf -5 bis 6° gehalten und das Cäsiumchromat langsam und unter heftigem Umschütteln hinzugefügt. Es schieden sich kleine, glänzende Krystalle gemischt mit etwas braunem Pulver aus. Sie wurden nach dem Trocknen durch Waschen mit Alkohol und Äther analysiert.

	Gefunden:	Berechnet für Cs ₂ Co(CrO ₃) ₂ ·6H ₂ O:
Co	9.95 %	8.87 %
CrO ₃	30.85	30.10

Kalium- und Rubidiumverbindung konnten nicht erhalten werden.

Der Unterschied der Beständigkeit der Nickel- und Kobaltverbindungen dieser Reihe ist sehr auffallend. Von den Nickelverbindungen, die alle herstellbar sind, ist das Kaliumsalz bei gewöhnlicher Temperatur sehr effloreszierend, und das Rubidiumsalz gleichfalls bei heißem Sommerwetter. Ammonium- und Cäsiumverbindungen können jahrelang ohne Änderung aufbewahrt werden, im ausgesprochenen Gegensatz zu dem oben beschriebenen unbeständigem Kobaltsalz.

Ähnliche Versuche, bei denen beabsichtigt war, Kupfer- und Zinkverbindungen herzustellen, waren gleichfalls ohne Erfolg.

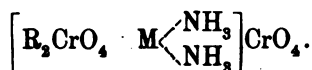
2. Konstitution einiger Doppelchromate.

Die Konstitution der Doppelchromate mit 6 Molekülen Wasser kann in der folgenden Weise in Übereinstimmung mit der von

¹ l. c.

WERNER für die entsprechende Reihe von Doppelsulfaten aufgestellten Formel ausgedrückt werden $\left[M(H_2O)_6 \right] CrO_4 R$.

Vor einigen Jahren beschrieb ich eine Reihe von ammoniakalischen Doppelchromaten der allgemeinen Formel $R_2 M(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$.¹ Diese Verbindungen krystallisieren aus einer ammoniakalischen Lösung ihrer Komponenten erst, wenn der Überschufs von Ammoniak an der Luft entwichen ist. Sie sind deswegen eher von den niedrigeren Metallammoniumkomplexen, nämlich $(M.2NH_3)^+$ als von $(M.4NH_3)^+$ abzuleiten, und da sie bemerkenswert stabile Verbindungen sind, so sind sie streng koordiniert im Sinne von WERNERS Theorie. Die folgende Formel bringt diese Eigenschaften zufriedenstellend zum Ausdruck:



Ähnliche Sulfate sind nicht beständig, da die Chromate in vollkommen reinem Zustande aus sulfathaltigen Lösungen erhalten werden konnten.

Es ist möglich, daß die neuerdings von GRÖGER² beschriebenen Doppelchromate mit 2 Molen Wasser den erwähnten Ammoniakverbindungen in der Konstitution ähnlich sind. Ungleich den Doppelsalzen mit 6 Molekülen Wasser, die leicht löslich sind, lösen sich die Dihydrate im Wasser nicht, so daß sie also eine andere Konstitution besitzen müssen.

3. Chromate von Kupfer, Zink und Cadmium.

Infolge der großen Ähnlichkeit der Chromate und Sulfate, wie man sie besonders bei den Salzen der Alkalimetalle bemerkt, wäre zu erwarten, daß die Chromate von Kupfer, Zink und Cadmium leicht lösliche Verbindungen sind, die sich aus ihren Lösungen mit Kristallwasser abscheiden und zwar in Formen, die den entsprechenden Sulfaten isomorph sind.

In der Tat wurde von KOPP³ gezeigt, daß isomorphe Gemische von Chromate und Sulfate von Kupfer und Zink herstellbar sind. Der Gehalt an Chromat war jedoch nur niedrig, Mangan, Cadmium und Nickel gaben ähnliche isomorphe Gemische.

¹ *Trans. Chem. Soc.* 83 (1903), 391.

² *Z. anorg. Chem.* 44, 453; 49, 195; 51, 348; 54, 185.

³ *Ann.* 57 (1846), 386.

Die Monochromate von Kupfer, Zink und Cadmium wurden in reinem Zustande zuerst von SCHULZE¹ isoliert. Er fand jedoch, daß sie sich von den Sulfaten durchaus unterschieden, indem sie wasserfrei und unlöslich in Wasser waren.

Bei der vorliegenden Untersuchung sind Versuche gemacht worden, die Monochromate aus nicht wässrigen Lösungsmitteln herzustellen, um wenn möglich festzustellen, ob Chromate, die in ihren Eigenschaften den Sulfaten ähnlich sind, herstellbar wären. Zu diesem Zweck wurde eine wasserfreie, alkoholische Lösung von Cuprichlorid mit den Chromaten verschiedener Basen gefällt. Die Versuche waren nicht erfolgreich. Piperidiniumchromat gab eine Additionsverbindung $(\text{Cu} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N})\text{CrO}_4$. Mit Diphenyliodoniumchromat wurde ein Niederschlag gebildet, dessen Zusammensetzung unbestimmt war, indem er alle reagierenden Gruppen enthielt, und aus dem keine bestimmte Verbindung isoliert werden konnte.

Nach ihrer Unlöslichkeit und dem Fehlen von Wasser zu urteilen, scheinen SCHULZES Chromate polymerisierte Formen zu sein. Es gibt kein Mittel, diese Annahme experimentell zu prüfen, aber es mag bemerkt werden, daß andere Chromate gleichfalls Beweise für eine Polymerisation liefern. So sind die Chromate von Silber und Quecksilber alle mehr oder weniger tiefrot, während die Chromate im allgemeinen zitronengelb gefärbt sind. Die Rotfärbung kann sich stark verändern, wie man besonders beim Mercurochromat sieht, welches man in verschiedenen Formen erhalten kann, von einem tiefbraunroten Pulver bis zu einem scharlachfarbenen kristallinen Niederschlag, je nach der Art der Darstellung.

Wenn die Restaffinität des Metalles wie in den Verbindungen $\text{Zn} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{CrO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,² $(\text{Cd} \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{CrO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,³ $\text{CuCrO}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ⁴ gesättigt ist, so besitzen die Produkte ganz normale Eigenschaften und geben keine Andeutung einer Polymerisation mehr, indem sie einerseits ganz leicht in Wasser löslich sind, wenn hinreichend Ammoniak zugegeben wird, um ihre Zersetzung zu verhindern, und indem sie andererseits auch Krystallwasser enthalten. Die Verbindungen $(\text{Ag} \cdot 2\text{NH}_3) \cdot \text{CrO}_4$ ⁵ und $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ⁶ sind gleichfalls

¹ *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 148.

² BIELER, *Ann. Chem.* 151 (1869), 223.

³ MALAGUTI und SARZEAU, *Ann. Chim.* [3] 9, 431.

⁴ *Trans. Chem. Soc.* 85 (1904), 673.

⁵ MITSCHERLICH, *Pogg. Ann.* 12, 141.

⁶ Siehe unten.

lösliche Substanzen und besitzen die normale Farbe der Chromate oder Bichromate. Wem nun SCHULZES Chromate und die roten Chromate von Silber und Quecksilber polymerisierte Produkte sind, in denen die Polymerisation durch Vereinigung der Restaffinitäten des Metalles in einem Molekül mit denen der Säure in einem anderen Molekül zustande kommt, so erhalten die obigen Tatsachen eine unmittelbare Erklärung.¹

Experimenteller Teil.

KOPPS isomorphe Gemische wurde sehr leicht erhalten durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Kalium- oder Ammoniumchromat zu einer gesättigten Lösung des Sulfates bei 50—60°, so lange sich der zuerst gebildete Niederschlag beim Schütteln auflöste. Das isomorphe Gemisch von Sulfat und Chromat schied sich beim Abkühlen der Lösung in smaragdgrünen Krystallen aus.

Obwohl frisch gefälltes Kupferhydroxyd nicht vollständig in seiner Lösung von einem Äquivalent Chromsäure löslich ist, kann man in Gegenwart von 40 Äquivalenten Kupfersulfat in konzentrierter Lösung eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten. Aus dieser setzte sich beim Kühlen gleichfalls ein Gemisch von Chromat und Sulfat ab. Bei einer Reihe von Präparaten der Mischkristalle der Kupfersalze ging die vorhandene Chromatmenge nie über 3 oder 4% hinaus.

Kupfersilicofluorid hat einen noch deutlicheren Einfluss als Kupfersulfat bei der Förderung der Auflösung von Kupferhydroxyd in Chromsäure, indem nur 8 Äquivalente des Silicofluorides erforderlich sind, um eine klare Lösung zu geben. Beim Verdampfen scheiden sich aus einer solchen Lösung Krystalle von Kupfersilicofluorid gemischt mit einer geringen Menge von basischem Chromat aus, es wurden jedoch keine Doppelverbindungen erhalten.

Piperidiniumchromat wurde hergestellt durch Zusatz von 2 Teilen Piperidin zu einem Teil Chromtrioxyd in wenig Wasser und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure. Es schieden sich sehr lösliche kleine gelbe Krystalle aus, die über Calciumchlorid getrocknet wurden. An der Luft wurden sie braun, wobei sich der Geruch von Piperidin zeigte. Sie enthielten 35.62% CrO_3 . $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH})_2$, CrO_4 erfordert 34.74%. Wenn eine alkoholische Lösung von 3 g

¹ Vgl. WERNER, Über die Polymerisation von Silberchlorid. *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 41.

dieses Chromates zu einer alkoholischen Lösung von 1.5 g wasserfreiem Cuprichlorid hinzugefügt wurde, bildete sich ein brauner Niederschlag, während die Flüssigkeit tief gelb blieb. Der braune Niederschlag hatte die Zusammensetzung, die der Formel $(\text{Cu} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}) \cdot \text{CrO}_4$ entspricht.

	Gefunden:	Berechnet:
CuO	15.18 %	15.30 %
CrO ₄	19.41	19.24

Es ist demnach klar, daß sich Piperidiumchromat in alkoholischer Lösung in Piperidin, Wasser und Piperidiniumbichromat zersetzt, ebenso wie Ammoniumchromat in wässriger Lösung Ammoniak verliert.

Diphenyliodoniumchromat wurde hergestellt durch Erhitzen von Silberchromat mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Diphenyliodoniumjodid, da das Jodid in absolutem Alkohol zu wenig löslich ist, um die Anwendung dieses Lösungsmittels allein zu gestatten.

5 g Diphenyliodoniumjodid und 2.5 g Silberchromat wurden in einem Mörser durch Zerreiben innig miteinander gemischt und dann mit 25 ccm 90%igem Alkohol erwärmt, wobei man die Flüssigkeit heftig schüttelte, um die Reaktion so schnell wie möglich vollständig zu Ende zu führen.

Das Silberjodid wurde abfiltriert, mit kleinen Mengen Alkohol ausgewaschen und die vereinigten Filtrate bis zur Krystallisation über Schwefelsäure im Vakuum verdampft. Es schieden sich 3 g des Chromates neben etwas Bichromat aus. Für die Analyse wurde die Verbindung gereinigt durch schnelles Umkrystallisieren aus Wasser (1) oder durch Auflösen in Alkohol und Fällung mit Äther (2).

	Gefunden:	Berechnet für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}]_2\text{CrO}_4$:
CrO ₄	1. 14.90 2. 14.88 %	14.70 %

Beim schwachen Erwärmen zersetzte sich die Verbindung heftig unter Erglühen. Auch heißes Wasser zersetzte sie schnell.

Eine alkoholische Lösung des Salzes wurde zu einer alkoholischen Lösung von einem Äquivalent wasserfreien Cuprichlorid gesetzt. Es fiel ein braunes Pulver aus, welches Diphenyliodonium, Chlor, Kupfer und Chromat enthielt, aus dem jedoch eine bestimmte

¹ l. c.

Substanz sich nicht isolieren liefs. Es ergab sich kein Niederschlag, wenn Diphenyliodoniumchromat in siedender alkoholischer Lösung mit der Kupferverbindung des Acetessigesters behandelt wurde.

Schulzes Chromate.

Die von SCHULZE beschriebenen Monochromate¹ wurden gleichfalls hergestellt und die folgende Beschreibung dieser Substanzen wird beigefügt, da SCHULZE keine quantitativen Daten über ihre Darstellung gegeben hat.

Kupfermonochromat. 3 g Kupfercarbonat (69% CuO) wurden zu einer Lösung von 2.4 g CrO₃ in 20 ccm Wasser hinzugefügt. Nachdem die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hatte, wurde das Gemisch in einem zugeschmolzenen Rohr 2 oder 3 Stunden auf 200° erhitzt. Es entstand ein glänzendes Krystallpulver, das aus rotbraunen Prismen bestand. Die Verbindung war in einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat unlöslich.

	Gefunden:	Berechnet:
CuO	44.51 %	44.30 %
CrO ₃	55.17	55.70

Dieselbe Verbindung wurde in Form eines ziegelroten Pulvers erhalten, als 21 g CrO₃, 12 g Kupfercarbonat (69% CuO) und 15 ccm Wasser in einem Ölbad unter Rückfluß gekocht wurden. Nach dem Waschen mit wenig Wasser und dem Trocknen im Exsikkator enthielt das Produkt 54.9% CrO₃, während CuCrO₄ 55.7% erfordert.

Cadmiummonochromat wurde hergestellt aus 3.5 g CdO, 3.6 g CrO₃ und 20 ccm Wasser, indem das Gemisch 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt wurde. Es ist ein gelbes Pulver, bestehend aus durchsichtigen Prismen

	Gefunden:	Berechnet für CdCrO ₄ :
CdO	57.10 56.61 %	56.19 %
CrO ₃	43.35 43.70	43.81

Die Verbindung war im Überschufs einer heifsen konzentrierten Lösung von Cadmiumsulfat löslich, und die durchsichtigen Krystalle, die sich beim Abkühlen abschieden, waren glänzend gelb gefärbt durch das Chromat, welches sich offenbar in isomorpher Mischung mit dem Sulfat befand.

¹ l. c.

Zinkmonochromat. Beträchtliche Schwierigkeiten zeigten sich bei der Darstellung dieser Verbindung. In Gegenwart von viel Wasser bildeten sich basische Salze, während sich sehr konzentrierte Lösungen bei der hohen Temperatur, auf die sie erhitzt wurden, offenbar unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzten, da sich beim Öffnen des Rohres Druck zeigte.

4 g CrO_3 , 3 g ZnO und 20 ccm Wasser wurden 3 Stunden auf 200° erhitzt, wobei sich ein feinkristallinisches gelbes Pulver der Zusammensetzung $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildete.

	Gefunden:	Berechnet:
ZnO	57.90 %	57.95 %
CrO_3	35.86	35.64

Ein ziemlich reines Monochromat wurde schliesslich in der folgenden Weise erhalten. 4.5 g CrO_3 , 4.5 g Zinkcarbonat (70% ZnO) und 5 ccm Wasser wurden gemischt und in einem zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 220° erhitzt. Das entstandene hellgelbe Pulver bestand bei der Betrachtung unter dem Mikroskop aus citronengelben Prismen und einer kleinen Menge einer amorphen Substanz, die offenbar ein basisches Salz war, wie sich aus der Analyse ergab. Gefunden wurden 47.3% ZnO , während ZnCrO_4 44.85% erfordern. 2 g dieses Präparates wurden mit 0.6 g CrO_3 in 0.5 ccm Wasser gekocht und von Zeit zu Zeit eine weitere Wassermenge hinzugefügt, um den Verdampfungsverlust zu ergänzen. Nach 20 Minuten wurde der feste Stoff abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und über Schwefelsäure in einem Exsikkator getrocknet. So erhielt man ein glänzendes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop homogen erschien, und aus citronengelben Prismen bestand. In grösserer Menge war es ziemlich viel dunkler in der Farbe, wegen des mechanisch von den Kristallen eingeschlossenen Dichromates, dessen Gegenwart auch die Analyse ergab.

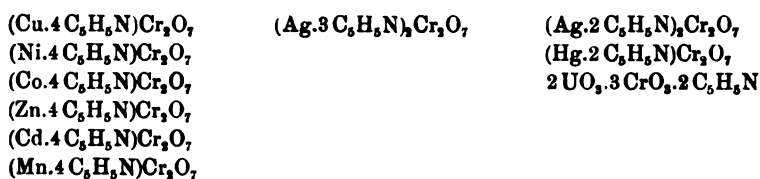
	Gefunden:	Berechnet für ZnCrO_4 :
ZnO	42.80 %	44.85 %
CrO_3	57.41	55.15

4. Verbindungen von Pyridin mit Bichromaten.

Wenn ein Chromat, ein Bichromat oder Chromsäure zu einer Kupfersalzlösung, die Pyridin enthält, hinzugefügt wird, so wird ein charakteristischer Niederschlag von der Formel $(\text{Cu} \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$ ausgefällt.

Die Bichromate anderer Metalle, die eine ausgesprochene Restaffinität besitzen, geben entsprechende Verbindungen und es sind soviel Stoffe dieser Art wie möglich dargestellt worden, um das Verhältnis vom Pyridin zum Metall in den verschiedenen Fällen vergleichen zu können. Die Ergebnisse können neben den von GROSSMANN und HÜNSELER¹ erhaltenen betrachtet werden, die eine ähnliche Untersuchung über die Rhodanide ausführten.

Die folgenden Verbindungen sind dargestellt worden und werden weiter unten beschrieben.



Die Analyse dieser Verbindungen war basiert auf die genaue Bestimmung von Säure und Metall. In den meisten Fällen wurde die so erhaltene Formel durch Destillation der Verbindung mit Alkali und Auffangen des Pyridins in Normalsäure bestätigt. Die verbleibende Säure wurde dann titriert unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Bei der Quecksilberverbindung wurde das Pyridin durch Verbrennung bestimmt, da hier eine genauere Bestimmung nötig war als bei den anderen Verbindungen.

Alle diese Stoffe sind kaum löslich im Wasser und unlöslich in organischen Lösungsmitteln einschliesslich Alkohol, Äther, Pyridin und Benzol. Die meisten derselben sind bei gewöhnlicher Temperatur sehr stabil, zersetzen sich aber heftig beim starken Erhitzen.

Kupferbichromat-Tetrapyridin, (Cu.4C₅H₅N)C₂O₇.

12 g Kaliumbichromat in 80 ccm Wasser wurden zu einer Lösung von 10 g krystallisiertem Kupfersulfat und 13.5 g Pyridin in 60 ccm Wasser zugegeben. Der grüne Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, im Exsikkator über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet (1) oder er wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen (2).

Die in dieser Weise dargestellte Verbindung stellte ein hellgrünes Pulver dar, welches aus aufserordentlich kleinen Krystallen bestand. Es wurde auch erhalten in Form gut ausgebildeter dunkel-

¹ Z. anorg. Chem. 46 (1905), 361.

grüner Prismen, wenn das Pulver mit Wasser und Pyridin im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt wurde, oder wenn man Pyridin in keinen Mengen zu einer siedenden Lösung von Kupferbichromat, welche zur Verhinderung der Ausfällung von basischem Salz einen hinreichenden Chromsäureüberschufs enthielt, zusetzte (3).

	Gefunden:			Berechnet für $(\text{Cu.4C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$:
	1	2	3	
CrO ₃	33.68	33.40	33.33 %	33.59 %
CuO	13.35	13.28	—	13.36
C ₅ H ₅ N	52.9	—	—	53.06

Nickelbichromat-Tetrapyridin, $(\text{Ni.4C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3 g Nickelcarbonat (70 % NiO) und 7.5 g CrO₃ wurden in 300 ccm Wasser gelöst und die Lösung so lange mit einem Gemisch von Pyridin mit 3 Volumen Wasser in der Hitze versetzt, wie sich der zuerst gebildete Niederschlag beim Schütteln löste. Die filtrierte Lösung liefs man abkühlen, worauf sich die Verbindung in glänzenden rotbraunen Krystallen abschied. Das Verfahren wurde wiederholt, bis alles Nickel ausgefällt war.

	Gefunden:	Berechnet für $(\text{Ni.4C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$:
NiO	12.76 %	12.64 %
CrO ₃	33.68	33.86
C ₅ H ₅ N	54.1	53.5

Kobaltbichromat-Tetrapyridin, $(\text{Co.4C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Die schwarzen Prismen, welche man beim Zusatz einer Lösung von Kaliumbichromat zu einer heißen Lösung von 6 g Kobaltchlorid (krystallisiert) und einen Überschufs von Pyridin in 400 ccm Wasser erhält, waren unrein. Die reine Verbindung wurde in Form eines dunkelbraunen Pulvers erhalten, als eine kalte gesättigte Lösung von 6 g Kaliumbichromat zu einer kalten Lösung von 5 g krystallisierten Kobaltchlorid und 10 g Pyridin in 50 ccm Wasser hinzugegeben wurde. Der Niederschlag wurde mit pyridinhaltigem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

	Gefunden:	Berechnet für $(\text{Co.4C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$:
Co	10.20 %	9.98 %
CrO ₃	33.52	33.83

Zinkbichromat-Tetrapyridin, $(\text{Zn.4C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cr}_2\text{O}_7$.

2 g Zinkoxyd und 5 g Chromtrioxyd wurden in 200 ccm Wasser gelöst und die siedende Lösung mit 9 g Pyridin versetzt. Die Ver-

bindung schied sich in glitzernden, orangefarbenen Prismen aus, die abfiltriert, mit pyridinhaltigem Wasser gewaschen, und mit Alkohol und Äther getrocknet wurden.

	Gefunden:	Berechnet für $(Zn.4C_5H_5N)Cr_2O_7$:
ZnO	13.27 %	13.62 %
CrO ₃	33.32	33.48
C ₅ H ₅ N	52.4	52.9

Cadmiumbichromat-Tetrapyridin, $(Cd.4C_5H_5N)Cr_2O_7$.

5 g Chromtrioxyd und 2.5 g Cadmiumoxyd wurden in 500 ccm Wasser gelöst. Zur siedenden Lösung wurden 9 g Pyridin hinzugefügt, worauf man die Flüssigkeit filtrierte. Das Filtrat schied beim Abkühlen orangefarbige Krystalle des Bichromates ab. Die Mutterlauge wurde mit dem Rückstande gekocht, und das Verfahren wiederholt, bis die gesamte Verbindung krystallisiert war.

	Gefunden:	Berechnet für $(Cd.4C_5H_5N)Cr_2O_7$:
CdO	19.50 %	19.96 %
CrO ₃	30.79	31.04
C ₅ H ₅ N	49.3	49.00

Manganbichromat-Tetrapyridin, $(Mn.4C_5H_5N)Cr_2O_7$.

6 g gewöhnliches Mangansulfat in 60 ccm Wasser wurden in der Kälte zu einer Lösung von 3 g Chromtrioxyd und 9 g Pyridin in 30 ccm Wasser hinzugefügt. Das Salz wurde mit pyridinhaltigem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet, es roch stark nach Pyridin.

	Gefunden:	Berechnet für $(Mn.4C_5H_5N)Cr_2O_7$:
CrO ₃	34.37 %	34.08 %
C ₅ H ₅ N	53.6	53.8

Silberbichromat-Hexapyridin, $(Ag.3C_5H_5N)_2Cr_2O_7$.

Eine heisse Lösung von 1.7 g Silbernitrat und 2 g Pyridin in 20 ccm Wasser wurde in eine heisse Lösung von 2 g Chromtrioxyd und 5 g Pyridin in 10 ccm Wasser hineingegossen und eine weitere Menge Pyridin hinzugefügt, um den ausgeschiedenen Niederschlag aufzulösen. Aus der filtrierten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten glänzende orangefarbene Platten ab, die mit pyridinhaltigem Wasser gewaschen und über Ätzkalk getrocknet wurden. Aus den Krystallen entwich beim schwachen Erwärmen oder an der Luft Pyridin.

	Gefunden:	Berechnet für $(Ag.3C_5H_5N)_2Cr_2O_7$:
Ag	23.75 %	23.81 %
CrO ₃	22.05	22.08

Silberbichromat-Tetrapyridin, $(Ag.2C_5H_5N)_2Cr_2O_7$.

Diese Substanz wurde hergestellt durch Auflösen der soeben beschriebenen Verbindung in einer beträchtlichen Menge Wasser, die eine kleine Menge Pyridin enthielt, und Abkühlen der Lösung, wobei sich orange Prismen ausschieden.

	Gefunden:	Berechnet für $(Ag.2C_5H_5N)_2Cr_2O_7$:
Ag	28.87 %	28.84 %
CrO ₃	26.51	26.75
C ₅ H ₅ N	43.9	44.41

Mercuribichromat-Dipyridin, $(Hg.2C_5H_5N)Cr_2O_7$.

Es sind zwei Stoffe von dieser Formel erhalten worden, von denen der eine sich in Gegenwart von wenig Pyridin bildete und aus orangefarbenen Prismen bestand, während die andere in goldgelben Blättchen aus einer Lösung, die überschüssiges Pyridin enthielt, auskristallisierte.

Orangefarbiges Salz.

5 g Mercurinitrat und 3.5 g Chromtrioxyd wurden in 600 ccm Wasser gelöst, welches eine hinreichende Menge Salpetersäure enthielt, um die Fällung von Quecksilberchromaten beim Erhitzen zu verhindern. 3.5 g Pyridin, verdünnt mit dem 3—4fachen Volumen Wasser, wurden zu der siedenden Lösung hinzugefügt. Beim Abkühlen schieden sich glänzende orangefarbene Prismen aus. Diese wurden abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

	Gefunden:			Berechnet:
	1	2	3	
Hg	34.44	—	34.94	34.82
CrO ₃	34.94	34.53	—	34.86
C	—	—	20.78	20.88
H	—	—	1.96	1.76

Goldgelbes Salz.

3.5 g Chromtrioxyd und 12 g Pyridin in 200 ccm Wasser wurden zum Sieden erhitzt, und die siedende Lösung mit einer Lösung von 5 g Mercurinitrat in 200 ccm mit Salpetersäure angesäuertem Wasser versetzt. Die Verbindung schied sich sofort in glänzenden Blättchen

aus, die nach dem Abkühlen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet wurden.

	Gefunden:			Berechnet:
	1	2	3	
Hg	34.74	—	34.92	34.82
CrO ₃	34.73	34.52	34.97	34.86
C	—	—	20.96	20.86
H	—	—	1.93	1.76

Beide Substanzen sind wenig löslich in kaltem Wasser und ziemlich viel mehr in heißem Wasser. Werden die Prismen aus pyridinhaltigem Wasser umkrystallisiert, so erhält man die Blättchen, während beim Umkrystallisieren der letzteren aus heißem Wasser sich die orangefarbigem Prismen aus der Lösung abscheiden. Beide Substanzen zersetzen sich langsam unter Schwärzung zwischen 200 und 300° beim Erhitzen im Schmelzpunktsrohr. Werden sie stärker erhitzt, so tritt Explosion ein. Es war nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob hier Dimorphie oder Isomerie vorliegt.

Alle oben erwähnten Zink-, Cadmium- und Quecksilberverbindungen schwärzen sich am Licht und diese Wirkung nimmt zu mit zunehmenden Atomgewicht des Metalles. Sie ist besonders bemerkenswert im Falle des orangefarbigem Quecksilbersalzes, welches im hellen Sonnenlicht nach zwei oder drei Minuten sich beträchtlich dunkel färbt. Die Schwärzung scheint von einer Reduktion des Chroms begleitet zu sein, und ist möglicherweise auf eine Oxydation des Pyridins zurückzuführen; doch ist dieser Punkt noch nicht vollständig untersucht.

Uranverbindung, $2\text{UO}_3 \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Diese Substanz wurde hergestellt durch mehrfachen Zusatz kleiner Mengen Pyridin zu einer heißen, mäfsig konzentrierten Lösung von 10 g Uranyl nitrat und 4 g Chromtrioxyd, welche Salpetersäure enthält. Beim Abkühlen schieden sich glänzende orangefarbige Krystalle aus.

	Gefunden:	Berechnet für $2\text{UO}_3 \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:
UO ₃	55.66 %	55.56 %
CrO ₃	28.66 28.93	29.11
C ₅ H ₅ N	15.4	15.33

Mit Rücksicht auf die Neigung der Chromate zur Bildung von Molekularverbindungen, welche bedingt ist durch die Restaffinität

des Säureradikales, die sich aus der oben erwähnten Reihe $R_2M(CrO_4) \cdot 2NH_3$ ergibt, ist es möglich, daß die Uranylverbindung folgende Konstitution hat $[(UO_2 \cdot 2C_5H_5N)CrO_4 \cdot UO_2]Cr_2O_7$.

Bei Anwendung eines Überschusses von Pyridin und besonders in Abwesenheit von Salpetersäure wurden gelbe Niederschläge erhalten, deren Zusammensetzung bei verschiedenen Präparaten wechselte, und aus denen eine bestimmte Verbindung nicht isoliert werden konnte.

Cleckheaton. Privatlaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1907.

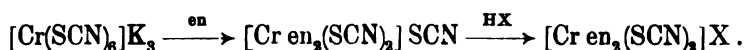
Zur Stereochemie des Chroms III. Systematik der stereoisomeren Chromsalze.¹

Von
P. PREIFFER.

Im folgenden berichte ich im Zusammenhang über die Ergebnisse meiner Untersuchungen zur Stereochemie des Chroms.² An dieser Stelle sollen vor allem die gegenseitigen Beziehungen der stereoisomeren Chromsalze und die Methoden zur Konfigurationsbestimmung derselben erörtert werden. Die experimentellen Daten folgen in Einzelabhandlungen.

I. Darstellung der isomeren Salze und ihre Beziehungen zueinander.

Durch Einwirkung von Äthylendiamin(en) auf Kaliumchromrhodanid entstehen, wie ich schon früher mitgeteilt habe, nebeneinander zwei Dirhodanatorhodanide $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$, aus denen durch einfache doppelte Umsätze zwei isomere Reihen von Dirhodanatosalzen $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{X}$ dargestellt werden können:



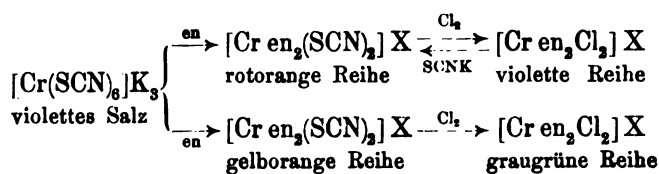
Die isomeren Salze beider Reihen unterscheiden sich scharf voneinander, sowohl durch ihre Krystallgestalt, Löslichkeit und Farbe, wie auch durch ihre chemischen Eigenschaften; sie sollen unter Berücksichtigung der verschiedenen Farbnuancen ihrer Pulver, die bei den Salzen der schwerer löslichen Reihe rotstichigorange, bei denen der leichter löslichen Reihe gelbstichigorange ist, im folgenden die rotorangen und die gelborangen Dirhodanatosalze genannt werden.³

¹ Die vorliegende Arbeit liegt seit Ende des Wintersemesters 1906/07 experimentell und theoretisch abgeschlossen vor.

² I. Mitteilung: *Ber.* 37 (1904), 4255; II. Mitteilung: *Ann.* 342 (1905), 283.

³ In der I. Mitteilung sind die rotstichig orangen Salze als die β -, die gelbstichigorangenen als die α -Verbindungen bezeichnet worden.

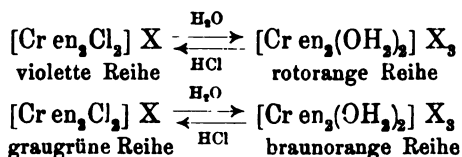
Weiterhin wurde in der ersten Mitteilung gezeigt, daß sich ein neues Paar isomerer Salze bildet, wenn man in den Salzen der beiden bisher erwähnten isomeren Reihen die Rhodanreste durch Chloratome ersetzt, ein Zeichen, daß die Isomerie der Dirhodanatosalze nicht auf eine verschiedenartige Struktur der SCN-Reste zurückgeführt werden kann. Es entstehen so, aus den rotorangen Dirhodanatosalzen violette Dichlorosalze, aus den gelborangen Dirhodanatosalzen graugrüne Dichlorosalze. Beiden Salzreihen kommt die gleiche Formel $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{X}$ zu. Durch Einwirkung von Rhodankalium konnten die violetten Dichlorosalze wieder rückwärts in die rotorangen Dirhodanatosalze verwandelt werden; dagegen ist es bisher nicht gelungen, aus den grünen Dichlorosalzen einfach zusammengesetzte Rhodanatverbindungen zu erhalten. Auch die isomeren Dichlorosalze zeigen, wie die isomeren Dirhodanatosalze, charakteristische Unterschiede in ihrem gesamten physikalischen und chemischen Verhalten. Ihre Beziehungen zu den Dirhodanatosalzen seien in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:



Die Dichlorosalze besitzen nun die Tendenz, in wässriger Lösung, durch Einschiebung von Wassermolekülen zwischen das Chromatom und die intraradikalen Chloratome, partiell in Diaquosalze überzugehen, also in Verbindungen, in welchen sämtliche negativen Reste Ionencharakter haben. Die nähere Untersuchung dieses Ionisationsvorganges hat ergeben, daß hierbei die Isomerie nicht verschwindet. Es ist gelungen, sowohl diejenigen Aquosalze, welche bei der Umwandlung der violetten Dichlorosalze entstehen, wie auch diejenigen, welche sich bei der Umwandlung der graugrünen Dichlorosalze bilden, in Form charakteristischer, gut krystallisierter Salze zu isolieren. Am eingehendsten untersucht wurden die Bromide beider Reihen; sie haben die identische Zusammensetzung $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, sind aber in chemischer und physikalischer Beziehung durchaus verschieden voneinander. Das aus den violetten Dichlorosalzen dargestellte Diaquobromid bildet durchsichtige, leuchtend rotorange kompakte Krystalle, das aus den graugrünen Dichlorosalzen erhaltene isomere Bromid

hingegen glänzende, durchsichtige, braunstichigorange Nadeln.¹ In beiden Bromiden haben alle drei Bromatome Ionencharakter.

Die chemischen Unterschiede der Salze der beiden Diaquoreihen treten besonders scharf bei ihren Reaktionen mit Säuren und Basen hervor. Läßt man z. B. ihre wässerigen, stark salzsäuren Lösungen einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder dampft man ihre wässerigen Lösungen auf dem Wasserbad mit konzentrierter Salzsäure ein, so gehen sie wieder rückwärts in diejenigen Dichlorosalze über, welche den Ausgangspunkt zu ihrer Darstellung gebildet haben. Aus den rotorangen Diaquosalzen entstehen so die violetten Dichlorosalze, aus den braunorangen Diaquosalzen die graugrünen Dichlorosalze. Diese eindeutigen, reversiblen gegenseitigen Beziehungen zwischen Dichloro- und Diaquosalzen möge folgende Tabelle erläutern:



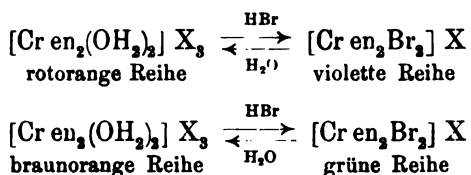
Vergleicht man nun diese Zusammenstellung mit der weiter oben für die Beziehungen zwischen den isomeren Dirhodanato- und Dichlorosalzen abgeleiteten, so sieht man, daß einerseits die rotorangen Dirhodanato- und die rotorangen Diaquosalze, andererseits die gelborangen Dirhodanato- und die braunorangen Diaquosalze zu je ein und derselben Verbindungsgruppe gehören. Diese Schlußfolgerung hat sich wenigstens für die ersteren beiden Salzreihen direkt beweisen lassen. Durch Einwirkung von Rhodankalium auf die rotorangen Diaquosalze entstehen in der Tat die rotorangen Dirhodanatosalze und nicht etwa ihre gelborangen Isomeren.

Die isomeren Diaquosalze können nun als Ausgangsprodukte zur Darstellung weiterer isomerer Salzreihen dienen. Dampft man ihre wässerigen Lösungen auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoffsäure ein, so bilden sich, je nachdem von welcher Aquosalzreihe man ausgeht, violette oder grüne Rückstände; die ersteren entstehen aus den rotorangen, die letzteren aus den braunorangen Diaquo-

¹ Das rotorange Bromid ist identisch mit dem vor kurzen (*Ber.* 40 (1907), 3828) beschriebenen sogen. Dibisaquobromid. Es ist dort gezeigt worden, daß die beiden extraradikal geschriebenen Wassermoleküle mit den beiden intraradikalen zu Doppelwassermolekülen vereinigt sind. Ähnlich liegen auch die Konstitutionsverhältnisse bei den meisten sonstigen in dieser Abhandlung erwähnten Aquosalzen; auf diese Detailfragen soll aber erst in den Spezialabhandlungen eingegangen werden.

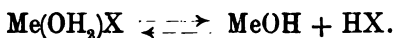
salzen. Bei der Aufarbeitung geben diese Rückstände schön krystallisierte Salze von violetter, bzw. grüner Farbe, denen die identische Formel $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{X}$ zukommt. Es lassen sich also auf ähnlichem Wege, wie sich isomere Dichlorosalze bilden, auch isomere Dibromosalze darstellen, wobei noch besonders betont sei, dafs in beiden Fällen den rotorangen Diaquosalzen violette Diacidosalze, den braunorangen Diaquosalzen grüne Diacidosalze entsprechen.

Die isomeren Dibromosalze sollten sich nun wieder, entsprechend dem Verhalten der Dichlorosalze, in diejenigen Diaquosalze zurückverwandeln lassen, aus denen sie durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure entstanden sind. Das ist in der Tat der Fall; bei den Dibromosalzen erfolgt die Ionisation der intraradikalen Bromatome sogar ausnehmend leicht. Wir haben also die reversiblen Beziehungen:



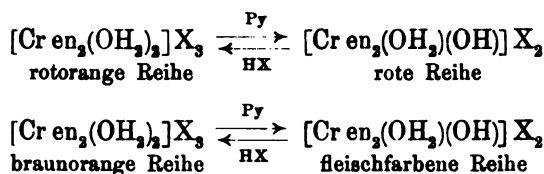
Es sei hier noch bemerkt, dafs sich zwischen das rotorange Diaquobromid und das violette Dibromobromid ein bordeauxrotes Salz einschleibt, das Bromoaquobromid $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$.¹ In diesem Salz haben zwei Bromatome Ionencharakter, ein Bromatom steht in direkter Bindung mit dem Chromatom. Ein solches Zwischenglied wurde in der isomeren Reihe bisher nicht beobachtet. Ferner sei darauf hingewiesen, dafs die violetten Dibromosalze auch direkt durch Einwirkung von Brom auf die rotorangen Dirhodanosalze dargestellt werden können, eine Reaktion, die auf Grund der bisher erwähnten Beziehungen der einzelnen Salze zueinander ohne weiteres verständlich ist.

Eine letzte Klasse isomerer Chromverbindungen entsteht durch Behandeln der Diaquosalze mit Basen. Es ist mehrfach von mir betont worden, dafs den Aquometallsalzen mit Hilfe von Basen Säuremoleküle entzogen werden können, und dafs sich hierbei Hydroxokörper bilden, die dadurch charakterisiert sind, dafs sie mit Säuren unter Addition von Säuremolekülen wieder rückwärts in die Aquosalze übergehen:

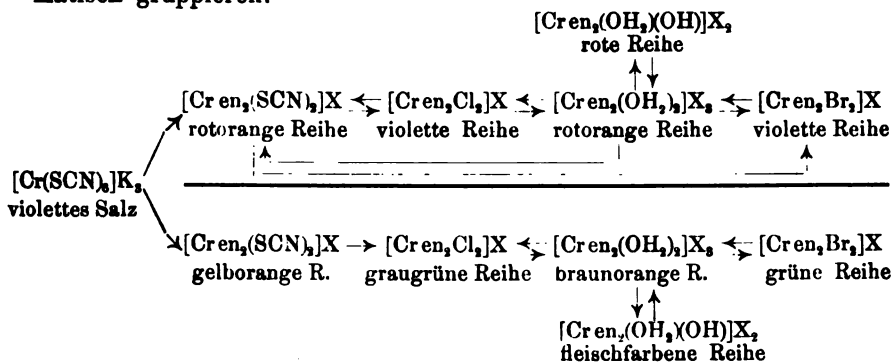


¹ Dieses Salz ist identisch mit dem *Ber.* 40 (1907), 3828 beschriebenen Bromobisaquobromid; das intraradikale und das extraradikale Wassermolekül bilden zusammen ein Doppelwassermolekül; siehe auch die vorige Anmerkung.

Lassen wir nun auf die rotorangen Diaquosalze in wässriger Lösung Pyridin einwirken, so bilden sich aus ihnen unter Verlust je eines Säuremoleküls die rotgefärbten, gut kristallisierten Hydroxosalze $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})] \text{X}_2$. Führt man die analoge Reaktion bei den braunorangen Diaquosalzen durch, so erhält man auch hier Hydroxosalze der Formel $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})] \text{X}_2$, die aber im Gegensatz zu den ersteren in glänzenden, fleischfarbenen Kryställchen auftreten. Auch in chemischer Beziehung sind beide Hydroxosalzreihen durchaus verschieden voneinander. Die roten Hydroxokörper verlieren beim Erhitzen Wasser und geben dabei neue, komplexe, blauviolette Verbindungen, die fleischfarbenen Isomeren hingegen erweisen sich unter den gleichen Bedingungen als durchaus stabil. Wichtig ist vor allem, daß sowohl die roten wie die fleischfarbenen Hydroxo-aquosalze beim Behandeln mit Säuren wieder Säuremoleküle addieren, und daß sie dabei in diejenigen Diaquosalze übergehen, aus denen sie durch Säureabspaltung entstanden sind. Die Beziehungen der isomeren Aquosalze zu den isomeren Hydroxokörpern sind also wiederum reversibler, eindeutiger Natur; sowohl die Abspaltung von Säuremolekülen, wie auch die additive Salzbildung erfolgen ohne jede Störung des molekularen Baues:



Wir haben nunmehr fünf Paare isomerer Salzreihen des Chrms in ihren wichtigsten Eigenschaften kennen gelernt; auf Grund ihrer gegenseitigen Beziehungen müssen wir sie folgendermaßen systematisch gruppieren:



Aus dieser Zusammenstellung geht wohl unzweifelhaft hervor, daß sich die untersuchten isomeren Chromsalze derart ganz scharf in zwei große Gruppen einordnen lassen, daß die einzelnen Glieder jeder Gruppe in inniger, genetischer, meist sogar reversibler Beziehung zueinander stehen. Widersprüche kommen in dem System nicht vor. Wir haben es hier also mit Isomerieerscheinungen zu tun, die ebenso ausgeprägt sind, wie die der organischen Chemie.

Ferner ersieht man aus der Tabelle, daß die beobachtete Isomerieerscheinung unabhängig von der Wertigkeit des komplexen Radikals ist; sie tritt bei Verbindungen mit ein-, zwei- und dreiwertigem Radikal auf. Es ist also völlig belanglos, ob etwa mit dem Chromatom außer den beiden Äthylendiaminmolekülen zwei einwertige Atome bzw. Atomgruppen wie Cl, Br, SCN, oder zwei nullwertige Moleküle (OH_2) oder aber ein einwertiger und ein nullwertiger Rest (OH , OH_2) koordiniert sind; in allen Fällen sind die Isomeren gleich charakteristisch verschieden voneinander.

II. Umlagerungen der Isomeren ineinander.

Über die direkten und indirekten gegenseitigen Umlagerungen der violetten und der graugrünen Dichlorosalze und der rotorangen und gelborangen Dirhodanatosalze ist schon in der ersten Mitteilung berichtet worden. Es sei hier vor allem daran erinnert, daß die violetten Dichlorosalze so partiell in eine Verbindung der grünen Reihe übergeführt werden können, daß man ihre salzsäurehaltigen wässerigen Lösungen nach Zusatz von Quecksilberchlorid auf dem Wasserbad eindampft. Es entsteht dann, allerdings in schlechter Ausbeute das Quecksilberchloriddoppelsalz des graugrünen Dichlorochlorids. Auf ähnliche Weise läßt sich auch die Umlagerung der violetten Dibromosalze erreichen. Man versetzt zu diesem Zwecke die wässrige Aufschlammung derselben (sie sind in Wasser schwer löslich) mit Bromwasserstoffsäure und Quecksilberbromid und dampft wiederum bis zur Trockene ein. Der Rückstand besteht, neben überschüssigem Quecksilbersalz, fast ausschließlich aus dem Quecksilberbromiddoppelsalz des grünen Dibromobromids, aus dem der Quecksilberrest leicht durch Behandeln des Salzes mit Schwefelwasserstoff entfernt werden kann.

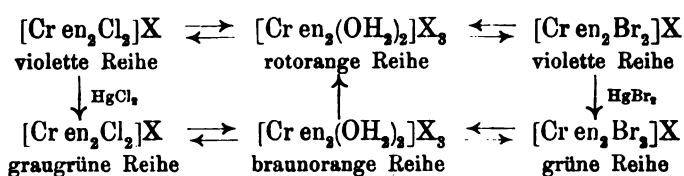
Führt man diese Prozesse ohne Zusatz von Quecksilbersalzen durch, so erfolgt keine Umlagerung; die Quecksilbersalze bilden also eine Art Katalysator für die Isomerisation der violetten Dihalogeno-

salze. Ihre Wirkung wird wohl, zum Teil wenigstens, dadurch bedingt, daß die Quecksilberhalogeniddoppelsalze der grünen Reihe im Gegensatz zu denen der violetten Reihe fast unlöslich in Wasser sind.

Auf einem Wege, der diesen Umlagerungen ganz entspricht, läßt sich auch das Quecksilberjodiddoppelsalz eines grünen Dijododjodids der Formel $[\text{Cr en}_2\text{J}_2]\text{J}$ gewinnen und so die Reihe der grünen Dihalogenosalze vervollständigen. Die Darstellung eines violetten Dijodosalzes wurde noch nicht versucht.

Mit den violetten Dichloro- und Dibromosalzen stehen nach der obigen Tabelle die rotorangen Diaquosalze, mit den grünen Halogenosalzen die braunorangen Diaquosalze in reversibler Beziehung. Auf Grund der eben erläuterten Umlagerungen ist es jetzt also auch möglich, wenigstens auf indirektem Wege, die rotorangen Diaquosalze in die braunorangen zu verwandeln. Der Weg ist aus der Tabelle ohne weiteres ersichtlich. Es hat sich nun weiterhin gezeigt, daß man bei den Diaquosalzen auch den umgekehrten Prozeß durchführen kann. Erwärmt man die wässerigen Lösungen der braunorangen Diaquosalze oder läßt man diese Lösungen einige Tage lang stehen, so erhält man beim Eindampfen mit Halogenwasserstoffsäuren nicht mehr, wie aus den frischen Lösungen, die zugehörigen grünen Dihalogenosalze, sondern die violetten Isomeren. Hieraus folgt also, daß die braunorangen Diaquosalze in wässriger Lösung allmählich in die rotorangen Diaquosalze übergehen. Wir haben so auch ein Mittel an der Hand, um die grünen Dihalogenosalze in die violetten zu verwandeln, entgegengesetzt dem durch die Wirkung der Quecksilbersalze bedingten Isomerisationsvorgang.¹

Eine Zusammenstellung der erörterten Umlagerungen ergibt folgendes Bild:



Es sei hier noch besonders auf die große Stabilität der Isomeren gegenüber Säuren hingewiesen. Man kann die grünen und auch die

¹ Es ist so ohne weiteres die in der ersten Abhandlung, *Ber.* 37 (1904), 4264, erwähnte Tatsache verständlich, daß die einige Tage alte wässrige Lösung der grünen Dichlorosalze beim Eindampfen mit Salzsäure violettes Dichlorosalz gibt.

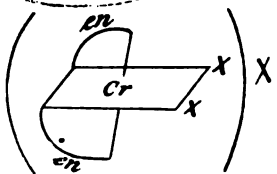
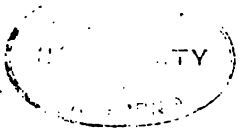
violetten Dihalogenosalze mehrmals mit Halogenwasserstoffsäuren auf dem Wasserbad eindampfen, ohne daß eine Umlagerung erfolgt. Auch die Diaquosalze gehen ja beim Behandeln mit Säuren immer in diejenigen Dihalogenosalze über, aus denen sie durch Ionisation der intraradikalen Halogenatome entstanden sind.¹ In dieser Beziehung liegen die Stabilitätsverhältnisse in der Chromreihe viel günstiger als in der Kobaltreihe; bekanntlich sind die violetten Dichlorokobaltsalze sehr säureempfindlich.

III. Erklärung der beobachteten Isomerieerscheinungen.

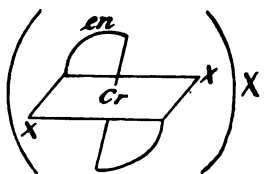
Nehmen wir bei der Erörterung der Frage nach der Konstitution der untersuchten Isomeren als Grundlage die WERNERSche Koordinationslehre, so ist es ohne weiteres ersichtlich, daß strukturidentische Verbindungen vorliegen. Bei den beiden Formen jedes Isomerenpaares sind dann sämtliche im komplexen Radikal befindliche Gruppen in gleicher Weise direkt mit dem Chromatom verbunden, indem sie die sechs Koordinationsstellen desselben einnehmen; vier dieser Stellen sind jedesmal von den zwei Äthylendiaminmolekülen besetzt und an den beiden übrigen Stellen befinden sich, je nach der vorliegenden Verbindung, zwei negative Reste (Cl, Br, SCN) oder aber zwei Wassermoleküle oder ein Wassermolekül und eine Hydroxylgruppe. Da nun durch die von verschiedenen Seiten aus in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten über die Konstitution der Molekülverbindungen sich immer mehr und mehr gezeigt hat, daß es nur unter Zugrundelegung der Koordinationslehre gelingt, eine einheitliche Systematik derselben durchzuführen, so wollen auch wir im folgenden diese Theorie als Ausgangspunkt nehmen, die Strukturidentität der Isomeren also als gegeben ansehen und versuchen die Isomerie sterisch zu deuten.

Es fragt sich nun, von welcher Annahme über die räumliche Lagerung der sechs Koordinationsstellen um das Chromatom wir ausgehen sollen? Schon in der ersten Mitteilung habe ich zu zeigen versucht, daß die einfachst mögliche räumliche Gruppierung, die symmetrisch-oktaedrische den Tatsachen am besten entspricht, daß also den isomeren Diacidosalzen $[\text{Cr en}_2\text{X}_2]\text{X}$ die Konfigurationsformeln:

¹ Über eine Umlagerung mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Verlaufe mehrerer Wochen wird später berichtet werden.

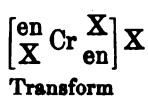
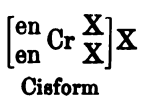


Cisform



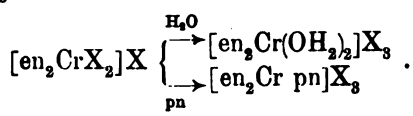
Transform

oder einfacher geschrieben:



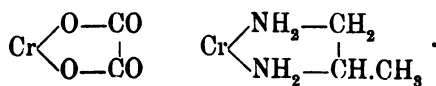
zukommen. Auch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung harmonieren vollständig mit dem Oktaederschema und seinen Folgerungen, und es besteht nun die Hauptaufgabe darin, zu bestimmen, welche der Isomeren zur Cis- und welche zur Transreihe gehören. Bevor näher auf dieses Problem eingegangen wird, möchte ich noch kurz auf einige experimentelle Erfahrungen hinweisen, welche meines Erachtens geeignet sind, die sterische Auffassung der Isomererscheinungen zu stützen.

Man kann die Frage aufwerfen, ob bei Diäthylendiaminchromsalzen ganz allgemein Isomerie auftritt, oder ob sie auf gewisse Klassen derselben beschränkt ist. Das Experiment hat nun ergeben, daß, während die Dirhodanato-, Dichloro-, Dibromo-, Diaquo- und Hydroxo-aquosalze in zwei gut charakterisierten isomeren Formen erhalten werden können, die Oxalatosalze $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{X}$ und die Propylendiamindiäthylendiaminsalze $[\text{Cr en}_2\text{pn}]\text{X}_3$, trotzdem ihre Darstellungsmethoden vielfach variiert wurden, nie in verschiedenen Formen entstehen. So wurde unter anderem versucht, die isomeren Dichlorosalze und Dibromosalze, ganz analog wie sie sich durch Einschiebung von Wassermolekülen in isomere Diaquosalze überführen lassen, durch Erwärmen mit Propylendiamin in isomere Luteosalze $[\text{Cr en}_2\text{pn}]\text{X}_3$ zu verwandeln:



Die Reaktion verlief sowohl bei den grünen wie bei den violetten Diacidosalzen sehr glatt; die entstandenen Verbindungen ließen sich in Form charakteristischer gelber Salze leicht isolieren, es konnten aber keine Unterschiede zwischen ihnen aufgefunden

werden. Diese Tatsache ist sehr bemerkenswert, zumal man ja sonst bei den Isomeren der Diäthylendiaminchromreihe ganz verschiedenartige Reaktionen, zum Teil sehr energischer Natur, vornehmen kann, ohne daß die Isomerie verschwindet. Die Annahme, es möchten gerade in der Luteoreihe die Isomeren zu wenig stabil sein, um sie isolieren zu können, läßt sich dadurch wiederlegen, daß es WERNER¹ in der Kobaltreihe, in der die Stabilitätsverhältnisse lange nicht so günstig liegen wie in der Chromreihe, gelungen ist, die Luteosalze $[\text{Cr en}_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}_3$ in zwei isomeren, scharf voneinander verschiedenen Formen zu fassen. Auch der Umstand, daß die Oxalatosalze, trotz ihren vielen Bildungsweisen, nie in isomeren Formen erhalten worden sind, ist vom rein strukturellen Standpunkt aus nur schwer zu verstehen, da ja diese Verbindungen den Diacidosalzen, speziell den Dirhodanatosalzen, bei denen die Isomeren so außerordentlich stabil sind, konstitutionell sehr nahe stehen. Es muß also für die propyldiaminhaltigen Luteosalze und für die Oxalatosalze eine ganz spezifische Ursache geben, die es verhindert, daß auch bei ihnen Isomerien auftreten. Diese Ursache ergibt sich leicht aus folgenden Überlegungen: Die beiden Verbindungsreihen zeigen zum Unterschied von den Konstitutionsverhältnissen der Diacido-, Diaquo- und Hydroxo-aquosalze der Diäthylendiaminchromreihe das besondere Charakteristikum, daß in ihnen das Molekül pn und der Rest C_2O_4 mit dem Chromatom zu ringförmigen Gebilden und zwar zu Fünfringen verbunden sind:



Geht man nun von der Voraussetzung aus, daß die Stabilitäts- und Konfigurationsverhältnisse in den metallhaltigen Ringsystemen denen der Ringsysteme der organischen Chemie gleichen, eine Ansicht, für die WERNER, ich selbst und namentlich in letzter Zeit Tschugajew² viele Gründe vorgebracht haben, so erkennt man bei Zugrundelegung des Oktaedermodells, daß bei den Körpern mit den Gruppen: CrC_2O_4 und Crpn die Cisstellung der O- bzw. N-Atome begünstigt, die Transstellung derselben aber ausgeschlossen ist.³ Mithin werden

¹ *Ann.* 351 (1907), 65.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 75 (1907), 153.

³ Falls Transstellungen für derartige Ringgebilde möglich wären, dann sollte schon die einfache Luteoverbindung $[\text{Cren}_2]\text{X}_3$ in einer Cis- und einer Transform auftreten. Diesbezüglich angestellte Versuche, aus den isomeren

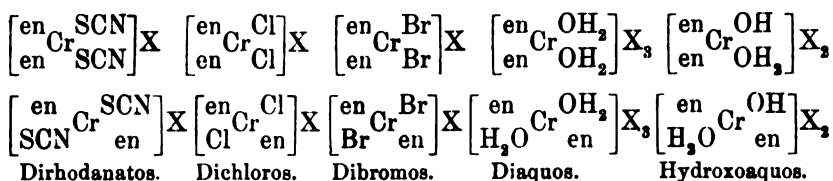
also, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Oxalatosalze und die propylendiaminhaltigen Luteosalze nur in einer Form, der Cisform, existieren können, entsprechend etwa der Tatsache aus der Stereochemie der Äthylenkörper, daß wir nur eine Verbindung der

Formel $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \text{O}$ kennen, das Anhydrid der Maleinsäure in-

dem die isomere Fumarsäure bekanntlich kein selbständiges Anhydrid gibt. Wir sehen also, daß das Fehlen gewisser Isomererscheinungen vom sterischen Standpunkt aus leicht begreiflich ist, ja geradezu eine Stütze für denselben bildet.

IV. Konfigurationsbestimmungen.

Für die fünf Paare isomerer Salzreihen ergeben sich, unter Annahme einer oktaedrischen Gruppierung der Radikale um das Chromatom, die folgenden Raumformeln:¹



Die Entscheidung der Frage, welche der isomeren Salze zur Cis- und welche zur Transreihe gehören, läßt sich bei dem heutigen Stand der stereochemischen Forschung nur mit Hilfe solcher Verbindungen durchführen, die, bedingt durch vorhandene Ringsysteme, eine a priori feststehende Konfiguration besitzen; mit ihnen müssen dann die Salzreihen, deren Raumformeln bestimmt werden sollen, in innigen genetischen Zusammenhang gebracht werden. Wir kennen zwei Körperreihen, die für unseren Zweck brauchbar sind: die Oxalatosalze $[\text{Cr-en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{X}$ und die später noch zu beschreibenden Dioldichromsalze $[\text{CrO}_2\text{H}_2\text{en}_4]\text{X}_4$; mit beiden Reihen konnte, völlig unabhängig voneinander, eine Systematik der stereoisomeren Chromsalze begründet werden und es ergab sich dabei das wichtige Resultat, daß die beiden so gewonnenen stereochemischen Systeme völlig übereinstimmen.

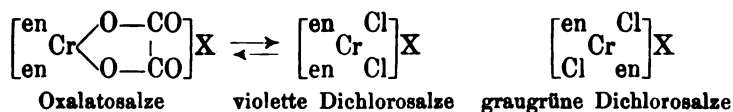
Dichloro- und den isomeren Dibromosalzen durch Einwirkung von Äthylen-diamin zu isomeren Luteosalzen $[\text{Cr en}_3]\text{X}_3$ zu gelangen, verliefen aber ergebnislos.

¹ Dieselben sind in der bequemen ebenen Schreibweise wiedergegeben.

a) Konfigurationsbestimmung mit Hilfe der Oxalatosalze.

Die Konfigurationsbestimmung der Dichlorverbindungen mit Hilfe der Oxalatosalze ist schon in der zweiten Mitteilung ausführlich erörtert worden. Es seien hier nur kurz die Hauptgesichtspunkte wiederholt, um dann im Anschluß daran auch für die übrigen isomeren Salze die Raumformeln abzuleiten.

Die Oxalatosalze $[\text{Cr en}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{X}$ besitzen die ringförmige Gruppierung $\text{Cr} \begin{matrix} \diagup \text{O}-\text{CO} \\ \diagdown \text{O}-\text{CO} \end{matrix}$; sie sind demnach, gemäß den Auseinandersetzungen des vorigen Kapitels, als Cisverbindungen aufzufassen. Nun zeigt das Experiment, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Oxalatosalze die violetten Dichlorosalze entstehen und keine Spur von den grünen Isomeren, daß ferner nur die violetten Dichlorosalze durch Einwirkung von Kaliumoxalat wieder rückwärts in die Oxalatosalze übergehen. Mit den zur Cisreihe gehörigen Oxalatosalzen stehen also die violetten Dichlorosalze in eindeutiger, reversibler Beziehung; folglich sind die violetten Salze Cis- und die grünen isomeren Transverbindungen:

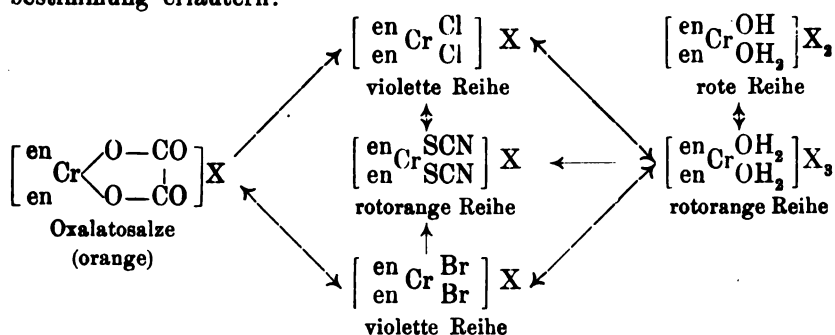


Damit ist aber auch für die übrigen isomeren Salzreihen das Problem der Konfigurationsbestimmung gelöst, indem ja jedesmal die eine der beiden isomeren Reihen eindeutig mit den violetten, die andere eindeutig mit den grünen Dichlorosalzen verknüpft ist (siehe die Tabelle am Schluß des Abschnitts I). Es ergibt sich so die folgende Systematik:

Cis- reihe	{	rotorange Dirhodanatosalze gelborange	}	Trans- reihe
		violett Dichlorosalze graugrün		
		violett Dibromosalze grün		
		rotorange Diaquosalze braunorange		
		rot Hydroxoaquosalze fleischfarben		

Es hat sich nun gezeigt, daß außer den Dichlorosalzen auch die Dibromosalze in eindeutige experimentelle Beziehung zu den Oxalatosalzen gebracht werden können, und daß sich so deren Konfigurationsformeln direkt ohne Vermittelung der Dichlorosalze bestimmen lassen. Dampft man die Oxalatosalze auf dem Wasserbad mit Brom-

wasserstoffsäure ein, so bildet sich ein violetter Rückstand, der beim Aufarbeiten in guter Ausbeute die charakteristischen Salze der violetten Dibromreihe gibt. Auf Grund dieser Tatsache werden wir also die violetten Dibromosalze zur Cis-, die grünen zur Transreihe rechnen, d. h. wir werden ihnen gerade diejenigen Konfigurationsformeln zuerteilen, die wir für sie weiter oben auf Grund ihrer Beziehungen zu den Dichlorosalzen abgeleitet haben.¹ Berücksichtigt man nun noch, daß die Dibromosalze, genau wie die Dichlorosalze, mit allen übrigen Salzen der Diäthylendiaminchromreihe eindeutig zusammenhängen, so sieht man, daß die Konfigurationsformeln der stereoisomeren Chromverbindungen mit Hilfe der Oxalatosalze auf zwei verschiedenen Wegen abgeleitet werden können, ohne daß sich irgendwelche Widersprüche ergeben. Die folgende Tabelle welche die Oxalatosalze und die Cisformen der einzelnen isomeren Salzreihen umfaßt, möge die „Oxalatosalzmethode“ der Konfigurationsbestimmung erläutern:



b) Konfigurationsbestimmung mit Hilfe der Diolsalze.

Im folgenden soll zunächst die Darstellung und die Konstitutionsbestimmung der bisher noch nicht beschriebenen Dioldichromsalze erläutert werden; dann wird gezeigt, wie sich mit Hilfe dieser Verbindungen die Konfigurationen der Chromsalze bestimmen lassen.

Die beiden isomeren Formen der Hydroxo-aquosalze $[\text{Cren}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)]\text{X}_2$ zeigen einen wesentlichen Unterschied in ihrem Verhalten beim Erhitzen auf 100—120°. Während die fleisch-

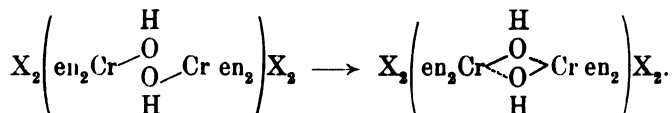
¹ Da die Dibromosalze in wässriger Lösung schnell in Diaquosalze übergehen, so läßt sich ihr Verhalten gegen Kaliumoxalat nicht feststellen. Für die Diaquosalze hat sich herausgestellt, daß sowohl die Cisform wie die Transform mit Kaliumoxalat allmählich Oxalatosalz gibt, was aber zu verstehen ist, da ja, wie wir weiter oben gesehen haben, die Transform der Aquosalze in wässriger Lösung in die Cisform übergeht.

farbenen Salze hierbei überhaupt nicht verändert werden, gehen die roten Salze unter Abspaltung des intraradikalen Wassermoleküls in neue blauviolette Salze über, die aus Wasser, in welchem sie mit leuchtend violetter Farbe löslich sind, leicht umkristallisiert werden können. Aus Gründen, die weiter unten erörtert werden sollen, haben sie den Namen „Dioldichromsalze“ erhalten. Ihre Konstitution hat sich auf folgendem Wege aufklären lassen: Aus dem Molekül $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})] \text{X}_2$ entsteht durch Verlust des intraradikalen Wassermoleküls das koordinativ ungesättigte Bruchstück $[\text{Cren}_2(\text{OH})] \text{X}_2$. Es liegt zunächst nahe, anzunehmen, daß einer der negativen Reste X, indem er so seine Ionennatur einbüßt, die freie Koordinationsstelle des Chromatoms ausfüllt. Das ist aber nicht der Fall. Ebenso wie im Ausgangsprodukt, so verhalten sich auch im wasserärmeren Körper beide negativen Reste als Ionen; beide werden bei doppelten Umsatzreaktionen gegen andere negative Reste ausgetauscht. Wie sollen wir nun die Koordinationslücke in der Verbindung $\text{Cren}_2(\text{OH}) \text{X}_2$ besetzen? Hierüber erhalten wir durch die Untersuchung der Eigenschaften der Hydroxylgruppe des Salzes näheren Aufschluß. Sie unterscheidet sich ganz scharf dadurch von der Hydroxylgruppe sämtlicher bisher bekannt gewordener Hydroxoverbindungen des Chroms und Kobalts, namentlich aber auch von der Hydroxylgruppe des wasserreicheren Ausgangskörpers $[\text{Cren}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})] \text{X}_2$, daß sie sich als inert gegen Säuren erweist, also beim Behandeln mit Säuren kein Säuremolekül unter Bildung eines Aquosalzes addiert. Diese charakteristische Eigentümlichkeit der in den blauvioletten Salzen enthaltenen Hydroxylgruppe läßt sich nur dann verstehen, wenn man annimmt, daß dieselbe gar nicht mehr in freiem Zustand vorhanden ist, daß sie sich vielmehr schon auf irgendeine Weise koordinativ abgesättigt hat.

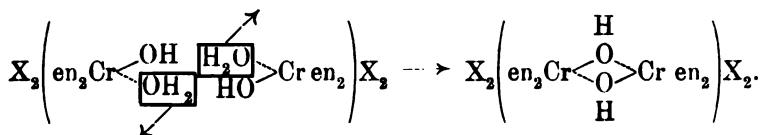
Nun wissen wir aber, daß Wasser eine ausgeprägte Neigung besitzt, sich mit Metallatomen zu sogen. Aquometallradikalen zu vereinigen; es liegt mithin nahe, anzunehmen, daß auch substituierte Wassermoleküle, also auch Metallhydroxyde, diese Anlagerungstendenz haben werden, zumal ja für die letzteren eingehend bewiesen werden konnte, daß sie Wasserstoffionen zu addieren vermögen. Auf Grund dieses Gedankenganges lassen sich die bei der Konstitutionsaufklärung der blauvioletten Salze bisher aufgetauchten Schwierigkeiten ohne weiteres heben.

Man muß annehmen, daß sich die Hydroxylgruppe eines Mole-

küls $[\text{Cr en}_2(\text{OH})]\text{X}_2$ mit dem Chromatom eines zweiten gleichen Moleküls koordinativ vereinigt hat, und das gleichzeitig die Hydroxylgruppe des zweiten Moleküls in koordinative Bindung mit dem Chromatom des ersten Moleküls getreten ist, gemäß dem Schema:



Die so für die blauvioletten Salze entwickelte Konstitutionsformel gibt ein gutes Bild von den Eigenschaften dieser Verbindungen; es ist jetzt verständlich, daß sämtliche negativen Reste X Ionencharakter haben, indem sich ja keine freien Koordinationsstellen mehr am Chromatom befinden; ebenso läßt sich der indifferente Charakter der Hydroxylgruppen direkt aus der Formel ablesen. Die Entstehung dieser komplexen Salze beim Erhitzen der roten Hydroxo-aquoverbindungen haben wir uns so vorzustellen, daß die Wassermoleküle der letzteren abgespalten und durch Hydroxometallreste, also substituierte Wassermoleküle ersetzt werden:



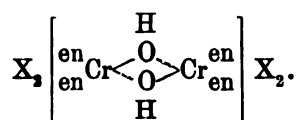
Daß dieser Vorgang manche Analogie mit der Polymerisation organischer Verbindungen, z. B. der der Aldehyde zeigt, ist ohne weiteres ersichtlich.

Ähnliche komplexe Verbindungen, aber nicht so einfacher Zusammensetzung, sind kürzlich von WERNER beim Kobalt aufgefunden worden. Gemäß seinem Nomenklaturvorschlag erhalten die von den Metallatomen eingeschlossenen Hydroxylgruppen die Bezeichnung: ol-Gruppen; die Metallatome und die Hydroxylgruppen werden bei der Namenbildung als zusammengehöriger Komplex aufgefaßt. Demnach sind unsere Salze als Teträthylendiamindioldichromsalze zu bezeichnen.

In ihnen liegen die ersten komplexen Metallsalze vor, die sich auf durchsichtigem, synthetischem Wege gewinnen lassen. Über ihre näheren Eigenschaften und über ihre Beziehungen zu einer weiteren Reihe komplexer Salze werde ich demnächst im Zusammenhang berichten. An dieser Stelle soll jetzt vor allem auf die Verwendung der Dioldichromsalze zur Konfigurationsbestimmung der Chromverbindungen eingegangen werden.

In den Dioldichromsalzen befindet sich, gemäß der oben entwickelten Konstitutionsformel, der Vierring $\text{Cr} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \text{O} \diagup \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{Cr}$; es nehmen

also die beiden die Chromatome verbindenden Hydroxylgruppen die Cisstellung zueinander ein, und zwar aus denselben Gründen, die wir für die Cisstellung der Sauerstoffatome in den Oxalatosalzen angegeben haben. Die Konfigurationsformel der Dioldichromsalze ist mithin folgende:



Da nun diese Salze aus den roten Hydroxo-aquosalzen so entstehen, daß sich je zwei Moleküle der letzteren unter jedesmaligem Ersatz des Wassermoleküles des einen durch die Hydroxylgruppe des anderen Moleküles ineinander schieben, so müssen die roten Hydroxo-aquosalze zur Cisreihe gehören, also die Konfigurationsformel:

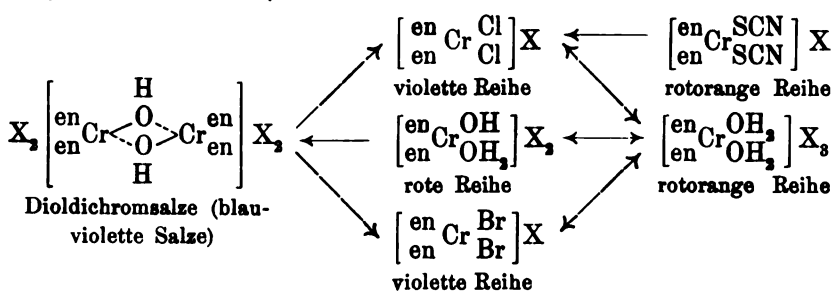
$\left[\begin{array}{c} \text{en Cr OH} \\ \text{en OH}_2 \end{array} \right] \text{X}_2$ besitzen. Den isomeren fleischfarbenen Hydroxo-aquosalzen wird dann die Transformel: $\left[\begin{array}{c} \text{en Cr OH} \\ \text{H}_2\text{O en} \end{array} \right] \text{X}_2$ zukommen, nach der es sofort begreiflich wird, daß diese Verbindungen beim Erhitzen nicht in Dioldichromsalze übergehen.

Hiermit sind aber gleichzeitig auch die Raumformeln der übrigen stereoisomeren Chromsalze festgelegt, indem ja, wie wir wissen, in diesem Gebiete eindeutige genetische Beziehungen herrschen. Es ergibt sich so, daß die rotorangen Diaquo-, die rotorangen Dirhodanato-, die violetten Dichloro- und die violetten Dibromosalze zur Cisreihe, ihre Isomeren hingegen zur Transreihe gehören.

Als Grundlage dieser Systematik dient der Aufbau der Dioldichromsalze aus den roten Hydroxo-aquosalzen. Es ist nun gelungen, die komplexen Verbindungen auch durch Abbau in Beziehung zu den Isomeren zu bringen und auf diese Weise deren Konfigurationsformeln noch sicherer zu begründen. Erwärmt man die Dioldichromsalze mit konzentrierter Salzsäure oder konzentrierter Brom-

wasserstoffsäure, so wird der Vierring $\text{Cr} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \text{O} \diagup \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{Cr}$ gesprengt und es

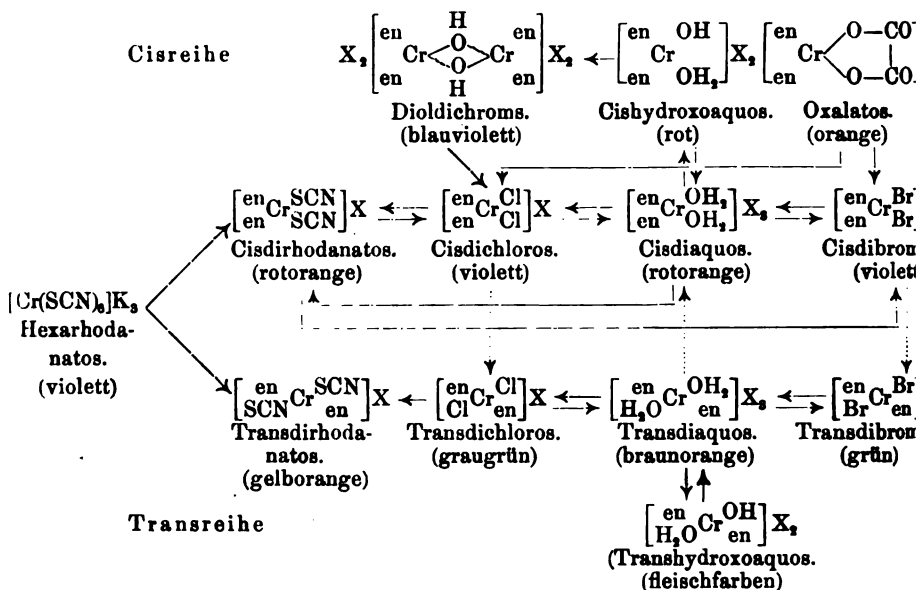
entstehen Dichloro- bzw. Dibromodiäthylendiaminchromsalze. Wir müssen nun erwarten, daß sich bei diesem Prozeß die violetten Modifikationen der Diacidosalze bilden, indem ja nach der eben erfolgten Abteilung gerade diese Formen zur Cisreihe gehören. Das ist auch in der Tat der Fall. Die Dioldichromsalze stehen also in eindeutiger, reversibler Beziehung zu den untersuchten Salzen, so daß sich nunmehr folgende Systematik der Stereoisomeren ergibt: (Es sind der Einfachheit halber nur die Formeln der Cisverbindungen aufgezeichnet worden.)



Vergleicht man nun diese Konfigurationsformeln mit den weiter oben auf Grund der Beziehungen der Isomeren zu den Oxalatosalzen abgeleiteten Formeln, so erkennt man sofort, daß die beiden sterischen Systeme völlig übereinstimmen, was um so bemerkenswerter ist, als ja die Konfigurationsbestimmungen in beiden Fällen unabhängig voneinander durchgeführt worden sind. Hiermit sind die Konfigurationsformeln der stereoisomeren Chromsalze wohl genügend sichergestellt.

Zum Schluß sei noch eine Tatsache angeführt, die meines Erachtens ganz besonders für die Zweckmäßigkeit einer sterischen Auffassung der beobachteten Isomerieerscheinungen spricht. Das hier abgeleitete sterische System der Chromsalze harmoniert nämlich durchaus mit dem von WERNER aufgestellten System der analogen Kobaltsalze. Bei beiden Metallen kennen wir violette und grüne Dichloro-, violette und grüne Dibromosalze und bei beiden Metallen gehören die violetten Diacidosalze zur Cis-, die grünen Diacidosalze zur Transreihe, eine sicherlich bemerkenswerte Übereinstimmung, zumal, wenn man berücksichtigt, daß sich die WERNERSche Systematik auf eine andere Klasse cyclischer Verbindungen stützt wie die unserige, nämlich auf die Carbonatosalze. Es ergibt sich also, daß man drei verschiedene Salzreihen zur Ableitung der Konfigurationsformeln stereoisomerer Metallsalze benutzen kann, ohne daß sich Widersprüche ergeben, die Carbonato-, die Oxalato- und die Diolsalze.

Nachdem wir so die wichtigsten gegenseitigen Beziehungen von fünf Paaren isomerer Chromsalze kennen gelernt haben und nachdem es uns gelungen ist, eine einheitliche Systematik derselben auf stereochemischer Basis zu begründen, möge in folgendem der wesentliche Inhalt der vorliegenden Arbeit tabellarisch zusammengefaßt werden:



Aus den Resultaten dieser Untersuchung und aus denen der früheren Arbeiten über koordinationsisomere, hydratisomere und polymere Chromsalze¹ geht wohl zur Genüge hervor, daß wir bei den Chromsalzen zahlreiche Isomerieerscheinungen haben, die sich in bezug auf Stabilität der Isomeren und Eindeutigkeit der gegenseitigen Beziehungen derselben, denen der organischen Chemie ebenbürtig an die Seite stellen.

¹ *Ann.* 346 (1906), 28; *Ber.* 39 (1879), 1906.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Oktober 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1907.

Zur Stereochemie des Chroms IV.

Die isomeren Dibromosalze.

Von

P. PFEIFFER.

Von den einzelnen stereoisomeren Chromsalzreihen, deren Konfigurationsbestimmungen und gegenseitige Beziehungen in der vorigen Abhandlung erörtert worden sind, habe ich bisher die Dirhōdanatosalze und die Dichlorosalze¹ beschrieben; im folgenden sollen nun vor allem die näheren experimentellen Daten über die Dibromosalze angegeben werden; im Anschluss daran folgt noch eine kurze Notiz über ein Dijodosalz und ein kleiner Nachtrag zur Kenntnis der schon früher publizierten Diacidosalze.

Nach den in der III. Mitteilung gemachten Angaben existieren zwei isomere Reihen von Dibromosalzen der gleichen Konstitutionsformel $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{X}$; die Salze der einen Reihe sind violett, die der anderen grün gefärbt. In betreff ihrer Konfigurationsformeln wurde gezeigt, dass die violetten Salze, wegen ihrer innigen direkten und indirekten Beziehungen zu den Oxalatosalzen $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{X}$ und den Dioldichromsalzen $[\text{Cr}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{en}_4]\text{X}_4$, zur Cis-, mithin ihre grünen Isomeren zur Transreihe gehören, gemäß den Formeln:

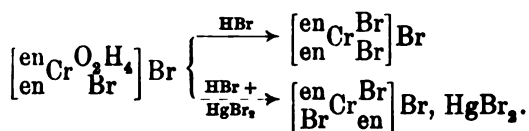


Ferner geht aus der betreffenden Abhandlung hervor, dass sich dem violetten Dibromobromid $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$ ein bordeauxrotes Bromoaquosalz $[\text{Cr en}_2(\text{OH}_2)\text{Br}]\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}]\text{Br}_2$ anschliesst, welches ebenfalls eine Cisverbindung ist, also die Konfigurationsformel $\left[\begin{array}{c} \text{en Cr O}_2\text{H}_4 \\ \text{en Cr Br} \end{array} \right] \text{Br}_2$ besitzt.²

¹ *Z. anorg. Chem.* 29 (1901), 107; *Ber.* 34 (1901), 4303; *Ber.* 37 (1904), 4255.

² Dieses Bromoaquosalz ist in die letzte große Tabelle der Abhandlg. III nicht mit aufgenommen worden, seine Konfigurationsformel ist ohne weiteres

Dieses Bromobisaquobromid¹ nun, welches sich leicht aus dem käuflichen grünen Chromchloridhydrat gewinnen läßt, bildet das bequemste Ausgangsmaterial zur Darstellung der violetten und auch der grünen Dibromosalze. Das Bromid der violetten Salzreihe ist einfach das direkte Wasserabspaltungsprodukt des Bromobisaquobromids, während sein grünes Isomere dann entsteht (in Form eines Doppelsalzes), wenn man bei der Entfernung des Wassers als umlagerndes Mittel ein Quecksilbersalz hinzufügt; es geht dann die Ciskonfiguration in die Transkonfiguration über:



1. Darstellung und Eigenschaften der violetten Cisdibromosalze.

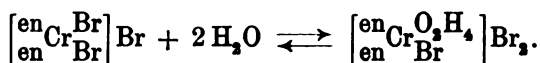
Dampft man eine wässrige Lösung des Bromobisaquobromids auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoffsäure ein, so entsteht unter Abspaltung des Doppelwassermoleküles das violette Dibromobromid $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}$, welches beim Behandeln mit Wasser sofort in das fein krystallinische Monohydrat $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}, \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Durch einfache doppelte Umsätze läßt sich dieses Bromid, in Übereinstimmung mit der angegebenen Konstitutionsformel, leicht in die einzelnen Salze $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{X}$ der Cisdibromoreihe überführen. Genauer untersucht wurden das Jodid $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{J}, \text{H}_2\text{O}$ und das Dithionat $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$, welche in glänzenden violetten Blättchen krystallisieren.

Die Cisdibromosalze sind in Wasser ziemlich schwer mit schön violetter Farbe löslich; die wässrigen Lösungen sind sehr unbeständig; es tritt allmählich unter Einschiebung von Wassermolekülen Ionisation der intraradikalen Bromatome ein und parallel damit erfolgt dann eine Änderung der Lösungsfarbe von violett nach orangegelb. Diese Umwandlung geht fast momentan vor sich, wenn man die Dibromosalze mit Wasser erwärmt. Setzt man zu einer, mit wenig heißem Wasser hergestellten, orangefarbenen, also bereits veränderten Lösung des Bromids der Reihe, nachdem sie sich ab-

daaraus zu entnehmen, daß das Salz ein Zwischenglied zwischen dem rotorangen Diaquo- und dem violetten Dibromobromid ist.

¹ Ber. 40 (1907), 3832.

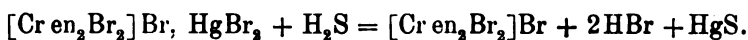
gekühlt hat, Bromwasserstoffsäure hinzu, so krystallisiert allmählich Bromobisaquobromid aus, also dasjenige Salz, aus dem das Dibromobromid durch Wasserabspaltung entstanden ist.¹ Zwischen dem violetten Dibromobromid und dem bordeauxroten Bromobisaquobromid herrschen also durchaus reversible Beziehungen:



Die für die Konfigurationsauffassung der Dibromosalze wichtige Tatsache, daß sich das Oxalatobromid $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$ durch Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure in das violette Dibromobromid überführen läßt, ist schon in der vorigen Abhandlung erwähnt worden. Die näheren Details hierüber finden sich im experimentellen Teil. Hier sei ergänzend hinzugefügt, daß aus Oxalatobromid und Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur Bromobisaquobromid entsteht, dessen Zugehörigkeit zur Cisreihe so von neuem dokumentiert wird. Die Bildung eines grünen Salzes wurde bei diesen Reaktionen nie beobachtet. Über die in der letzten Mitteilung erwähnte Beziehung der Cisdirhodanosalze zu den violetten Dibromosalzen siehe ebenfalls den experimentellen Teil.

2. Darstellung und Eigenschaften der grünen Transdibromosalze.

Zur Darstellung der Transdibromosalze dampft man die wässrige Lösung des Bromobisaquobromids mit Bromwasserstoffsäure ein, unter Zusatz von Quecksilberbromid als umlagerndes Mittel²; es entsteht so ein grüner Rückstand, aus dem sich das Doppelsalz $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}, \text{HgBr}_2$ in ziemlich reiner Form isolieren läßt. Dieses Salz ist in Wasser fast ganz unlöslich; um es in einfacher zusammengesetzte Verbindungen der Transdibromoreihe überzuführen, leitet man in seine wässrige Aufschlammung Schwefelwasserstoff ein; es bildet sich dann, neben einem Niederschlag von Quecksilbersulfid, eine tiefgrüne Lösung, die, wie man aus der nachfolgenden Umsatzgleichung entnehmen kann, außer Bromwasserstoffsäure Transdibromobromid enthält:



¹ In den orangefarbenen Lösungen ist in der Hauptsache nicht etwa das Bromobisaquobromid enthalten, sondern das völlige Hydratisierungsprodukt, das Dibisaquobromid (siehe nächste Abhandlung).

² Statt des Bromobisaquobromids kann man auch eine wässrige Aufschlammung des Cisdibromobromids verwenden.

Aus dieser grünen Lösung fallen auf Zusatz bestimmter Alkalisalze krystallinische grüne Niederschläge der entsprechenden Transdibromosalze aus. Isoliert wurden so das Bromid $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}, \text{H}_2\text{O}$, das Jodid $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{J}$, das Rhodanid $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{SCN}$ und das Dithionat $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$. Außerdem gelang es das Nitrat $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3$ und ein saures Bromid der Formel $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{Br}, \text{HBr}, 2\text{H}_2\text{O}$ darzustellen, welches letzteres Salz deshalb von besonderem Interesse ist, weil es eine analoge Zusammensetzung hat wie das saure Chlorid der Transdichlororeihe: $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}, \text{HCl}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Sämtliche untersuchten Salze der Transdibromoreihe sind schön grün gefärbt, die meisten von ihnen auch gut krystallisiert; im Gegensatz zu den sonst so ähnlichen Transdichlorosalzen sind sie nicht dichroitisch. In Wasser lösen sie sich mit grüner Farbe; am leichtesten löslich ist das Bromid; das Jodid und Nitrat sind schwerer löslich, am wenigsten lösen sich Rhodanid und Dithionat. Ebenso wie die violetten, so sind auch die grünen Dibromosalze in wässriger Lösung sehr unbeständig. Schon nach 2 Stunden ist die Lösungsfarbe völlig von grün nach gelbrot umgeschlagen, indem sich die intraradikalen Bromatome ionisiert haben. Es bilden sich so Aquosalze die mit den aus den violetten Dibromosalzen entstehenden isomer sind.

Bei dem Nitrat der Reihe $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3$ läßt sich sehr schön zeigen, daß die beiden vorhandenen Bromatome, so lange die Verbindung intakt ist, keinen Ionencharakter haben. Sie reagieren nämlich in der frisch bereiteten, salpetersäurehaltigen, wässrigen Lösung des Salzes primär nicht mit Silbernitrat. Der Bromsilberniederschlag tritt erst allmählich auf; ist er aber einmal gebildet, so ist damit auch die grüne Farbe der Lösung verschwunden, sie ist dann in gelbrot übergegangen.

3. Über ein Dijodosalz; Nachträge zur Kenntnis der Dichloro- und Dirhodanatosalze.

Ein Doppelsalz der Dijodochromreihe, welches in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften ganz dem oben beschriebenen Doppelsalz des Dibromobromids entspricht, demnach zur Transreihe gehört, wird beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Bromobisaquobromids mit Jodwasserstoffsäure und Quecksilberjodid erhalten. Es besitzt die Formel: $[\text{Cr en}_2\text{J}_2]\text{J}, \text{HgJ}_2 = \left[\begin{array}{c} \text{en} \\ \text{J Cr} \\ \text{en} \end{array} \text{J} \right] \text{J}, \text{HgJ}_2$ und bildet schön grüne, glänzende Blättchen, die

in Wasser fast unlöslich sind. Seine Umwandlung in einfacher zusammengesetzte Dijodosalze ist noch nicht durchgeführt worden.

Von krystallisierten Salzen der Transdichlororeihe habe ich bisher das Bromid, Jodid und Nitrat und außerdem noch ein saures Chlorid der Formel: $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben; ich habe ferner angegeben, daß beim Erhitzen des sauren Chlorids ein Rückstand bleibt, der die Zusammensetzung des normalen Chlorids $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ zeigt. Es gelang mir nun dasselbe durch Behandeln mit Wasser in das krystallisierte, graugrüne Hydrat $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ überzuführen, ein Isomeres des schon beschriebenen violetten Dichlorochloridhydrats $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die nähere krystallographische Untersuchung der Krystalle des sauren Chlorids ergab, daß sie zum rhombischen System gehören und scharf ausgeprägten Dichroismus (moosgrün, smalteblau) besitzen. Von neuen Salzen der Transdichlororeihe wurden zum Vergleich mit den schon bekannten analogen Verbindungen der Cisreihe, noch das Dithionat und Chloroplatinat dargestellt. Ersteres bildet granatrotschillernde, flache Nadelchen, die beim Verreiben ein grünes Pulver geben, letzteres gelbgrüne Krystalle; die beiden isomeren Salze der Transreihe sind tiefviolett gefärbt.

In der Dirhodanatoreihe liegen nunmehr krystallographische Daten über die isomeren Chloride vor. Wie wir fanden, gehört das Cisdirhodanatochlorid zum monoklinen System, während das isomere Transsalz nach den Bestimmungen von JÄGER¹ triklin krystallisiert.

Einzelne der neuen Salze sind von den Herren KOCH, LANDO und TRIESCHMANN untersucht worden; aus einem bei den betreffenden Verbindungen angegebenen Vermerk ist ihr Anteil an der Arbeit ersichtlich. Im übrigen danke ich meinem Assistenten Herrn Dr. PRÄDE für seine wertvolle Unterstützung.

Experimentelles.

1. Cisdibromodiäthylendiaminchrombromid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Cr} & \\ \text{en} & \text{Br} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}, \text{H}_2\text{O}$.

Über die Darstellung und die Reaktionen dieses Salzes ist schon in der Abhandlung „Zur Kenntnis der Bisäquochromsalze“ berichtet worden. An dieser Stelle sollen noch die Beziehungen des Bromids zu den Oxalato-, Dirhodanato- und Transdibromosalzen erläutert

¹ *Zeitschr. f. Krystall.* 39 (1904), 541; das Transdirhodanatochlorid ist dort (Salz Nr. 29) irrtümlicherweise als Diisorhodanatochlorid angegeben worden.

werden. — Dampft man das Oxalatobromid $[\text{Cr en}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$ auf dem Wasserbade auf einem Uhrglas mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure ein, so hinterbleibt ein klebriger, violetter Rückstand, der beim Verreiben mit Wasser ein violettes Pulver gibt. Dasselbe löst sich im Wasser mit violetter Farbe; es zeigt die typischen Reaktionen des Cisdibromobromids. Wird die frische, wässrige Lösung mit Natriumdithionat versetzt, so erfolgt bald die Abscheidung des Cisdibromodithionats in schönen violetten, glänzenden Nadelchen; gibt man Jodkalium zur Lösung hinzu, so krystallisieren die glänzenden, kleinen violetten Kryställchen des Dibromojodids aus. Die Bildung von grünen Transdibromosalzen wurde nie beobachtet. Wenn man das Oxalatobromid nicht mit Bromwasserstoffsäure eindampft, sondern es mit dieser Säure nur so lange erwärmt, bis gerade alles in Lösung gegangen ist, so entsteht statt des violetten Dibromobromids das violettstichigrote bis bordeauxrote Bromobisaquobromid $[\text{Cr en}_2(\text{O}_2\text{H}_4)\text{Br}]\text{Br}_2$ und zwar in schönen, glänzenden Krystallen: ebenso bildet sich das letztere Salz, wenn man das Oxalatobromid etwa 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffsäure stehen läßt; die orangen Oxalatosalzkrystalle sind dann verschwunden und durch die glänzenden Blättchen des Bromobisaquobromids ersetzt worden. Auch so entstehen keine grünen Krystalle. — Zur Umwandlung des Cisdirhodanatorhodanids $[\text{Cr en}_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$ ¹ in das violette Dibromobromid schlämmt man das Salz in wenig Wasser auf und gibt dann Brom hinzu; die Masse wird sofort heiß und es geht alles mit orangegelber Farbe in Lösung. Die Lösung dampft man auf dem Wasserbade ein und erhält so einen Rückstand, der im wesentlichen aus dem violetten Dibromobromid bestehen muß, da sich aus demselben leicht das Hydratisierungsprodukt des violetten Dibromobromids, das Bromobisaquobromid, in reiner Form gewinnen läßt. Man löst den Rückstand in möglichst wenig warmem Wasser, filtriert, läßt erkalten und versetzt die Lösung mit Bromwasserstoffsäure. Neben in Wasser sehr leicht löslichen weissen Kryställchen scheiden sich dann allmählich schöne rote Krystalle aus; sie werden mit wenig Wasser gewaschen. Ihre Eigenschaften stimmen mit denen des früher beschriebenen Bromobisaquobromids völlig überein. — Die Darstellung eines Salzes der Transdibromoreihe aus dem Cisdibromobromid läßt sich am einfachsten so erreichen, daß man letzteres in wenig Wasser aufschlämmt, Quecksilberbromid

¹ Ber. 37 (1904), 4270.

und Bromwasserstoffsäure hinzugibt und dann das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Es hinterbleiben die grünen Blättchen des Quecksilberbromiddoppelsalzes des Transdibromobromids, die man, wie weiter unten angegeben, reinigen und auf die einfacheren Salze der Transdibromreihe verarbeiten kann.

2. Cisdibromodiäthylendiaminchromjodid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Cr} & \\ \text{en} & \text{Br} \end{smallmatrix} \right] \text{J}, \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man das fein krystallinische violette Pulver des Cisdibromobromidhydrats möglichst schnell bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und filtriert dann die Lösung sofort auf Jodkaliumkrystalle. Das Dibromojodid scheidet sich dann bald in schönen glänzenden, violetten Blättchen ab, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton gestrocknet werden. Sie sind in Wasser schwer mit violetter Farbe löslich.

Analyse H_2O Bestimmung:

0.1250 g lufttrockene Substanz verloren bei 130° bis zur Gewichtskonstanz 0.0046 g H_2O .

Ber.: $1 \text{H}_2\text{O}$ 3.8%.

Gef.: $1 \text{H}_2\text{O}$ 3.7%.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0.1071 g Subst.: 0.0175 g Cr_2O_3 ; 0.1190 g Subst.: 0.1592 g $2\text{AgBr} + \text{AgJ}$.

Ber.: Cr 11.34 2Br + J 62.51.

Gef.: Cr 11.19 2Br + J 62.84.

3. Cisdibromodiäthylendiaminchromdithionat, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Cr} & \\ \text{en} & \text{Br} \end{smallmatrix} \right]_2 \text{S}_2\text{O}_6$. — (Tr.)

Das Dibromodithionat wird so gewonnen, daß man das feinkrystallinische Pulver des violetten Cisdibromobromidhydrats bei gewöhnlicher Temperatur möglichst schnell in Wasser löst und dann die frische Lösung auf Natriumdithionatkrystalle filtriert. Das Dithionat scheidet sich dann bald in schönen, glänzenden violetten Krystallen ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, unlöslich in Alkohol und Äther.

Analyse: Das Salz nimmt bei 100° nur minimal an Gewicht ab.

0.0840 g Subst.: 0.0157 g Cr_2O_3 ; 0.0844 g Subst.: 0.0156 g Cr_2O_3 .

0.1158 g Subst.: 0.1065 g AgBr; 0.0836 g Subst.: 0.0758 g AgBr.

0.0825 g Subst.: 10.6 ccm N (25°, 718 mm); 0.0842 g Subst.:
10.6 ccm N (24°, 723 mm).

0.1238 g Subst.: 0.0710 g BaSO₄; 0.1001 g Subst.: 0.0575 g BaSO₄.

0.0837 g Subst.: 0.0356 g CO₂ und 0.0293 g H₂O.

Ber.: Cr	12.62	Br	38.83	N	13.59	
Gef.: Cr	12.80	12.66	Br	39.14	38.58	
			N	13.90	13.76	
Ber.: S	7.76	C	11.64	H	3.88	
Gef.: S	7.87	7.89	C	11.60	H	3.92

4. Quecksilberbromiddoppelsalz des Transdibromodiäthylendiamin-
chrombromids, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Br} & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{Br}, \text{HgBr}_2$.

Man löst 1 g Bromobisaquobromid¹ in der Wärme in 2 ccm H₂O und gibt dann zur orangefarbenen Lösung 2 g Quecksilberbromid und 1 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Das Ganze dampft man auf dem Wasserbad zur Trockene ein und erhält so einen grünen Rückstand, den man mit bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser verreibt. In einer Ausbeute von etwa 1.6 g bleibt ein schön glänzendes, kristallinisches, grünes Pulver zurück, das zur Weiterverarbeitung auf die einzelnen Salze der Transdibromoreihe genügend rein ist. Um ein möglichst analysenreines Produkt zu erhalten, wird das grüne Pulver noch mehrmals kurze Zeit hindurch auf dem Wasserbad mit bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser erwärmt. Dampft man das Bromobisaquobromid nur mit Bromwasserstoffsäure ab, ohne Zusatz von Quecksilberbromid, so entsteht das violette Cis-dibromobromid; läßt man beim Eindampfen die Bromwasserstoffsäure weg, so bildet sich ebenfalls kein grünes Salz, es tritt dann weitergehende Zersetzung ein.

Das Doppelsalz ist in Wasser fast unlöslich; leitet man in die wässerige Aufschlammung desselben Schwefelwasserstoff ein, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid und eine tiefgrüne Lösung, die Transdibromobromid enthält; aus ihr lassen sich leicht die verschiedensten Transdibromosalze gewinnen.

Analyse: Da das Doppelsalz nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden konnte, so stimmen die Analysen nur in erster Annäherung auf die angegebene Formel. Die Analysen beziehen sich auf das lufttrockene Salz.

0.1506 g Subst.: 0.0162 g Cr₂O₃; 0.1104 g Subst.: 8.5 ccm N (21°, 713 mm).

¹ Darst. siehe *Ber.* 40 (1907), 3832.

0.2200 g Subst.: 0.2658 g AgBr.

Ber.: Cr 6.75	Br 51.81	N 7.25
Gef.: Cr 7.36	Br 51.41	N 8.38

5. Transdibromodiäthylendiaminchromdithionat, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Br} & \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \right]_2 \text{S}_2\text{O}_6 - (\text{Tr.})$

Man leitet in die wässrige Aufschlämmung des Quecksilberbromiddoppelsalzes des Transdibromobromids Schwefelwasserstoff ein, filtriert von dem ausgeschiedenen schwarzen Quecksilbersulfid ab und versetzt das tief grün gefärbte Filtrat mit Natriumdithionat. Das Dibromodithionat scheidet sich sofort in guter Ausbeute in prachtvoll glänzenden flachen grünen Nadeln aus, die abgeschlämmt, mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Das Filtrat der Ausfällung ist fast farblos. — Die Farbe des Dithionats ist etwas blautichigergrün als die der Halogenide und des Nitrats der Reihe; das Dithionat ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer als das entsprechende Jodid. Die ursprünglich grüne Farbe der Lösung geht in etwa 2 Stunden völlig in blafsgebrot über. Verreibt man das Dithionat einige Male mit Bromwasserstoffsäure, so verwandelt es sich völlig in ein in Wasser gut lösliches grünes Salz, in dem wohl das Bromid der Reihe vorliegt.

Analyse: Beim Erhitzen auf 100° trat kein Gewichtsverlust ein.

0.0864 g Subst.: 0.0160 g Cr₂O₃; 0.1080 g Subst.: 0.0200 g Cr₂O₃.

0.1205 g Subst.: 15.2 ccm N (19°, 712 mm); 0.0835 g Subst.: 10.6 ccm N (24°, 718 mm).

0.0800 g Subst.: 0.0463 g BaSO₄; 0.1210 g Subst.: 0.0680 g BaSO₄.

0.1276 g Subst.: 0.1183 g AgBr; 0.1854 g Subst.: 0.0780 g AgBr.

0.0817 g Subst.: 0.0344 g CO₂ und 0.0281 g H₂O.

Ber.: Cr 12.62		N 13.59		S 7.76
Gef.: Cr 12.68	12.68	N 13.81	13.78	S 7.95 7.72
Ber.: Br 38.83		C 11.64		H 3.88
Gef.: Br 39.45	38.87	C 11.48		H 3.85

6. Transdibromodiäthylendiaminchrombromid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Br} & \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \right] \text{Br}, \text{H}_2\text{O}.$

Zur Darstellung des Bromids wird das Quecksilberbromiddoppelsalz in wenig Wasser aufgeschlämmt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff schwarzes HgS ausgefällt und dann das klare tiefgrüne Filtrat mit festem Bromkalium versetzt. Falls nun die grüne

Lösung konzentriert genug ist, krystallisiert dann bald, namentlich beim Reiben, das Bromid in grünen Kryställchen aus; jedoch sind die Ausbeuten schlecht, indem die Mutterlauge intensiv grün gefärbt bleibt. — Man kann auch so verfahren, daß man nach den obigen Angaben das Quecksilberbromiddoppelsalz zunächst in das Dithionat der Reihe verwandelt und letzteres mehrmals mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verreibt. Es entsteht dann ein krystallinisches grünes Pulver, welches man in möglichst wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löst. Auf Zusatz von festem Bromkalium zur frischen Lösung scheidet sich das gewünschte Bromid bald in kleinen Kryställchen ab. Die Ausbeuten sind so etwas besser; aber auch hier bleibt die Mutterlauge intensiv grün gefärbt. Das nach der ersten oder zweiten Methode erhaltene Bromid wird mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet.

Das Bromid bildet ein krystallinisches, grünes, aus mikroskopisch kleinen Täfelchen bestehendes Pulver,¹ welches in Wasser gut mit schön grüner Farbe löslich ist. Die eigenartigen Farbenunterschiede, welche die Lösungen der Transdichlorosalze je nach ihrer Konzentration und der Dicke der durchstrahlten Schicht zeigen, treten hier nicht auf. Das Bromid ist bedeutend leichter löslich in Wasser als das Jodid, Nitrat und Dithionat der Reihe; die ursprünglich grüne Farbe der wässerigen Lösung geht allmählich, unter Ionisation der intraradikalen Bromatome, in rot über, dessen Nuance je nach der Konzentration der Lösung variiert. Über die Isolierung und die Eigenschaften der so entstehenden Aquosalze wird später berichtet werden.

Die Reaktionen einer frisch dargestellten konzentrierten wässerigen Bromidlösung sind folgende: Konzentrierte HCl und konzentrierte HBr geben keine Fällung; konzentrierte H_2SO_4 : in reichlicher Menge kleine durchsichtige grüne Täfelchen; konzentrierte HNO_3 : in fast quantitativer Ausbeute flache grüne Nadeln; festes KBr: glänzende grüne Blättchen, unter dem Mikroskop kleine durchsichtige Täfelchen; festes KJ: in fast quantitativer Ausbeute grüne Nadeln; festes $Na_2S_2O_6$: fast quantitative Fällung flacher grüner Nadeln; festes KSCN: fast quantitative Fällung glänzender grüner Nadeln; K_2CrO_4 : kleine, glänzende, braungrüne Blättchen; $K_3Co(CN)_6$: in sehr reichlicher Menge schöne, glänzende, grüne Nadeln.

¹ Die Farbennuance entspricht etwa der des Jodids der Reihe, ist also etwas gelbstichiger als die des Nitrats und Dithionats.



Analyse: Lufttrockenes Salz.

0.1080 g Subst.: 0.1435 g AgBr.

0.1078 g Subst. gaben 0.0045 g H₂O ab bei 100°; 0.2362 g Subst. verloren bei 100° 0.0106 g H₂O.

Ber.: Br 55.81 1H₂O 4.18

Gef.: Br 56.54 1H₂O 4.18 4.48.

Wasserfreies Salz.

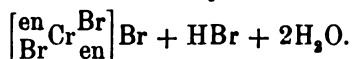
0.1033 g Subst.: 0.1418 g AgBr; 0.1126 g Subst.: 0.0212 g Cr₂O₃

0.1024 g Subst.: 12.8 ccm N (16°, 718 mm).

Ber.: Cr 12.64 Br 58.24 N 13.60

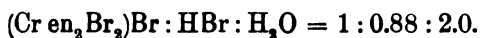
Gef.: Cr 12.89 Br 58.42 N 13.95.

7. Saures Transdibromodiäthylendiaminchrombromid,



Man versetzt eine wässrige Lösung des grünen Dibromobromids mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und stellt dann die Lösung neben Natronkalk. Je nach den angewandten Konzentrationsverhältnissen krystallisiert dann nach längerer oder kürzerer Zeit das saure Bromid der Reihe in schönen grasgrünen, durchsichtigen Täfelchen aus, die man auf Ton an der Luft trocknet.

Das saure Bromid ist sehr unbeständig; beim Behandeln mit Alkohol oder Wasser werden die Krystalle unter Säureverlust sofort matt; ebenso verlieren sie beim Liegen an der Luft allmählich Bromwasserstoffsäure. Analysiert wurden diejenigen Krystalle, die etwa eine halbe Stunde lang an der Luft auf einer Tonplatte getrocknet worden waren; auch sie hatten, wie die Analysen zeigen, schon etwas Bromwasserstoffsäure abgegeben. Es wurde folgendes Molekularverhältnis gefunden:



Analyse:

0.0998 g lufttrockene Substanz verloren zunächst über Natronkalk, dann bei 100° insgesamt 0.0206 g H₂O + HBr.

0.0838 g lufttrockene Substanz gaben 0.1169 g AgBr.

0.0792 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1076 g AgBr.

Hieraus berechnen sich für die lufttrockene Substanz 20.6% an HBr + H₂O und 59.36% Gesamtbromgehalt, ferner für die er-

hitzte Substanz ein Bromgehalt von 57.81% (ber.: für $[\text{Cr en}_2\text{Br}_2]$ Br: 58.24%). Aus diesen Zahlen ergibt sich das oben angegebene Molekularverhältnis.

8. Transdibromodiäthylendiaminchromjodid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Br} & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{J}$.

Man fällt aus dem Quecksilberbromiddoppelsalz des Bromids der Reihe in wässriger Aufschlammung das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Sulfid aus und versetzt das grüne Filtrat mit Jodkalium. Es entsteht sofort in fast quantitativer Ausbeute ein krystallinischer grüner Niederschlag des Dibromojodids. Das Salz bildet schöne, kleine, glänzende, grüne Nadelchen, deren Nuance etwas gelbstichiger ist als die des entsprechenden Dithionats und Nitrats. Es ist bedeutend schwerer löslich in Wasser als das Bromid, aber leichter löslich als das Dithionat der Reihe. Die ursprünglich grüne Farbe der wässrigen Lösung geht in etwa 2 Stunden unter Ionisation der intraradikalen Bromatome in blaßgelbrot über.

Analyse:

0.1009 g Subst.: 0.0173 g Cr_2O_3 ; 0.1111 g Subst.: 0.1482 g $2\text{AgBr} + \text{AgJ}$.

0.1084 g Subst.: 12.2 ccm N (22°, 726 mm).

Ber.: Cr 11.34 2Br + J 62.51 N 12.20

Gef.: Cr 11.74 2Br + J 62.66 N 12.44

9. Transdibromodiäthylendiaminchromrhodanid, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Br} \\ \text{Br} & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{SCN}.$ —(Tr.)

Man stellt sich zunächst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Aufschlammung des Quecksilberbromiddoppelsalzes eine Lösung des Transdibromobromids her und versetzt dieselbe dann mit Rhodanammonium. Es fällt so das Rhodanid der Reihe in sehr guter Ausbeute in krystallisierter Form aus; man wäscht es mit Wasser und trocknet es dann auf Ton an der Luft.

Das Transdibromorhodanid bildet glänzende, grüne Nadeln, die sehr wenig löslich in Wasser sind. Ihre Löslichkeit ist noch geringer als die des Jodids der Reihe. Die wässrige Lösung des Salzes ist sehr unbeständig; schon nach 2 Stunden hat die ursprünglich grüne Lösung eine blaßgelbrote Farbe angenommen. In Alkohol und Äther ist das Salz ganz unlöslich.

Analyse:

0.0913 g Subst.: 0.0178 g Cr₂O₃; 0.0953 g Subst.: 0.0187 g Cr₂O₃.
 0.1162 g Subst.: 19.1 ccm N (24°, 727 mm); 0.1191 g Subst.:
 19.7 ccm N (24°, 728 mm).
 0.1003 g Subst.: 0.0627 g BaSO₄; 0.0830 g Subst.: 0.0505 g BaSO₄.
 0.0827 g Subst.: 0.1146 g 2AgBr + AgSCN; 0.0824 g Subst.:
 0.1144 g 2AgBr + AgSCN.

Ber.: Cr	13.33		N	17.94		S	8.21
Gef.: Cr	13.35	13.43	N	18.07	18.21	S	8.39 8.35
Ber.: 2Br + SCN	55.88						
Gef.: 2Br + SCN	55.73		55.84.				

10. Transdibromodiäthylendiaminchromnitrat, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Cr} & \text{Br} \\ \text{Br} & & \text{en} \end{smallmatrix} \right] \text{NO}_3$.

Zur Darstellung des Dibromonitrats geht man zweckmäÙig vom Dithionat der Reihe aus. Man verreibt dasselbe mehrere Male mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, preÙt das erhaltene Produkt auf einer Tonplatte ab und löst es dann bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Wasser. Setzt man nun zur frisch bereiteten grünen Lösung einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu, so fällt das Dibromonitrat bald in kristallisierter Form in reichlicher Menge aus; die Mutterlauge ist nur noch hellgrün gefärbt. Man wäscht das Salz mit Alkohol und trocknet es dann auf einer Tonplatte neben Natronkalk.

Das Transdibromonitrat bildet schöne, glänzende, grüne, flache Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer mit grüner Farbe löslich sind. Die Größenordnung der Löslichkeit entspricht etwa der des Jodids der Reihe; läÙt man die wässrige Lösung etwa 2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist sie blaÙgelbrot geworden. Setzt man zu der frisch bereiteten wässrigen Lösung des Nitrats bei gewöhnlicher Temperatur eine salpetersäurehaltige Silbernitratlösung hinzu, so erfolgt primär keine Reaktion; bald aber trübt sich die Lösung und es fällt dann allmählich ein reichlicher Bromsilberniederschlag aus; gleichzeitig ist die Farbe der Lösung blaÙgelbrot geworden, ein Zeichen, daÙ eine Änderung im komplexen Radikal des Salzes eingetreten ist; es hat sich Transdiaquo-

Analyse: Beim Erhitzen auf 100° tritt keine Gewichtsabnahme ein; das Salz ist wasserfrei.

0.1089 g Subst.: 0.1034 g AgBr.

Ber.: Br 40.60.

Gef.: Br 40.41.

11. Quecksilberjodiddoppelsalz des Transdijododiäthylendiaminchromjodids, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{J} \\ \text{J} & \text{Cr} \\ \text{en} & \end{smallmatrix} \right] \text{J, HgJ}_2$. — (L.)

Man versetzt eine konzentrierte, in der Wärme hergestellte, wässrige Lösung von Bromobisaquobromid mit Quecksilberjodid und Jodwasserstoffsäure¹ und dampft dann das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Es hinterbleibt eine grüne, krystallinische Masse, die man zur Reinigung mehrmals mit jodwasserstoffsäurehaltigem Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Alkohol wäscht und an der Luft trocknet. Die Ausbeute an grünem Salz beträgt, ausgehend von 1 g Bromobisaquobromid, etwa 0.75 g.

Das Doppelsalz bildet glänzende, intensivgrüne Blättchen, die in Wasser fast unlöslich sind. Wird ihre wässrige Aufschlammung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht neben schwarzem Quecksilbersulfid eine grüne Lösung, die wohl das einfache Dijododid $[\text{Cr en}_2\text{J}_2]\text{J}$ enthält; in kurzer Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach rot. In Pyridin ist das Doppelsalz mit grüner Farbe gut löslich, aus der Lösung krystallisieren beim Verdunsten des Pyridins glänzende grüne Nadelchen aus, die mit Wasser sofort matt werden und auch an der Luft allmählich zu einem matten, grünen Pulver zerfallen.

Analyse (der lufttrockenen Substanz).

0.0933 g Subst.: 0.0076 g Cr_2O_3 ; 0.1248 g Subst.: 0.0100 g Cr_2O_3 .

0.1929 g Substanz: 0.0157 g Cr_2O_3 .

0.0955 g Subst.: 0.1119 g AgJ; 0.1132 g Subst.: 0.1312 g AgJ.

0.0804 g Substanz: 0.0938 g AgJ.

0.2286 g Substanz: 13.3 ccm N (721 mm, 20°); 0.1183 g Substanz: 7.0 ccm N (716 mm, 19°).

Ber.: Cr 5.17

J 63.05

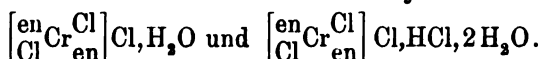
N 5.56

Gef.: Cr 5.58 5.49 5.57 J 63.33 62.65 63.06 N 6.43 6.52.

Die Analysen stimmen, da die Substanz nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte, nur in erster Annäherung auf die angegebene Formel.

¹ Zweckmäßiger wählt man analoge Mengenverhältnisse, wie bei der Darstellung des Quecksilberbromiddoppelsalzes des Dibromobromids.

12. Normales und saures Transdichlorodiäthylendiaminchromchlorid



In der ersten Mitteilung¹ sind das saure Chlorid und das durch Erhitzen desselben entstehende wasserfreie Chlorid $[\text{Cr en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ schon ausführlich beschrieben worden. Zur Ergänzung folgen hier noch einige krystallographische Daten des sauren Chlorids und Angaben über ein neugewonnenes Monohydrat des normalen Chlorids.

Krystallographisches über das saure Chlorid (K.)

Die Krystalle sind rhombisch; vorherrschende Krystallformen sind $oP(001)$; $P(111)$; $1/mP(hhl)$. Die Spur der optischen Achsen-ebene [parallel (100)] fällt zusammen mit der Krystallachse \bar{b} . Im Sinne der a -Achse ist die Farbe moosgrün; im Sinne der b -Achse ist die Farbe smalteblau, so dass man es hier mit gut ausgeprägtem Pleochroismus zu tun hat. Von den Kantenwinkeln beträgt der eine 83° , der andere 97° .

Das Monohydrat des Dichlorochlorids.

Das wasserfreie Transdichlorochlorid, gewonnen durch Erhitzen des sauren Chlorids der Reihe, löst sich in Wasser spielend auf. Eine möglichst konzentrierte Lösung des Salzes erstarrt plötzlich zu kleinen, glänzenden, graugrünen Blättchen. In denselben liegt, gemäß einer Wasserbestimmung, das Monohydrat des Transdichlorochlorids vor.

0.2854 g der lufttrockenen Substanz gaben bei $100\text{--}110^\circ$ 0.0178 g H_2O ab.

Ber.: $1\text{H}_2\text{O}$ 6.07.

Gef.: $1\text{H}_2\text{O}$ 6.24.

13. Transdichlorodiäthylendiaminchromdithionat, $\left[\begin{array}{c} \text{en} \text{Cr} \text{Cl} \\ \text{Cl} \text{en} \end{array} \right]_2 \text{S}_2\text{O}_6$. (K.)

Man versetzt eine konzentrierte, wässrige Lösung des Transdichlorochlorids² mit Natriumdithionat; nach einiger Zeit fallen

¹ Ber. 37 (1904), 4283.

² Zweckmäßig verwendet man als Ausgangsmaterial das sogen. „rohe Transdichlorosalz“, ein Gemenge von Chlorid und Sulfat, welches durch Einwirkung von Chlor auf Transdirhodanatorhodanid entsteht (siehe Ber. 37 (1904), 4283).

dann glänzende, granatrotschillernde, flache Nadelchen aus, die beim Verreiben ein grünes Pulver geben. Diese Krystalle stellen das Dithionat der Transdichlorreihe dar; die Ausbeute an demselben ist ziemlich gut.

Das Dithionat löst sich in Wasser mit grüner Farbe; behandelt man die trockene Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt starker Geruch nach Schwefeldioxyd auf.

Analyse:

0.0989 g Substanz gaben 0.0236 g Cr_2O_3 ; 0.1014 g Substanz gaben 0.0755 g BaSO_4 .

0.1160 g Substanz gaben 0.1010 g AgCl ; 0.1100 g Substanz gaben 17.4 ccm N (20° , 715 mm).

Ber.:	Cr 16.13	Cl 21.95	S 9.92	N 17.33
Gef.:	Cr 16.34	Cl 21.53	S 10.22	N 17.34

14. Transdichlorodiäthylendiaminchromchloroplatinat, $\left[\begin{smallmatrix} \text{en} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{en} \end{smallmatrix} \text{Cr} \right]_2 \text{PtCl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$. (K.)

Zur Darstellung dieses Salzes versetzt man eine wässrige Lösung von Transdichlorochlorid mit einer 10%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure. Es fällt dann sofort das Chloroplatinat in Form von gelbgrün gefärbten Nadelchen aus. Die Ausbeute beträgt aus 0.5 g Dichlorochlorid 0.8 g des neuen Salzes. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich; übergießt man es mit Alkohol, so zerfällt es unter Verlust von Wasser zu einem gelben bis braunen Pulver; derselbe Vorgang tritt beim Erhitzen der Substanz ein.

Analyse:

a) Wasserbestimmung.

0.2660 g Subst.: gaben bei 100° 0.0510 g H_2O ab.

Ber.: $12\text{H}_2\text{O}$ 19.47.

Gef.: $12\text{H}_2\text{O}$ 19.17.

b) Analyse der wasserfreien Substanz.

0.1322 g Substanz gaben 0.0287 g Pt und 0.0220 g Cr_2O_3 .

0.1230 g Substanz gaben 0.0269 g Pt und 0.0210 g Cr_2O_3 .

Die Analyse wurde so ausgeführt, daß zunächst durch Glühen der Substanz das Gewicht des entstandenen Gemenges von Pt + Cr_2O_3 festgestellt wurde; dann wurde durch Schmelzen des Rückstandes mit

Soda und Salpeter das Chromoxyd als Chromat weggelöst und so der Gehalt des Gemenges von Pt + Cr₂O₃ an Pt bestimmt. Die Differenz der letzten beiden Gröfsen ergab das Cr₂O₃-Gewicht.

Ber.: Cr 11.66 Pt 21.79.
Gef.: Cr 11.39 11.69 Pt 21.71 21.87.

15. Cis- und Transdirhodatodiäthylendiaminchromchlorid,
[Cr en₂(SCN)₂]Cl.

Diese beiden Körper sind schon ausführlich in den früheren Arbeiten besprochen worden; hier folgen noch einige krystallographische Daten.

Das Cisdirhodatochlorid krystallisiert monoklin; es treten die Krystallformen (010) und (110) auf; Zwillinge nach (110) sind nicht selten. Auf (010) beträgt die Auslöschungsschiefe 40°. Der Pleochroismus ist nur schwach ausgeprägt: graugelb in der Richtung der Achse der gröfsten, bräunlichgelb in der Richtung der Achse der geringsten Elastizität. (K.)

Das Transdirhodatochlorid ist von JAEGER¹ genauer krystallographisch untersucht worden; es ist nach ihm triklin; die einzelnen Daten sind in der JAEGERschen Arbeit nachzusehen.

¹ *Zeitschr. f. Krystall.* 39 (1904), 541.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Oktober 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1907.

Beiträge zur Kenntnis der Silicate VII.¹

Über die Verbindungen der Kieselsäure mit Alkali und über die Darstellung kristallisierter Natriumsilicate.

Von

EDUARD JORDIS.

Bei allen Untersuchungen über die Bildung von Silicaten auf wässrigem Wege ist es eine Hauptsache, daß man definierte Versuchsbedingungen hat. Dies ist viel schwerer zu erreichen, als es auf den ersten Blick scheint, weil immer mindestens einer der reagierenden Stoffe, nämlich die das Silicat enthaltende Lösung, keine einfachen Ionenreaktionen zeigt, sondern die verwickelten Erscheinungen der Kolloide. Da man nun über diese noch viel zu wenig unterrichtet ist, so muß man sich in vielen Fällen damit begnügen reproduzierbare Bedingungen zu schaffen. Tritt dann später eine Klärung der Sachlage ein, so daß man die Bedingungen definieren kann, sind die älteren Untersuchungen nicht verloren; es genügt vielmehr festzustellen, welche Faktoren früher mitspielten, dann bleiben die tatsächlichen Beobachtungen verwertbar.

Sehr schwierig wird die Sache, wenn auch der andere Stoff kolloidische Erscheinungen zeigt, wie es z. B. bei doppelten Umsetzungen zwischen Lösungen von Alkalisilicaten und Schwermetallsalzen wie Eisenchlorid der Fall ist.

Früher benutzte man immer Wasserglas, ein Stoff der vollkommen undefiniert ist, auch dann, wenn seine quantitative Zusammensetzung bekannt sein sollte. Denn man hat keine Vorstellung darüber, in welchem Zustande sich darin das für alle Umsetzungen einzig in Betracht kommende Anion befindet. Man weiß nur, daß es langsame Reaktionen zeigt.

¹ *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 48—52. 314—319.

Bei meinen Untersuchungen bot sich bisher keine Möglichkeit diese Schwierigkeit zu umgehen, da es nicht gelingen wollte, eines der krystallisierten Natriumsilicate darzustellen, welche in der Literatur beschrieben waren. Auch die krystallisierten Natriumsilicate des Handels erwiesen sich als nicht genügend definiert, da sie untereinander in ihren Eigenschaften abweichen, also offenbar auch noch kein einheitliches Anion aufweisen.

Daher blieb nichts anderes übrig, als die Versuche insofern reproduzierbar zu machen, daß man das übliche reine Wasserglas benutzte und in diesem durch Zugabe von Alkali ein ganz bestimmtes Komponentenverhältnis erzeugte, in der Annahme, die sich vorerst nicht kontrollieren liefs, daß sich dabei in einiger Zeit ein bestimmter einheitlicher Zustand einstellen werde. Zu dem Zweck wurde meistens das Verhältnis $2 \text{Na} : 1 \text{SiO}_2$, entsprechend dem Metasilicat Na_2SiO_3 , gewählt und die Annahme, war also, daß nun das Anion SiO_3^{2-} bzw. dessen Abkömmlinge HSiO_3^- und H_2SiO_3 in den Lösungen vorhanden seien.

Inzwischen ist es mir gelungen das Salz $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in einfacher Weise herzustellen, dessen Lösung in der Tat definiert ist. Der Vergleich mit ihr zeigt, daß die früheren Lösungen es nur unvollkommen waren. Die Annahme, daß durch Zugabe von Alkali zu einer Wasserglaslösung bis zum Verhältnis $2\text{Na} : 1\text{SiO}_2$ komplexe Anionen glatt in das einfache SiO_3^{2-} zurückgebildet würden, trifft nicht immer zu. Dagegen kann man nun prüfen, was eigentlich vorgeht. Auch wird es nunmehr möglich, die physikalisch-chemischen Messungen an den Alkalisilicaten vorzunehmen, die bisher keinen Wert hatten. Denn um aus solchen Messungen begründete Aussagen machen zu können, muß man zuerst wissen, was überhaupt in einer Lösung vorhanden ist, sonst vermehrt man lediglich das Zahlenmaterial voll Unsicherheiten, welches schon groß genug ist.

1. Die sogenannten Wassergläser.

Auf Grund der neuen Erfahrungen kann man nun die Angaben der Literatur, die sich so vielfach widersprechen, in Einklang miteinander bringen. Es liegen ihnen ja natürlich richtige Beobachtungen zugrunde, deren Deutung nur seiner Zeit unmöglich war.

Die Darstellung der Natriumsilicate kann auf feurigem oder wässerigem Wege erfolgen. Man kann die Kieselsäure krystallinisch anwenden als Quarzpulver oder Quarzsand, oder amorph als Opal, Achatpulver oder gefällte Säure, und als Alkali kann man

Soda oder Natronlauge nehmen. Die Wahl der Ausgangsmaterialien bedingt dabei Unterschiede.

Am einfachsten wird sich im Schmelzfluß natürlich die Reaktion zwischen der Natronlauge und der Kieselsäure irgendwelcher Art abspielen, da es sich hier um eine reine Neutralisation handelt. Ist einer der Stoffe im Überschufs, so löst er sich in der Schmelze.

Nimmt man dagegen Soda, so muß die Kohlensäure der Kieselsäure Platz machen, wobei die „Stärke“ beider zur Geltung kommt. Daraus müssen sich Gleichgewichtszustände ergeben, über die man früher nicht unterrichtet war.

Schmilzt man Sand mit Soda, so wird das Resultat bestimmt durch die angewandten Massen und die Temperatur. Denn da Kohlensäure und Kieselsäure in ihrer „Stärke“ wohl nicht sehr verschieden sind, so werden sich die vorhandenen Mengen Alkali ziemlich gleichmäfsig auf beide verteilen. Nun ist aber die Kohlensäure flüchtig, die Kieselsäure nicht! Folglich entweicht CO_2 , so lange, bis der Dampfdruck der zurückbleibenden Menge unter den atmosphärischen sinkt, und da der Druck mit der Temperatur steigt, muß eine gegebene Mischung von Sand und Soda um so mehr Kohlensäure entlassen, je höher sie erhitzt wird. Es kommt weiter an auf das Verhältnis von SiO_2 : Na_2O in der Sand-Sodamischung. Ist genügend SiO_2 , da, wird alle CO_2 entweichen, anderenfalls tritt ein von der jeweiligen Temperatur bestimmter Endzustand ein. Bei gleichen Temperaturen entweicht um so mehr CO_2 , je mehr SiO_2 genommen wurde. Vorausgesetzt ist selbstredend, daß man genügend lange erhitzt bis zur Erreichung des Endzustandes, sonst spielt auch noch die Zeit ihre Rolle!

Bemerkenswert ist, daß Kaliumcarbonat nicht zum selben Zustand führt, wie Natriumcarbonat, trotz gleichen Molekularverhältnisses und gleicher Temperatur! Das würde bedeuten, daß die Stärke der Basis mitspräche; doch liegt die Erklärung vielleicht darin, daß sich die Kaliumsalze der Silicate durchweg anders verhalten, als die Natronsalze,¹ somit auch beim Schmelzen andere Körper gebildet werden können. Ich bin beschäftigt das Schmelzpunktdiagramm der Natrium- bzw. Kaliumsilicatschmelzen aufzunehmen, um darüber Klarheit zu schaffen.

Die genannten Überlegungen gestatten die Angaben der Literatur zu verstehen. Die dort zahlreich genannten sonderbaren Körper

¹ MYLIUS und FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1097.

sind einfach Zwischenstufen oder Endzustände mit Überschufs eines der Komponenten.

Findet die Silicatbildung auf wässerigem Wege statt, so ist wiederum zu unterscheiden, ob Sodalösung oder Natronlauge benutzt wird. Eine gegebene Menge Natronlauge löst einfach Kieselsäure bis zu einem Maximum auf, das durch die Konzentration, also die Masse des Wassers, und die Temperatur bedingt ist. Stöchiometrische Verhältnisse liegen dabei ebensowenig vor, wie bei den Schmelzen, da amorphe bzw. kolloidische Körper entstehen. Bei dieser Auflösung von Kieselsäure in Natronlauge, wobei alle Arten, selbst Quarz, wenn auch langsamer gelöst werden, treten meistens Trübungen auf, in denen man häufig saure Silicate sah, und denen man abenteuerliche Formen gab. Man hat dabei fehlgegriffen, weil man sich auf die Bestimmung von Na_2O und SiO_2 beschränkte. Nun enthält jede nicht besonders gereinigte Kieselsäure, aufer reiner Quarz u. dgl., Fremdkörper, namentlich Eisen und Aluminium, und ebenso jede Natronlauge, selbst die mit Alkohol gereinigte Handelssorte, Eisen, Carbonat u. a. Bei der Auflösung scheiden sich diese Stoffe als stark natriumhaltige Silicate mehr oder weniger schnell und reichlich aus, zumal wenn die Lösung längere Zeit in der Wärme steht; diese Ausscheidung geht oft tagelang weiter. Ferner bewirkt auch die Kohlensäure der Luft Fällungen von sauern Körpern, in nicht zu konzentrierten Lösungen, zunehmend mit dem Überwiegen der Kieselsäure, also besonders in den Wassergläsern. Ebenso kann man mit Alkohol, Ammoniak, Ammonsalzen Niederschläge erzielen. Hervorgehoben werden in der Literatur die Körper, die man mit Kalisalzen in Natronwassergläsern und umgekehrt erhält, weil man offenbar doppelte Umsetzungen vermutet hat. In der Tat liegt eine Ausfällung von Kolloiden vor, wie sie z. B. auch Kochsalz oder Natriumsulfat in Natronwasserglas erzeugt. Nimmt man eine Lösung davon und digeriert sie einige Stunden auf dem Wasserbad, so entstehen Flocken; nach der Filtration erzeugt erneutes Digerieren gewöhnlich nochmals einige Flöckchen, schliesslich bleibt die Lösung aber klar. Gibt man nun eine Messerspitze oder mehr Salz zu, so entstehen wieder nach einigem Digerieren Flocken. Wieder bleibt die Lösung, nach genügender Zeit filtriert, beim weiteren Digerieren klar. Gibt man aber neuerdings hinreichend Kochsalz hinzu, so treten auch wieder die Flöckchen auf, ein Spiel, das man 3—4 mal wiederholen kann. Natürlich muss das Kochsalz rein sein, denn die gewöhnlichen „reinen“ Sorten enthalten noch

etwas Eisen, Magnesia u. dgl. In gleicher Art wirken noch andere Salze, wie Na_2SO_4 , NH_4Cl usw.

W. HENNIS¹ hat einige solche Niederschläge untersucht! Das sehr reine Wasserglas enthält:

SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O
27.29%	11.1%	0.1%	0.24%	21.32%
= 1.222	1.000	0.002	0.007	9.553 Mol.

Durch Zugabe von Natronlauge wurde daraus eine 0.1 Mol. Na_2SiO_3 -Lösung bereitet, wobei ein voluminöser Körper ausfiel. Aus 12.23 g Wasserglas wog er nach dem Glühen 0.0984 g = 0.81%. Die qualitative Prüfung ergab außer Na_2O und SiO_2 noch Eisen und Tonerde.

15 g des Wasserglases mit 1.665 g NaOH wurden verdünnt, mit kaltgesättigter Kochsalzlösung versetzt und längere Zeit mit dem entstehenden Niederschlag heiß digeriert. Im Filtrat waren bloß noch 0.98 g NaOH = 58.8%, der Rest in dem Kieselsäure, Eisen und Tonerde enthaltenden Bodenkörper.

Aber nicht nur Wasserglas, auch eine aus gereinigter Kieselsäure und Natronlauge alkoh. dep. bereitete 0.1 Mol. Na_2SiO_3 -Lösung zeigte die Erscheinung. HENNIS gab zu der klaren Lösung Kochsalz und erwärmte; langsam bei mittleren Temperaturen, schnell bei 90° trat eine Trübung auf, die sich zu Flöckchen verdichtete. Natronlauge in starkem Überschuss verhinderte die Bildung nicht, also war es keine Kieselsäure. Nach dem Filtrieren wurde nochmals NaCl zugegeben und auf ca. 80° erhitzt; wieder bildeten sich, wenn auch viel weniger Flöckchen und beim dritten Male entstanden, nach mehrtägigem Digerieren bei ca. 90° nochmals Flöckchen, dann nicht mehr. Aus 250 ccm Lösung mit 3.05 g Na_2SiO_3 und 1.505 g SiO_2 entstanden so im ganzen 0.0967 g gegläuhter Substanz mit 0.0220 g SiO_2 , von der also 1.46% ausgefallen waren. Qualitativ wurde Eisen aber keine Tonerde gefunden.

Ein anderer aus 2 l einer 0.1 Mol. Na_2SiO_3 -Lösung erhaltener Niederschlag wurde auf dem Filter mit heißer Salzsäure ausgewaschen. Es blieb ein Rückstand von 0.0117 g auf dem Filter. Im Filtrat fanden sich 0.0008 g SiO_2 und 0.0034 g Fe_2O_3 ; zusammen waren also 0.0159 g neben dem nicht bestimmten Alkali ausgefallen. Salzsäure löst also nicht vollständig.

¹ Dissertation, Erlangen 1906.

Versuchte man aber diese Niederschläge auf den Filtern mit Wasser auszuwaschen, so liefen sie nach einiger Zeit durch,¹ um im Filtrat wieder auszufallen. Das ist die übliche „Peptisation“.

So voluminös diese Körper auch erscheinen, ihre absolute Menge ist nicht so sehr groß. Immerhin entziehen sie aber den Lösungen soviel Alkali und Kieselsäure, daß man dies bei genauen Arbeiten nicht vernachlässigen darf.

Eine Reihe ähnlicher Lösungen verschiedener Herkunft versetzte ich mit Ammoniak und erhielt stets größere oder geringere Niederschläge die ebenfalls neben Na und SiO_2 noch Eisen, Tonerde u. dgl. enthielten. Davon ist später noch mehr zu sagen.

Statt in Natronlauge kann man Kieselsäure auch in Soda auflösen. Am leichtesten löst sich natürlich Kieselgel, oder Kieselsäurehydrat $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, schwerer geglühte oder natürliche amorphe Säure, am schwersten Quarzpulver, das aber entgegen den Literaturangaben schon auf der Dampfheizung, wenn auch erst in langer Zeit gelöst wird. Auch hier stellt sich wieder ein Gleichgewichtszustand her zwischen SiO_3'' und CO_3'' . Je nach dem Partialdruck der Kohlensäure in der Gasphase, von der ja die Konzentration in der Lösung abhängt und je nach der Temperatur, der entsprechend der Dampfdruck der Kohlensäure steigt, wird also die eine oder die andere Säure die „stärkere“ sein. Außerdem aber ist die Kohlensäure flüchtig, so daß bei genügender Temperatur aus offenen Gefäßen immer etwas davon in die Luft entweicht. Entsprechend mehr SiO_3'' kann dann in Lösung gehen. Schon die Wärme über der Dampfheizung, also 40—50°, genügt, um der Kieselsäure das Übergewicht zu verleihen, die Kohlensäure entweicht und man erhält schließlich eine fast kohlenstofffreie Natriumsilicatlösung. Andererseits genügt eine geringe Erhöhung des Kohlendruckes, um die Silicatlösung zu zersetzen.²

Auch hier ist selbstverständlich das Verhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ in der Lösung maßgebend. Da nun konzentrierte Wassergläser sehr sauer sein können, so ist es erklärlich, daß die Kohlensäure auf diese unter gewöhnlichen Umständen nicht zersetzend wirken kann, wie schon BERZELIUS³ angibt, wohl aber wenn sie verdünnt werden. Dann entstehen je nach den Umständen Fällungen mit

¹ Vgl. *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 362—367; 47 (1905), 180—189.

² LUNGE und LOHÖFER, *Zeitschr. angew. Chem.* 14 (1903), 1103—1110.

³ Lehrbuch V, 3. Aufl., S. 165.

wechselnden Mengen $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, in denen man definierte Körper nicht sehen kann. Genauere Feststellungen darüber fehlen noch. Man kann die geschilderten Vorgänge in hübscher Weise demonstrieren, und zugleich bewirken, daß Kieselsäure auch aus verdünnter Lösung die Kohlensäure vertreibt, während es sonst ja umgekehrt ist. Man muß zu diesem Zwecke den Partialdruck der CO_2 in der Gasphase sehr klein machen und halten, was aufs einfachste gelingt, wenn man sie ständig absorbieren läßt, z. B. von Barytwasser. Beschickt man also ein Kölbchen mit Kieselsäurehydrat und 1 n.-Sodalösung und legt ein anderes mit Barytwasser vor, indem man alles sorgfältig gegen die Kohlensäure der Luft schützt, so bildet sich in der Vorlage Bariumcarbonat, während sich SiO_2 löst. Erneuert man das Barytwasser, so kann man allmählich alle Kohlensäure entfernen und eine Natriumsilicatlösung erzeugen. Natürlich kann man auch Natronkalk oder dgl. nehmen, doch wird dann die absorbierte Kohlensäure nicht sichtbar.

Löst man Kieselgel oder -hydrat in Sodalösung, so entweicht anfangs keine Kohlensäure, es bildet sich einfach Bicarbonat.

Die Menge SiO_2 , die von Natronlauge oder Soda gelöst wird, ist beträchtlich, steht aber nicht in stöchiometrischem Verhältnis. In technischen flüssigen Wassergläsern fand ich z. B.:

a) $1 \text{Na}_2\text{O} : 2.11 \text{SiO}_2 : 18.09 \text{H}_2\text{O}$, sehr unreines Präparat;

b) $1 \text{Na}_2\text{O} : 2.66 \text{SiO}_2 : 17.16 \text{H}_2\text{O}$, „ reines „

c) Ein festes Wasserglas des Handels löste sich mit ähnlicher Zusammensetzung aber nicht vollständig auf; es hinterblieben bläuliche Körner; im Polarisationsmikroskop erwiesen sie sich als ehemalige Quarzkörner, die partiell noch Aufhellung gaben, sonst aber schon amorph geworden waren und tiefe Ätzgruben besaßen. Dies Material löste sich auf der Dampfheizung allmählich in Natronlauge auf. Am Schlusse des Wintersemesters war eine Lösung von Na_2SiO_3 über Krystallen davon entstanden und die Flüssigkeit brauste nicht mehr mit Salzsäure.

Um die Löslichkeit von Kieselsäure in Natronlauge zu untersuchen, gab ich in eine Lösung von 8 g NaOH (= 2 Mol.) Kieselsäurehydrat entsprechend 6 g SiO_2 (= 1 Mol.), die sich glatt lösten und setzte nun unter Erwärmung weitere Mengen Kieselsäure hinzu. Der Versuch ergab:

1. 8 g NaOH : 6 g SiO_2 = 2 Na : 1 SiO_2 , glatt gelöst;

2. Dazu: 6 g SiO_2 = 2 Na : 2 SiO_2 , glatt gelöst;

3. Dazu: $6 \text{ g SiO}_2 = 2\text{Na} : 3\text{SiO}_2$, glatt gelöst;
4. Dazu: $6 \text{ g SiO}_2 = 2\text{Na} : 4\text{SiO}_2$, langsam gelöst, Flüssigkeit ist dick, bildet Häute, die am Glasstab und an der Gefäßwand haften, gegen Verdunstung wird ein Uhrglas aufgelegt, wonach die Hautbildung aufhört;
5. Dazu noch $6 \text{ g SiO}_2 = 2\text{Na} : 5\text{SiO}_2$, die nach langem Kochen unter Benutzung eines Wittschen Rührers auch noch größtenteils gelöst werden. Eine so hohe Löslichkeit ist übrigens eine Ausnahme, deren Ursache in diesem Falle nicht angegeben werden kann; vermutlich waren organische Verunreinigungen oder ähnliches zugegen.

Die filtrierte dicke, ölige Flüssigkeit trocknet auf Uhrgläsern usw. lackartig an. Innerhalb 14 Tagen ist im bedeckten Becherglas ein Bodensatz entstanden, darüber eine Gallerte. Das Gel zeigt die Zusammensetzung:

$1 \text{ Na}_2\text{O} : 2.20 \text{ SiO}_2 : 5.91 \text{ H}_2\text{O}$, also analog den vorgenannten Wassergläsern. Bei den Filtrationen und in den Bodenkörpern ist also die Hälfte der gelösten Säure wieder ausgeschieden worden. Der Bodenkörper wurde seinerzeit leider nicht untersucht.

In einem anderen Versuche wurden von 63 g NaOH in einem Liter Wasser 200 g gefällte und bis 3.8% H_2O getrocknete Kieselsäure = 192.4 g SiO_2 glatt gelöst, weitere 40 g (Sa. 232.4 SiO_2) bei $70\text{--}75^\circ$ nicht ganz, auch nicht bei 85° und weiterem Wasserzusatz, trotzdem sich auf der Oberfläche Häute bildeten. Über Nacht tritt Klärung ein, doch ist die syrupöse Flüssigkeit kalt nicht filtrierbar.¹ Erhitzt läuft sie gut durchs Filter, eine bei Alkalisilicaten ganz allgemeine und bequeme Erscheinung. Beim Kochen wird die Lösung trübe, daher wird sie mit dem über Nacht abgeschiedenen Bodenkörper am Wittschen Rührer weiter behandelt, wobei die Trübung immer stärker wird. Auf Zusatz von noch 5 g NaOH (Sa. 68 g) klärt sich die heifse ($90\text{--}93^\circ$) Flüssigkeit mehr und mehr mit der zunehmenden Konzentration, so daß sie, als das Volumen auf $\frac{2}{3}$ zurückgegangen ist, nur noch opalisiert. Sie enthält nun $1 \text{ Na}_2\text{O} : 2.5 \text{ SiO}_2$. In eine Schale abgegossen, bildet sie Häute, die sich in warmem Wasser lösen. Über Nacht ist die ganze Masse zu einem klaren Gel erstarrt, das sich auf der Dampfheizung löst und beim Erkalten langsam wieder fest wird. Es ist also das anorganische Analogon der Gelatine! Bleibt die Flüssigkeit auf der Heizung stehen, so

¹ Sie stellt ein sehr wenig konsistentes, fast flüssiges Gel vor.

bilden sich starke Häute; als um dies zu verhindern Wasser aufgegossen wurde, entstand an der Grenzfläche Wasser-Silicat, eine Trübung, offenbar infolge der Hydrolyse. Ein Probe der Flüssigkeit, mit viel Wasser vermischt blieb klar, mit wenig Wasser wurde sie trübe.

Wie man sieht sind die Ergebnisse abhängig von Temperatur, Konzentration, Dauer der Erhitzung — wobei auch die mechanische Bewegung sehr viel ausmacht! — und einer Reihe nicht genau erkennbarer Nebenumstände, z. B. der Gegenwart kleiner Mengen von Fremdkörpern, namentlich organischer (Algen!). Doch liegt die Grenze für dauernde Löslichkeit in wässriger Natronlauge bei $1 \text{Na}_2\text{O} : 2.5 - 2.7 \text{SiO}_2$. Lösungen, wie die genannten, liefs ich bedeckt den ganzen Winter vor dem Fenster stehen, wo sie nachts Kältegraden bis zu -20° ausgesetzt waren, ohne jemals eine Krystallisation zu erhalten.

Da im Schmelzfluß mehr Kieselsäure in Natronlauge gelöst wird, als auf wässrigem Wege, so kann die Auflösung solcher Schmelzen nur unter Zersetzung erfolgen, aber auch andere Schmelzen, mit einem Verhältnis unter $1 \text{Na}_2\text{O} : 2.5 \text{SiO}_2$, erleiden sonderbare Zerlegungen mit Wasser, die schon von MYLIUS und FOERSTER¹ studiert worden sind. Tabellarisch geordnet und molekular berechnet ergeben diese Versuche folgendes Bild:

a) Kaliwasserglas-Schmelze: (Kali löst mehr SiO_2 , als Natron!)	
Schmelze:	$1 \text{K}_2\text{O} : 4.011 \text{SiO}_2$
behandelt 5 Min. mit kalt. H_2O ; gelöst:	$1 \text{K}_2\text{O} : 0.106 \text{SiO}_2$
behandelt 30 Min. mit kalt. H_2O ; gelöst:	$1 \text{K}_2\text{O} : 0.141 \text{SiO}_2$
behandelt 30 Min. mit 50° w. H_2O ; gelöst:	$1 \text{K}_2\text{O} : 1.519 \text{SiO}_2$
15 Min. gekocht. H_2O ; gelöst:	$1 \text{K}_2\text{O} : 2.185 \text{SiO}_2$
30 Min. gekocht. H_2O ; gelöst:	$1 \text{K}_2\text{O} : 2.250 \text{SiO}_2$
Rückstand A	$1 \text{K}_2\text{O} : 13.686 \text{SiO}_2$
Rückstand 15 Stdn. mit 100 ccm H_2O =	
Rückstand B	$1 \text{K}_2\text{O} : 27.674 \text{SiO}_2$
b) Natronwasserglas:	
Schmelze:	$1 \text{Na}_2\text{O} : 1.990 \text{SiO}_2$
behandelt 5 Min. mit kalt. H_2O ; gelöst:	$1 \text{Na}_2\text{O} : 0.139 \text{SiO}_2$
gewaschen mit heifs. H_2O ; gelöst:	$1 \text{Na}_2\text{O} : 1.440 \text{SiO}_2$
gekocht 15 Min. gelöst:	$1 \text{Na}_2\text{O} : 1.236 \text{SiO}_2$
Rückstand	$1 \text{Na}_2\text{O} : 31.182 \text{SiO}_2$

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 22 (1889), 1092—1100.

Bei fraktionierter Auflösung wird also viel Alkali mit wenig Kieselsäure herausgelöst, je nach Temperatur und Menge des angewandten Wassers. Dies war schon SCHEURER-KESTNER¹ bekannt. Es sieht so aus als ob in der Schmelze Kieselsäure und Alkali gar nicht als Silicat verbunden seien, sondern freies Alkali vorhanden wäre. Ähnliche Zersetzungen hat JOH. NEP. FUCHS² beobachtet. Die Niederschläge, die er in Wasserglas mit Chlorammonium erhielt und die viel SiO_2 neben wenig Natron enthalten, wurden mit Wasser so zerlegt, daß bei längerem Auswaschen reine Kiesel-erde hinterblieb.

Demnach ist es eigentlich auch nicht erstaunlich, wenn auch beim Dialysieren einer Wasserglaslösung vorwiegend Alkali herausdiffundiert und Kieselsäure sich anreichert. Doch muß betont werden, daß immer auch Kieselsäure mitdialysiert in zeitlich abnehmender Menge.

Wie man diese Erscheinungen im einzelnen zu deuten hat, ist schwer zu sagen, sie müssen vorerst noch genauer studiert werden. Namentlich über die Art und Konstitution des Anions kann man keine deutliche Vorstellung gewinnen. Anders ist das bei Verbindungen wie Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , NaHSiO_3 , sobald es gelingt sie zu isolieren. Ich habe dies daher versucht.

2. Definierte und krystallisierte Alkalisilicate.

a) In der Literatur sind nur krystallisierte Salze $\text{Na}_4\text{SiO}_3 \cdot 1-10\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Nach Analogie der Carbonate konnte man erwarten, daß das Bisilicat NaHSiO_3 besonders leicht zu erhalten wäre. Das ist aber nicht der Fall! Es ist mir bisher auf keine Weise gelungen eine Lösung im entsprechenden Komponentenverhältnis zur Krystallisation zu veranlassen.

Am 12./11. 1903 wurde eine Lösung, bestehend aus:

548.5 g Kieselgel mit 17.74 g SiO_2 in:

42 ccm konz. Lauge mit 11.8 g NaOH. (= 1 : 1 Mol.), hergestellt.

Es trat glatte Lösung ein, dann wurde verdampft bis nur noch 10 Mol. Wasser neben dem gebildeten NaHSiO_3 überblieben, und heiß filtriert. Die Lösung steht in einem bedeckten Becherglas

¹ Jahresber. 1863, 748.

² Dinglers Polytechn. Journ. 17 (1825), 472.

vom 25.11. 1903 an den ganzen Winter vor dem Fenster, ohne zu krystallisieren. Von einem feinen Schlamm der sich bildete, wurde zweimal abfiltriert und am 20.5. 1904 der Syrup analysiert:

$$\begin{aligned} 3.0018 \text{ g gaben } & 1.073 \text{ g SiO}_2 \text{ und } 0.9538 \text{ g NaCl, also} \\ & 35.75\% \text{ SiO}_2 \text{ und } 16.11\% \text{ Na}_2\text{O, } 48.14\% \text{ H}_2\text{O} \\ & = 0.38 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ SiO}_2 : 4.50 \text{ H}_2\text{O.} \end{aligned}$$

Der abfiltrierte feine Schlamm bestand nach späteren Erfahrungen aus Carbonat, wodurch sich der Verlust an Natrium erklärt; es wurde ja $0.5 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ SiO}_2$ angewandt.

Die Flüssigkeit blieb weiterhin in einer Porzellanschale neben Natronkalk unter einer Glocke stehen. Erst im zweiten Winter 1904/05 begann eine Krystallisation, die langsam fortschritt, so daß am 12.1. 1905 alles zu einem steinharten an der Schale festhaftenden Kuchen erstarrt war. Um die Schale zu retten wurde sie über Barytwasser in die Glocke gesetzt, damit der Kuchen erweichen sollte. Er zog Wasser an, obenauf bildete sich eine dicke Lauge, die am 2.3. 1905 abgegossen wurde; dies wiederholte sich einige Male, bis sich endlich im Januar 1906 der Kuchen von der Schale loslösen liefs. Er wurde zum Abtrocknen in den Exsiccator gegeben und wegen anderer Arbeiten erst am 13.6. 1906 analysiert:

$$\begin{aligned} \text{a) } 1.0008 \text{ g gaben: } & 0.2507 \text{ g SiO}_2 = 24.46\%; \\ & 0.5738 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 25.05\% \text{ Na}_2\text{O} \\ \text{b) } 1.0063 \text{ g gaben: } & 0.2486 \text{ g SiO}_2 = 24.66\%; \\ & 0.5752 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 24.99\% \text{ Na}_2\text{O} \\ & = \frac{0.993}{0.980} \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ SiO}_2 : 6.844 \text{ H}_2\text{O.} \end{aligned}$$

Es ist demnach das Metasilicat entstanden und die fortgegossenen nicht untersuchten Laugen müssen viel Kieselsäure enthalten haben!

Aber auch die inzwischen angestrebte Darstellung des Metasilicates bot unerwartete Schwierigkeiten! Die Autoren schreiben vor, eine Lösung im Verhältnis $2 \text{ Na} : 1 \text{ SiO}_2$ einzuengen oder mit Alkohol zu fällen, dann träte langsame Krystallisation in kugeligen Aggregaten oder in Krusten ein. Ich erhielt immer nur Lacke. Ein Zufall kam zu Hilfe! Im Winter 1905 waren die früher erwähnten Wasserglasrückstände, bestehend aus angefressenen Quarzkörnern mit Natronlauge auf der Heizung stehengelassen worden, wobei sich viel auflöste. Ein Teil wurde auf Kieselgel verarbeitet, ein anderer blieb im Kolben weiter stehen. Nach den Osterferien

Krystallen abgesaugt hat, wobei also das Impfmateriale doch in der reichlichsten Menge da war, erlebt man es fast regelmässig, dass nach einiger Zeit in der filtrierten Mutterlauge nachträglich nochmals eine Krystallisation einsetzt, auch wenn die Lauge in verschlossenen Gefässen steht. Diese merkwürdige Erscheinung legt den Gedanken nahe, dass es sich hier um verschiedene Stoffe handelt, die nacheinander je nach den zufälligen Verhältnissen herauskrystallisieren. Analytisch erweisen sich die Krystalle immer als Na_2SiO_3 ; also kann es sich höchstens um verschiedene Hydrate handeln. Darüber müssen besondere Untersuchungen Klarheit schaffen.

Endlich wurde auch noch die Mutterlauge nach der „spontanen“ Krystallisation analysiert:

$$\begin{aligned} 2 \text{ ccm} &= 0.0235 \text{ g SiO}_2; & 0.8380 \text{ g Na}_2\text{SO}_4; \\ &= 0.0377 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3 + 0.3521 \text{ g Na}_2\text{O}; \\ &= 1 \text{ SiO}_2 : 15.11 \text{ Na}_2\text{O}. \end{aligned}$$

In 1 l Lösung sind 18.84 g Na_2SiO_3 neben 176.05 g Na_2O .

Von nun an war es unmöglich, konzentrierte Lösungen von Natriumsilicat im Zimmer unbedeckt aufzuheben, die ungefähr 1 SiO_2 : 1 Na_2O enthielten, weil sie alle durch Staubimpfung zu krystallisieren begannen. Erst nach den Herbstferien hörte das auf, weil inzwischen die Keime durch die Kohlensäure der Luft zerstört worden waren. Dies erklärt auch die Schwierigkeit spontaner Krystallisationen in solchen Lösungen!

Denn dieselben zeigen noch eine andere Eigentümlichkeit, die gerade auch an der eben beschriebenen Lösung zutage trat. Kleine Mengen von Fremdstoffen, z. B. ein Gehalt von Eisen oder Tonerde, besonders ein solcher von organischen Stoffen, verhindern eine sonst, wie nachher gezeigt wird, durchaus mögliche spontane Krystallisation vollständig und verlangsamen auch die durch Impfung eingeleitete ganz ungemein stark, selbst bei einem Überschuss an Alkali.

b) Dieser ist nämlich für die Krystallisation des Natriummetasilicates sehr wichtig, wie es sich bei dem Versuche zeigte, das Orthosilicat darzustellen.

63.9 g Kieselsäurehydrat mit 60.4 g SiO_2 = 1 Mol. wurden eingetragen in 343.12 ccm Natronlauge = 160.2 g NaOH = 4 Mol. in einem $\frac{1}{3}$ l-Kolben und lösten sich zu einer hellbraunen Flüssigkeit unter Selbsterhitzung auf. Am nächsten Tage ist eine Krystalldruse am Boden und an den Wänden entstanden. Beim Umschütteln tritt in der ganzen Flüssigkeit Krystallisation ein, so dass sie sich milchig

trübt. Um die erstentstandenen Krystalle getrennt untersuchen zu können, wird der Kolben schnell entleert. Nach Zertrümmerung desselben zeigt sich eine daumendicke Schicht von Krystallen, die zu einem Brei zerrieben und scharf abgenutscht werden. Über Chlorcalcium auf Tontellern getrocknet, ergeben sie bei der Analyse:

- a) 0.9497 g = 0.2397 g SiO₂; 0,5089 g NaCl; 1.0040 g = 0.4505 H₂O.
 b) 1.2903 g = 0.3244 g SiO₂; 0.6865 g NaCl; 1.0008 g = 0.4471 H₂O.
 a) = 25.24 % SiO₂; 28.44 % Na₂O; 44.87 % H₂O.
 b) = 25,14 % SiO₂; 28.23 % Na₂O; 44.68 % H₂O.
 = $\left. \begin{array}{l} 1.068 \\ 1.089 \end{array} \right\} \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{SiO}_2 \left\{ \begin{array}{l} 5.943 \\ 5.941 \end{array} \right. \text{H}_2\text{O}.$

In der abgegossenen Lauge hat sich ein Krystallbrei gebildet, der nach dem Nutschen, ebenfalls auf Ton über Chlorcalcium getrocknet wird. Die Analyse ergibt:

- a) 1.3476 g = 0.3426 g SiO₂; 0.8353 g Na₂SO₄; 0.9991 g = 0.4639 H₂O.
 b) 1.5690 g = 0.4061 g SiO₂; 0.9716 g Na₂SO₄; 1.0008 g = 0.4622 H₂O.
 a) = 27.09 % Na₂O; 25.43 % SiO₂; 46.42 % H₂O; 1.06 % Rest.
 b) = 26.99 % Na₂O; 26.01 % SiO₂; 46.18 % H₂O; 0.82 % Rest.
 = $\left. \begin{array}{l} 1.038 \\ 1.008 \end{array} \right\} \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{SiO}_2 \left\{ \begin{array}{l} 6.103 \\ 5.932 \end{array} \right. \text{H}_2\text{O}.$

In der Lauge waren auf 1SiO₂:14.21 Na₂O. Beim langen Stehen in verschlossener Flasche bilden sich noch nachträglich grofse klare Krystalle mit der Zusammensetzung:

- a) 0.5187 g = 0.1284 SiO₂; 0.3195 Na₂SO₄; 1.0291 g = 0.4906 H₂O.
 b) 1.0291 g = 0.2555 SiO₂; 0.6325 Na₂SO₄,
 a) 26.93 % Na₂O; 24.77 % SiO₂; 47.68 % H₂O.
 b) 26.86 % Na₂O; 24.84 % SiO₂.
 = $\left. \begin{array}{l} 1.054 \\ 1.048 \end{array} \right\} \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot 6.418 \text{H}_2\text{O}.$

Auch hier ist also wieder das Metasilicat erhalten worden, das selbst in viel konzentrierterer Lösung ausschliesslich entsteht, wie der nächste Versuch zeigt. Zu einer gesättigten Lösung von Na₂SiO₃ · 10H₂O setzte ich weitere 2 Mol. Na in Form von 10 n. Lauge. Es fiel sofort ein weifses Krystallmehl aus, das unter dem Mikroskop die Formen des Metasilicates zeigte. Der Versuch wurde in gröfserem Mafsstabe wiederholt. Hierzu diente ein von KAHLBAUM

bezogenes Natriumsilicat in derben, marmorartigen Brocken, die allmählich im verschlossenen Glase weich und schmierig geworden waren. Sie bestehen aus kleinen Körnern, die unter dem Krystallmikroskop als sehr flächenreiche, klare, glänzende Prismen erscheinen mit gerader Auslöschung, wahrscheinlich rhombisch und von anderem Habitus als die weniger wasserreichen anderen Natriumsilicate. Die Analyse ergab:

- a) 1.7788 g — 0.3190 g SiO₂; 0.8150 Na₂SO₄.
 b) 1.5585 g = 0.2800 g SiO₂; 0.7130 Na₂SO₄.
 a) 20.02 % Na₂O; 17.94 % SiO₂; (Diff.) 62.04 % H₂O.
 b) 19.94 % Na₂O; 17.92 % SiO₂; (Diff.) 62.14 % H₂O.
 = $\frac{1.081}{1.078}$ } Na₂O.1 SiO₂. { $\frac{11.56}{11.64}$ H₂O.

336 g dieser Krystalle = 60.2 g SiO₂ = 1 Mol. wurden mit 162 ccm Natronlauge = 2 Mol. NaOH und Wasser zu 900 ccm in einem Mefszylinder aufgefüllt, doch lösen sich die Krystalle nicht. Darauf wurde, um Sättigung zu erreichen, am Rührwerk behandelt. Über Nacht setzte sich der Bodenkörper klar ab; je 1 ccm der Lauge wurde analysiert:

$$1.1227 \text{ g} = 0.0179 \text{ g SiO}_2; 0.2208 \text{ g Na}_2\text{SO}_4.$$

$$= 0.0330 \text{ Na}_2\text{SiO}_3 + 0.0814 \text{ Na}_2\text{O in } 1.0083 \text{ H}_2\text{O}.$$

In 1 l Lösung: 33.04 g Na₂SiO₃; 105.01 g NaOH; 1008.3 g H₂O;
 5.223 Na₂O.1 SiO₂, 180.2 H₂O.

Die Titration des Alkalis mit 1 n. HCl gegen Methylorange ergab 124.3 g NaOH im Liter, die Berechnung 105.01 frei + 19.48 gebunden = 124.49 g. Daraus folgt, dafs auch hier kein Orthosilicat entstanden ist. Merkwürdig ist der grofse Gehalt an Alkali in der Lauge.

Da diese Bestimmung zugleich eine annähernde Messung der Löslichkeit ist, so wurde zum Vergleich eine solche in reinem Wasser ausgeführt.

336 g desselben Präparates wurden in einem Mefszylinder zu 1 l aufgefüllt und lange geschüttelt, wobei die Temperatur der Lösung von 20° auf 10° sank. Die Lösung blieb über Nacht stehen, wurde am anderen Tage wieder lange geschüttelt. Nach dem Absetzen wurde je 1 ccm der klaren Lösung analysiert:

- a) 1.0992 g = 0.0520 g SiO₂; 0.1401 g Na₂SO₄.
 b) 1.1045 g = 0.0523 g SiO₂; 0.1405 g Na₂SO₄.

a) 0.1061 g Na_2SiO_3 + 0.0071 g Na_2O in 0.9839 H_2O .

b) 0.1055 g Na_2SiO_3 + 0.0082 g Na_2O in 0.9884 H_2O .

Im Liter also: 105.8 g Na_2SiO_3 neben 9.4 g NaOH. Die Titration ergibt 82.15 NaOH im Liter die Berechnung 79.06 g.

Der Überschufs an freier Natronlauge hier ist nicht eine Folge der Hydrolyse allein! Denn nach der oben mitgeteilten Analyse enthält das angewandte Silicat 0.08 Mol. Na_2O über die stöchiometrische Menge, also auf 106 g wasserfreies Silicat 5.55 g NaOH. Erst der Rest ist durch Hydrolyse entstanden, bei der also Kieselsäure in den Niederschlag eingeht.

Der Unterschied dieser Analyse gegen die vorstehende zeigt den Betrag an, um den die Löslichkeit durch den Zusatz der Lauge vermindert wird. Für Berechnungen sind aber genauere Bestimmungen mit reineren Salzen wünschenswert.

c) Diese Versuche beweisen einerseits, dafs es auch bei den Natriumsilicaten ein Orthosalz, ebenso wie bei den Erdalkalisilicaten, nicht gibt, andererseits zeigen sie den Weg, um das Metasalz bequem zu gewinnen. Man braucht nur ein reines genügend konzentriertes Wasserglas mit einem reichlichen Überschufs von Natronlauge zu versetzen, wobei wegen der Silicatbildung Erwärmung eintritt, dann beginnt nach kurzer Zeit, namentlich bei gelegentlichem Umrühren die Krystallisation, bis die ganze Masse erstarrt ist. Zweckmäfsig wählt man die Konzentrationen nicht zu hoch, damit genügend Mutterlauge da ist, um den Krystallkuchen zu einem Brei zerreiben zu können, der sich leicht nutschen läfst. Da sich die Verunreinigungen, besonders auch das Eisen in der Mutterlauge anreichern, sind die Krystalle sehr rein. Sie schmelzen bei ca. 36° im Krystallwasser ohne Abscheidung. Daher lassen sie sich aus 1 n. NaOH leicht umkrystallisieren und ganz rein erhalten, bis auf einen geringen Überschufs an Alkali darin.

Die Krystalle aus dem NaHSiO_3 Versuch (S. 306) werden in 1 n. Natronlauge heifs gelöst und fallen beim Erkalten rein weifs aus. Abgenutzt kommen sie auf Tonteller in Exsikkatoren. Die Analyse ergibt:

a) 1.7899 g = 0.3679 g SiO_2 ; 0.8941 g Na_2SO_4 .

b) 1.0998 g = 0.2267 g SiO_2 ; 0.5518 g Na_2SO_4 .

a) 21.82 % Na_2O ; 20.56 % SiO_2 ; (Diff.) 57.62 % H_2O .

b) 21.92 % Na_2O ; 20.61 % SiO_2 ; (Diff.) 57.48 % H_2O .

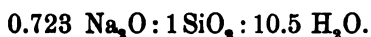
$$\begin{array}{l} 1.028 \\ 1.029 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1.028 \\ 1.029 \end{array}} \right\} \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} 9.872 \\ 9.863 \end{array} \right. \text{H}_2\text{O}.$$

In den Kristallen hat also der Gehalt an Na_2O und an Wasser zugenommen.

Auch hier wieder entstand nachträglich noch eine Krystallisation; 0.6233 g davon verlieren 0.3245 g Wasser = 52.06 %. Das Silicat hat also zwischen 7 und 8 Mol. H_2O .

In gleicher Weise werden die anderen vorgenannten Salze, die als gleichartig vereinigt wurden, aus 1 n. NaOH Lauge umkrystallisiert, abgenutscht und im Exsiccator getrocknet. Von diesen verlieren 0.8677 g beim Erhitzen 0.4622 g Wasser = 53.26 % H_2O . Das Salz mit 8 Mol. enthält 54.05 % Wasser.

In die übriggebliebenen Mutterlauge wird schliesslich Kieselsäurehydrat eingetragen in der Absicht, sie zur Silicatdarstellung auszunutzen. Indessen entsteht eine Lauge, die nicht krystallisiert, auch nicht auf Impfung! Die Analyse zeigte, das sie enthielt:



Die Lösung besafs also einen Überschufs an Kieselsäure, die immer als Solbildner wirkt. Dazu kommen noch all' die Verunreinigungen, die sich in den Mutterlauge beim Umkrystallisieren angehäuft haben. Auf Zusatz entsprechender Mengen Natronlauge krystallisierte auch hier auf Impfung das Metasilicat aus.

Digert man die Lösung des Wasserglases, nachdem man ihren Alkaligehalt auf etwas über $1\text{Na}_2\text{O} : 1\text{SiO}_2$ gebracht hat, einige Stunden auf dem Wasserbad, so fallen fast alle Verunreinigungen in Flocken aus, so dafs man nach der Filtration und der Zugabe der übrigen Lauge schon recht reine Krystalle erzielt.

Nach den Analysen enthalten sie 6—12, gewöhnlich 6 Mol. Wasser. Die Bildungsbedingungen können noch nicht genannt werden. Auf Filtrierpapier an der Luft tritt schon Verwitterung ein, so dafs man meistens Zwischenwerte für den Wassergehalt findet. In den Mutterlauge wird dann wieder Wasser aufgenommen. So hatte ein Präparat ergeben:

$$\begin{aligned} 1.0300 \text{ g} &= 0.4472 \text{ g Verlust} = 43.42 \% \text{ Wasser;} \\ &\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 42.37 \% \text{ Wasser;} \end{aligned}$$

ca. 200 g des Körpers wurden in eine 1 n. NaOH gelegt, in der vorher ein reines Präparat umkrystallisiert worden war, so dafs sie sich mit Silicat gesättigt hatte. Nach längerer Zeit wurde abgenutscht, zuerst mit 50 %, dann mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Nun verloren:

$$\begin{aligned} 1.0170 \text{ g} &= 0.4660 \text{ g H}_2\text{O} = 45.81 \% \\ \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} &= 46.87 \% \text{ Wasser.} \end{aligned}$$

Das Präparat hatte also 2.4 % Wasser aufgenommen.

50 % Alkohol löst etwas Silicat; beim Erhitzen schmilzt der Überschufs unter der Lösung; beim Erkalten scheiden sich grofse flache Tafeln ab, die noch nicht näher untersucht wurden. Absoluter Alkohol, mit dem Silicat erhitzt, hinterläfst keinen deutlichen Rückstand nach dem Abdunsten, ebensowenig Äther; unter letzterem schmelzen die Krystalle beim Erhitzen natürlich nicht.

In verkorkten Pulverflaschen hält sich das Salz gut, ohne so zusammenzukleben, wie es die käuflichen Präparate bisher taten, die ich unter Händen hatte. Den Krystallen haftet wohl etwas Mutterlauge an, da ich sie ja nur scharf absaugte, die zersetzt wird und vielleicht als pulverige Isolierschicht wirkt. Allerdings sind auch die Krystallformen verschieden. Die klebrigen käuflichen Präparate bestehen aus kleinen, glänzenden, ungemein flächenreichen, derben Prismen, meine Krystalle dagegen aus langen flachen, ebenfalls flächenreichen prismatischen Blättern, mit einer ganz charakteristischen Asymmetrie der beiden Enden, die an Krystalle von Natriumhydroxyd erinnert. Meistens sind mehrere Krystallformen nebeneinander vertreten, entstanden durch stärkere Ausbildung nach einer Symmetrieebene. Mit Vorliebe werden Zwillinge gebildet. In Lösungen sind die Blättchenflächen schwer zu erkennen, während die schmalen Kanten leuchten, so dafs man Nadeln zu sehen meint.

Einmal wurden erbsengrofse, glänzende, flächenreiche Krystalle erhalten. Ihre Messung im mineralogischen Institut scheiterte an einer besonderen Eigenschaft. In der Absicht, die Krystalle noch weiter wachsen zu lassen, blieben sie dort unter der Mutterlauge stehen; dabei veränderten sie sich aber, indem die Kanten sich abrundeten und die Flächen sphärisch wurden. Offenbar liegt hier ein Einflufs der Kohlensäure der Luft vor.

Bei der Darstellung ist die Gegenwart von Carbonat in der Lösung gleichgültig, da es in den Mutterlauge bleibt. Nach von AMMON¹ ist $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ früher zentnerweise bei der Sodadarstellung als Nebenprodukt aus den Laugen auskrystallisiert.

Läfst man eine konzentrierte Lösung an der Luft stehen, so scheiden sich am Boden derbe Krystalle von Silicat ab, während von der Oberfläche her spiefsige lange Gebilde am Glase nach

¹ Dissertation, Göttingen 1862.

unten wachsen. Diese sind fast reines Natriumcarbonat mit etwas SiO_2 . Dampft man carbonathaltige Lösungen des Silicates auf einem OSTWALDSchen Öfchen ein, so scheidet sich in der Hitze das Carbonat mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus. In der kalten Lösung entstehen Silicatkrystalle. Aus einer solchen Lösung kann man dann in der Kälte je nachdem man impft, Silicat oder Carbonat erhalten.

Es fand sich immer ein wenig Kohlensäure in Silicaten aus stark carbonathaltiger Mutterlauge, doch liefs sich hieraus nicht feststellen, ob eine teilweise Isomorphie im Betrage von etwa 1—2% zwischen Carbonat und Silicat besteht. Da immer über 2 Mol. Na in den Silicatkrystallen gefunden wurde, so ist zu untersuchen, ob Isomorphie mit NaOH besteht. Die Krystallform könnte dafür sprechen.

Um einen Einblick zu gewinnen, wurden 100 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 33 g Na_2CO_3 sicc (1:1 Mol.) je konzentriert aufgelöst und die Lösungen vereinigt. Danach wurden 13 g Stangennatron in der Flüssigkeit aufgelöst. In der Nacht stand das Kölbchen vor dem Fenster, am Morgen schwammen einzelne Krystalle obenauf, die einen Krystallkern und herum eine scheinbar amorphe Scheibe zeigten. Nach 5 Tagen ist am Boden und an der Wand eine Krystallschicht entstanden, die am nächsten Tage abgesaugt wird. Es sind die charakteristischen gerade auslöschenden Tafeln von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nach weiteren 6 Tagen sind über Nacht grofsespiefsige Gebilde entstanden, die den inzwischen weiter gebildeten Platten des Silicates aufgelagert sind und auf Impfung weiterhin in der filtrierten Flüssigkeit allein entstehen. Die ersten Fraktionen erweisen sich auch analytisch als Silicat die letzteren als Carbonat, doch war in ersterer mehr oder weniger Kohlensäure, in letzteren SiO_2 nachweisbar, so dafs eingehendere Beobachtungen nötig sind.

Gibt man zu einer gesättigten Lösung von Bicarbonat Krystalle von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, so lösen sie sich reichlich auf; diese Lösung löst dann weitere reichliche Mengen von Bicarbonat auf; wobei langsam kleine Bläschen erscheinen. Nach einiger Zeit gelatiniert die Lösung. Es handelt sich also nicht einfach um eine Auflösung, vielmehr bildet sich einerseits Carbonat, und daher kann sich weiter Bicarbonat lösen, und andererseits entsteht natürlich das Bisilicat, bis endlich ein Gleichgewichtszustand im System der 4 Stoffe eintritt. Die entstehenden saueren Körper bewirken dann die Gelatinierung. Nach einigen Tagen scheidet sich in der Gallerte etwas weifses Pulver ab: Bicarbonat, dann entstehen Büschel von Spiefsen: Carbonat.

Die Krystalle des Natriumsilicates halten sich in einer mit Korken verschlossenen Flasche ziemlich lange unverändert. Allmählich erleiden sie aber doch eine Zersetzung durch die Bestandteile der Luft. Denn während sie sich in frischem Zustande vollkommen klar auflösen, geben sie nach Wochen eine trübe Lösung. Die Erscheinung ist um so stärker, je älter die Präparate sind.

Die Lösung der reinen Krystalle des Metasilicates wird von Ammoniak nicht getrübt. Sowie aber noch Fremdkörper vorhanden sind, wozu auch Kieselsäure gehört, tritt eine Trübung oder Fällung ein. Versetzt man eine Wasserglaslösung mit Ammoniak, so erstarrt die ganze Masse sofort zu einer je nach der Konzentration mehr oder weniger harten Gallerte. Je mehr die relative Menge des Natriums steigt, um so geringer wird die Ausscheidung, schliesslich fallen nur noch die fremden Silicate von Eisen, Aluminium u. dgl. aus. Ein genaueres Studium dieser Fällungen verspricht wertvolle Aufklärungen. Somit bildet das Ammoniak ein einfaches Reagens auf die Reinheit der Natriumsilicatlösungen.

Hier sei noch das eigentümliche Verhalten gewisser unreiner Ammoniaklösungen erwähnt, wie solche hier im Laboratorium vorhanden sind. Diese enthalten wohl noch organische Basen. Giesst man dieses Ammoniak zu einer Probe Natriumsilicatlösung in einem Reagenzglas, so bildet sich an der Berührungsfläche eine weifliche Trübung, die beim Umschütteln einige Augenblicke die ganze Flüssigkeit erfüllt, um dann vollkommen zu verschwinden. Destilliert man aber das Ammoniak vorher durch einen Rückflusskühler ab, so zeigt dies gereinigte die Erscheinung nicht. Somit bildet umgekehrt auch die reine Silicatlösung ein Reagens auf die Reinheit des Ammoniaks.

Bei der Gelegenheit sei auch der Irrtum richtig gestellt, dass Ammoniak Kieselsäure nicht auflöse. Man braucht nur etwas Gel mit Ammoniak im Reagenzrohr zu schütteln und nach dem Absitzen die vollkommen blanke Flüssigkeit auf einem Uhrglas verdunsten zu lassen, um sich vom Gegenteil zu überzeugen. Nimmt man allerdings feste oder gar geglühte Säure, so müssen hier noch mehr, als bei der Natronlauge oder Sodalösung, die verzögernden Erscheinungen zutage treten, zumal die Hydrolyse bei den schwachen und in geringer Konzentration vorhandenen Ammoniumionen der Bildung stark entgegenwirkt. Auch hier sind quantitative Untersuchungen notwendig.

Die definierten Lösungen des krystallisierten Natriumsilicates

gestatten nun durch Zugabe von Alkali oder Kieselgel weitere definierte Lösungen zu erhalten. Die Gele, die man mit Salzsäure aus solchen Lösungen abscheidet, sind dem Aussehen nach verschieden. Ob sie es auch dem Wesen nach sind, wird untersucht.

Eine wertvolle Beobachtung hat KOLLER¹ an der Natriumsilikatlösung gemacht, welche die Absorptionsverbindungen betrifft. Schon früher wurde gefunden, daß Unterschiede bestehen, wenn man das Alkali titrimetrisch oder gravimetrisch bestimmt, titrimetrisch fand man zu wenig. Setzte Herr KOLLER nun zu einer verdünnten Natriumsilikatlösung die auf das gravimetrisch bestimmte Na berechnete Menge Salzsäure zu, so entstand eine saure trübe Lösung und nur eine mäßige Fällung von Gel. Setzte er nun weiter tropfenweise Alkali zu, so fiel weiter Gel aus, bis sich bei bestimmtem Zusatz eine klare neutrale Flüssigkeit über dem Gel bildete. Von nun an konnte er große Mengen Alkali² zugeben, ehe alkalische Reaktion auftrat. Das ist also eine typische Absorption, die sich aber nun durchaus erklären läßt.

Beim Zusatz der berechneten Menge Salzsäure wird zwar das Alkali neutralisiert, aber zugleich die Kieselsäure in Freiheit gesetzt, die nun natürlich als Säure wirkt, folglich reagiert die Flüssigkeit sauer. Setzt man nun Alkali zu, so wird die Menge H⁺ gebunden, welche der freien Säure entspricht, zugleich aber durch das entstehende Natriumsalz der Kieselsäure die Dissoziation der freien Säure noch mehr zurückgedrängt und so deren Fällung gefördert. Folglich tritt nach einiger Zeit der Punkt ein, bei dem die saure Reaktion nicht mehr von dem Indikator angezeigt wird. Die Erscheinung ist analog der bei Essigsäure und Natriumacetat. Die Säure selbst, hier die Kieselsäure, hat aber ihre Eigenschaft als Salzbildner nicht verloren, wenn die Dissoziation auch zurückgegangen ist. Also wird das Alkali jetzt von der ausgeschiedenen gallertigen Säure gebunden, indem sich ein Alkalisalz bildet. In der stark Na-haltigen Lösung ist die Löslichkeit dieses, wohl sauern, Salzes natürlich sehr gering, so daß relativ große Mengen Alkali, analog wie bei Reaktionen der organischen Chemie, gebunden werden können, ehe daneben soviel freies Alkali bestehen bleibt, als zur Erkennung der alkalischen Reaktion notwendig ist. Damit ist aber der chemische Charakter der Absorptionserscheinungen bewiesen, den ich schon immer betont habe.

¹ Gelegentlich seiner Doktorarbeit.

² Dessen Menge steht in molekularer Beziehung zur Kieselsäure.

Als Indikator hat sich Korallin sehr gut bewährt, wenn man einige Kubikzentimeter der nur eben gefärbten sehr verdünnten Lösung in Reagensgläser gibt und dazu einige Tropfen der zu prüfenden Lösungen einfallen läßt. Die Zylinder müssen sorgsam frisch gereinigt sein, da sie sonst selbst alkalisch reagieren. Dasselbe gilt vom destillierten Wasser, das je nach den Gefäßen, in denen es steht und dem Gehalt an Kohlensäure reagiert. Man muß daher gegen Leerversuche vergleichen. Gibt man den Indikator zur Silikatlösung, so wird er vom Gel so gut wie vollständig mitgerissen.¹

Früher war bei Zugabe der berechneten Menge Säure die Lösung alkalisch geblieben. Der Grund ist noch nicht aufgeklärt. Er kann nur darin gesucht werden, daß früher vom Wasserglas ausgegangen wurde, in dem man das Komponentenverhältnis stöchiometrisch einstellte. Die Sache wird näher geprüft.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß mir auf dem angegebenen Wege die Darstellung krystallisierter Kaliumsilicate noch nicht gelungen ist. Ich habe am 6.6.1906 224.6 g KOH = 4 Mol. in wenig Wasser gelöst und 73.8 g Kieselsäurehydrat = 60.4 g SiO₂ = 1 Mol. eingetragen, die sich schnell zu einer braunen Flüssigkeit unter Erhitzung lösten. Durch ein Steinfilter klar filtriert, bleibt die Lösung über Schwefelsäure stehen.

Am 14.11. wurden körnige Krystalle von der sehr zähen Flüssigkeit mittels einer Siebplatte getrennt, die sich nach dem Trocknen auf Ton im Exsiccator als regulär und zwar als KCl erwiesen. Am 6.12. wurden wieder wenige Krystalle gewonnen; neben den regulären sind andere zu bemerken, die bei 90° und solche, die bei 60° auslöschten. Erstere sind Natriumsilicatkrystalle, die sich aus Verunreinigungen gebildet haben, letztere entwickeln mit Salzsäure stürmisch Kohlensäure. Am 20.2.1907 wird eine grössere Menge der schiefauslöschenden Krystalle gewonnen. Bei der Analyse zeigt sich, daß es 2K₂CO₃·3H₂O ist mit 0.6% SiO₂. Zurzeit ist die Lösung honigartig; Krystalle eines Kaliumsilicates sind noch nicht erschienen, trotzdem die Masse auf ca. 1/3 des Anfangsvolumens eingetrocknet ist.²

¹ W. SUDA, *Zeitschr. f. Farben-Industrie* 1907, 365—367.

² Anm. l. d. Korr.: Inzwischen hat sich eine Krystallkruste gebildet, doch in noch zu geringer Menge, um von der zähen Lauge getrennt werden zu können.

Zusammenfassung.

1. Bei der Bildung von Alkalisilicaten im Schmelzfluß aus Sand und Soda entsteht ein Gleichgewichtszustand zwischen CO_2 und SiO_2 , abhängig von der Masse der Komponenten und der Temperatur; ebenso bei der Darstellung auf wässerigem Wege, bei der noch die Konzentration mitspricht. Alkalilauge löst einfach die Kieselsäure, aber nicht in stöchiometrischem Verhältnis. Die Angaben der Literatur lassen sich aus diesen Gesichtspunkten erklären.

2. Natronlauge usw. löst im Schmelzfluß mehr Kieselsäure, als in wässriger Lösung, daher werden Schmelzen von Wasser zerlegt. Unabhängig davon löst sich Alkali aus den Schmelzen weit schneller als Kieselsäure. Die Menge SiO_2 , die in NaOH dauernd gelöst bleibt, beträgt ca. 2.5—2.7 Mol. $\text{SiO}_2 : 1 \text{Na}_2\text{O}$. Vorübergehend löst sich unter besonderen Umständen mehr, fällt aber mit der Zeit wieder aus.

3. Konzentrierte Lösungen von viel SiO_2 in NaOH gelatinieren in der Kälte und verflüssigen sich wieder beim Erwärmen, bilden also das anorganische Gegenstück der Gelatine.

4. Digeriert man Alkalisilicatlösungen, so scheiden sich Flocken ab, die die Verunreinigungen (Fe , Al , Mg usw.) enthalten neben Alkali, nach Versuchen des Herrn HENNIS.

5. Auch Elektrolyte NaCl , K_2SO_4 , NH_4Cl usw. fällen solche Körper, besonders in der Wärme. (HENNIS).

6. Ammoniak, auch Elektrolyte, fällen aus den Wassergläsern außerdem amorphe Na und SiO_2 enthaltende Körper noch unbekannter Art. Reine Na_2SiO_3 -Lösungen werden nicht gefällt.

7. SiO_2 löst sich in Sodalösung bei 40—60° langsam auf, indem CO_2 entweicht. Absorbiert man CO_2 in vorgelegtem Barytwasser, so gelingt die Auflösung auch bei Zimmertemperatur.

8. Krystallisiertes Na_4SiO_4 läßt sich auf wässerigem Wege nicht darstellen; selbst aus 10 norm. NaOH fällt das Metasilicat.

9. Auch NaHSiO_3 krystallisiert nicht; in langer Zeit bildet sich darin das Metasilicat.

10. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6-10\text{H}_2\text{O}$ erhält man krystallisiert, wenn man reines Wasserglas mit soviel NaOH versetzt, daß 3 $\text{Na} : 1\text{SiO}_2$ vorliegen. Aus 1 norm. NaOH umkrystallisiert und mit 50% Alkohol gewaschen ist es rein. In gleicher Weise ein krystallisiertes Kaliumsalz darzustellen, gelang nicht.

11. Ob Isomorphie in beschränktem Umfang (einige Prozent mit Na_2CO_3 oder NaOH) besteht, ist noch nicht sicher.

12. NH_4OH löst Kieselgel auf, das beim Abdunsten hinterbleibt.

13. Gibt man zu 0.5 Mol. Na_2SiO_3 -Lösung die auf 2Na berechnete Menge HCl , so entsteht über etwas Gel eine trübe saure Flüssigkeit. Bei Zugabe von NaOH klärt sich diese allmählich und bildet im Neutralpunkt Gel. Ehe dann alkalische Reaktion eintritt, werden nach Versuchen von Herrn KOLLER große Mengen Alkali verbraucht, die in molekularen Beziehungen zu SiO_2 stehen. Adsorption ist ein chemischer Vorgang.

Erlangen, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1907.

Einige Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen.

Von

H. v. WAERTENBERG.

Mit 1 Figur im Text.

Inhalt: I. Versuchsanordnung. II. Beobachtungen. III. Diskussion der Ergebnisse. IV. Versuche zur Darstellung von Argonverbindungen.

Bei der grundlegenden Bedeutung von Dampfdichtebestimmungen für viele Fragen der theoretischen Chemie wurden schon früh versucht, derartige Bestimmungen auch auf schwer flüchtige Substanzen auszudehnen. Erst durch die bekannte von V. MEYER angegebene Luftverdrängungsmethode aber wurde das Verfahren allgemeiner anwendbar. Durch zahlreiche mühsame Versuche von MEYER selbst und seinen Mitarbeitern, sowie NILSON und PETERSON, BILTZ, CRAFTS u. a. gelang es schließlich, die damals ausschließlich in Betracht kommenden Kohle- und Gasöfen derart zu verbessern, daß BILTZ¹ in einem Wassergasofen sogar über den Platinschmelzpunkt kam. Nun trat aber die Kalamität auf, daß kein Gefäßmaterial diesen Hitzegraden stand hielt; auch die zuletzt verwandten, mit Platinblech bewickelten Porzellanbirnen aus besonders schwer schmelzbarer Masse schmolzen zusammen, und zahllose Versuche, aus anderen Materialien, z. B. Magnesia, gasdichte Gefäße herzustellen, mit denen sich besonders V. MEYER befaßte, mißglückten. Die Methode selbst aber, besonders die Temperaturbestimmung, die Fallvorrichtung zum Einbringen der Substanzen usw. wurden im Laufe der Zeit vorzüglich ausgebildet. Immerhin waren die Versuche noch so umständlich, daß sich die Beobachter meistens mit ein oder zwei Beobachtungen einer Substanz begnügten. Erst NERNST²

¹ BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 385.

² NERNST, *Gött. Nachr.* 1903, Heft 2 und *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 622.

gelang es 1903 um weitere 400° bis 2100° C vorzudringen durch Anwendung von elektrisch geheizten Iridiumgefäßen. Er brachte eine kleine ca. 3 ccm fassende Iridiumbirne in ein ca. 20 cm langes, durch einen starken auf niedere Spannung transformierten Wechselstrom geheiztes Iridiumrohr, das einfach zwischen zwei Kupferbleche zur Stromzuführung gelötet und von Magnesia zum Wärmeschutz umgeben war. Bei der Kleinheit der Birne konnte natürlich auch die zu verdrängende Gasmenge sowie die anzuwendende Substanzmenge nur klein sein. Zur Messung der ersteren wurde daher das Gas nicht mehr in einer Bürette aufgefangen, sondern durch Verschiebung eines mit Schwefelsäure geschmierten Quecksilbertropfens in einer geteilten Glaskapillare bestimmt. Die Schwierigkeiten der genauen Abwägung der nur nach Bruchteilen von Milligrammen zählenden Substanzmenge wurde durch die Erfindung der Mikrowage¹ behoben. Der nach Überwindung dieser Hindernisse relativ einfach gestaltete Apparat hatte nun auch den Vorteil, rasch arbeiten und somit zahlreiche, sich kontrollierende Bestimmungen ausführen zu können.

Nachdem von NERNST selbst und mir² die Molekulargewichte von Hg, Ag, S, NaCl, KCl bis zu 2100° untersucht waren, erschien es nunmehr von Interesse, diese Methode auf eine größere Reihe von Substanzen anzuwenden, wobei besonders die zu berücksichtigenden waren, bei deren Erforschung MEYER, BILTZ und CRAFTS an die Grenze der Leistungsfähigkeit ihrer Apparate gelangt waren.

I. Versuchsanordnung.

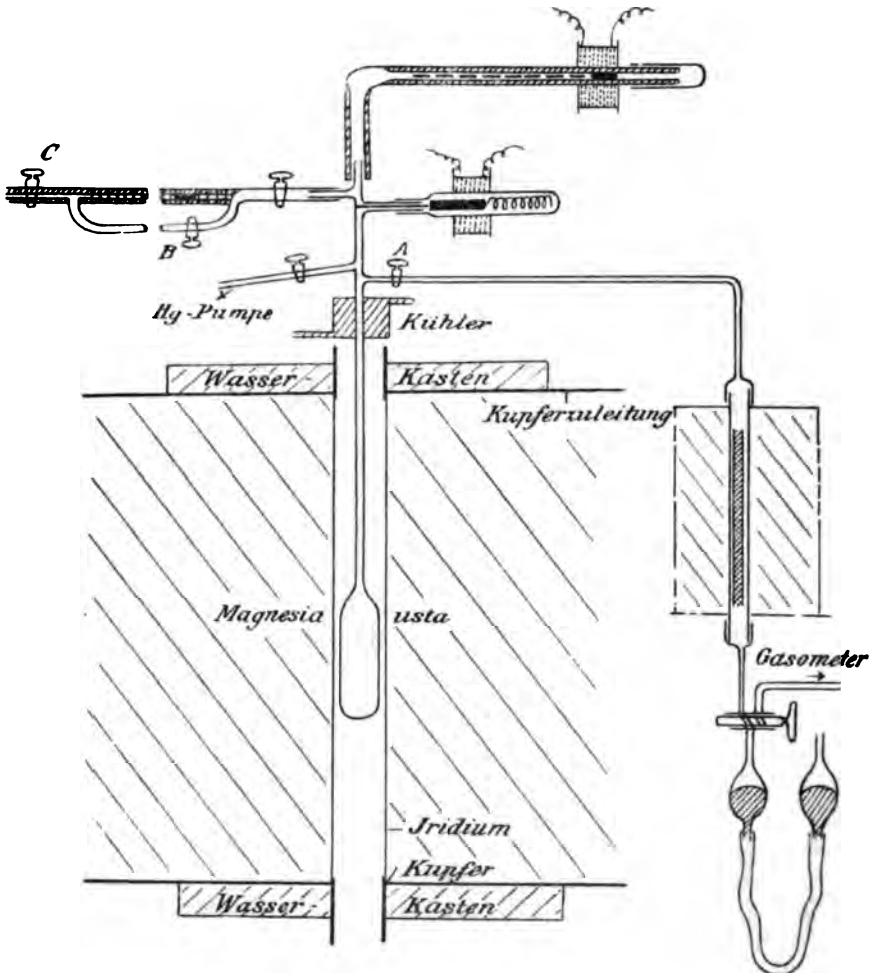
Da beabsichtigt wurde, auch einige Metalle wie Magnesium in die Untersuchung hereinzuziehen, mußte zur Füllung des Dampfdichteapparates zum Teil Argon benutzt werden, wobei es bei dem kleinen Volumen des Apparates darauf ankam, daß keine kleinen Undichtigkeiten bestanden. Es mußte deshalb die bisher benutzte Vorrichtung in einigen Punkten abgeändert werden, ohne ihre prinzipielle Anordnung zu verlassen.

Der in der Figur abgebildete Apparat setzte sich zusammen aus einem Iridiumofen, in den eine Iridiumbirne hineinhing, die oben einen Kopf mit den Substanz- und Gaszuführungen und das Mefs-

¹ NERNST und RIESENFELD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2090.

² v. WARTENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 380.

rohr trug. Der auf Grund vieler Erfahrungen konstruierte Iridiumofen bestand aus einem 15 mm weiten Iridiumrohr, an das hart zwei kurze Messingröhren angelötet waren. Diese wiederum waren weich zwischen zwei 10 cm breite 1 mm starke Kupferbänder und $\frac{1}{2}$ natürl. Gröfse.



auf diese wasserdurchströmte breite flache Wasserkästen gelötet. Durch die an einem Holzgestell festgeschraubten Kupferbänder erfolgte die Zuführung eines durch einen Transformator niedergespannten Wechselstromes (bei 2200° C waren primär 4 HP. erforderlich).

Das Iridiumrohr war innen und außen durch wiederholtes

Überstreichen mit einem dünnen Brei von hochgebrannter, reiner Magnesia und etwas verdünnter Chlormagnesiumlauge und starkes elektrisches Ausglühen zwischen den einzelnen Anstrichen mit einer ein paar Zehntel Millimeter starken Kruste von Magnesia umgeben, die in sehr vollkommener Weise die Zerstäubung des Iridiums hinderte. Durch diesen Anstrich wurde die früher benutzte Glasur aus Zirkon- und Yttriumnitrat¹ ersetzt. Die Magnesia vermag infolge ihrer Dicke die Zerstäubung des Iridiums noch mehr zu verhindern, was z. B. daraus hervorging, daß bei den früheren Arbeiten die Birne stets dicht mit kleinen Krystallen von hindestilliertem Iridium bedeckt war, was jetzt vollkommen ausblieb. Vorzügliche Dienste leistete aber die Glasur zur Dichtung des mitunter porös werdenden Birnenstiels. Es wurde dazu etwas Glasur aufgetragen, die Birne evakuiert und geglüht, wobei sich die feinen Löcher vollkommen verstopften. Durch die Wasserkühlung an den Enden wurde die Zone des Ofenrohres, an der das Iridium die zur Oxydation geeignete Temperatur hatte, auf einen 1 mm breiten Streifen reduziert, während sie bei den früheren Modellen bis 1 cm breit war, was die Lebensdauer der Öfen bei der großen Brüchigkeit des oxydierten Ringes sehr verminderte. Dieser Ofen hielt über 50 Hitzen aus, also abwechselndes Anheizen auf 2100° für 1 bis 2 Stunden und Abkühlen, ehe das Rohr von den Fassungen absprang und mit einer unwesentlichen Verkürzung wieder angelötet werden mußte. Das Rohr war mit Magnesia usta in einem Asbestkasten umgeben. Das Anheizen auf 2000° dauerte etwa 1½ Stunden.

Der etwa 2 mm wandstarke Stiel der Iridiumbirne lief oben in einen Kühler aus. Durch diesen, sowie den oberen Wasserkasten des Ofens wurde erreicht, daß die Temperatur des oberen Apparaten-teiles, die in die Formel der Dampfdichte eingeht, gleichförmig war und sich nur wenig über Zimmertemperatur erhob. Von dem Hauptrohr zweigte nun erstens ein Seitenrohr zur Gaszuführung, zweitens eins zur Quecksilberluftpumpe ab. Dann kam die Fallvorrichtung, die durchaus gasdicht arbeiten mußte. Sie bestand aus einem Eisendorn, der durch eine Spiralfeder in das Rohr hineingedrückt wurde, so daß die Eimerchen darauf ruhten. Auf das übergekittete Glasrohr, das den Dorn mit der Feder umschloß, war ein kleines Soloneid geschoben, dessen Erregung den Dorn aus dem Hauptrohr

¹ Vgl. die ausführliche Beschreibung im *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 380.

zog, womit der Eimer herabfiel.¹ Über dieser Vorrichtung mündete das Messrohr, eine gut kalibrierte 2 mm weite, in halbe Zentimeter geteilte Glaskapillare, in der ein mit konzentrierter Schwefelsäure geschmierter Quecksilbertropfen die Volumveränderung nach dem Einwerfen der Substanz anzeigte. Dieses Rohr trug eine 5 mm weite Seitenabzweigung, die bei der Füllung diente. Schliesslich war oben noch eine gebogene dicke Glaskapillare aufgekittet als Magazin. Es erschien nämlich zweckmässig, mit einer Gasfüllung des Apparates gleich mehrere Bestimmungen vornehmen zu können, da man auf diese Weise an Gas sparte, von dem durch das nötige Ausspülen des Apparates sonst jedesmal viel verloren gegangen wäre. Die Substanz lag nun in mehreren Eimern verteilt hintereinander in der Magazinröhre und hinter demselben ein Eisendrahtstück. Die Kapillare war geschlossen durch ein übergekittetes Glasrohr. Durch ein überschobenes Soloneid konnte der Eisendraht und damit die Eimer einer nach dem andern auf die eigentliche Fallvorrichtung geschoben werden, von wo sie dann im geeigneten Moment in die Birne fielen.

Zur Füllung der Birne diente Argon und Stickstoff. Das Argon war durch Absorption von Luft durch glühende grobe Calciumspäne erhalten und in einem Schwefelsäuregasometer aufbewahrt. Da es sich als notwendig herausstellte, das Argon absolut stickstofffrei zu erhalten, erfolgte die letzte Reinigung erst unmittelbar vor dem Einfüllen in die Birne. Hierzu wurde das Gas erst in eine etwa 100 ccm fassende Quecksilberpipette und von dort in einen (nur schematisch gezeichneten) Ofen gefüllt, der aus einem 40 cm langen, 2 cm weiten elektrisch (auf 600°) geheizten Porzellanrohr bestand, in dem ein Eisenrohr lag, das mit Lithiumstückchen und grober Eisenfeile (zur Erzielung einer grossen Lithiumoberfläche) gefüllt war. In diesem Rohr wurde das Gas vor dem Gebrauch etwa 1 Stunde unter öfteren Hin- und Herbewegen durch das Quecksilber der Pipette belassen. Der Stickstoff war aus Luft, die ein paar Tage über Phosphor und Kalilauge gestanden hatte, erhalten und über Schwefelsäure aufbewahrt.

Die Substanzen wurden in Form feiner Drähte auf der Mikrowage abgewogen und mit Pinzetten in kleine Eimerchen, 5 mm lang, aussen 1.2, innen 0.6 mm weit, gefüllt, die entweder aus einseitig

¹ Diese Fallvorrichtung ist der von LÖWENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 708, nachgebildet.

verstopften Nernststiften, oder aus Röhren gemacht waren, wie man sie leicht durch Pressen von hochgebrannter Magnesia der kgl. Porzellan-Manufaktur mit etwas Stärke und nachträgliches Brennen in der Knallgasflamme erhalten kann. Die gefüllten Eimerchen konnten dann bis zu 8 Stück in das Magazin gefüllt werden, das hierauf zugekittet wurde.

Ein Versuch spielte sich nun so ab, daß nach dem Anheizen alle Hähne bis auf *B* geschlossen und dann ausgepumpt wurde. Dann wurde abwechselnd durch *A* Gas hineingelassen und wieder gepumpt, um den Apparat auszuspülen, und schließlic *A* offen gelassen und das Quecksilber der Hebekugel auf gleiches Niveau mit dem in der Pipette gebracht. Jetzt konnte *B* geschlossen und *C* geöffnet werden, da rechts und links vom Quecksilbertropfen Atmosphärendruck herrschte. Nun wurde *A* geschlossen, ein Eimer auf die Fallvorrichtung gebracht, der „Gang“ des Tropfens beobachtet und der Eimer fallen gelassen. Nach dem Abfallen aller Eimer wurde dann der Hahn zum Meßrohr geschlossen, *A* geöffnet, und alles Gas wieder mit der Quecksilberpipette in das Gasometer zurückgepumpt.

Ein sehr interessantes Phänomen zeigte sich, wenn die Birne durch Wegnehmen des Magazins und der Fallvorrichtung offen gehalten wurde. Es trat dann ein bei 1000° noch schwacher, bei 2000° aber sehr starker Ton auf, der mit Steigerung der Temperatur nicht seine Höhe (etwa c') wohl aber seine Klangfarbe durch Auftreten hoher Obertöne änderte. Die Schwingungen im Stiel waren so stark, daß Stücke von Eimern (etwa 0.01 g schwer) nicht herabfielen, sondern auf und abtanzten in der Gegend, wo der Stiel anfang, heftig zu glühen. Es ist dies offenbar ein Analogon zu den Tönen, die Flammen oder heiße Drahtnetze in Röhren geben, nur daß bei diesen der Ton erlischt, wenn die Röhre unten geschlossen ist. Mit dem Wechselstrom hat der Ton nichts zu tun, da er auch nach Abstellen desselben weiter klang.

Die Temperaturmessung erfolgte in der von NERNST (l. c. S. 1) angegebenen Weise durch Vergleichen der Helligkeit des Birnenbodens mit der eines photometrierten Nernststiftes, dessen spez. Helligkeit die Temperatur ergab.¹ Die Temperatur der Ofenwandungen war bei 2000° etwa 100° höher. Die Wandungen der Birne werden deshalb auch eine höhere Temperatur haben als der frei strahlende

¹ Vgl. NERNST, *Phys. Zeitschr.* 7 (1906), 350.

Birnenboden, weshalb die weiter unten angegebenen Temperaturen nur als Minima gelten können und etwa 50° unter der mittleren Temperatur der Birne liegen dürften.

II. Beobachtungen.

Um nunmehr zu den gewonnenen Resultaten überzugehen, so wurde das Molekulargewicht M aus dem angewandten Gewichte g (in mg) der Substanz und den Ausschlägen des Quecksilbertropfens, n Teilstriche, berechnet nach der Formel

$$M = 29.0 \frac{(1 + \alpha t) \cdot 760 \cdot g}{0.001293 \cdot v \cdot B \cdot n},$$

wo B und t der Barometer- und Thermometerstand in der Umgebung des Messrohres sind und v das ausgewogene Volumen eines Teilstriches. Bei den folgenden Zahlen ist n wegen der Menge der Beobachtungen nicht mit aufgeführt. Es wurde der Ausschlag des Tropfens vermehrt um den unbedeutenden „Gang“ vor dem Einwerfen der Substanz genommen. Ausführliche Beispiele für den „Gang“ finden sich in den anfangs zitierten Arbeiten von NERNST. Zur gegenseitigen Kontrolle wurden übrigens stets bei einem Versuch 8 Eimer mit verschiedenen Stoffen benutzt, so daß die Zahlen einer Reihe verschiedenen, oft mehrere Wochen auseinanderliegenden Versuchsreihen entstammen. Wie in einer früheren Arbeit schon auseinandergesetzt,¹ müssen die erhaltenen Molekulargewichte notwendigerweise etwas zu groß ausfallen, weil in der Zeit, in welcher der Tropfen seinem Maximalausschlage zustrebt (5—10 Sekunden) ein Teil der Substanz sich bereits wieder im kalten Stiel der Birne kondensiert. Verdampft der Körper außerordentlich langsam, d. h. ist seine Dampfspannung noch weit unter 1 Atm., so wird natürlich der Ausschlag langsam bis zu seinem Maximum steigen, sich dort einige Zeit halten und langsam zurückgehen. Man beobachtet nur die kleine Volumvermehrung, die dem sehr kleinen gerade im Dampfzustande befindlichen Teile der destillierenden Substanz zukommt, also nur einen sehr kleinen Ausschlag n , wodurch das Molekulargewicht sehr groß erscheint. In Wirklichkeit kann man aber hier natürlich nicht mehr von Molekulargewicht sprechen, sondern nur von einem scheinbaren. Bei vielen Substanzen wurde nun von Versuch zu Versuch mit der Temperatur höher gegangen, bis

¹ Vgl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 380.

schliesslich der Ausschlag rasch erfolgte und man damit über den Siedepunkt hinaus war. Die so erhaltenen, scheinbaren Molekulargewichte sind in der Tabelle eingeklammert.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Gewicht mg	t ° C	M	Bemerkung
1	Bi	1.22	2070	226	In Argon. Nernststifteimer.
		1.32	2070	212	
		0.90	2070	214	
		1.02	2070	244	
2	Sb	0.78	2070	127	„
		0.59	2070	139	
		0.56	2070	124	
3	S	0.52	2070	122	In Stickstoff. Magnesiaeimer.
		0.18	2070	42	
		0.49	2070	57	
4	Se	0.33	2070	50	„
		0.35	1850	193	
		0.54	1850	208	
		0.45	1850	192	
		0.62	2070	114	
		0.42	2070	121	
		0.49	2100	131	
5	Te	0.98	2100	112	„
		0.41	2100	122	
		0.55	2070	173	
		0.67	2070	179	
		0.67	2100	152	
6	Pb	0.66	2100	154	Teils in Argon, teils in Stickstoff. Nernststifteimer.
		0.76	2100	176	
		0.76	1430	(475)	
		0.94	1480	(375)	
		0.86	1600	223	
		1.13	1870	239	
7	Tl	0.80	1870	234	Temperaturen von 1430—1600° mit Thermoelement gemessen am Boden der Birne.
		0.91	1870	210	
		1.19	1015	(∞)	
		0.93	1120	(1600)	In Stickstoff. Magnesiaeimer.
		0.87	1235	(290)	
		0.61	1320	210	Temperaturen von 1015—1600° mit Thermoelement gemessen.
		0.67	1320	227	
		0.71	1320	233	
		0.96	1320	224	
		0.39	1430	215	Ganz blankes Thallium.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	Gewicht mg	$t^{\circ} \text{C}$	M	Bemerkung
		0.76	1480	217	
		1.11	1600	217	
		0.74	1690	210	
		0.80	1690	206	
8	Zn	0.57	1200	69	In Argon. Magnesiaeimer.
		0.46	1200	66	
		0.58	1730	75	
		0.27	1730	69	
		0.41	2070	73	
9	Sn	0.50	1770	(∞)	Teils in Argon, teils in Stickstoff.
		0.69	2050	(770)	
		0.87	2050	(790)	Magnesiaeimer.
		0.83	2130	(690)	
		0.70	2130	(700)	

Nr. 1. Die Wismutdrähtchen wurden gewonnen durch Aufsaugen von geschmolzenem Wismut in Glaskapillaren und Zertrümmern derselben. Aus den Zahlen folgt, daß Wismut bei 2070° einatomig (208.0) ist. CRAFTS¹ hatte zwischen 1600 und 1700° $M = 350$, also in der Mitte zwischen ein- und zweiatomig gefunden.

Nr. 2. Drähte wie beim Wismut. Auch das Antimon wird bei 2070° einatomig (120.2). BILTZ und MEYER² hatten bei 1640° $M = 284$ gefunden,

Nr. 3. Amorpher Schwefel wurde in die erforderlichen kleinen Stücke geschnitten. Bereits NERNST³ hatte gefunden, daß bei 2000° $M = 44$ ist, bei ca. $\frac{1}{2}$ Atm. Druck. Bei der hier angewandten, etwas höheren Temperatur bestätigt sich dies Resultat, daß der Schwefel bereits weitgehend in S-Atome gespalten ist. Ein „minutenlanges Kriechen“ des Quecksilberindex, wie es NERNST beobachtet hat, infolge der Dissoziation, konnte ich nicht beobachten. Der Ausschlag erfolgte nicht so prompt wie sonst (er erreichte anstatt in ca. 5 Sekunden erst in ca. 20 Sekunden sein Maximum), besonders auffällig war sein Verhalten aber nicht. Es mag das hieran liegen, daß die hier benutzte Birne einen engeren Stiel und kürzeren Körper hatte und der Ofen kürzer war, weshalb der Schwefel rascher in Teile des Stieles hindestillierte, wo er sich kondensierte.

¹ CRAFTS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1690.

² BILTZ und MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1903), 725.

³ NERNST, *Z. f. Elektrochem.* 9 (1903), 627.

Nr. 4. Stäbchen durch Ausziehen zähflüssigen Selen in Äden gewonnen. Auch das Selen ist also schon über die Hälfte in Se-Atome dissoziiert (Se = 79.2), während BILTZ¹ bei 1750—1800° noch zweiatomig befunden hatte. Selen griff übrigens Eimer aus Erntstiftmasse unter Bildung einer bei 2100° geschmolzenen Masse an.

Nr. 5. Die Stäbchen ließen sich mit großen Schwierigkeiten nie beim Wismut herstellen. Das Tellur ist auch bei 2100° bereits teilweise dissoziiert (Te = 127.6), während BILTZ¹ bei 1800° noch seine Zweiatomigkeit konstatiert hatte.

Nr. 6. Der Draht wurde gezogen. Bei den niederen Temperaturen erfolgte der Ausschlag des Quecktilbertropfens nur sehr langsam (erst in 1 Minute bis zum Maximum anstatt 5—10 Sekunden). Was aus dem Ausschlag abgeleitete scheinbare Molekulargewicht ergibt auch, daß das Blei noch nicht rasch verdampft, sondern ein großer Teil des Dampfes sich während der langen Zeit schon wieder an kalten Teil der Birne kondensiert. Das Blei siedet also noch nicht, sondern fängt damit erst bei 1600° an, wo der Dampf dann zweiatomig ist (206.9). Der Siedepunkt stimmt ganz gut mit dem von CARNELLEY² (1450—1600°) überein.

Nr. 7. Die Drahtstückchen wurden durch Schneiden von dünn gehämmerten Thalliumblech gewonnen. Die etwas niedrigen Zahlen der Tabelle, die fast genau mit dem theoretischen Wert 204.1 übereinstimmen, dürften daher rühren, daß die Drähte einige Zeit nach dem Wägen an der Luft aufbewahrt, also etwas oxydiert waren. Das Tl_2O dissoziierte nun beim Erhitzen und der Sauerstoff verdrängte etwas Gas. Um dies näher festzustellen, wurden noch mit möglichster Beschleunigung gewogene Stückchen, die sich ganz blank hielten, untersucht, wobei dann in der Tat das Molekulargewicht etwas anstieg. BILTZ und MEYER³ und BILTZ⁴ haben in zusammen 3 Versuchen Thallium als zweiatomig bei 1700° gefunden. Dieses widersprechende Resultat erklärt sich dadurch, daß das Thallium die von diesen Autoren benutzten Porzellanbirnen angreift. Um dies nachzuweisen, wurde in ein 5 mm weites, unten zugeschmolzenes, beiderseits glasiertes Porzellanrohr etwas blankes Thallium gefüllt und nach sorgfältigem Ausspülen mit reinem Stick-

¹ BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 385.

² CARNELLEY, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, S. 256.

³ BILTZ u. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 725.

⁴ BILTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 385.

stoff das Metall mit einem Knallgasbrenner hin und her destilliert. Nach dem Zerschneiden zeigte sich das Rohr mit einer graubraunen Glasur bekleidet, indem offenbar Silicium und Thallium-Silicat sich gebildet hatten. Bei BILTZ und MEYER hatte nun bei der grossen Oberfläche ihrer Birne ein Teil des Thalliums mit der Wand reagiert und das wirksame Metallgewicht war stark vermindert, das Molekulargewicht also zu gros ausgefallen. Das Thallium ist nach den vorliegenden Versuchen also zweifellos einatomig und siedet den Angaben CROOKES entsprechend bei ca. 1280°.

Nr. 8. Das Zinkdampf einatomig ist, ist bereits bekannt. Neuerdings hat jedoch COOKE¹ bei vergleichenden Dampfdichtebestimmungen in Stickstoff- und Argonatmosphären in letzterer eine um 12% höhere Dampfdichte gefunden als in der ersteren. Da die von ihm benutzte Methode jedoch nicht einwandfrei und zu absoluten Bestimmungen ungeeignet war, erschien eine Neubestimmung in Argon nicht überflüssig. Das Resultat ist, dass die Abweichungen vom normalen Wert (65.4) durchaus innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Die von COOKE allerdings sehr vorsichtig ausgesprochene Vermutung, das Argon könne sich mit dem Zink verbunden haben, erscheint also hinfällig. Auch eine feste Verbindung kam nicht in Betracht, denn der Quecksilberindex ging wieder auf seinen Anfangsstand zurück, nachdem sich alles Zink (in etwa 3—5 Min.) im kalten Stiel der Birne kondensiert hatte. Wäre eine feste Verbindung entstanden, d. h. wäre etwas Argon absorbiert worden, so hätte der Index über seinen Anfangsstand zurückgehen und die Volumverminderung anzeigen müssen. Dies war aber, wie gesagt, nicht der Fall.

Nr. 9. Die für Zinn gefundenen Molekulargewichte sind natürlich nur scheinbare. Überraschenderweise verdampft das Zinn selbst bei den höchsten ohne Gefahr für den Ofen erreichbaren Temperaturen noch nicht rasch genug. Sein Siedepunkt liegt also noch über 2130° oder, da dies eine Minimaltemperatur ist, über ca. 2200°. Wenn man bedenkt, dass das Zinn bei 232° schmilzt, so hat also das flüssige Zinn über einen Temperaturintervall von 2000° keinen erheblichen, grösser als etwa 0.1 Atm. zu schätzenden Dampfdruck, bzw. der Dampfdruck steigt nur sehr allmählich an. Es ist dies ein höchst auffälliges Verhalten, das aber in Einklang steht mit der Beobachtung KAHLBAUMS², der im Gegensatz zu anderen

¹ COOKE, *Proc. Roy. Soc.* 77 (1906), 148.

² KAHLBAUM, *Phys. Zeitschr.* 1 (1899), 63 u. *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 182.

Metallen Zinn nur spurenweise bei 1430° im höchsten Vakuum hat destillieren können.

Es wurden auch noch Al, Mg, Cu, Au untersucht. Alle diese Metalle ergaben aber bei 2130° keine Verschiebung des Quecksilberindex. Nur bei Mg (in Argon- und Magnesiaeimern) erhielt ich mitunter einen minimalen Ausschlag. Der Siedepunkt aller dieser Metalle liegt also über 2130°. Auffällig erscheint dies beim Mg, das bei 1200° im Vakuum bereits ganz merklich sublimiert. Da aber die Versuche mit Mg sehr häufig zusammen mit anderen, normale Resultate ergebenden, Substanzen vorgenommen wurden, ebenso wie beim Zinn, liegen keine Störungen vor im Funktionieren des Apparates. Beim Kupfer ist der Siedepunkt zu 2100° von FÉRY¹ mit der allerdings sehr unzuverlässigen „lunette pyrométrique“ bestimmt worden: diese Zahl ist also sicher zu niedrig.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Es dürfte von Interesse sein, die erhaltenen Resultate im Vergleich mit denen früherer Autoren zusammenhängend zu betrachten. Hierzu mögen zunächst die Dissoziationszustände der Metalloide

Tabelle 2.

Stoff	Atomgewicht	$t^{\circ} \text{C}$	T	M	Quelle
P	31	1437	1710	87	MENSCHING u. MEYER, <i>Lieb. Ann.</i> 240 (1887), 317
As	75	1700	1970	157	BILTZ, <i>Z. phys. Chem.</i> 19 (1896), 385
Sb	120	1840	1910	284	BILTZ, <i>Ber. deutsch. chem. Ges.</i> 22 725
Bi	208	2070	2340	128	Diese Arbeit
		1850	1920	350	CRAFTS, <i>Ber. deutsch. chem. Ges.</i> 36 (1903), 1690.
		2070	2340	224	Diese Arbeit
S	32	1719	1992	64	V. MEYER u. BILTZ, <i>Z. phys. Chem.</i> 4 (1889), 266
		2020	2290	54	NERNST, <i>Z. f. Elektrochem.</i> 9 (1903), 626
		2070	2340	50	Diese Arbeit
Se	79	1770	2040	158	BILTZ, s. As
		2080	2350	120	Diese Arbeit
Te	128	1770	2040	265	BILTZ, s. As
		2070	2350	166	Diese Arbeit

¹ FÉRY, *Ann. Chim. Phys.* [7] 28 (1903).

tabellarisch zusammengestellt werden, in Gruppen, wie sie sich aus dem periodischen System ergeben. (S. Tab. 2.)

Während also in der zweiten Gruppe die Dissoziation zu Atomen bei $T = 2340^\circ$ ca. 0.5 ist, wird sie bei der ersten bei dieser Temperatur schon gleich 1 und dürfte den Wert 0.5 bei 2100° erreichen. In beiden Gruppen ist übrigens ein wesentlicher Unterschied im Dissoziationsgrad mit steigendem Atomgewicht nicht wahrzunehmen, anders wie beim Verhalten der Gruppe Cl_2 , Br_2 , J_2 . Aus den gewonnenen Daten lassen sich die Dissoziationswärmen der zweiatomigen Moleküle überschlagsweise berechnen, unter Zugrundelegung des NERNSTschen Wärmethorems im Anschluß an die Rechnungen BRILLS¹. Es ist allerdings dabei zu berücksichtigen, daß man den Partialdruck der verdampfenden Körper nicht kennt, ein bekannter Übelstand beim V. MEYERschen Dampfdichteverfahren. Er ist jedenfalls kleiner als 1 Atm. und dürfte auf $\frac{1}{2}$ Atm. zu veranschlagen sein. Dieser Unterschied macht jedoch nicht viel aus. Ein Dissoziationsgrad von 0.5 bei $\frac{1}{2}$ Atm. entspricht einem von 0.36 bei 1 Atm., eine Differenz, die zunächst, zumal bei der Unsicherheit der Temperatur, zu vernachlässigen ist. Man erhält nun nach den Gleichungen, die die NERNSTsche Theorie für ein binäres im Dissoziationszustand befindliches System liefert für die Wärmetönung einer Verbindung, die bei $P = 1$ Atm. zu $\frac{1}{2}$ zerfallen ist:

bei $T = 2340^\circ$	$q = 90\,000$ cal.
bei $T = 2100^\circ$	$q = 80\,000$ cal.

Man kann also schließen, daß zur Dissoziation eines zweiatomigen in ein einatomiges Molekül bei der Schwefelgruppe 90 000 cal., bei der Phosphorgruppe 80 000 cal. erforderlich sind.

Mit den ferner untersuchten Metallen ist die Anzahl der als einatomig befundenen Metalldämpfe auf 6 gestiegen, nämlich Zn, Cd, Hg, Ag, Pb, Tl. Es sind dies alle diejenigen Metalle, deren Siedepunkt unter 2100° liegt, bis auf die Alkali- und Erdalkalimetalle. Letztere ließen sich nicht gut in dem beschriebenen Apparat untersuchen, da es nicht angängig war, die zur Bestimmung nötigen minimalen Mengen unoxydiert abzuwägen. Es dürfte dies Problem jedoch wohl leicht in großen mit Argon gefüllten Eisenbirnen zu lösen sein, da Eisen nach RUFF² von diesen Stoffen bei ihren Siedepunkten nicht angegriffen wird. Daß die übrigbleibenden ca. 30 Metalle auch einatomig verdampfen, erscheint aus folgendem Grunde sehr wahr-

¹ BRILL, *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1907), 735.

² RUFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3603.

scheinlich. Wenn nämlich die untersuchten Dämpfe einatomig sind, so heisst das nichts anderes, als das die Affinität zwischen zwei Atomen so klein ist, das beim Erhitzen auf den Siedepunkt bereits völlige Dissoziation etwa zusammengesetzter Moleküle erfolgt. Über die Grösse der Bindungswärme lässt sich bei den ungenauen Daten, welche die Dampfdichtebestimmung nach V. MEYER geben, leider nichts berechnen, denn es wird bei dieser Rechnung wesentlich, ob z. B. noch 0.1 % oder 0.01 % der Moleküle unzersetzt sind. Immerhin ist soviel sicher, das, je höher die Siedetemperatur, um so grösser auch die Bindungswärme sein muss. So sind z. B. nach dem NERNSTschen Wärmetheorem zur Bindung von Hg-Atomen, von denen bei 360° noch 0.1 % verbunden vorhanden sein mögen, 15800 cal., zur Bindung von Ag-Atomen bei 2100°, bei demselben Dissoziationsgrad (99.9 %) 65000 cal. Da nun die restierenden 30 Metalle alle höher sieden als Silber, werden noch höhere Bindungswärmen auch bei dieser weitgehenden Dissoziation erforderlich, geschweige bei Zweiatomigkeit oder erst beginnender Dissoziation, wo dann Wärmetönungen von einigen 100000 cal. nötig werden, die durchaus unwahrscheinlich sind. Falls sich also auch noch die Alkalimetalldämpfe als einatomig erweisen sollten, so lässt sich wohl sagen, das alle Metalle einatomig verdampfen. Bei der grossen Mehrzahl der Metalle hätte das aber weiter nichts Auffallendes, da bei ihren hohen Siedetemperaturen auch die Metalloide einatomig sein würden bis auf einige, wie N₂, O₂, H₂. Der für die Metalle charakteristische Umstand ihrer Einatomigkeit ist somit durch die bisher vorliegenden Bestimmungen so gut wie völlig bewiesen.

Schliesslich ist als Ergebnis der Arbeit noch die Festlegung einer Anzahl Siedepunkte zu verzeichnen. Aus den Zahlen der Tabelle 1 lässt sich diejenige Temperatur ermitteln, bei der die Stoffe mit normalem Molekulargewicht rasch zu verdampfen anfangen. Die Genauigkeit ist natürlich nicht sehr gross, da die Temperatur der Birne nicht genau definiert ist (vgl. S. 326). Der Fehler der Zahlen in der folgenden Tabelle dürfte auf 50° zu veranschlagen sein.

Metall	Siedepunkt ° C
Tl	1280
Pb	1580
Sn, Au, Cu,	ca. >2200
Mg, Al	
Ag	2050—2100

Der letzte Siedepunkt ist einer früheren Arbeit entnommen.¹

¹ Vgl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 381.

IV. Versuche zur Darstellung von Argonverbindungen.

Zu Beginn der vorstehend beschriebenen Dampfdichtebestimmungen mit einem etwas einfacheren Apparat wurden bei Magnesium und Aluminium anstatt Volumvermehrung beim Einwerfen der Substanz Volumverminderung konstatiert. Da an der Reinheit des Argons und zunächst auch am Dichthalten des Apparates kein Zweifel gehegt wurde, und Volumverminderung auch beim Einwerfen neuer Stückchen Metall in die schon öfters benutzte Gasfüllung von neuem eintrat, wurde diese Erscheinung mit größeren Substanzmengen (ca. 2 g) von 1200—2100° eingehend untersucht. Es dienten hierzu reagensglasförmige Gefäße aus Iridium und Platin, in welchen Magnesiagefäße saßen, um die korrodierenden Metalldämpfe von der Gefäßwand abzuhalten. Die Metalle wurden pulverförmig nach und nach eingebracht, nachdem die Apparate mit reinem Argon gefüllt waren. Am Kopf derselben war ebenso, wie bei dem vorhin beschriebenen Dampfdichteapparat, ein Messrohr mit einem Quecksilbertropfen angebracht, so daß auch die kleinsten Volumveränderungen durch Absorption des Argons bemerkbar waren. Bei sehr zahlreichen, mannigfach variierten Versuchen stellte sich jedoch heraus, daß bei völligem Luftabschluß bei Al, Mg, und Th (unreines Präparat nach NILSON) keinerlei Volumveränderung stattfand bei Temperaturen von 1200—2100°. Es bliebe also nur noch die Möglichkeit einer gasförmigen Verbindung aus 1 Atom Metall und 1 Atom Argon, bei deren Bildung eine Volumveränderung nicht zu merken gewesen wäre. Dies hielt ich jedoch für unwahrscheinlich, da das Argon dabei verschiedenwertig hätte auftreten müssen ($\text{Al}^{\text{III}}\text{Ar}$ und $\text{Mg}^{\text{II}}\text{Ar}$). Die anfangs beobachteten Absorptionen waren offenbar auf Verunreinigung des Argons durch hinzudiffundierenden Stickstoff zu schieben, wie sie in dem einfachen NERNSTschen Apparat nicht ausgeschlossen waren.

Um noch höhere Temperaturen zu benutzen, wurde ein Lichtbogen zwischen innen mit Wasser gekühlten Al-Elektroden in einer Glaskugel voll Argon entzündet. Auch hier liefs sich keine Volumverminderung bemerken, wohl aber die Bildung von etwas schwärzlichem Nitrid. Dessen Stickstoff kam aber nicht aus dem Argon (sonst hätte das Volumen ja abnehmen müssen), sondern aus dem Aluminium, das gewöhnlich etwas davon enthält.¹ Das Nitrid wurde

¹ Vgl. MOISSAN, *Traité de chimie minérale* IV, 9. (Paris 1905.)

übrigens als solches durch eine quantitative Analyse identifiziert. Auch bei den Versuchen von 1200—2100° in Platin- und Iridiumgefäßen wurde natürlich der Inhalt der Gefäße ausgekratzt und spektroskopisch mit allen Cautelen (Absorption von überschüssigem Stickstoff durch Calcium usw.) auf Argon, aber ohne Erfolg, untersucht.

Zusammenfassung.

Da mit den in vorliegender Arbeit gewonnenen Daten in bezug auf die mit dem NERNSTschen Dampfdichteapparat erhaltenen Zahlen ein gewisser Abschluss erreicht ist, dürfte es sich vielleicht empfehlen, alle bisher, auch in den früheren eingangs erwähnten, Arbeiten erzielten Resultate tabellarisch zusammenzustellen.

Tabelle 3.

Stoff	<i>M</i>	<i>t</i> ° C	Siede- punkt	Bemerkung
Sb	128	2070		} Dissoziationswärme d. zweiatomigen Molekel 80000 cal.
Bi	224	2070		
S	50	2070		
Se	120	2070		} Dissoziationswärme d. zweiatomigen Molekel 90000 cal.
Te	166	2070		
Hg	200	380—2070		
Ag	108	2100	2070	
Pb	220	1600—1870	1580	Alle Metalle verdampfen einatomig
Ta	220	1320—1690	1280	
Zn	68	1200—2070		
NaCl	60	1970		
KCl	84	1980		
CO ₂	44	1980		} Eine bemerkenswerte Dissoziation war nicht erkennbar
H ₂ O	18	1970		
SO ₂	64	1950		
Cu, Au				
Al, Mg			ca. >2200	
Sn				

Wie zu sehen, wurde das Hauptgewicht auf die Erforschung der Molekulargröße der Elemente bei sehr hohen Temperaturen gelegt. In der Tat haben heutzutage die Dampfdichten von Verbindungen teils wie bei den Salzen nicht mehr dasselbe Interesse

wie früher, da zur Entscheidung der Wertigkeit der Elemente andere bequemere Methoden gefunden sind, teils liefert das Verfahren für die genauere Bestimmung von Dissoziationsgleichgewichten keine hinlänglich definierten Zahlen, wie z. B. an den Bestimmungen mit CO_2 oder H_2O zu erkennen ist, und ist durch andere, bessere bereits ersetzt.

Bei den recht kostspieligen Versuchen standen mir, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläums-Stiftung der Deutschen Industrie zur Verfügung.

Berlin, Phys.-chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1907.

Über gleichzeitige Abscheidung von Titan und Zirkon bei Gegenwart von Eisen.

Von

M. DITTRICH und S. FREUND.

Vor einiger Zeit hatte der eine¹ von uns zusammen mit R. POHL ein Verfahren angegeben, Zirkon neben Titan zu bestimmen, welches darauf beruht, daß beide Elemente von den gleichzeitig vorhandenen anderen, wie Eisen usw. abgeschieden und zusammen gewogen werden; Titan wird sodann nach Aufschluß des Glührückstandes kolorimetrisch nach WELLER bestimmt, während ZrO_2 sich aus der Differenz berechnen läßt. Die zur Trennung von Titan und Zirkon von Eisen verwendete Methode — Ammoniumsulfid in weinsaurer Lösung — besaß infolge der Schwierigkeit der Weinsäurezerstörung manche Mängel, und es war damals schon versucht worden, die Methode durch eine zweckmäßigere zu ersetzen, zumal dies besonders für die Gesteinsanalyse von Wichtigkeit war. Diese Versuche haben wir jetzt fortgesetzt und teilen im Nachstehenden die erhaltenen Resultate mit.

Es war bekannt, daß Titan bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zirkon aus schwach saurer Lösung beim Kochen nur unvollständig, manchmal auch zirkonhaltig, ausfällt, daß dagegen Titan allein vollständig ausfällbar ist, wenn gewisse Salze, besonders von schwachen Säuren, wie Natriumacetat oder -thiosulfat zugegen sind, durch welche also die starke Säure durch eine schwächere ersetzt wird.

Es wurde deshalb untersucht, ob vielleicht unter derartigen Bedingungen die Ausfällung bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Elemente vollständig quantitativ verläuft. In allen Fällen wurden

¹ M. DITTRICH und R. POHL, „Über Bestimmung von Zirkon neben Titan, insbesondere in Gesteinen“. *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 236—241.

reinste Substanzen zur Analyse verwendet, wie dies bereits früher beschrieben ist¹.

Bei Gegenwart von Natriumacetat gelingt die Trennung des Titans und Zirkons vom Eisen vollständig, wenn man dafür Sorge trägt, daß Eisen nur in der Ferroform vorhanden ist. Zur Entfernung des aus dem Platintiegel stammenden Platins und zur gleichzeitigen Reduktion des Eisens leitet man Schwefelwasserstoff in die saure Lösung der Bisulfatschmelze bis zur Sättigung ein und filtriert nach dem Absitzen des Niederschlages in einem $\frac{3}{4}$ Liter-Kolben aus Jenenser Glas; dieser kann mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen werden, durch dessen zwei Öffnungen Gas-Zu- und Ableitungsröhren gehen und in dessen dritter Durchbohrung ein Tropftrichter eingeführt wird. Das saure Filtrat der Sulfate wird jetzt mit Natriumcarbonat neutralisiert, wobei man die Entstehung einer Dunkelfärbung des sich bildenden Ferrosulfids als Indikator benutzen kann. Man setzt dann wieder einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, leitet zur völligen Reduktion des Eisens nach Aufsetzens des Stopfens nochmals Schwefelwasserstoff ein und vertreibt diesen schliesslich, indem man zum Sieden erhitzt und gleichzeitig einen mäßig starken Strom von mit Wasser gewaschener CO_2 , so lange durchleitet, bis eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Nitroprussidnatrium bei Einleiten der austretenden Dämpfe nicht mehr violett gefärbt wird, bis also sämtlicher H_2S entfernt ist. Zu der nun vollkommen ferrisalzfreien und vor Oxydation geschützten heißen Flüssigkeit, läßt man durch den Tropftrichter eine konzentrierte wässerige Lösung von etwa 5 g Natriumacetat fließen und gibt sodann, wenn nötig, durch den Tropftrichter noch soviel heißes Wasser hinzu, daß die Flüssigkeit ca. 400 bis 500 ccm beträgt. Unter weiterem Durchleiten von CO_2 und Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt man noch etwa 1 Stunde weiter und läßt schliesslich im CO_2 -Strom erkalten. Den abgeschiedenen weissen Niederschlag filtriert man auf ein größeres Filter ab und wäscht ihn dort gut mit heißem, schwach schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, um Oxydation des Eisens und dadurch erfolgende Mitabscheidung von Eisenoxyd zu vermeiden. Am Kolben noch etwa anhaftendes Titan oder Zirkon bringt man am besten mit einigen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und etwas Wasserstoffsuperoxyd in Lösung; durch Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Ammoniak

¹ l. c. S. 238.

kann auch diese Menge noch erhalten werden. Der Niederschlag wird im Platintiegel verascht und vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach Schmelzen mit Natriumhydrosulfat (NaHSO_4) und Auflösen der Schmelze in Wasser wird das in der Lösung etwa vorhandene SiO_2 abfiltriert und gewogen, sodann TiO_2 colorimetrisch bestimmt und ZrO_2 aus der Differenz berechnet. Enthielt die Lösung die richtige Säuremenge und war sie nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff vor Luftzutritt vollkommen geschützt, so ist der mit Natriumacetat erhaltene Niederschlag stets frei von Eisen; ist der Niederschlag gefärbt, so muß die Fällung wiederholt werden.

Im Filtrat von TiO_2 und ZrO_2 läßt sich das Natriumacetat, ähnlich wie die Weinsäure, etwa durch Persulfat nur sehr schwer zerstören; man fällt dann besser in der stark mit Salzsäure angesäuerten und eingedampften Flüssigkeit das Eisen nach Oxydation desselben mittels Wasserstoffsuperoxyd und dgl. durch Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in Salzsäure und fällt ihn nochmals.

I.

0.5833 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1188 g Fe_2O_3) + 0.0895 g TiO_2 ¹ und 0.0524 g ZrO_2 gaben:

0.1198 g Fe_2O_3 , 0.0890 g TiO_2 und 0.0521 g ZrO_2 .

II.

0.5938 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1212 g Fe_2O_3) + 0.0711 g TiO_2 und 0.0209 g ZrO_2 gaben:

0.1221 g Fe_2O_3 , 0.0717 g TiO_2 und 0.0224 g ZrO_2 .

III.

0.4938 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1008 g Fe_2O_3) + 0.0666 g TiO_2 und 0.0339 g ZrO_2 gaben:

0.1011 g Fe_2O_3 , 0.0680 g TiO_2 und 0.0339 g ZrO_2 .

Bei Gegenwart von Natriumthiosulfat läßt sich sowohl Titan wie auch Zirkon allein in schwach saurer, stark verdünnter Lösung bei Siedehitze von Eisen trennen; CHANCEL², STROMEYER³, und

¹ Da im Laufe der Arbeit verschieden starke TiO_2 und ZrO_2 -Lösungen verwendet wurden, sind hier jedesmal nur die angewandten Gewichtsmengen angegeben.

² *Journ. prakt. Chem.* 74, 471.

³ *Ann. Chem. Pharm.* 118, 127.

HERMAN¹ benützten diese Tatsache zur Bestimmung des Zirkoniums neben Eisen. Da auch Titan durch Natriumthiosulfat quantitativ als Titansäure gefällt wird, so war anzunehmen, daß die Trennung, auch wenn beide Elemente — Titan und Zirkon — gleichzeitig vorhanden waren, möglich sei.

Die nach Reduktion durch Schwefelwasserstoff (s. oben) behandelte Lösung der Sulfatschmelze wird in ein größeres Becherglas filtriert, mit Natriumcarbonat neutralisiert und unter Einleiten von CO_2 so lange erhitzt, bis der H_2S wieder vertrieben war.

Nach Verdünnen auf etwa 400 ccm wird unter weiterem CO_2 -Einleiten und Ersatz des verdampfenden Wassers eine Lösung von etwa 5 g Natriumthiosulfat hinzugegeben und das Ganze noch 1 bis 2 Stunden erwärmt, bis keine SO_2 mehr weggeht. Der ausfallende flockige, weißse Niederschlag, welchem etwas Schwefel beigemischt ist, erwies sich bei der Prüfung als vollkommen frei von Eisen; er läßt sich leicht nach dem Absitzen und Erkalten oder besser noch nach längerem Stehen filtrieren, ohne daß Schwefel durchs Filter geht. Das Veraschen des gut ausgewaschenen Niederschlages kann im Platintiegel vorgenommen werden, der bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen von dem verbrennenden Schwefel nicht beschädigt wird. Nach dem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat, um Spuren von Sulfaten, die hartnäckig zurückgehalten werden, zu vertreiben, und Glühen des Niederschlages bis zur Gewichtskonstanz vor dem Gebläse wird die Summe der reinen Oxyde von Titan und Zirkonium erhalten und nach Schmelzen mit NaHSO_4 , Auflösen in Wasser, durch Subtraktion der mit Wasserstoffsperoxyd colorimetrisch bestimmten Titansäure das Gewicht der Zirkonerde gefunden, wie oben bei der Natriumacetatmethode angegeben.

Im Filtrate wurde das Eisentetrathionat und das unverändert gebliebene Thiosulfat durch Kochen mit starker Salpetersäure zerstört und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis der anfangs milchig ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hatte und dann gut filtriert werden konnte. Das Eisen kann nun, wie gewöhnlich, durch Ammoniak abgeschieden und als Fe_2O_3 gewogen werden.

I.

0.5341 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1091 g Fe_2O_3)
+ 0.1075 g TiO_2 und 0.0209 g ZrO_2 gaben:

0.1097 g Fe_2O_3 , 0.1065 g TiO_2 und 0.0226 g ZrO_2 .

¹ Journ. prakt. Chem. 97, 330.

II.

0.5110 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1043 g Fe_2O_3)
+ 0.0896 g TiO_2 und 0.0209 g ZrO_2 gaben:

0.1042 g Fe_2O_3 , 0.0890 g TiO_2 und 0.0926 g ZrO_2 .

III.

0.5203 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechend 0.1063 g Fe_2O_3)
+ 0.0717 g TiO_2 und 0.0419 g ZrO_2 gaben:

0.1066 g Fe_2O_3 , 0.0715 g TiO_2 und 0.0408 g ZrO_2 .

Auch in einer Lösung von schwefliger Säure lassen sich Titan und Zirkon gemeinsam abscheiden und von Eisen und Mangan trennen.

Zur Trennung des Titans vom Eisen mittels SO_2 haben schon E. HINTZ und H. WEBER¹, BASKERVILLE² und JAS. BRAKES³ verschiedene Modifikationen empfohlen. Auch Zirkonsalze werden in schweflig-saurer Lösung quantitativ gefällt, da jedoch der dadurch in schweflig-saurer Lösung gebildete Niederschlag kaum filtrierbar ist, erwies es sich als vorteilhafter, die Fällung in salzsaurer Lösung vorzunehmen; der so erhaltene Niederschlag ist flockig und läßt sich sehr leicht filtrieren.

Zur Überführung in Chloride werden am besten die Oxyde mit Natriumcarbonat geschmolzen und die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst. Die erhaltene stark salzsaure Lösung wird zur Reduktion des Eisens mit schwefliger Säure versetzt, einige Zeit erwärmt und die farblos gewordene Lösung sodann so lange erhitzt, bis kein Geruch nach SO_2 mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Erkalten neutralisiert man die Flüssigkeit mit Ammoniak und löst einen eventuell ausfallenden Niederschlag durch wenige Tropfen verdünnte Salzsäure wieder auf. Diese nahezu neutrale Lösung wird nun mit ca. 50 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure versetzt und unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes und Ersatz des verdampfenden Wassers in dem oben beschriebenen Kolben etwa 1—2 Stunden erhitzt, bis kein Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist und der ausgefallene Niederschlag sich nicht mehr

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 31, 562.

² *Journ. Am. Chem. Soc.* 16, 427.

³ *Chem. Soc. Ind. S.* 18, 1097.

vermehrt. Derselbe wird heiß abfiltriert; man wäscht ihn gut aus, verascht ihn naß im Platintiegel und glüht ihn bis zur Gewichtskonstanz; der Glührückstand war rein weiß und enthielt höchstens nur Spuren von Eisen. Die Bestimmung von TiO_2 und ZrO_2 erfolgte darin wie früher. Zur Kontrolle der vollständigen Ausfällung neutralisiert man das klare Filtrat nochmals mit Ammoniak und prüft durch längeres Kochen mit einer Lösung von schwefliger Säure, ob noch Niederschlag entsteht.

Im Filtrate konnte das Eisen nach Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd oder Bromwasser und dgl. durch Ammoniak in der Hitze gefällt und in Fe_2O_3 übergeführt werden.

I.

0.5540 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1131 g Fe_2O_3) + 0.0842 g TiO_2 und 0.0471 g ZrO_2 gaben:

0.1136 g Fe_2O_3 , 0.0836 g TiO_2 und 0.0465 g ZrO_2 .

II.

0.5021 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1025 g Fe_2O_3) + 0.0754 g TiO_2 und 0.0358 g ZrO_2 gaben:

0.1027 g Fe_2O_3 , 0.0750 g TiO_2 und 0.0353 g ZrO_2 .

III.

0.5532 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1129 g Fe_2O_3) + 0.0643 g TiO_2 und 0.0284 g ZrO_2 gaben:

0.1136 g Fe_2O_3 , 0.0641 g TiO_2 und 0.0276 g ZrO_2 .

Verhältnismäßig am einfachsten erfolgt die Abscheidung von Titan und Zirkonium und die gleichzeitige Trennung von Eisen und Mangan, wenn man die durch Schwefelwasserstoff reduzierte und wie oben beinahe neutralisierte Lösung unter Zugabe von etwa 5—10 g Ammoniumsulfat oder einer entsprechenden Menge einer konzentrierten Lösung davon im Kohlensäurestrom längere Zeit kocht; infolge des hydrolisierenden Einflusses werden die in der schwach sauren Flüssigkeit vermutlich kolloidal in Lösung befindlichen Titan- und Zirkonverbindungen zerlegt und fallen als Oxyde aus. Die Ausführung der Trennung erfolgt genau so wie früher angegeben. Der entstandene Niederschlag ist leicht filtrierbar; er wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen, im Platintiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz vor dem Gebläse geglüht. Die Bestimmung des

Titans und Zirkoniums wird in der gleichen Weise, wie bei den übrigen Trennungen vorgenommen. — Im Filtrate kann das Eisen nach der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd durch Ammoniak in der Hitze wie gewöhnlich bestimmt werden.

Dies Verfahren ergibt, wie die folgenden Analysen zeigen, gute Resultate. Vor dem Verfahren mit Natriumacetat hat es den Vorteil, daß hier die bei der Fällung des Eisens störende Essigsäure in der Regel nicht vorkommt, und daß die hydrolytische Wirkung des Ammoniumsulfats auf Eisensalze viel geringer ist, als die des Natriumacetats.

I.

0.5230 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1067 g Fe_2O_3)
0.0480 g TiO_2 und 0.0648 g ZrO_2 gaben:

0.1075 g Fe_2O_3 , 0.0472 g TiO_2 und 0.0658 g ZrO_2 .

II.

0.5540 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1131 g Fe_2O_3)
0.0240 g TiO_2 und 0.0412 g ZrO_2 gaben:

0.1124 g Fe_2O_3 , 0.0235 g TiO_2 und 0.0406 g ZrO_2 .

III.

0.5204 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1062 g Fe_2O_3)
0.0717 g TiO_2 und 0.0209 g ZrO_2 gaben:

0.1065 g Fe_2O_3 , 0.0709 g TiO_2 und 0.0217 g ZrO_2 .

Auch bei alleiniger Gegenwart des Titans neben Eisen ist es empfehlenswert, Ammoniumsulfat zur Trennung zu verwenden, da dadurch die Fällung in viel kürzerer Zeit als durch bloßes Ausfällen, wie es bisher üblich war, erfolgt und das lästige Festhalten der gefällten Titansäure an den Glaswänden nicht eintritt.

Auf diese Weise gestaltet sich die namentlich für Gesteinsanalysen wichtige Abscheidung des Titans und auch des Zirkons von Eisen und Mangan, nachdem durch die vorausgegangene Natronschmelze Aluminium und Phosphorsäure entfernt sind, äußerst einfach und leicht ausführbar.

Heidelberg, Privatlaboratorium von Prof. M. Dittrich.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1907.

Über eine neue Trennung von Titan und Zirkonium.

Von

M. DITTRICH und S. FREUND.

Versetzt man eine nahezu neutrale Lösung von Titannitrat in der Kälte mit einer Lösung von Natrium- oder Ammoniumsalicylat, so scheidet sich ein gelber Körper ab, welcher sich in heißem Wasser leicht vollkommen löst; seine verdünnte Lösung bleibt auch bei längerem Kochen völlig klar. Setzt man zu der stark kochenden Flüssigkeit Ammoniak in größerem Überschuss, so fällt bei weiterem Kochen das Titan als flockige Titansäure aus. Der zuerst ausgefallene gelbe Körper entspricht in seinen Eigenschaften allem Anschein nach dem von L. LEVY¹ erhaltenen Titansalicylat von der Formel $\text{TiO}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2$.

Eine neutrale Lösung von Zirkonnitrat wird dagegen vom Ammoniumsalicylat als ein im Überschuss des Fällungsmittels unlöslicher weißer Niederschlag gefällt. — Trotz dieses sehr verschiedenen Verhaltens dieser beiden Salicylate lassen sich Zirkonium und Titan nicht in einfacher Weise trennen, da das abgeschiedene Ammoniumzirkonsalicylat oft geringe Mengen Titan mitreißt und sich von diesem durch Waschen nur schwer befreien läßt. Am besten kann man diese Schwierigkeit nach folgender Arbeitsweise vermeiden:

In eine zum Kochen erhitzte, etwa 10 g Ammoniumsalicylat in 50 ccm Wasser enthaltende Lösung wurde mittels eines Tropftrichters das mit Natriumcarbonat vorsichtig neutralisierte Gemisch der Nitrate von Zirkon und Titan² so langsam tropfenweise einfließen

¹ *Ann. Chim. Phys.* 6 Ser. 25 (1892), 501.

² Bereitung der Lösungen siehe M. DITTRICH und POHL, Über Bestimmung von Zirkon neben Titan, insbesondere die in Gesteinen, *Z. anorg. Chem.* 43 (1905), 236—241.

lassen, daß die Lösung in starkem Kochen blieb. Es ist dabei besonders auf eine sorgfältige Neutralisation der Nitratlösung zu achten. Die Flüssigkeit wird nun einige Zeit gekocht und auf 150—200 ccm eingeeengt. Den Niederschlag filtriert man möglichst heiß, wäscht ihn mit einer starken, kochend heißen Ammoniumsalyicylatlösung aus, bis er nur noch einen schwach gelblichen Schimmer zeigt oder weiß gefärbt erscheint. Nach dem Veraschen des Niederschlages und intensivem Glühen im Platintiegel vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz kann das Zirkonium als Zirkondioxyd bestimmt werden. Erweist sich der mit Natriumpyrosulfat geschmolzene Glührückstand bei der Prüfung mit Wasserstoffsuperoxyd noch titanhaltig, so ist die Fällung zu wiederholen. Zu diesem Zwecke stellt man sich die Nitrats durch Fällen mit Ammoniumhydroxyd und Lösen des Niederschlages in möglichst wenig Salpetersäure her und verfährt wie beschrieben.

Das gelb- bis orangegefärbte Filtrat wird zur Fällung der Titansäure zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak in großem Überschuß längere Zeit gekocht. Unter Entfärbung der Lösung scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der filtriert und nach dem Glühen vor dem Gebläse als TiO_2 gewogen wird. Dieses ist stets auf etwaigen Gehalt an Kieselsäure zu prüfen und letztere eventuell zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

I.

0.0724 g TiO_2 , u. 0.0453 g ZrO_2 , gaben 0.0730 g TiO_2 , u. 0.0456 g ZrO_2 .

II.

0.0686 g TiO_2 , u. 0.0862 g ZrO_2 , gaben 0.0690 g TiO_2 , u. 0.0857 g ZrO_2 .

III.

0.1029 g TiO_2 , u. 0.0862 g ZrO_2 , gaben 0.1036 g TiO_2 , u. 0.0855 g ZrO_2 .

Heidelberg, Privatlaboratorium von Prof. M. Dittrich.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1907.

Trennung von Titan und Thorium mittels Ammoniumsalicylat.

Von

M. DITTRICH und S. FREUND.

Analog dem Zirkon läßt sich auch Thorium von Titan mittels Ammoniumsalicylat trennen. Thoriumsalicylat wurde von O. KAUFFMANN¹ als dicker schwerer Niederschlag erhalten durch Zufügen von einer Thornitratlösung zu einer Lösung von Kaliumsalicylat. Es ist amorph und unlöslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte nur annähernd mit der Formel $(C_6H_4OH)(COO)Th(OH)_2$ überein.

Die Trennung erfolgt in der gleichen Weise wie bei der Trennung des Zirkons von Titan näher beschrieben. Als Thoriumsalz diente eine neutralisierte Lösung von käuflichen Thoriumnitrat; der Gehalt dieser Lösung wurde durch Fällern mit Ammoniak in der Hitze und Überführen in ThO_2 festgestellt. Es wurden wieder die mit Ammoniak vorsichtig neutralisierten Nitrate verwendet, die man mittels Tropftrichters in die kochend heiße Lösung langsam eintropfen läßt. Man kocht nun einige Zeit und konzentriert, wenn erforderlich, die Lösung auf etwa 200 ccm. Bei richtigem Arbeiten darf sich dabei kein gelber Schaum bilden. Hierauf filtriert man die siedend heiße Flüssigkeit und wäscht mit einer ebenfalls siedenden starken Ammoniumsalicylatlösung solange aus, bis das Filtrat keine Spur einer Gelbfärbung mehr zeigt. Der Niederschlag wird verascht, vor dem Gebläse geglüht und als ThO_2 gewogen. Erweist sich dieses nach dem Schmelzen mit Natriumpyrosulfat und Lösen in kaltem Wasser noch als titanhaltig, so führt man die Sulfate durch Fällern mit Ammoniak und Lösen des Niederschlages mit Salpetersäure in die Nitrate über und wiederholt die Fällung.

¹ O. KAUFFMANN, Inaug.-Diss., Rostock 1900.

Das kochend heiße Filtrat wird zur Abscheidung der Titansäure mit einem größeren Überschuss von Ammoniak einige Zeit gekocht und das flockig gefällte Titanhydroxyd filtriert, verascht und gewogen. Nach dem Aufschließen durch Schmelzen mit Natriumpyrosulfat etwa gefundene Kieselsäure ist zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

I.

	Angewandt:	Gefunden:
Titannitratlösung enthaltend:	0.0686 g TiO_2	0.0691 g TiO_2 .
Thoriumnitratlösung enthaltend:	0.0720 g ThO_2	0.0712 g ThO_2 .

II.

Titannitratlösung enthaltend:	0.1029 g TiO_2	0.1023 g TiO_2 .
Thoriumnitratlösung enthaltend:	0.0900 g ThO_2	0.0889 g ThO_2 .

III.

Titannitratlösung enthaltend:	0.0515 g TiO_2	0.0519 g TiO_2 .
Thoriumnitratlösung enthaltend:	0.0900 g ThO_2	0.0893 g ThO_2 .

Heidelberg, Privatlaboratorium von Prof. M. Dittrich.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1907.

Trennung des Thoriums, Titans und Zirkoniums von Eisen.

Von

M. DITTRICH und S. FREUND.

Die nahen analytischen Beziehungen des mit dem Titan und Zirkonium in die gleiche Gruppe des periodischen Systems gehörigen Thoriums gaben Veranlassung, im Anschlusse an vorstehende Untersuchungen das Thorium in bezug auf sein Verhalten zu den dort angewandten Fällungsreagentien zu prüfen.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche zeigten, daß schweflige Säure und Ammoniumsulfat in Thoriumsalzlösungen wohl Niederschläge erzeugen, die aber nicht vollkommen sind und auch bei Gegenwart von Titan und Zirkonium zur quantitativen Analyse nicht verwendet werden können. Natriumthiosulfat, welches Thoriumsalze nur annähernd quantitativ fällt, liefse sich hierzu analog der von FRESSENIUS, HINTZ und WEBER¹ empfohlenen Trennung des Thors von Cer benützen, doch ist die nötige mehrmalige Wiederholung der Fällung recht umständlich.

Durch Natriumacetat kann dagegen, wie im folgenden gezeigt werden soll, Thorium in ähnlicher Weise wie Titan und Zirkonium und gemeinsam mit diesen von Eisen und Mangan getrennt werden. Neutrales Thoriumacetat, $\text{Th}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$, wurde von CHYDENIUS², CLEVE³ und URBAIN⁴ erhalten. Es krystallisiert aus seinen Lösungen in feinen, verfilzten Nadeln aus, die nach CLEVE in 25 Teilen Wasser löslich sind. Beim Erhitzen der Lösung bildet sich wahrscheinlich das in Wasser unlösliche basische Salz. L. HABER⁵ erhielt dieses

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 35, 525 und 36, 676.

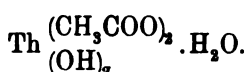
² *Kemisk undersökning of Thorjord och Thorsalter, Helsingfors 1861 und Journ. prakt. Chem.* 89, 464.

³ *Bull. Soc. Chim.* [2] 21, 116.

⁴ *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 347.

⁵ *Monatshefte f. Chem.* 18, 687.

auf Zusatz von Natriumacetat zur Lösung eines Thorsalzes. Die Lösung bleibt zunächst klar, erst beim Kochen tritt ein feinkörniger, schwerer weißer Niederschlag auf, der sich rasch absetzt und aus verdünnten Lösungen erst nach längerem Kochen in feinen Flocken ausfällt. Der Niederschlag besitzt nach HABER die Formel



Cer, Lanthan und Didym werden durch Natriumacetat auch beim Kochen nicht gefällt. SCHILLING¹ prüfte die Einwirkung von Natriumacetat auf Thoriumnitrat und fand, daß dadurch nur etwa 59 % des vorhandenen Thoriums gefällt werden. Die Fällung verläuft jedoch quantitativ, wenn man die mit Natriumcarbonat neutralisierte Lösung des Nitrats mit Wasser verdünnt und längere Zeit kocht. Ebenso gibt eine durch Lösen der Natriumpyrosulfatschmelze im kalten Wasser erhaltene Thoriumsulfatlösung beim Verdünnen mit Wasser und Kochen mit einigen Gramm Natriumacetat eine vollkommene Fällung von basischem Thoriumacetat. Nach längerem Kochen der verdünnten Lösung konnte in dem völlig klaren Filtrate durch Natriumhydroxyd kein Thorium nachgewiesen werden. Es wurde nun untersucht, ob sich in ähnlicher Weise wie Titan und Zirkonium auch Thorium gemeinsam mit Titan oder Zirkon durch Natriumacetat trennen läßt.

a) Abscheidung von Titan und Thorium bei Gegenwart von Eisen mittels Natriumacetat.

Zur Ausführung der Trennung wurde wieder MOHRsches Salz und obige Titannitratlösung verwendet. Als Thoriumsalz diente eine neutralisierte Lösung von reinem käuflichem Thoriumnitrat; ihr Gehalt wurde durch Fällen mit Ammoniak in der Hitze und Wiegen als ThO_2 festgestellt. Abgewogene bzw. abgemessene Mengen dieser Salze wurden in die Oxyde und sodann durch Schmelzen mit NaHSO_4 in Sulfate übergeführt. Nach Reduktion mit H_2S und Neutralisation geschah die Fällung in der gleichen Weise wie bei der Trennung des Titans und Zirkoniums von Eisen mittels Natriumacetat angegeben; auch hier ist sorgfältig vor Luftzutritt zu schützen. Da die Hydrolyse der Thoriumsalze entsprechend dem mehr basischen Charakter des Thoriums etwas schwerer als die hydrolytische Spaltung

¹ SCHILLING, Inaug.-Diss., Heidelberg 1901.

der Zirkonsalze erfolgt, so ist es nötig, etwas stärker — etwa auf 500—600 ccm — zu verdünnen und 1—2 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Kohlensäurestrom zu erhitzen. Der Niederschlag wird nach dem Absitzenlassen rasch filtriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und mit Ammoniumcarbonat zur leichteren Entfernung der mitgerissenen Schwefelsäure erhitzt. Durch intensives Glühen vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz erhält man Thoriumdioxyd. Besitzt der geglühte Niederschlag keine weiße oder hellgraue Farbe, so ist er noch eisenhaltig und die Fällung ist zu wiederholen. — Thitan kann neben Thorium colorimetrisch mit Wasserstoffsuperoxyd nach WELLER bestimmt werden. Thorium beeinflusst diese Bestimmung ebensowenig als Zirkonium. Das Gewicht der vorhandenen Thorerde kann mit hinreichender Genauigkeit aus der Differenz der Oxyde berechnet werden.

Im Filtrate bestimmt man das mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte Eisen durch Fällen mit Ammoniak in der Hitze, Lösen des Niederschlages in heißer verdünnter Salzsäure und Wiederholen der Fällung mit Ammoniak.

I.

0.5431 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (enthaltend 0.1109 g Fe_2O_3)
+ 0.0724 g TiO_2 und 0.0672 g ThO_2 gaben:

0.1101 g Fe_2O_3 , 0.0720 g TiO_2 und 0.0686 g ThO_2 .

II.

0.4968 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (enthaltend 0.1014 g Fe_2O_3)
+ 0.0869 g TiO_2 und 0.0560 g ThO_2 gaben:

0.1021 g Fe_2O_3 , 0.0859 g TiO_2 und 0.0566 g ThO_2 .

b) Abscheidung von Zirkonium und Thorium bei Gegenwart von Eisen mittels Natriumacetat.

Diese Trennung kann genau wie bei Titan und Thorium vorgenommen werden. Auch hier hat man, falls der Niederschlag mit Natriumacetat sich als eisenhaltig erweist, die Fällung zu wiederholen. Zur Trennung des Zirkons von Thorium wurde das GLASERSche¹ Verfahren mittels Ammoniumoxalat in der Modifikation von JANNASCH² benutzt, welches auf der größeren Löslichkeit des

¹ *Zeitsch. analyt. Chem.* 36, 213.

² P. JANNASCH, *Prakt. Leitfaden zur Gewichtsanalyse*, 2. Aufl., S. 430.

Zirkoniumoxalats als des entsprechenden Thoriumsalzes in Ammoniumoxalat beruht.

Die in 250 ccm kaltem Wasser gelöste Pyrosulfatschmelze der Oxyde der beiden Erden wird zum Kochen erwärmt und mit einer konzentrierten heißen Lösung von Ammoniumoxalat in größerem Überschufs versetzt. Zuerst fällt ein dicker Niederschlag aus, der durch das überschüssige Reagens leicht wieder in Lösung geht. Das klare Filtrat wird in der Kochhitze mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der sich bald absetzt. Trübes Durchlaufen des Thoriumoxalats vermeidet man, indem man die kochende Lösung mit ebenfalls kochender Salzsäure fällt und schliesslich zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht mit einer 5%igen Ammonoxalatlösung in verdünnter Salzsäure (1:4). Nach dem Trocknen und Glühen kann man das weisse ThO_2 wägen.

Das Filtrat von Thoriumoxalat wird zur Zerstörung der Oxalate unter Zusatz von 10—15 ccm konzentrierter Schwefelsäure möglichst weit eingeeengt, ein Teil der überschüssigen Schwefelsäure im Luftbad fortgeraucht, nach dem Erkalten auf 200 ccm mit Wasser verdünnt und kochend heiß mit Ammoniak gefällt. Nach dreimaligem Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser löst man in warmer Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Durch Glühen erhält man reines ZrO_2 , das gewogen wird.

I.

0.5084 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1038 g Fe_2O_3)
+ 0.0862 g ZrO_2 und 0.0900 g ThO_2 gaben:

0.1045 g Fe_2O_3 , 0.0852 g ZrO_2 und 0.0914 ThO_2 .

II.

0.5327 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1088 g Fe_2O_3)
+ 0.0862 g ZrO_2 und 0.0540 g ThO_2 gaben:

0.1090 g Fe_2O_3 , 0.0855 g ZrO_2 und 0.0527 g ThO_2 .

c) Abscheidung von Titan, Zirkonium und Thorium bei Gegenwart von Eisen mittels Natriumacetat.

Um sowohl die Anwendbarkeit des Natriumacetatverfahrens zur Trennung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Titan, Zirkonium und Thorium neben Eisen zu zeigen, als auch die Möglichkeit einer Trennung des Titans von Zirkonium und Thorium mittels Ammo-

niumsalicylat zu beweisen, wurden noch die folgenden Analysen ausgeführt.

Es wurde in der gleichen Weise wie bei der Trennung des Eisens von Titan und Thorium verfahren und durch Wiederholung der Fällung die von Eisen freien Oxyde erhalten. Zur Trennung des Titans von Zirkon und Thorium wurden die mit der Natriumpyrosulfatschmelze erhaltenen Sulfate mit Ammoniak gefällt, in möglichst wenig heißer verdünnter Salpetersäure gelöst und die Nitrate, wie beschrieben, mit Ammoniumsalicylat gefällt. Zirkonium und Thorium wurden nach der JANNASCHSchen Ammoniumoxalatmethode getrennt:

I.

0.5361 g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1095 g Fe_2O_3)
+ 0.0686 g TiO_2 + 0.0862 g ZrO_2 und 0.0720 g ThO_2 gaben:

0.1082 g FeO , 0.0694 g TiO_2 , 0.0853 g ZrO_2 und 0.0706 g ThO_2 .

II.

0.5098 g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 0.1041 g Fe_2O_3)
+ 0.0515 g TiO_2 + 0.0862 g ZrO_2 und 0.0900 g ThO_2 gaben:

0.1029 g Fe_2O_3 , 0.0508 g TiO_2 , 0.0871 g ZrO_2 und 0.0889 g ThO_2 .

Heidelberg, Privatlaboratorium von Prof. M. Dittrich.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1907.

Bericht der Atomgewichtskommission für 1908.

Seit der Aufstellung unseres Berichtes für 1907 sind einige wichtige Bestimmungen von Atomgewichten veröffentlicht worden. Diese sind kurz folgende:

Stickstoff. RICHARDS und FORBES¹ haben von neuem das Verhältnis $\text{Ag}:\text{NO}_3$ im Silbernitrat bestimmt. Nach Anbringung aller Korrekturen ist das gefundene Verhältnis $\text{Ag}:\text{NO}_3$ gleich 100:57.479. Hieraus folgt für $\text{Ag} = 107.930$, $\text{N} = 14.037$; aus der Annahme $\text{N} = 14.008$ folgt umgekehrt $\text{Ag} = 107.880$. Das heißt, das bisher dem Silber zugeschriebene höhere Atomgewicht widerspricht dem niedrigeren Atomgewicht des Stickstoffs, das sich aus mehreren neueren Arbeiten ergeben hat.

Schwefel. RICHARDS und JONES² haben das Verhältnis $\text{Ag}_2\text{SO}_4:\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ gemessen. Aus diesem folgt für $\text{Ag} = 107.930$, $\text{S} = 32.113$, d. h. ein viel höherer Wert, als der gewöhnlich angenommene. Wird $\text{Ag} = 107.880$ gesetzt, so folgt $\text{S} = 32.069$, nahe dem in unseren früheren Tafeln gegebenen Werte. Eine weitere Prüfung dieser Konstanten ist sehr wünschenswert, da sie auf die Werte vieler anderen Atomgewichte, insbesondere der seltenen Erdmetalle Einfluss hat.

Kalium. Aus den Verhältnissen $\text{Ag}:\text{KCl}$ und $\text{AgCl}:\text{KCl}$ finden RICHARDS und STÄHLER³ $\text{K} = 39.114$, falls $\text{Ag} = 107.930$ und $\text{Cl} = 35.475$ angenommen wird. Aus den entsprechenden Verhältnissen der Bromide finden RICHARDS und MUELLER⁴ (falls $\text{Br} = 79.953$ gesetzt wird) $\text{K} = 39.1143$ und 39.1135 . Das Gesamtergebnis ist $\text{K} = 39.114$, d. h. diese Konstante erscheint deutlich niedriger.

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29, 808 und *Z. anorg. Chem.* 55, 34.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29, 826 und *Z. anorg. Chem.* 55, 72.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29, 623 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 3611.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29, 639 und *Z. anorg. Chem.* 53, 423.

Mangan. Die Neubestimmungen von BAXTER und HINES¹ sind durch Analyse des Chlorids und Bromids gewonnen worden. Der Mittelwert ihrer sehr übereinstimmenden Messungen ist, falls $Ag = 107.930$ gesetzt wird, $Mn = 54.957$.

Kobalt. Neue Analysen des Chlorids ergaben BAXTER und COFFIN² $Co = 53.997$, oder 59.00 mit genügender Annäherung. Hierdurch werden die früheren Messungen von RICHARDS und BAXTER bestätigt.

Indium. MATHERS³ fand durch Analysen des Chlorids $In = 114.88$, des Bromids 114.86 . Der Autor empfiehlt die Benutzung des abgerundeten Wertes 114.9 , falls $Ag = 107.93$, $Cl = 35.473$ und $Br = 79.953$ gesetzt wird.

Tellur. Aus zwölf übereinstimmenden Umwandlungen des basischen Nitrats $2TeO_3 \cdot HNO_3$ zu $2TeO_2$ fand NORRIS⁴ das Atomgewicht $Te = 127.48$ für $N = 14.01$. Für $N = 14.04$ wird $Te = 127.64$, was mit anderen neuen Bestimmungen besser übereinkommt. Die Ursache des Unterschiedes ist nicht ersichtlich.

Neodym. HOLMBERG⁵ hat das Atomgewicht dieses Elementes durch die Umwandlung des Oxyds in das Sulfat von neuem bestimmt. Für $S = 32.06$ folgt im Mittel $Nd = 144.08$. Dies ist um 0.48 höher, als der letzte Wert unserer Tafel.

Dysprosium. In zwei Reihen von Bestimmungen, welche die Umwandlung des Sulfats mit $8H_2O$ zu Oxyd durch Glühen betrafen, haben URBAIN und DEMENITROUX⁶ für das Atomgewichte Werte zwischen 162.29 und 162.75 , Mittel $Dy = 162.53$ gefunden.

Radium. An reichlicherem und reinerem Material hat FRAU CURIE⁷ neue Bestimmungen des Atomgewichtes gemacht, und für $Ag = 107.8$ und $Cl = 35.4$, $Ra = 226.18$ gefunden. Für $Ag = 107.93$ und $Cl = 35.45$ folgt $Ra = 226.45$, etwas mehr als eine Einheit höher, als der frühere Wert.

Aus den hier gegebenen Daten, sowie denen der früheren Berichte, ergibt sich die Notwendigkeit einer gründlichen Umrech-

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 1560 und *Z. anorg. Chem.* 51, 202.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 1540 und *Z. anorg. Chem.* 51, 111.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29, 485 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 1220.

⁴ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 1675.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 53, 83.

⁶ *Compt. rend.* 143, 598.

⁷ *Compt. rend.* 145, 422.

nung der ganzen Tafel. Die bisherigen Werte für K und Na sind zu hoch, die für Cl und S zu niedrig, und von diesen Konstanten hängen viele andere ab. Sie hängen ihrerseits wieder vom Atomgewicht des Silbers ab, welches wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher, gegen 107.88 beträgt. Es ist wohlbekannt, daß wichtige Arbeiten über diese fundamentale Konstante sich bald ihrem Abschluß nähern werden, und zwar in verschiedenen Laboratorien, dem von RICHARDS, von W. A. NOYES und wahrscheinlich auch anderer Forscher. Nach wenigen Monaten wird es dann möglich sein, eine gründliche und befriedigende Neuberechnung der Tafel vorzunehmen, was im gegenwärtigen Augenblicke noch nicht ausführbar erscheint. Allerdings enthält die gegenwärtige Tafel Widersprüche, doch sind diese klein und sind ein Ausdruck der Widersprüche in den Messungen, die wir benutzen mußten. In unserem nächsten Bericht hoffen wir eine vollständig umgerechnete Tafel geben zu können; inzwischen erschien es uns am besten, den Abschluß der Arbeiten abzuwarten, von denen wir wissen, daß sie im Gange sind, und die Tafel im wesentlichen unverändert zu lassen. Eine konservative Behandlung der Angelegenheit erschien uns sicherer, als eine überhastete, und die Verschiebung auf das nächste Jahr wird keinen Schaden bringen. Nur eine Abweichung sei gestattet. Dysprosium kann mit dem Atomgewicht 162.5 nunmehr der Liste der chemischen Elemente angeschlossen werden und wir empfehlen seine Aufnahme in die Tafel.

Mit tiefstem Schmerz verzeichnen wir das Hinscheiden unseres ausgezeichneten Kollegen, Professor MOISSAN, der uns im Februar durch den Tod entrissen wurde. Die Pariser chemische Gesellschaft hat zu seinem Nachfolger in unserer Kommission Herrn G. URBAIN bestimmt.

(gez.) F. W. CLARKE, W. OSTWALD, T. E. THORPE, G. URBAIN.

Nachschrift. Soeben veröffentlicht G. URBAIN in Comptes Rendus die Spaltung des bisherigen Ytterbiums in ein neues Element, Lutetium, und ein anderes, das den Namen Ytterbium beibehalten soll. Brieflich teilt er außerdem mit, daß das Atomgewicht des Thuliums sicher falsch ist. Da es zu spät ist, einen Beschluß der Kommission hierüber herbeizuführen, begnüge ich mich mit diesem Hinweis und der Anfügung je eines Fragezeichens in der Tafel.

W. OSTWALD.

Internationale Atomgewichte 1908.

Ag	Silber . . .	107.93	N	Stickstoff . .	14.01
Al	Aluminium . .	27.1	Na	Natrium . . .	23.05
Ar	Argon . . .	39.9	Nb	Niobium . . .	94
As	Arsen . . .	75.0	Nd	Neodymium . .	143.6
Au	Gold . . .	197.2	Ne	Neon . . .	20
B	Bor . . .	11.0	Ni	Nickel . . .	58.7
Ba	Barium . . .	137.4	O	Sauerstoff . .	16.000...
Be	Beryllium . .	9.1	Os	Osmium . . .	191
Bi	Wismut . . .	208.0	P	Phosphor . . .	31.0
Br	Brom . . .	79.96	Pb	Blei . . .	206.9
C	Kohlenstoff . .	12.00	Pd	Palladium . . .	106.5
Ca	Calcium . . .	40.1	Pr	Praseodym . .	140.5
Cd	Cadmium . . .	112.4	Pt	Platin . . .	194.8
Ce	Cerium . . .	140.25	Ra	Radium . . .	225
Cl	Chlor . . .	35.45	Rb	Rubidium . . .	85.5
Co	Kobalt . . .	59.0	Rh	Rhodium . . .	103.0
Cr	Chrom . . .	52.1	Ru	Ruthenium . .	101.7
Cs	Cäsium . . .	132.9	S	Schwefel . . .	32.06
Cu	Kupfer . . .	63.6	Sb	Antimon . . .	120.2
Dy	Dysprosium . .	162.5	Sc	Scandium . . .	44.1
Er	Erbium . . .	166	Se	Selen . . .	79.2
Eu	Europium . . .	152	Si	Silicium . . .	28.4
F	Fluor . . .	19.0	Sm	Samarium . . .	150.3
Fe	Eisen . . .	55.9	Sn	Zinn . . .	119.0
Ga	Gallium . . .	70	Sr	Strontium . . .	87.6
Gd	Gadolinium . .	156	Ta	Tantal . . .	181
Ge	Germanium . .	72.5	Tb	Terbium . . .	159
H	Wasserstoff . .	1.008	Te	Tellur . . .	127.6
He	Helium . . .	4.0	Th	Thor . . .	232.5
Hg	Quecksilber . .	200.0	Ti	Titan . . .	48.1
In	Indium . . .	115	Tl	Thallium . . .	204.1
Ir	Iridium . . .	193.0	Tu	Thulium? . . .	171
J	Jod . . .	126.97	U	Uran . . .	238.5
K	Kalium . . .	39.15	V	Vanadium . . .	51.2
Kr	Krypton . . .	81.8	W	Wolfram . . .	184
La	Lanthan . . .	138.9	X	Xenon . . .	128
Li	Lithium . . .	7.03	Y	Yttrium . . .	89.0
Mg	Magnesium . .	24.36	Yb	Ytterbium? . .	173.0
Mn	Mangan . . .	55.0	Zn	Zink . . .	65.4
Mo	Molybdän . . .	96.0	Zr	Zirkonium . . .	90.6

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1907.

Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel II.

Von

KARL SEUBERT und J. CARSTENS.

Mit 1 Figur im Text.

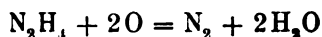
Vor einiger Zeit haben wir das Ergebnis von Versuchen mitgeteilt,¹ durch welche die Ordnung der Reaktion zwischen Chromat und Jodid festgestellt werden sollte; sie führten zu dem Schlusse, daß diese Reaktion, entgegen der üblichen Formulierung, in erster Stufe nur trimolekular ist. Eine Gleichung für diesen Vorgang läßt sich zurzeit noch nicht mit Bestimmtheit aufstellen.²

Die vorliegende Abhandlung³ beschäftigt sich mit der

Ordnung der Reaktion zwischen Chromsäure und Hydrazin.

Die reduzierende Wirkung des Hydrazins hat ähnlich der des Hydroxylamins vielfach analytische Verwendung gefunden und ist namentlich auch zur Reduktion der Chromate zu Chromisalz behufs nachheriger Ausfällung des Chroms als Chromhydroxyd durch Ammoniak in Vorschlag gebracht worden.

Für den Vorgang selbst war zur Zeit der Ausführung unserer Versuche eine Umsetzungsgleichung experimentell wohl noch nicht erwiesen worden;⁴ die nächstliegende Annahme war, daß, der schematisch vereinfachten Formel



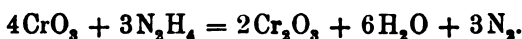
¹ *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 53.

² Vergl. *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 64 u. f.

³ Aus der Inauguraldissert. von J. CARSTENS (Hannover 1903) im Auszug.

⁴ Etwas später brachte das *Chem. Centrbl.* 1904 II, 616 eine Angabe von U. ROBERTO und F. RONCALI, wonach (übereinstimmend mit unserem Ergebnis) Kaliumbichromat durch Hydrazin unter Freiwerden des gesamten Stickstoffes des letzteren reduziert wird.

entsprechend, wie sie nach J. PETERSEN¹ für die Oxydation des Hydrazins mittels FEHLINGScher Lösung gilt, die Reduktion der Chromsäure sich hier nach dem Schema vollzieht:

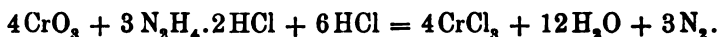


Es war aber auch denkbar, daß ein Teil des Stickstoffs hierbei in Ammoniak übergeht, wie dies PETERSEN (a. a. O.) für die Oxydation des Hydrazins durch Kaliumpermanganat nachgewiesen hat, wo die Reaktion nach der „wenig ansprechenden“ Gleichung:



verläuft.²

Der Versuch entschied für die erstere, einfachere Annahme, denn bei Verwendung gleicher Mengen einer Lösung von Hydrazinchlorhydrat wurden mit Chromsäure in mäßig salzsaurer Lösung gleiche Mengen Stickstoff erhalten wie mit FEHLINGScher Lösung. Der hierbei angewendete Apparat war dem für die Salpetersäurebestimmung nach TIEMANN und SCHULZE (durch Auffangen des gebildeten Stickoxyds) üblichen nachgebildet, wie ihn auch PETERSEN benützte; als Mittel je mehrerer befriedigend übereinstimmender Versuche wurden aus 30 ccm einer annähernd 1% igen Lösung des Hydrazinsalzes 0.0815 g, bzw. 0.0820 g Stickstoff erhalten. Die Reaktion zwischen Hydrazin und Chromsäure entsprach demnach in ihrem Endergebnis der Gleichung:



Dementsprechend wurden Lösungen dargestellt, welche die reagierenden Stoffe im Verhältnis von



enthielten. Da jedoch die Reaktion in einigermaßen stärkeren Lösungen sehr rasch verläuft, so mußte in großen Verdünnungen gearbeitet werden, wenn ihr Fortschreiten noch meßbar sein sollte; die gewählte Konzentration war daher nur $\frac{1}{120}$ molar statt $\frac{1}{60}$ molar, wie in den früheren Versuchen. Die verwendeten Lösungen waren demgemäß:

a) $\frac{4}{120}$ oder $\frac{1}{30}$ molares Chromtrioxyd, 3.337 g CrO_3 im Liter enthaltend. Nimmt man darin die Dichromsäure, bzw. deren

¹ Z. anorg. Chem. 5 (1897), 1.

² ROBERTO und RONCALI (a. a. O.) nehmen auch bei Kaliumpermanganat eine glatte Oxydation des Hydrazins zu Stickstoff und Wasser an.

(1893)

Ionen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ an, so ist die Lösung hinsichtlich dieser natürlich nur $\frac{3}{120}$ oder $\frac{1}{60}$ molar.

b) $\frac{3}{120}$ oder $\frac{1}{40}$ molares Hydrazindichlorhydrat, 2.626 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ($= 105.04 \times \frac{1}{40}$) im Liter enthaltend.

c) $\frac{6}{120}$ oder $\frac{1}{20}$ molare Salzsäure, enthaltend 1.823 g HCl im Liter.

Der Fortgang der Reduktion der Chromsäure wurde in der Weise bestimmt, daß je eine abgemessene Menge der Reaktionsmischung mit einem relativ großen Überschuss an Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzt und das freigewordene Jod sofort mit $\frac{1}{40}$ norm. Thiosulfatlösung titriert wurde. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff verläuft unter diesen Bedingungen weit rascher als jene zwischen Hydrazin und Chromsäure, so daß die Menge des freigewordenen Jods ein hinreichend genaues Maß für die zu der betreffenden Zeit noch vorhandene Chromsäure liefert.

Einfluss eines Überschusses an Chromsäure und Hydrazinsalz auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Bereitung der Reaktionsgemische wurden zunächst die entsprechenden Mengen an Salzsäure und Hydrazinlösung in einen Literkolben gegeben, darauf annähernd die berechnete Menge Wasser zugefügt und erst zuletzt die Chromsäure zugesetzt. Nach tüchtigem Umschütteln wurde vollends zur Marke aufgefüllt und die Mischung in einem großen OSTWALDSchen Thermostaten auf 20° erhalten. Für die einzelnen Versuche wurden je 100 ccm mit einer Pipette entnommen, mit Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.

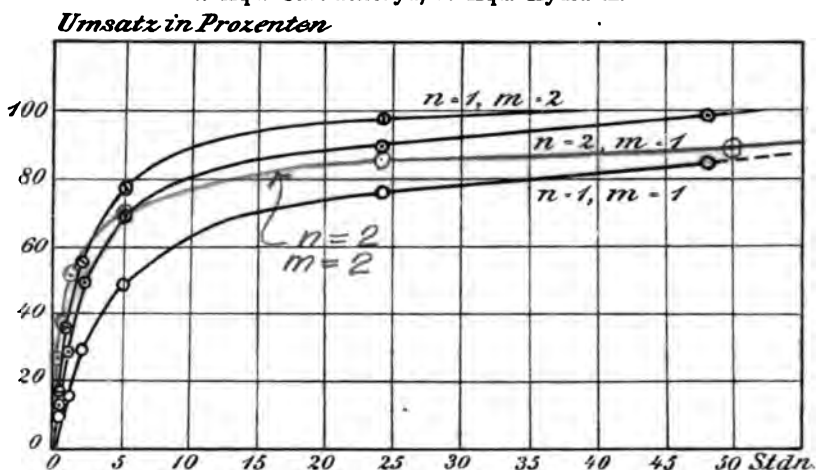
Tabelle 1.

$n \times 25$ ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3 + $m \times 25$ ccm $\frac{3}{120}$ mol. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ + 25 ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl. Gesamtvolum $V = 1000$ ccm. $t = 20^\circ$.

Versuchsdauer in Stunden	$n = 1, m = 1$	$n = 1, m = 2$	$n = 2, m = 1$	$n = 2, m = 2$
	Umsatz in Prozenten der theoretischen Menge:			
0.5	10.1	18.1	13.4	25.8
1	16.1	34.5	27.8	37.3
2	28.8	54.6	48.7	51.2
5	47.3	76.7	69.2	69.9
24	75.2	96.5	88.6	85.5
48	84.2	100	98.3	85.8

Aus der Tabelle, sowie aus der Kurventafel geht hervor, daß sowohl ein Überschufs an Chromsäure wie an Hydrazin das Fortschreiten der Reaktion recht erheblich beschleunigt, wie dies ja auch vorauszusehen war. Dabei wirkt ein Überschufs an Hydrazin etwas stärker, als ein entsprechender an Chromsäure, wie auch bei

n Äqu. Chromtrioxyd, m Äqu. Hydrazin.



der Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff und ebenso bei jener zwischen Ferrisalzen und Jodiden das Reduktionsmittel bei gleicher Steigerung stärker beschleunigt als das Oxydationsmittel. Eine gleichmäßige Steigerung beider kommt einer Vermehrung der Konzentration gleich (abgesehen von der Salzsäure) und wirkt, wie die letzte Spalte zeigt, zunächst stärker beschleunigend, als eine einseitige Steigerung, bleibt aber nach längerer Zeit gegen jene in ihrer Wirkung zurück.

Tabelle 2.

2.5 ccm $\frac{1}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 2.5$ ccm $\frac{1}{120}$ mol. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ + 2.5 ccm $\frac{1}{100}$ mol. HCl . $V = 100$ ccm. Versuchsdauer je 1 Stunde.

Versuchs-Nr.	$n = \text{Äquiv. } \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	Umsatz an CrO_3 in %
1	1	30.6
2	2	55.9
3	3	77.6
4	4	88.2
5	5	95.6
6	6	98.1

Der beschleunigende Einfluss eines Überschusses an Hydrazin geht auch aus vorstehender kleiner Tabelle hervor, welche den Umsatz in einer stark verdünnten Lösung für die erste Stunde angibt.

Selbst im letzten Versuche mit einem sechsfachen Überschusse an Hydrazin war die Lösung in bezug auf dieses erst $\frac{3}{800}$ oder 0.00375fach, also noch nicht $\frac{4}{1000}$ molar und gleichwohl war die Reaktion von 30.6% auf 98.1% gestiegen, also fast beendet. Eine Steigerung an indifferenten, d. h. (wenigstens in diesen starken Verdünnungen) nicht zugleich reduzierend wirkender Säure beschleunigt ebenfalls stark, wie dies ja auch in analogen Fällen die Regel bildet.

Tabelle 3.

25 ccm $\frac{3}{120}$ mol. $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 25 ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 25$ ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl . $V = 1000$ ccm.

Zeit in Stunden	Umsatz in Prozenten der Chromsäure		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
1	16.1	25.9	36.1
2	28.8	43.1	52.9
5	47.3	62.0	71.5
8	58.5	72.5	82.1
24	84.2	87.8	87.8

Durch einen noch stärkeren Zusatz an Salzsäure unter gleichzeitiger Erhöhung des Hydrazinzusatzes aufs doppelte kann die Reaktion noch erheblich beschleunigt und schliesslich zu Ende geführt werden, wie nachstehende Versuche zeigen.

Tabelle 4.

5 ccm $\frac{3}{120}$ mol. $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 2.5 ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 5$ ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl .
Zeitdauer je 1 Stunde; $V = 1000$ ccm.

Äquivalente CrO_3	Äquivalente $N_2H_4 \cdot 2HCl$	$n =$	Äquivalente HCl	Umsatz von CrO_3 in %
1	2	1	2	52.8
1	2	2	4	61.4
1	2	4	8	76.2
1	2	6	12	83.2
1	2	8	16	92.9
1	2	16	32	100.0

Im letzten Versuche war die Lösung in bezug auf Hydrazinsalz nur noch $\frac{1}{8000}$, im Chromsäuregehalt $\frac{1}{16000}$, im Salzsäuregehalt $\frac{1}{250}$ molar und trotzdem war die Reaktion schon nach einer Stunde beendet. Bedenkt man ferner, daß durch Erwärmen der Umsatz noch weiter beschleunigt werden kann, so ist leicht ersichtlich, daß sich in der Praxis des Laboratoriums bei einem sehr mäßigen Verbrauch an Hydrazinsalz schon recht schnell eine völlige Reduktion von Chromat zu Chromisalz erzielen läßt.

Auf 0.3337 g CrO_3 würden beispielsweise hiernach nur 0.525 g Hydrazinchlorhydrat erforderlich sein, um bei einem Zusatz von 2.917 g HCl oder 11.7 g 25% iger Salzsäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Reduktion der Chromsäure in einer Stunde zu Ende zu führen.

Die Ordnung der Reaktion.

Die oben erwähnte Tatsache, daß ein Überschufs an Chromsäure nahezu gleich stark beschleunigt, wie der entsprechende an Hydrazin, spricht dafür, daß es sich hier nur um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, also eine bimolekulare Reaktion, bei der sich je eine Molekel der beiden aufeinander wirkenden Stoffe beteiligt. In diesem Falle müssen die Zeiten, die zur Umwandlung eines gleichen Teiles der des Umsatzes fähigen Substanzmenge erforderlich sind, den ursprünglich angewandten Konzentrationen umgekehrt proportional sein, denn es gilt für äquivalente Mengen der Ausdruck $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a} = k$. Dies trifft in der Tat hier zu, wie nachstehende kleine Versuchsreihe zeigt.

Tabelle 5.

n [3.75 ccm $\frac{3}{120}$ mol. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ + 3.75 ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3] + 50 ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl. $V = 300$ ccm.

Versuchs-Nr.	Konzentration n	Zeit in Minuten = t	Umsatz in %
1	1.5	80	47.7
2	2	60	49.6
3	3	40	48.2
4	4	30	46.6

Die Zahlen der letzten Spalte liegen hinreichend nahe beieinander, um als gleich gelten zu können, und das Produkt $n \times t$ ist, wie leicht ersichtlich, konstant.

Die Konzentration und mit ihr der Einfluss der Salzsäure ist bei diesen Versuchen durch den angewandten starken Überschuss (nach OSTWALDs Methode der Isolation) als konstant anzusehen. Sie wirkt als „indifferente Säure“ stets proportional der Konzentration beschleunigend, wie dies von OSTWALD¹ schon früher hinsichtlich der Einwirkung von Chromsäure auf Jodwasserstoff nachgewiesen wurde und wie es für unseren Fall nachstehende Versuche zeigen:

Tabelle 6.

25 ccm $\frac{3}{120}$ mol. $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 25 ccm $\frac{4}{120}$ mol. CrO_3 + $n \times 25$ ccm $\frac{6}{120}$ mol. HCl . $V = 1000$ ccm.

Versuchs-Nr.	Äquivalente $HCl = n$	50 % Umsatz nach t Minuten	$\frac{1}{t} \cdot 1000$	$1000 \left(\frac{1}{t_n} - \frac{1}{t_1} \right)$
1	1	350	2.87	
2	2	168	5.96	$3.09 = 1 \times 3.09$
3	3	110	9.10	$6.23 = 2 \times 3.12$
4	4	88	12.05	$9.18 = 3 \times 3.06$
5	5	66	15.15	$12.28 = 4 \times 3.07$

Die Beschleunigung der Reaktion ist also in der Tat auch hier dem Säurezusatz proportional und die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\text{vel.} = (a + b[H^+])[Cr_2O_7^{2-}][N_2H_5^+].$$

Diskussion des Ergebnisses.

Das wesentliche Ergebnis vorstehender Versuche ist:

Die Reaktion zwischen Chromsäure und Hydrazin, die in letzter Linie zur Bildung von Chromsalz unter Freiwerden des gesamten Stickstoffs des Hydrazins führt, gemäß der einfachsten Reaktionsgleichung:



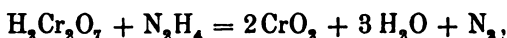
ist in ihrem meßbaren Bereiche nur zweiter Ordnung, d. h. es beteiligen sich nur je ein Molekel Chromat und Hydrazin an ihr. Damit ist vorstehende Formulierung nicht im Einklang, und es fragt sich, in welcher Weise man in einer Umsetzungs-gleichung der Forderung einer bimolekularen Reaktion gerecht werden kann.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1889), 127.

Wir nahmen in unserer ersten Mitteilung¹ u. a. eine stufenweise Reduktion der Chromsäure an, die zunächst zum Chromdioxid, CrO_2 , führt; R. LUTHER und TH. F. RUTTER² halten jedoch als nächste intermediäre Oxydationsstufe Cr_2O_5 , bzw. das entsprechende Hydroxyd für wahrscheinlich, so daß sich dann folgendes Schema einer stufenweisen Chromsäurereduktion ergibt:

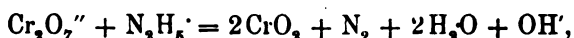


Diese Auffassung läßt sich jedoch mit dem Ergebnis unserer Untersuchung nicht wohl in Einklang bringen. Am einfachsten wird vielmehr der Forderung einer bimolekularen Reaktion genügt, wenn man in der Chromsäurelösung freie Dichromsäure, bzw. deren Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ und als erste Reduktionsstufe derselben das Chromdioxid CrO_2 annimmt, und ferner die Voraussetzung macht, daß die Oxydation des Hydrazins schon in dem ersten meßbaren Abschnitt der Reaktion zu den Endprodukten: freier Stickstoff und Wasser führt. Die Gleichung lautet dann in älterer Form:



womit der Forderung einer bimolekularen Reaktion genügt ist.

Wählt man die modernere Form der Ionenschreibweise, so stößt man auch hier auf die Schwierigkeit, daß über den Zustand der Chromsäure in ihren Lösungen, bzw. die Art der bei der Reduktion zunächst in Betracht kommenden Ionen sich zurzeit noch nichts Bestimmtes sagen läßt;³ nimmt man das Dichromation $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ und in der Hydrazinlösung mit OSTWALD⁴ das einwertige Ion $\text{N}_2\text{H}_6'$ an, so lautet die Ionengleichung in einfachster Form:



ist also ebenfalls die einer bimolekularen Reaktion.

Zugunsten der Annahme einer direkten Reduktion des sechswertigen Chroms zu dem vierwertigen in CrO_2 spricht die Existenz dieser Verbindung, sowie der zahlreichen anderen Dioxyde in der VI Familie des natürlichen Systems.

¹ *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 66.

² *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 29.

³ Vergl. *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 64 und J. LUNDBERG, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 426.

⁴ *Grundlinien d. anorg. Chem.*, S. 354.

Hannover, Anorg. chem. Laboratorium d. kgl. Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1907.

Das System $\text{ZnO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Von

HANS MIKUSCH.

Wenige der basischen Metallsalze sind von verschiedenen Autoren unter verhältnismäßig wenig voneinander abweichenden Versuchsbedingungen von so wechselnder Zusammensetzung erhalten worden wie die basischen Zinkcarbonate. Abgesehen von der älteren Literatur, gibt eine diesbezügliche Abhandlung von H. ROSE¹ als Produkt der Fällung, von Zinkvitriol mit neutralem oder saurem Natrium- oder Kaliumcarbonat je nach der Fällungstemperatur, den absoluten oder relativen Mengenverhältnissen der beiden Komponenten, der Dauer und Art des Auswaschens des Niederschlages folgende Basizitätsverhältnisse an:

Bei der Fällung gleicher Moleküle von Vitriol und Soda entstehen aus konzentrierten oder verdünnten Lösungen Salze, die auf 1 Äquivalent CO_2 mit der Verdünnung von 2.5 bis auf 3 Äquivalent wachsende Mengen von ZnO enthalten; geschah die Fällung heiss, dann wächst der ZnO -Gehalt in mehreren Stufen bis auf 3.5 Äquivalent an. Dieser Wert bleibt unter 3, wenn das Natriumcarbonat im (mässigen) Überschuss angewendet wird und er sinkt etwas unter 2, wenn sehr grosse Mengen (12 Pfund Vitriol + 15 Pfund Soda) zur Fällung gelangen. Natriumbicarbonat gibt bei kalter Fällung und gleichen molekularen Mengen der Komponenten das Salz $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2.5\text{ZnO} : 1\text{CO}_2$. Lässt man die Fällung längere Zeit unter der Flüssigkeit stehen, so erweist sie sich als bedeutend CO_2 -reicher, bei grosser absoluter Menge bis zu 1.5 Äquivalent ZnO . Neutrales Zinkcarbonat konnte ROSE aber nur mit Hilfe von Kaliumbicarbonat erhalten. Die zahlreichen Basizitätsstufen erfuhren eine weitere starke Vermehrung, wenn die Nieder-

¹ *Pogg. Ann.* 85 (1852), 107—141.

schläge längere Zeit mit (heißem) Wasser gewaschen oder bei höherer Temperatur als 100° getrocknet wurden. In den meisten Fällen entwich dann auch CO₂. ROSE gibt auf diese Weise 10 halbwegs scharf voneinander geschiedene Basizitätsgrade an, die meisten davon außerdem mit wechselndem Wassergehalt.

Eine starke Einschränkung der Zahl der chemischen Individuen unter den basischen Zinkcarbonaten hat K. KRAUT¹ vorgenommen. Er läßt als ein solches nur das Salz 5ZnO.2CO₂.4H₂O gelten und erklärt alle übrigen basischen Salze als Gemenge von neutralem Zinkcarbonat mit dem genannten basischen Salz, wobei er als erstes Produkt der Fällung von kalten Zinkvitriollösungen mit Alkali-carbonaten oder -bicarbonaten ein amorphes, neutrales Zinkcarbonat angibt, das entweder beim Stehen unter der Mutterlauge sich stark verdichtet und in krystallisiertes, wasserhaltiges neutrales Carbonat, ZnCO₃.H₂O, oder nach dem Absaugen der Mutterlauge an der Luft, beim Waschen CO₂ verliert und in das Salz 5ZnO.2CO₂.4H₂O übergeht. Bei umgekehrter Reihenfolge der Reagenzien (die Zinklösung in die das Carbonat eingegossen) entsteht dieses Salz unmittelbar.

Die vorliegende Untersuchung verfolgt das Ziel, eine Entscheidung über die chemische Individualität der in der Literatur beschriebenen basischen Carbonate zu fällen: das Mittel dazu ist bekanntlich die von W. LASH MILLER und F. B. KENRICK² für diesen Zweck geschaffene Form der Phasenregel, die bereits mehrfach zur Lösung ähnlicher Probleme gedient hat.³

Es wurde dabei sowohl der Gang der Hydrolyse von neutralem Zinkcarbonat durch fortgesetzte Behandlung mit Wasser, resp. einer Salzlösung, verfolgt, wie auch in einem zweiten Teil der Arbeit der Aufbau von basischen Carbonaten aus Zinkhydroxyd und Kohlensäure in wässriger Lösung durchgeführt, das Gleichgewicht also von beiden Seiten untersucht. Die ursprüngliche, von MILLER und KENRICK gegebene Form der Löslichkeitsmethode ist wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit des Zinkhydroxyds, resp. Carbonats nicht anwendbar, wohl aber löst eine (doppeltnormale)

¹ *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 1.

² *Transact. Roy. Soc. Canada* 7 (1901), 35.

³ HOITSEMA, *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 651. — RUTTEN u. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 30, 342. — VAN BEMMELEN, MEERBURG und NODT, *Z. anorg. Chem.* 33, 272. — COX, *Z. anorg. Chem.* 40, 146; 42, 250; 49, 178; 50, 226. — DUKELSKI, *Z. anorg. Chem.* 50, 38; 54, 45. — KOPPEL und BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.* 53, 228. — HAWLEY, *Journ. Phys. Chem.* 10, 654.

Natriumacetatlösung, wie sie auch von HAWLEY (a. a. O.) angewendet wurde, genügende Mengen dieser Stoffe, um eine Gehaltsbestimmung der flüssigen Phase an CO_2 und ZnO zu ermöglichen. Dafs diese Lösung in allen Fällen ein und derselben Versuchsreihe stets in der gleichen Konzentration angewendet wurde, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Das Gleichgewicht zwischen Zn(OH)_2 , CO_2 und H_2O .

Da die Aufnahmefähigkeit von ZnO für CO_2 aus dessen wässriger Lösung sehr gering ist, wurde an seiner Stelle Zn(OH)_2 verwendet, das durch Fällung von Zinknitratlösung mit einer ungenügenden Menge (kohlenstofffreier) Natronlauge und Auswaschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion bei Luftabschluss erhalten und bei 100°C getrocknet worden war. Die verwendete Natriumacetatlösung enthielt 272 g des Trihydrats pro Liter; sie wurde durch längeres Einleiten von CO_2 damit fast gesättigt. Der CO_2 -Gehalt wurde, ebenso wie der aller weiteren Lösungen gewichtsanalytisch mit Hilfe von ammoniakalischer BaCl_2 -Lösung bestimmt. 1 Liter der doppelnormalen Acetatlösung hatte nach 1stündigem Durchleiten von CO_2 bei 18° davon 2.2510 g = $51.2 \cdot 10^{-3}$ Mol CO_2 aufgenommen. (1 l Wasser enthält bei vollständiger Sättigung mit CO_2 , die im obigen Fall natürlich nicht erreicht war, bei 18° 42.10^{-3} Mol CO_2 .) Die so erzielte Konzentration der Salzlösung an CO_2 war für die folgenden Versuche vollständig ausreichend.

Zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes zwischen Zn(OH)_2 und CO_2 wurde eine hinreichende Menge des fein zerriebenen Hydroxyds im Erlenmeyerkolben mit 500—600 ccm der CO_2 -haltigen Acetatlösung im Thermostaten geschüttelt und nach erreichtem Gleichgewicht die Flüssigkeit (in den meisten Fällen in ihrer Gesamtmenge) mit einem kleinen Teil des Bodenkörpers durch ein Filter gegossen und die Zusammensetzung des Filtrates sowie des auf dem Filter zurückgebliebenen Anteiles an Bodenkörper ermittelt. Dann wurde der Prozess mit einer neuen Menge von CO_2 -Lösung weitergeführt, und zwar eine Reihe von Versuchen bei 25° und eine solche bei 50° . Bei einer dritten Reihe von 100° wurde im Wasserbad mit Rückflusskühler längere Zeit gekocht.

Die Bestimmung des ZnO geschah sowohl in der festen wie in der flüssigen Phase gewichtsanalytisch. Der Bodenkörper wurde

nach dem Absaugen zwischen Filtrierpapier gepresst und lufttrocken eingewogen, in sehr wenig Essigsäure gelöst, aus der verdünnten Lösung bei 60—70° mit H₂S gefällt, das erhaltene Zinksulfid meist durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällung mit Natriumcarbonat als ZnO zur Wägung gebracht. Das in der flüssigen Phase enthaltene Zink konnte wegen seiner geringen Menge nach der Fällung als ZnS immer durch bloßes Glühen in ZnO übergeführt werden. Die Kohlensäure wurde sowohl in der flüssigen wie in der festen Phase (in der letzteren nach Auflösung des Bodenkörpers in kohlensäurefreiem Ammoniak und ebensolcher Salmiaklösung) durch Fällung mit ammoniakalischer BaCl₂-Lösung bestimmt.

Folgende Tabelle gibt den Verlauf, den die Zusammensetzung von Bodenkörper und Flüssigkeit in den einzelnen Versuchen der ersten Reihe bei 25° genommen hat, wieder.

Tabelle 1.
25° C. Einwage 20 g Zn(OH)₂.

1	2	3	4	5	6		7	8
					ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.		
Nr.	Volumen der hinzugefügten CO ₂ -Lösung in cem	Kohlensäuregehalt im l 10 ⁻³ Mol.	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in cem	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers.	Verhältnis n Mol: ZnO : CO ₂
1	410	—	3	400	0.248	—	1 : 0	
2	400	47.3	7	400	0.329	2.82	1 : 0.078	
3	320	47.3	7	320	0.360	2.82	1 : 0.143	
4	410	31.6	9	410	0.38	2.90	1 : 0.20	
5	500	31.6	7	500	0.39	3.07	1 : 0.27	
6	500	31.6	7	500	0.43	3.19	1 : 0.35	
7	350	20.5	7	350	0.48	3.45	1 : 0.396	
8	310	20.5	9	310	0.62 ₀	4.07	1 : 0.434	
9	320	20.5	9	310	0.63	4.09	1 : 0.47	
10	320	32.2	12	310	0.64	4.13	1 : 0.56	
11	400	32.2	12	—	—	—	—	

Wie diese Tabelle zeigt, tritt bei einem Bodenkörper, der auf 1 Mol ZnO innerhalb der Fehlergrenzen 0.4 Mol CO₂ enthält, ein deutlicher Sprung in der Zusammensetzung der koexistenten flüssigen Phase auf (Versuch 6). Ein weiterer Zusatz von CO₂-

Lösung bewirkte abermals einen sehr großen Schritt in der Löslichkeitsvermehrung (Versuch 8). Die folgenden Versuche dagegen zeigen wieder stetig anwachsende Konzentration. Da sich beim 10. und 11. Versuch labile Zustände einstellten, die eine Anreicherung des Bodenkörpers praktisch kaum mehr möglich machten, wurde die Reihe hier abgebrochen.

Dagegen wurde in einer zweiten Reihe der Gang der Konzentration in der Gegend der Sprünge genau verfolgt; siehe Tabelle 2. — Aus dieser Tabelle geht hervor, daß innerhalb der Grenzen von 3.2—4.0 Millimol CO_2 die Zusammensetzung der festen Phase tatsächlich konstant bleibt und der koexistente Bodenkörper ein Individuum darstellt.

Tabelle 2.
25° C. Einwage 6.97 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

1 Nr.	2 Volumen der hinzugefügten CO_2 -Lösung in cem	3 Kohlen- säure- gehalt im l 10^{-3} Mol.	4 Dauer des Schüttelns in Tagen	5 Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in cem	6 Zusammensetzung der Lösung im l		8 Zusammensetzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol $\text{ZnO} : \text{CO}_2$
					ZnO in 10^{-3} Mol.	CO_2 in 10^{-3} Mol.	
1	510	27.6	7	500	0.37	2.90	1 : 0.184
2	500	27.6	7	500	0.45	3.21	1 : 0.394
3	200	3.55	7	200	—	3.32	1 : 0.4
4	200	3.55	5	200	—	3.48	1 : 0.4
5	200	3.70	5	200	—	3.68	1 : 0.4
6	200	4.00	5	200	—	3.99	1 : 0.4
7	200	4.10	5	200	—	4.06	1 : 0.41
8	200	27.1	7	200	—	4.08	1 : 0.44

Eine dritte Versuchsreihe wurde unter den gleichen sonstigen Umständen bei 50° angestellt; siehe Tabelle 3 (S. 390).

Auch hier nimmt die Konzentration der flüssigen Phase in der Gegend des Verhältnisses $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2$ in der festen auffallend zu. Die genauen Zahlen wurden auch hier durch eine weitere Versuchsreihe festgestellt; siehe Tabelle 4.

Die Grenzen für das Salz $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2$ (mit noch zu bestimmendem Wassergehalt) liegen ungefähr innerhalb 0.75 und $0.9 \cdot 10^{-3}$ Mol. ZnO/l , bzw. 5.2 und $6 \cdot 10^{-3}$ Mol. CO_2/l .

Tabelle 3.
50° C. Einwage 15.68 g Zn(OH)₂.

1	2	3	4	5	6		7	8
					ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.		
Nr.	Volumen der hinzugefügten CO ₂ -Lösung in ccm	Kohlensäuregehalt im l 10 ⁻³ Mol.	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol. ZnO : CO ₂	
					ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.		
1	405	—	3	400	0.507	—	1 : 0	
2	510	19.8	5	505	0.57	4.69	1 : 0.045	
3	510	19.8	4	510	0.61	4.69	1 : 0.09	
4	510	20.2	5	510	0.64	4.77	1 : 0.16	
5	460	20.2	4	455	0.65	4.94	1 : 0.216	
6	510	20.2	4	510	0.70	5.08	1 : 0.330	
7	500	19.56	4	500	0.74	5.24	1 : 0.398	
8	310	19.56	4	300	0.929	6.05	1 : 0.43	
9	400	19.56	7	400	0.934	6.21	1 : 0.495	
10	400	19.56	10	—	—	—	—	

Tabelle 4.
50° C. Einwage 7.34 g Zn(OH)₂.

1	2	3	4	5	6		7	8
					ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.		
Nr.	Volumen der hinzugefügten CO ₂ -Lösung in ccm	Kohlensäuregehalt im l 10 ⁻³ Mol.	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnomm. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol. ZnO : CO ₂	
					ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.		
1	510	19.7	5	500	0.58	4.70	1 : 0.06	
2	500	19.7	3	500	0.625	4.79	1 : 0.19	
3	500	19.7	3	500	0.67	4.98	1 : 0.24	
4	550	20.2	3	500	0.72	5.10	1 : 0.34	
5	300	10.3	3	300	0.74	5.23	1 : 0.385	
6	200	5.5	3	200	—	5.38	1 : 0.4	
7	200	5.7	2	200	—	5.63	1 : 0.4	
8	200	6.0	1	200	—	5.94	1 : 0.4	
9	200	6.2	2	200	—	6.07	1 : 0.45	

Aus dem Gang der Zusammensetzung der flüssigen Phase geht hervor, daß die stärker basischen Carbonate als 5ZnO.2CO₂ nicht

als Individuen, sondern als feste Lösungen zu betrachten sind und dafs nur einem Salz mit diesem Basizitätsgrad dieser Charakter zukommt.

Wie die Verhältnisse bei den schwächer basischen Carbonaten liegen, vor allem ob das mehrfach erwähnte Salz $2\text{ZnO}\cdot\text{CO}_2$ existiert, wurde durch das von der entgegengesetzten Seite erreichte Gleichgewicht, durch die

Hydrolyse von neutralem Zinkcarbonat

festgestellt.

Zu diesem Zweck mußte krystallisiertes, neutrales Carbonat verwendet werden, da das wegen seiner leichten Zersetzbarkeit besser geeignete amorphe Carbonat nicht rein herzustellen war. Das Salz wurde erhalten, das aus einer Zinklösung mit Ammoniumbicarbonat gefällte, lockere, gelatinöse Carbonat durch längere Zeit mit einem Überschufs der Fällungsmittel digeriert wurde, wodurch es dicht und krystallisch wird¹. Es wurde mit CO_2 -gesättigtem kalten Wasser gewaschen, wobei es keine Zersetzung erleidet, abgesaugt und in lufttrockenem Zustand, sowie bei 100° getrocknet, analysiert. Es zeigt unter dem Mikroskop die bekannten, kleinen, durchsichtigen Körner von quadratischer Umgrenzung. Die Zusammensetzung war folgende (Mittelwerte aus je 3 Analysen):

	luft- trocken	bei 100° getrocknet	berechnet für $2\text{ZnCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
ZnO	60.50	60.66	60.56
CO_2	32.70	32.77	32.73
H_2O	6.80	6.57	6.71

Die Hydrolyse dieses neutralen Carbonats $2\text{ZuCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1. Reihe bei 25°) ist durch Tabelle 5 dargestellt.

(S. Tabelle 5, S. 392.)

Auch hier stellt sich das Gleichgewicht nur sehr schwierig ein, wenn der Bodenkörper CO_2 in gröfserer Menge aufgenommen hat und die Reihe wurde ebenfalls abgebrochen.

Tabelle 6 gibt die Versuche bei 50° wieder.

Endlich habe ich die Carbonate, die aus neutralem Zinkcarbonat durch Hydrolyse bei Kochhitze entstehen, untersucht. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, auf dem Wasserbad mit Rückfluskühler ausgeführt. Ihre Dauer konnte begreiflicherweise

¹ Vgl. H. STE CLAIRE DEVILLE, *Ann. chim. phys.* [3] 35, 438.

Tabelle 5.
25° C. Einwage 15.32 g (2ZnCO₃.H₂O).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Volumen der hinzugefügt. Acetat-lösung in ccm	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnommen. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers Verhältnis in Mol. ZnO : CO ₂
				ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.	
1	510	7	500	0.78	4.24	1 : 0.974
2	500	5	500	0.78	4.24	1 : 0.950
3	500	5	500	0.70	4.19	1 : 0.918
4	550	6	560	0.709	4.21	1 : 0.862
5	550	5	550	0.677	4.18	1 : 0.803
6	500	8	500	0.67	4.16	1 : 0.755
7	550	4	550	0.67	4.13	1 : 0.697
8	550	4	550	0.68	4.13	1 : 0.644
9	550	5	550	0.66	4.10	1 : 0.570
10	550	5	500	0.63	4.10	1 : 0.518
11	500	4	200	—	4.08	1 : 0.449
12	110	5	410	—	4.02	1 : 0.40
13	160	5	200	—	3.89	1 : 0.39
14	400	5	400	0.45	3.16	1 : 0.37

Tabelle 6.
50° C. Einwage 8.79 g (2ZnCO₃.H₂O).

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Volumen der hinzugefügt. Acetat-lösung in ccm	Dauer des Schüttelns in Tagen	Volumen der zur Analyse entnommen. Lösung in ccm	Zusammensetzung der Lösung im l		Zusammensetzung des Bodenkörpers Verhältnis in Mol. ZnO : CO ₂
				ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.	
1	510	5	500	1.01	6.40	1 : 0.98
2	500	5	500	1.0	6.39	1 : 0.951
3	500	5	500	1.03	6.35	1 : 0.910
4	450	4	450	0.98	6.30	1 : 0.870
5	450	3	450	0.98	6.30	1 : 0.820
6	400	3	400	0.98	6.26	1 : 0.768
7	400	3	400	0.96	6.22	1 : 0.709
8	400	3	400	0.96	6.20	1 : 0.648
9	400	3	400	0.935	6.15	1 : 0.690
10	400	3	400	0.94	6.13	1 : 0.545
11	500	3	500	0.93	6.05	1 : 0.487
12	400	3	300	—	6.00	1 : 0.43
13	200	3	200	—	5.55	1 : 0.40
14	200	2	200	—	5.30	1 : 0.39
15	300	2	300	—	5.20	1 : 0.365
16	400	3	400	0.72	5.10	1 : 0.340

gegenüber der der Versuche von niederer Temperatur beträchtlich abgekürzt werden; nach $\frac{1}{2}$ - bis 1-tägigem Kochen war in allen Fällen das Gleichgewicht erreicht; siehe Tabelle 7.

Tabelle 7.
100° C. Einwage 15.64 g ($2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

1 Nr.	2 Volumen der hinzugefügt. Acetat- lösung in ccm	3 Dauer des Schüttelns in Tagen	4 Volumen der zur Analyse entnommen. Lösung in ccm	5 Zusammensetzung der Lösung im l		7 Zusammen- setzung des Bodenkörpers. Verhältnis in Mol. ZnO : CO ₂
				ZnO in 10 ⁻³ Mol.	CO ₂ in 10 ⁻³ Mol.	
1	510	1	500	1.48	9.15 ¹	1 : 0.975
2	500	1	500	1.48	9.15 ¹	1 : 0.947
3	500	1	500	1.45	9.17 ¹	1 : 0.915
4	500	2	500	1.43	9.15 ¹	1 : 0.866
5	500	1	510	1.42	9.15 ¹	1 : 0.830
6	510	1	510	1.42	9.13	1 : 0.790
7	500	1	500	1.40	9.10	1 : 0.750
8	500	1	500	1.42	9.10	1 : 0.703
9	500	1	500	1.38	9.07	1 : 0.647
10	500	1	500	1.36	9.06	1 : 0.587
11	500	1	510	1.31	9.00	1 : 0.525
12	400	2	300	1.31	8.97	1 : 0.463
13	150	1	100	—	8.94	1 : 0.450
14	100	1	100	—	8.96	1 : 0.440
15	300	1	200	—	8.87	1 : 0.410
16	50	1	200	—	8.78	1 : 0.409
17	20	1	100	—	8.09	1 : 0.40
18	300	1	300	—	8.01	1 : 0.395
19	300	1	300	—	7.93	1 : 0.361

Ist somit festgestellt, daß nur einem basischen Salz mit dem Verhältnis von ZnO : CO₂ chemische Individualität im Sinne der Phasenregel zukommt, so bleibt noch der Wassergehalt zu ermitteln. Da die Restmethode SCHREINEMAKERS² wegen der außerordentlich geringen Konzentration der flüssigen Phase an ZnO und CO₂ nicht anwendbar ist, mußte ich das Salz durch Hydrolyse mit reinem

¹ Die Konstanz im CO₂-Gehalt der ersten fünf flüssigen Ph., ist, wie ich mich überzeugt habe, nur darauf zurückzuführen, daß die Sättigungskonzentration der Acetatlösung für CO₂ bei 100° unterhalb der durch die Hydrolyse entstandenen Mengen an CO₂ bleibt.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 76.

Wasser herstellen. Es zeigte, lufttrocken, bei 60° und 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

	luft- trocken	bei 60° getrocknet	bei 100° getrocknet	berechnet für 5ZnO.2CO ₂ .4H ₂ O
ZnO	70.79	71.64	71.89	71.77
CO ₂	15.38	15.47	15.54	15.52
H ₂ O	13.83	12.89	12.57	12.71

Somit ist auch der Wassergehalt des durch Hydrolyse erhaltenen Salzes identisch mit dem des durch Fällung gewonnenen Hydrocarbonat 5ZnO.2CO₂.4H₂O.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen basischen Zinkcarbonaten sind sämtliche, mit Ausnahme eines einzigen, als feste Lösungen von Zinkhydroxyds und neutralem Zinkcarbonat zu betrachten; chemische Individualität kommt nur dem Salze 5ZnO.2CO₂.4H₂O zu. Dadurch wird die Behauptung K. KRAUTS, dafs alle zwischen den Verbindungen ZnO.CO₂ und 5ZnO.2CO₂ liegenden Hydrocarbonate Gemenge sind, bestätigt und vom phasentheoretischen Standpunkt präzisiert.

Zum Schlusse meiner Arbeit sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. J. HABERMANN für die Anregung zu derselben und seine freundliche Unterstützung auf das herzlichste zu danken.

Brünn, techn. Hochschule, Laboratorium f. allgem. u. analyt. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1907.

Über die elektrolytische Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden.

Von

JULIUS TAFEL und HANS HAHL.

Vor mehreren Monaten ist eine von V. ROTHMUND angeregte Studie über die Elektroreduktion des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure von O. FLASCHNER¹ erschienen, welche nach Seite 214 den Zweck hatte, eine von TAFEL aufgestellte Hypothese² über den Weg, den die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure an Kupferelektroden zu Ammoniak nimmt, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dieser Zweck ist zugeständenermaßen nicht erreicht worden (S. 235) und die Versuche haben keine neuen Gesichtspunkte zur Beurteilung der Frage geliefert.

Dagegen glaubt der Verfasser in einem für die vorliegende Frage nicht unwesentlichen Punkt dem einen von uns ein experimentelles Versehen nachgewiesen zu haben. Der letztere hatte nämlich mitgeteilt, daß an Kupferkathoden unter bestimmten Versuchsbedingungen³, bei denen eine weitgehende Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak statthat, Hydroxylaminsulfat nicht nachweisbar angegriffen werde.

FLASCHNER dagegen hat eine Reduktion des Hydroxylamins an Kupferkathoden beobachtet und meint, daß sie von TAFEL wegen ihrer Geringfügigkeit übersehen worden sei.

Diese Auslegung erscheint an und für sich etwas vorschnell angesichts der enormen Unterschiede in den von TAFEL und von FLASCHNER angewendeten Versuchsbedingungen. Der erstere verwendete ca. 10⁰/₀ige Lösungen von Hydroxylaminsulfat in 20 oder

¹ *Monatshefte f. Chemie* 28 (1907), 209.

² *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 289.

³ *Z. anorg. Chem.* 31, 319 u. 320.

50%iger Schwefelsäure und eine Stromdichte von 0.24 Ampère pro Quadratcentimeter. FLASCHNER arbeitete — wenn wir seine Angaben richtig verstehen — mit ca. 0.5%igen Hydroxylaminsulfatlösungen in Normalschwefelsäure und einer Stromdichte von ca. 0.00025 Ampère pro Quadratcentimeter.

FLASCHNER findet unter seinen Bedingungen, daß 15.5% des Stromes zur Reduktion des vorhandenen Hydroxylamins verbraucht werden. Er erachtet diese Reduktion (S. 229) für sehr gering und hält es „für leicht erklärlich, daß TAFEL bei seiner Versuchsanordnung dieselbe übersehen hat“. Wir können diese Ansicht nicht teilen, denn einmal sind die TAFELschen Methoden zur Verfolgung des Reduktionsverlaufs so scharf, daß sie einen Stromverbrauch von nur 1% ohne weiteres erkennen lassen¹. Zum andern aber wäre mit Sicherheit zu erwarten, daß, wenn bei der niederen Stromdichte und kleinen Substanzkonzentration von FLASCHNER schon eine erhebliche Reduktion stattfindet, sie ceteris paribus bei den tausendmal größeren Stromdichten und der zehnmal größeren Substanzkonzentration von TAFEL den Hauptteil des Stroms in Anspruch nehmen würde.

Wir haben nun zunächst die früheren TAFELschen Versuche wiederholt und zwar mit dem gleichen negativen Erfolg.

So mußte also das positive Resultat FLASCHNERS entweder auf einen Irrtum oder aber auf die starke Abweichung in den Versuchsbedingungen zurückzuführen sein.

Ein Irrtum war nicht von vornherein von der Hand zu weisen, weil die Versuche FLASCHNERS allgemein eine auffallend große Unsicherheit in sich bergen, insofern er über das Schicksal von nicht weniger als 27—91% (!) seines Stroms (beim Versuch mit Kupfer 85%) im Unklaren bleibt, so daß also die Reduktion des Hydroxylamins mit Hilfe von Nebenreaktionen — etwa über eine primäre Oxydation hinweg recht plausibel erscheint. Weiter aber hat FLASCHNER seine kleinen Reduktionseffekte durch Bestimmung der Hydroxylaminkonzentration der Kathodenflüssigkeit vor und nach der Reduktion und durch direkte Bestimmung des gebildeten Ammoniaks nach Zerstörung des Hydroxylamins mit Kaliumpermanganat gemessen. Die erste Methode erscheint nicht unbedenklich in Anbetracht der Verwendung einer porösen Zelle. Von der zweiten,

¹ Durch geeignete, sehr einfache Abweichungen vom gewöhnlich eingehaltenen Verfahren läßt sich (s. unten) die Genauigkeit noch viel weiter treiben.

unseres Wissens zuerst von TAFEL¹ benutzten Methode² war uns bekannt, daß sie bei fehlerhafter Ausführung auch mit reinen Hydroxylaminlösungen erhebliche Mengen Ammoniak liefert.

Wir haben mit Rücksicht darauf die Methode einer Prüfung speziell auch daraufhin unterzogen, ob sie unter den von FLASCHNER vermutlich verwendeten Bedingungen genügend genaue Resultate gibt. Die Frage konnte bejaht werden, so daß an der tatsächlichen Entstehung von Ammoniak bei den FLASCHNERSchen Versuchen nicht zu zweifeln ist.

Es wäre nun für uns nahegelegen, die Versuche von FLASCHNER zu wiederholen. Wir haben aber davon abgesehen, weil uns seine Versuchsanordnung aus den erörterten Gründen zur Klärung der Frage nicht geeignet erschien. Wir haben vorgezogen, die TAFELsche Anordnung zu benutzen und nur die übrigen Bedingungen denen von FLASCHNER anzupassen, indem wir Säure, Konzentration und Stromstärke variierten.

Dabei haben sich Resultate ergeben, welche auf den ersten Blick recht merkwürdig erscheinen, sich aber in einfacher Weise dahin zusammenfassen lassen, daß eine Reduktion des Hydroxylamins an einer Kupferkathode immer dann statthat, wenn die Kathodengrenzschicht über ein gewisses Maß hinaus an Schwefelsäure verarmt.

Tatsächlich wird bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Hydroxylaminsalz an einer Kupferkathode sämtlicher Wasserstoff verbraucht.

Ist das Salz in Normalschwefelsäure gelöst, so findet keine oder nur eine sehr geringfügige Reduktion statt, so lange eine stärkere Verarmung an Schwefelsäure ausgeschlossen erscheint. Sobald aber zu letzterer Gelegenheit gegeben ist, läßt sich eine Reduktion beobachten und bei fortschreitender Verarmung steigt die letztere bis zur völligen Inanspruchnahme des Stroms an. Versuche in $\frac{1}{2}n$ -Schwefelsäure ergeben ein ähnliches Bild, wie die in normaler, nur ist hier die Neigung zum Eintritt der Reduktion deutlich größer.

Unter sonst gleichen Umständen hat sich bei den meisten

¹ Was FLASCHNER übersehen hat zu erwähnen.

² *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 307. Damals wurde die Methode ausschließlich in einer ziemlich willkürlich gewählten, aber gleichmäßig bei allen Versuchen eingehaltenen Ausführungsart geprüft und genügend genau befunden.

unserer Versuche¹ bei kleiner Stromdichte eine gröfsere Neigung zum Eintritt der Reduktion gezeigt, als bei stärkerem Strom, was wohl auf die verminderte Rührwirkung der Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist.

Nach diesen Resultaten halten wir es für wahrscheinlich, dafs auch die von FLASCHNER beobachtete Ammoniakbildung durch eine Verarmung der Grenzschicht an Säure hervorgerufen worden ist. Allerdings mufs man dann annehmen, dafs seine Rührvorrichtung² ihren Zweck nur unvollkommen erfüllte.

Unsere Befunde demonstrieren mit besonderer Deutlichkeit die wichtige Rolle eines Überschusses von Schwefelsäure, wie ihn TAFEL, sehr einfachen Erwägungen folgend, bei seinen Salpetersäurereduktionen allgemein angewendet hat, und sie werden Herrn FLASCHNER das Verständnis für die letztere erleichtern, dessen bisherigen Mangel er in einer besonderen Anmerkung hervorhebt³.

Es wird wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs die völlige Verschiedenheit der Erscheinungen an derselben Kupferkathode, je nach dem Gehalt der Kathodengrenzschicht an Säure, darin ihren tieferen Grund hat, dafs wohl das freie Hydroxylamin an einer Kupferkathode leicht angegriffen wird, nicht aber das Hydroxylammonium-Ion. Freies Hydroxylamin aber ist in jeder Hydroxylaminlösung anzunehmen, in welcher die Hydrolyse nicht durch überschüssige Säure praktisch auf 0 herabgedrückt ist.

Das geschilderte Verhalten der Hydroxylaminsalzlösungen ist vielleicht geeignet, über die bisher wenig zugängliche Frage nach dem Verhältnis der Konzentrationen in der freien Kathodenflüssigkeit und in der Kathodengrenzschicht einigen Aufschluss zu geben. In dieser Richtung sind Versuche im hiesigen Institut in Angriff genommen.

Experimentelles.

Wiederholung der Tafelschen Versuche in 20%iger Schwefelsäure.

Es wurden drei Versuche ausgeführt, und zwar der erste mit einer Lösung von 2 g reinem Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm

¹ Bei einem der Versuche (s. experimenteller Teil) wurde das Gegenteil beobachtet.

² Wir haben bei unseren Versuchen keinen Rührer verwendet.

³ l. c. S. 224, Anm. 4.

20%iger Schwefelsäure in dem früher beschriebenen „Vertikalapparate“¹ mit einer blanken zylindrischen Kupferkathode von 10 mm Durchmesser und 2.4 Ampère (0.24 Amp. pro qcm). Dabei wurde längere Zeit nach der TAFELschen Methode² die Wasserstoffentwicklung im Apparat mit der im Voltameter verglichen. Die Differenz betrug auf 48 ccm nicht über 0.05 ccm und wechselte bei den einzelnen Ablesungen ihr Vorzeichen.

Ein zweiter Versuch wurde im Horizontalapparat³ mit einer Kupferplatte von 25 qcm und mit einer Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm 20%iger Schwefelsäure ausgeführt. Hier betrug die Differenz in den Ablesungen für Apparat und Voltameter 0.1 ccm⁴ auf 30 ccm, wieder mit wechselndem Vorzeichen. Dieser Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis 4 $\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzt.

Bei einem dritten Versuch, ebenfalls im Horizontalapparat, wurde die Elektrolyse zunächst mit reiner Säure in Gang gesetzt und für eine Minute der Strom umgekehrt (2.4 Amp.), so daß sich Kupfer aus der blanken Kathode auflöste. Dann wurde weiter elektrolysiert, bis die Wasserstoffentwicklung aus dem Elektrolyseur und dem Voltameter gleich geworden war und sich also alles gelöste Kupfer als (rotbrauner) Schwamm wieder auf der Kathode niedergeschlagen hatte. Nun erst wurde das Hydroxylaminsalz zugegeben und die Wasserstoffentwicklung eine Stunde lang beobachtet. Das Resultat war das gleiche wie bei dem zweiten Versuch.

Versuche in 20%iger Säure mit kleinerer Stromdichte.

Bei diesen und den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuchen wurde die Elektrolyse jedesmal zunächst mit reiner Säure begonnen und durch Vergleichung der aus dem Elektrolyseur und dem Voltameter entwickelten Wasserstoffmengen der Apparat

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2217.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 2219.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 50 (1905), 692.

⁴ Die Größe der Differenz hängt von der Größe des abgeschlossenen Gasraumes in den Apparaten ab, welcher auf die Größe der in der pneumatischen Wanne aufsteigenden Blasen bestimmenden Einfluß hat. Das Volumen einer Blase muß als der mögliche Fehler der Volumbestimmungen nach der TAFELschen Methode angesehen werden. Jene Abhängigkeit macht es notwendig, bei genauen derartigen Versuchen, Versuchsapparat und Voltameter (sowie die beiden Zuleitungen zur Wanne) in allen Dimensionen übereinstimmend zu machen.

auf Dichtigkeit geprüft. Dann erst wurde das feingepulverte Hydroxylaminsalz¹ eingetragen.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt und zwar mit blanker Kupferkathode (10 qcm) im Vertikalapparat, der erste mit 0.5 Amp., der zweite mit 0.1 Amp. beide bei Zimmertemperatur.

Bei 0.5 Amp. zeigte sich gleich nach Beginn der Elektrolyse ein schwacher Wasserstoffverbrauch von etwa 0.8%, der aber innerhalb 15 Min. auf 0 zurückging.

Bei 0.1 Amp. betrug der Wasserstoffverbrauch von Anfang an ca. 2% und blieb auf dieser Höhe viele Stunden lang. Hier genügt also die Rührwirkung der Wasserstoffentwicklung nicht mehr völlig, die Verarmung der Kathodengrenzschicht an Säure auf das erforderliche Maß herabzudrücken.

Versuche in Normalschwefelsäure.

Eine erste Versuchsserie (5 Versuche) wurde im Vertikalapparat mit 20 ccm Kathodenflüssigkeit, 2 g Hydroxylaminsalz¹ und 0.5 Amp. bei 10 qcm Kathodenfläche ausgeführt, wobei jedesmal der Apparat in der oben beschriebenen Weise auf Dichtigkeit geprüft wurde. Gleich nach dem Eintragen des Salzes machte sich jedesmal ein Wasserstoffverbrauch von ca. 1% bemerkbar, welcher aber innerhalb einer halben Stunde fast völlig zurückging.

Wenn nun ein derartiger Versuch stundenlang fortgesetzt wurde, begann plötzlich ein sich rasch steigernder Wasserstoffverbrauch, welcher bald vollkommen wurde, so daß an der Kathode keine Gasentwicklung mehr stattfand. Nach einiger Zeit trat letztere wieder auf und verstärkte sich rasch. Es waren dann reichliche Mengen Ammoniak gebildet und die vorher blanke Kupferkathode war mit einem braunroten, sammtartigen Überzug bedeckt.

Bei einem dieser Versuche haben wir, nachdem der vollständige Wasserstoffverbrauch eingetreten war, langsam 3.2 g² konzentrierte Schwefelsäure in die Kathodenflüssigkeit eingetropft und die entstandene Temperaturerhöhung durch Kühlung wieder aufgehoben.

¹ Wir haben zu unseren ersten Versuchen das Sulfat verwendet, welches aber nur sehr umständlich vollkommen zu reinigen ist. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die Verwendung von Chlorhydrat keine Änderung der Resultate ergab, wurde in der Folge ausschließlich dieses angewendet, welches durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht vollkommen rein erhalten wird.

² Die Menge war so berechnet, daß die Kathodenflüssigkeit an Schwefelsäure etwa 20%ig wurde.

Als nun der Strom wieder geschlossen wurde, trat nach wenigen Sekunden aus dem Elektrolyseur Wasserstoff aus und zwar betragen die Ablesungen für Elektrolyseur und Voltameter in den ersten 5 Min. 16 und 17.6 ccm. Die späteren Ablesungen ergaben etwa eine Stunde lang eine Differenz von 0.1 ccm in 5 Min. zu Gunsten des Voltameters, welche weiterhin auf 0 zurückging. Durch den Zusatz von Schwefelsäure in den Kathodenraum war also die Reduktion des Hydroxylaminsalzes wieder vollkommen unterdrückt worden.

Es wird keinem Zweifel unterliegen, daß die vorher eingetretene kräftige Reduktion auf eine Verarmung der ganzen Kathodenflüssigkeit infolge des stundenlangen Stromdurchganges zurückzuführen ist, welche durch den Schwefelsäurezusatz wieder aufgehoben wurde.

Eine weitere Serie von zwei Versuchen im Horizontalapparat mit 5 g Substanz, 50 ccm Säure, 25 qcm Kathodenfläche und 1.25 Amp., also unter analogen Bedingungen, wie im Vertikalapparat, ergeben trotzdem ein verändertes Bild insofern, als hier von vornherein ein deutlicher Wasserstoffverbrauch (4 und 4.5%) auftrat¹, welcher sich im einen Fall sehr rasch im andern langsamer steigerte bis zu 100%.

Bei einem dieser Versuche haben wir, als der letztere Zustand erreicht war, die Kathodenflüssigkeit sorgfältig ausgesaugt und durch frische ersetzt, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. Der Wasserstoffverbrauch war dann wieder nur gering (ca. 2%), er stieg auch nicht wieder an, sondern verringerte sich bis zum Abbrechen des Versuches langsam auf 0.3%.

Bei dem zweiten der eben genannten Versuche haben wir, nachdem reichlicher Wasserstoffverbrauch eingetreten war, die Elektrolyse unterbrochen und den Apparat über Nacht stehen gelassen. Als dann in der vorherigen Weise weiter elektrolysiert wurde, betrug der anfängliche Wasserstoffverbrauch 2.5% und es fand während 1½ Stunden kein Ansteigen statt. Als nun aber der Strom auf das Doppelte (2.5 Amp.) verstärkt wurde, trat fast plötzlich vollkommene Reduktion ein und hielt auch an, als der Strom wieder auf die frühere Stärke reduziert wurde.

Die beiden letzten Versuche beweisen, daß an der allmählich auftretenden starken Reduktion nicht etwa eine Selbstpräparierung

¹ Der Unterschied in den beiden Apparaten ist wohl darauf zurückzuführen, daß im Vertikalapparat die Rührwirkung der Wasserstoffentwicklung eine bessere ist, als im Horizontalapparat.

der Kathodenoberfläche schuld ist und sie zeigen mit besonderer Deutlichkeit, wie schlecht definiert die Kathodenvorgänge in einer sauren Hydroxylaminlösung sind, so lange dieselbe nicht einen grossen Überschuss an Säure enthält. Das Sprunghafte der Erscheinungen wird unseres Erachtens dadurch hervorgerufen, daß der Vorgang der Wasserstoffgasbildung in der Konkurrenz mit dem Reduktionsvorgang an seiner Rührwirkung zwar ein Mittel zur Selbsterhaltung besitzt, daß aber dieses Mittel zugleich mit ihm selbst schwächer wird.

Versuche mit $\frac{1}{2}$ norm.-Schwefelsäure.

Dieser Versuch wurde genau wie die erstbeschriebenen in Normalsäure im Vertikalapparat ausgeführt. Hier betrug der Wasserstoffverbrauch von Beginn ab 5.5%, er fiel während 20 Min. auf ca. 4%, um dann alsbald wieder zu steigen, zuerst langsam, dann immer rascher, so daß schon eine Stunde nach Beginn der Elektrolyse aller Wasserstoff verbraucht wurde. Der Versuch ergab also im ganzen das gleiche Bild, wie diejenigen in Normalschwefelsäure, nur zeitlich enger zusammengedrängt. Der zur Reduktion nötige Zustand der Kathodengrenzschicht trat rascher ein als in der Normalsäure unter sonst gleichen Bedingungen.

Versuche mit wässerigen Lösungen von Hydroxylaminsalz.

Die Versuche wurden im Vertikalapparat mit blanker 10 mm dicker Kupferkathode, 20 ccm einer wässerigen Lösung, enthaltend 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 Amp. angestellt. Als Anodenflüssigkeit diente 20%ige Schwefelsäure¹. Es entwickelte sich von Anfang an kein Wasserstoff, einerlei ob ohne Kühlung gearbeitet wurde, wobei die Temperatur auf etwa 40° stieg, oder ob die Temperatur durch Eiskühlung auf 18° herabgedrückt wurde. Dagegen zeigte sich bei den beiden Temperaturen eine auffallende Verschiedenheit der Empfindlichkeit gegen einen Säuregehalt der Kathodenflüssigkeit. Während bei Zimmertemperatur auch mehrmaliger Zusatz von 1 ccm Normalschwefelsäure keine Änderung der Erscheinung hervorrief, hatte bei 40° schon der Zusatz von 1 ccm norm.-Säure eine deutliche, aber rasch wieder abnehmende Wasser-

¹ Die Zelle wurde vor dem Einfüllen der Säure mit Hydroxylaminlösung getränkt.

stoffentwicklung zur Folge. Wir haben die Versuche bei 18° und 42° wiederholt und das gleiche Resultat gefunden. Die Erscheinung ist wohl auf die Verstärkung der Hydrolyse des Hydroxylaminsalzes sowohl, als der Beweglichkeit der Kathodenflüssigkeit mit steigender Temperatur zurückzuführen.

Prüfung des Tafelschen Verfahrens zur Bestimmung von Ammoniak neben Hydroxylamin.

Das Verfahren beteht darin, daß das Hydroxylamin in saurer Lösung durch Permanganat zerstört wird und dann das Ammoniak in der gewohnten Weise überdestilliert und titriert wird.

Es war nun von vornherein nicht ausgeschlossen, daß bei der Wirkung des Oxydationsmittels unter Umständen ein Teil des Hydroxylamins in Ammoniak übergehe. TAFEL hatte daher früher das Verfahren an Gemischen von reinem Hydroxylaminsalz und Ammoniak-salz geprüft, aber eben nur für die Bedingungen, wie sie damals eingehalten wurden.

Wir haben jetzt diese Bedingungen einigermaßen variiert, sowohl was die Konzentration der Schwefelsäure als die Temperatur bei der Behandlung mit Permanganat betrifft und zwar wurden die Versuche mit reinem, mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisierten Hydroxylaminchlorhydrat angestellt, dessen Reingehalt nach RASCHIG zu 99.94 und 99.92% bestimmt worden war.

1 g des Salzes wurde jedesmal in 100 ccm der Säure gelöst und bei der unten angegebenen Temperatur so lange mit kaltgesättigter Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Färbung bestehen bleibt, wobei sich etwas Braunstein abschied. Dann wurde mit reinem Kaliumhydroxyd übersättigt, das Ammoniak abdestilliert und in $\frac{1}{10}$ norm.-Schwefelsäure aufgefangen. Es wurden je zwei Parallelversuche unter den gleichen Bedingungen ausgeführt. Die gefundenen Ammoniakmengen sind im folgenden zusammengestellt:

1. Oxydation in 20%iger Schwefelsäure.

- | | |
|-------------------------|---------------------------------------|
| a) bei Zimmertemperatur | 0.00476 und 0.00578 g NH ₃ |
| b) bei 40° | 0.00204 und 0.00238 g NH ₃ |
| c) kochend oxydiert | 0.00034 und 0.00051 g NH ₃ |

2. Oxydation in Normalschwefelsäure bei 40°. (Vermutliche Bedingungen von FLASCHNER.)

0.00085 und 0.00068 g NH_3 .

Es ergibt sich aus diesen orientierenden Versuchen¹, daß die Oxydation zweckmäßig in nicht zu stark saurer und am besten in kochend heißer Lösung ausgeführt wird.

¹ Für eine analytische „Ausarbeitung“ der Methode schien uns das Interesse derselben zurzeit allzu eng begrenzt. Die Publikation unserer Zahlen soll in erster Linie darauf aufmerksam machen, daß die Methode für jede spezielle Ausführungsart einer Prüfung bedarf.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1907.

Über Antimon- und Zinnthioglykolsäuren.

Von

BROR HOLMBERG.

Bekanntlich reagieren Halogenester sehr leicht mit Schwefelsalzen wie Sulfiden, Mercaptiden, Thiocarbonaten usw. unter Bildung von Halogenmetall und neuen schwefelhaltigen organischen Verbindungen. Es war daher vorauszusehen, daß auch z. B. SCHLIPPE'S Salz und ähnliche Sulfosalze sich in analoger Weise verhalten würden. Mit chloressigsäuren Salzen sollte man dabei zu Mercaptidsäuren kommen, die analog mit denen zusammengesetzt sein würden, die man aus Thioglykolsäure (Mercaptoessigsäure) und Metalloxiden oder -chloriden erhält. Hiervon ausgehend habe ich chloressigsäures Natron mit den Sulfosalzen des Antimons, Arsens und Zinns umgesetzt, aber anstatt der erwarteten Mercaptidsäuren entstanden immer nur Spaltungsprodukte derselben. Da ich indessen meine, daß die Reaktionen jedoch von Interesse sind, werde ich kurz darüber berichten, und zu gleicher Zeit einige Zinnthioglykolsäureverbindungen beschreiben, die ich in anderer Weise erhalten habe.

Chloressigsäures Natron und Natriumsulfantimonat.

100 g $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in etwa 400 ccm Wasser gelöst und mit 60 g mit Soda neutralisierter Monochloressigsäure versetzt. Die Reaktion begann sogleich unter gelinder Wärmeentwicklung und Abscheidung von einer braunroten, amorphen Substanz. Am folgenden Tag wurde der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit Schwefelsäure sauer gemacht. Dabei trat weder Gasentwicklung oder Fällung ein, und Antimon konnte nicht mehr in der Flüssigkeit aufgefunden werden. Sie wurde dann mit Äther extrahiert, wobei eine beim Erkalten krystallisierende, weiße Substanz erhalten wurde, die keine Spur von Thioglykolsäure enthielt. Nach mehreren

vergeblichen Versuchen fand ich es am zweckmäßigsten, das ganze Extrakt im Vakuum zu destillieren. Erst destillierte etwas Äther und Wasser, und dann ging zwischen 90—95° (Druck etwa 20 mm) eine in dem Vorlag erstarrende Flüssigkeit über, die beim Analysieren als regenerierte Chloressigsäure identifiziert wurde. Der Rückstand konnte nicht ohne Zersetzung destilliert werden. Er wurde aus einem Gemisch von Essigäther und Benzol (etwa 1+9) kristallisiert und dabei in kleinen weißen Blättchen erhalten, die aus Dithioglykolsäure (Disulfidessigsäure) bestanden. Schmelzpunkt 108—109°.

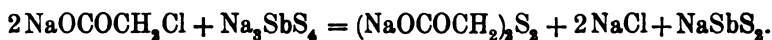
0.1402 g Substanz gaben bei Verbrennung nach KLASON 0.3606 g BaSO₄.

0.2043 g Substanz verbrauchten zum Neutralisieren 19.75 ccm 0.1140 norm. NaOH.

Ber. für (HOCOCH ₂) ₂ S ₂ :	Gefunden:
S 35.19 %	35.31 %
Äquiv.-Gew. 91.1	90.7

Andere organische Substanzen konnten weder in dem Filtrat oder in der braunroten Fällung entdeckt werden. Die letztere wurde mit Wasser gewaschen, wobei sie schliesslich durch das Filter zu gehen begann. Ihre Zusammensetzung, das heisst ihr Gehalt an Natrium, Schwefel und Antimon, änderte sich ziemlich rasch mit dem Waschen und zum Schluss bestand sie aus fast reinem Antimontrisulfid. Ich meine daher, dass die ursprüngliche Fällung aus Natriummetasulfantimonit, NaSSbS, bestanden hat, das wegen seiner Unlöslichkeit der weiteren Einwirkung des Chloracetats entzogen geworden ist. Beim Waschen mit hinreichend viel reinem Wasser ist es dann in lösliche Sulfantimonite und Antimontisulfid hydrolysiert geworden.

Die Reaktion zwischen Sulfantimonat und Chloracetat ist also:



Nach dieser Formel würden also nur zwei Mole Chloracetat mit einem Mol Sulfantimonat reagieren. Bei einem Versuch, 25 g Sulfantimonat mit der hiernach berechneten Menge Chloracetat umzusetzen, verlief die Reaktion wie oben, aber beim Sauer machen des Filtrates von dem Metasulfantimonit wurde Schwefelwasserstoff entwickelt und Antimonpentasulfid ausgefällt. Die Menge des letzteren betrug jedoch kaum mehr als 1 g. Es ist also notwendig,

das Chloracetat in Überschufs zu nehmen, um alles Sulfantimonat in Reaktion zu bringen.

Ich habe auch Methyljodid und Äthylenbromid mit Natriumsulfantimonat umgesetzt und in beiden Fällen die entsprechenden Disulfide erhalten. Das fünfwertige Antimon verhält sich also organischen Sulfhydraten gegenüber wie das dreiwertige Gold;¹ es wird reduziert unter Oxydation von dem organischen Rest zu Disulfid.

Chloressigsäures Natron und Sulfantimonit.

17 g Antimontrisulfid wurden mit der berechneten Menge Kaliumsulfid in Lösung gebracht und dann 32 g mit Soda neutralisierte Chloressigsäure zugefügt. Die Reaktion begann sogleich und verlief wie bei dem Sulfantimonat unter schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung von einem braunen Pulver, das wohl auch hier aus Metasulfantimonit bestand. Nach Filtrieren, Sauer machen und Extraktion mit Äther wurde eine weisse, krystallinische Säure isoliert, die nach Umkrystallisieren aus Essigäther und Benzol als Thiodiglykolsäure (Sulfidessigsäure) identifiziert wurde. Schmelzpunkt 128—129°.

0.2065 g Substanz gaben 0.3210 g BaSO₄.

0.2126 g Substanz verbrauchten zum Neutralisieren 33.04 ccm 0.0855 norm. Ba(OH)₂.

Ber. für (HOCOCH ₂) ₂ S:	Gefunden:
S 21.36%	21.35%
Äquiv.-Gew. 75.0	75.3

Antimontrichlorid und Thioglykolsäure.

ROSENHEIM und DAVIDSOHN² haben eine Verbindung (HOCOCH₂S)₃-Sb + 12H₂O beschrieben, die indessen weder KLASON und CARLSON³ oder RAMBERG⁴ erhalten konnten, sondern bei allen Versuchen mit Thioglykolsäure und Antimonoxyd oder Antimontrichlorid erhielten diese Forscher nur die Verbindung HOCOCH₂SSbO.CO. Dafs die

Verbindung mit drei Moleküle Thioglykolsäure nicht durch Ein-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 2813.

² Z. anorg. Chem. 41, 246.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 737.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 1356.

wirkung von Chloracetat auf Sulfantimonit dargestellt werden kann, beweist doch nichts, denn hierbei entsteht ja auch nicht die KLASONSche Verbindung. Um durch Ausschluß von Wasser möglicherweise zu einer Antimontrithioglykolsäure zu kommen, versuchte ich Antimontrichlorid mit Thioglykolsäure in Ätherlösung umzusetzen, aber ohne das gewünschte Resultat. 11.5 g SbCl_3 wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit 14 g Thioglykolsäure in 25 ccm Äther versetzt. Die Reaktion verlief sehr langsam ohne merkbare Wärmeentwicklung. Als der Äther freiwillig abgedunstet hatte, blieb ein gelblich gefärbtes Öl zurück, und da dies in keiner Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte, versuchte ich es im Vakuum zu destillieren. Zwischen $104\text{--}105^\circ$ bei 13 mm destillierten 4 g, also etwa ein Drittel der angewandten Menge, Thioglykolsäure über. Der Rest konnte nicht ohne Zersetzung destilliert werden. Beim Erkalten erstarrte er zu einem amorphen Glas, das in heißem Wasser leicht löslich war und daraus in kleinen, gelblich gefärbten dicken Prismen krystallisierte. Wie die Analyse zeigt, war nur die obige Verbindung mit 2 Mole Thioglykolsäure entstanden.

0.2133 g Substanz gaben 0.3247 g BaSO_4 .

Ber. für HOCHO_2SSb $\begin{matrix} \text{O.CO} \\ \diagdown \\ \text{S.CH}_2 \end{matrix}$:	Gefunden:
S 21.28%	20.90%

Die Ausbeute an dieser Substanz war 13 g, also fast die theoretische. — Auch konnte ich nicht eine Antimontrithioglykolsäure durch Zusammenbringen von Antimontrichlorid, Thioglykolsäure und Wasser in den durch ROSENHEIMS Formel angegebenen Verhältnissen erhalten, sondern es entstand immer dieselbe KLASONSche Verbindung.

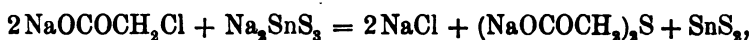
Chloressigsures Natron und Sulfarsenat.

Bei Versuchen, Chloracetat mit Sulfarsenat in Reaktion zu bringen, erhielt ich dieselben Resultate wie bei dem Sulfantimonat. Nur war es nicht möglich, alles Sulfarsenat umzusetzen, auch wenn ein ziemlich großer Überschuss an Chloracetat genommen wurde. Unter den Reaktionsprodukten begnügte ich mich damit, die Dithioglykolsäure zu isolieren.

Chloressigsures Natron und Sulfostannat.

1 Mol Natriumsulfostannat und 2 Mol Chloracetat wurden zusammengebracht. Die Reaktion begann sofort unter schwacher

Wärmeentwicklung und Abscheidung von Zinnsulfid. Am folgenden Tag wurde das Sulfid abfiltriert und die Lösung sauer gemacht. Dabei trat eine unbedeutende Schwefelwasserstoffentwicklung ein und etwas Zinnsulfid wurde auch abgeschieden. Nach neuem Filtrieren wurde mit Äther extrahiert, wobei Thiodiglykolsäure in reichlicher Menge erhalten wurde. Die Reaktion ist also:



und eine Säure $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2:\text{SnS}$ analog der Trithiocarbondiglykolsäure¹ $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2:\text{CS}$ scheint nicht darstellbar zu sein. Bemerkenswert ist es hierbei auch, daß es nicht möglich ist, die Trithiocarbondiglykolsäure analog der obigen Reaktion in Thiodiglykolsäure und Schwefelkohlenstoff zu spalten, sondern diese Säure gibt Thioglykolsäure, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Wurde nicht reines, krystallisiertes Sulfostannat, sondern eine durch Sättigung von einer Natriumstannatlösung mit Schwefelwasserstoff erhaltene Sulfostannatlösung verwendet, entstand beim Sauer machen nach der Reaktion mit Chloracetat neben etwas Zinnsulfid auch eine kleine Portion einer grobkristallinischen, weißen Säure, die durch Überführung in das Natriumsalz und Freimachen daraus mit Schwefelsäure gereinigt wurde. Wie die Analysen zeigen, bestand sie aus der unten näher beschriebenen Dihydroxyzinndithioglykolsäure: $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2:\text{Sn}(\text{OH})_2$.

0.3542 g Substanz gaben 0.1579 g SnO_2 .

0.2847 g Substanz gaben bei Verbrennung nach KLASON 0.3836 g BaSO_4 und 0.1279 g SnO_2 .

0.3185 g Substanz gaben 0.1652 g CO_2 und 0.0716 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:		
Sn	35.50 %	35.13 %	35.40 %	—
S	19.13	—	18.50	—
C	14.32	—	—	14.15 %
H	2.40	—	—	2.51

Für die Entstehung dieser Säure sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Am wahrscheinlichsten ist es, daß einige in der Lösung anwesenden Moleküle Na_4SnS_4 ein Salz einer Zinntetrathioglykolsäure geben, das dann durch das Wasser in Salze von Thioglykolsäure und dieser Säure hydrolysiert wird. In Übereinstimmung

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 71, 279.

hiermit gab die Mutterlauge Thioglykolsäurereaktion. Auch der folgende Versuch spricht für diese Auffassung: 29 g $\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in Wasser gelöst und mit einer aus 4 + 4 g Natriumhydroxyd hergestellten Natriumsulfidlösung versetzt. Dann wurden 38 g mit Soda neutralisierte Chloressigsäure zugefügt. Nach Abfiltrieren des Zinnsulfids usw. erhielt ich 9 g Dihydroxyzinnndithioglykolsäure, während bei Verwendung von entsprechenden Mengen mit Schwefelwasserstoff gesättigter Stannatlösung nur 2—3 g erhalten wurden.

Zinnchlorid und Thioglykolsäure.

Werden Zinnchlorid und Thioglykolsäure gemischt, reagieren sie sehr heftig miteinander unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung. Es ist daher angemessen, sie mit Äther oder Kohlenstofftetrachlorid zu verdünnen. Immer reagieren dabei nur zwei Mole Thioglykolsäure mit einem Mol Zinntetrachlorid. Das Produkt, Dichlorzinndithioglykolsäure $(\text{HOCOCH}_2\text{S})_2:\text{SnCl}_2$, krystallisiert in weißen, weichen Krystallen aus, die jedoch nicht in analysenreiner Form isoliert werden können. Saugt man die sirupöse Mutterlauge ab, so zerfließen die Krystalle sehr schnell an der Luft, und im Exsiccator zerfallen sie rasch zu einem gelbbraunen Pulver. Daß sie die oben angeführte Zusammensetzung hat, geht mit hinreichender Sicherheit aus ihrem Verhalten zu Wasser und absolutem Alkohol hervor. In wenig Wasser löst sie sich unzersetzt, aber bei Verdünnen zerfällt sie in Chlorwasserstoff und Dihydroxyzinnndithioglykolsäure. Mit absolutem Alkohol gibt sie den Ester $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{S})_2:\text{SnCl}_2$. Dieser entsteht sowohl wenn man das Rohprodukt als die abgesaugten Krystalle in abs. Alkohol löst und beginnt nach einiger Zeit in kleinen weißen Prismen auszukrystallisieren, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmelzpunkt 157—158°.

0.3370 g Substanz gaben 0.1200 g SnO_2 .

0.2816 g Substanz gaben 0.2324 g CO_2 und 0.0825 g H_2O .

0.2049 g Substanz gaben bei Verbrennung nach KLASON 0.1379 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Sn 27.80 %	28.06 %
C 22.42	22.51
H 3.30	3.28
Cl 16.56	16.64

Es war vorauszusehen, daß dieselbe Substanz durch Einwirkung von Thioglykolsäureester auf Zinnchlorid entstehen würde. Dies war auch der Fall. Die Reaktion ging weniger heftig als bei der freien Thioglykolsäure, und als Reaktionsprodukt entstand eine mit der obigen identische, krystallinische Substanz von Schmelzpunkt 157–158°.

0.2709 g Substanz gaben 0.2216 g CO₂ und 0.0828 g H₂O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	22.42 %	22.31 %
H	3.30	3.41

Über die Dihydroxyzinndithioglykolsäure.

Diese schon mehrmals erwähnte Säure erhält man am besten durch Zersetzen von der Dichlorzinndithioglykolsäure mit viel Wasser. Gießt man das aus Zinnchlorid und Thioglykolsäure erhaltene Rohprodukt in Wasser, löst es sich sehr leicht, und dann beginnt allmählich die Dihydroxyzinndithioglykolsäure sich als grobkristallinisches Pulver abzuscheiden. Ausbeute quantitativ. Man kann auch die Ausgangsmaterialien in wenig Wasser zusammenbringen und nach einigen Stunden die Lösung verdünnen; hierbei wird die Ausbeute indessen weniger befriedigend. Die so erhaltene Säure ist völlig rein.

0.4198 g Substanz gaben 0.1893 g SnO₂.

	Berechnet:	Gefunden:
Sn	35.50 %	35.54 %

Die Säure ist äußerst schwer löslich in Wasser; dagegen löst sie sich leicht in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure unter wenigstens teilweiser Zersetzung in Thioglykolsäure und Zinnchlorid. Der Rest der Säure dürfte als Dichlorzinndithioglykolsäure¹ in der Lösung enthalten sein. Beim Erwärmen wird die Säure schon durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure in Zinnchlorid und Thioglykolsäure gespalten. In Sodalösung löst sie sich unter Kohlensäureentwicklung und Bildung des Natriumsalzes. Natürlich löst sie sich auch in Alkalilauge, aber es ist dabei kaum möglich, eine klare Lösung zu erhalten, da sie schon durch sehr kleine Mengen freies Alkali in Thioglykolsäure und Zinnsäure zersetzt wird. Von Schwefelwasserstoff wird das Zinn vollständig als Sulfid gefällt. Die an der Luft

¹ Die Verbindung ist also amphoter, wenn auch mit sehr schwach basischen Eigenschaften.

getrocknete Säure verliert im Exsiccator oder im Trockenschrank bei etwa 120° nur Spuren von Wasser, was mit der oben angegebenen Formel in Übereinstimmung steht.

Das Natriumsalz $(\text{NaOCOCH}_2\text{S})_2:\text{Sn}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wurde aus der Säure und Soda dargestellt. Nach dem Neutralisieren wurde die Lösung mit einem Tropfen Essigsäure schwach sauer gemacht, damit nicht Zersetzung eintreten würde. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich das Salz schliesslich in wasserhellen, grossen Krystallen aus, die bei längerem Aufbewahren undurchsichtig werden. Pulverisiert nimmt das Salz, offenbar wegen Zersetzung, an der Luft langsam an Gewicht zu. Das Krystallwasser kann nicht durch Erhitzen im Trockenschrank vollständig ausgetrieben werden, ohne dass sich das Salz zu gleicher Zeit zersetzt.

0.4322 g Substanz gaben 0.1329 g SnO_2 und 0.1218 g Na_2SO_4 .
 0.4123 g Substanz gaben 0.1188 g Na_2SO_4 (Zinn nicht bestimmt).

Berechnet:		Gefunden:	
Na	9.46 %	9.14	9.34 %
Sn	24.42	24.23	—

Da die Dihydroxyzinndithioglykolsäure äusserst schwer in Wasser löslich ist, versuchte ich, die Säure aus dem Salz mit Schwefelsäure freizumachen und dann auf gewogenes Filter aufzunehmen. 0.412 g Salz gaben dabei 0.276 g Säure gegen berechnet 0.283 g.

Zusammenfassung:

Sulfantimonat gibt mit Chloracetat Metasulfantimonit und Salz von der Dithioglykolsäure. In derselben Weise reagiert Sulfarsenat.

Sulfantimonit gibt mit Chloracetat Metasulfantimonit und Salz von der Thiodiglykolsäure.

Sulfostannat gibt mit Chloracetat Zinnsulfid und Salz von der Thiodiglykolsäure.

Eine Antimontrithioglykolsäure scheint nicht darstellbar zu sein.

Zinnchlorid gibt mit Thioglykolsäure Dichlorzinndithioglykolsäure, die von Wasser zu Dihydroxyzinndithioglykolsäure hydrolysiert wird.

Lund, Universitätslaboratorium, November 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1907.

Über die heteromorphen Modifikationen der Phosphor-Arsengruppe.

Von
G. LINCK.

Im Jahre 1899 habe ich mich zum erstenmale mit dieser Gruppe befaßt und damals mitgeteilt, daß und wie es mir — angeregt durch die von mir aufgestellten Gesetze der Eutropie — gelungen sei, das reguläre gelbe Arsen darzustellen. Ich habe in jener Arbeit¹ das gelbe Arsen darzustellen gelehrt, und habe gezeigt, daß es in Schwefelkohlenstoff löslich ist, daß es regulär kristallisiert, daß es sich schon unter dem Einflusse des Lichtes bei relativ tiefen Temperaturen in eine andere Modifikation — die des Arsen spiegels — umwandelt, daß diese Umwandlung schneller geschieht in den kurzwelligigen Teilen des Spektrums als in den langwelligigen und daß die Geschwindigkeit erhöht wird durch hinzutretende Erwärmung. ERDMANN² hat dann nach Rücksprache mit mir das Molekulargewicht dieses Körpers zu As_4 bestimmt und eine verbesserte Methode zur Darstellung angegeben. Daher mag es wohl kommen, daß diese Arsenmodifikation nachher zu Unrecht als „ERDMANNsche“ bezeichnet wurde.³

Außer dieser Modifikation⁴ galten damals noch drei andere für wahrscheinlich, von denen nur eine kristallisiert sein sollte: nämlich das gewöhnliche metallische hexagonal-rhomboedrische Arsen (Scherbenkobalt), während zwei andere als amorph angesprochen wurden. So nämlich das „schwarze Arsen“ mit dem spezifischen Gewicht 4.71 und das „braune Arsen“ mit dem spezifischen

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 881—897. Vergl. auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 2284—2287.

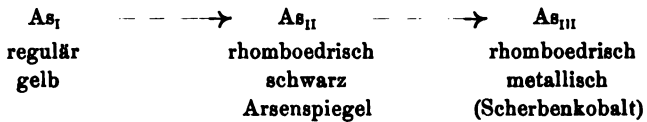
² ERDMANN u. v. UNRUH, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 437 ff.

³ STOCK und SIEBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 4572 ff.

⁴ Vergl. hierzu die betr. Artikel in DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie.

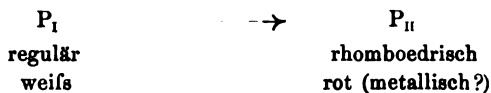
Gewicht 3.71. Von der ersteren Modifikation behauptete **RETGERS**, daß sie regulär krystallisiere und ich habe mich dieser Ansicht insofern angeschlossen, als ich auch glaubte, dieses schwarze Arsen (der Arsenspiegel) sei krystallisiert, aber ich habe ihn nicht für regulär, sondern für hexagonal-rhomboedrisch gehalten, weil ich der Ansicht war, daß es eutropisch sein müsse mit dem roten Phosphor, der nach **HITTOFFS** Angaben rhomboedrisch krystallisieren sollte.

Somit war der damalige Stand der Kenntnis der, daß man von dem Arsen drei krystallisierte monotrope Phasen annahm, die freiwillig — beim Erwärmen schnell — unter Wärmeproduktion nach nachstehendem Schema ineinander übergangen:



Sollte man das amorphe braune Arsen hier einreihen, so käme es seiner Stabilität nach zwischen As_I und As_{II} zu stehen und könnte somit wohl die isotrope Phase von As_{II} darstellen. So lag die Sache beim Arsen.

Beim Phosphor kannte man damals sicher nur drei Modifikationen, die farblose oder gelbliche reguläre mit dem spezifischen Gewicht 1.83, ferner den amorphen roten Phosphor mit dem spezifischen Gewicht 2.16 (**SCHRÖTTER** und **HITTOFF**), endlich den krystallisierten sogenannten metallischen Phosphor **HITTOFFS**, der für hexagonal-rhomboedrisch angesprochen wurde, und ein spezifisches Gewicht von 2.34 hat. In meiner oben erwähnten Arbeit habe ich dann ausgesprochen, daß der farblose Phosphor eutropisch sei mit dem gelben Arsen As_I und der sogenannte metallische Phosphor mit dem Arsenspiegel As_{II} . Damit hatte man für diese beiden Modifikationen nachfolgendes Schema:



Die amorphe rote Modifikation ist weniger stabil als P_{II} und käme so zwischen P_I und P_{II} zu stehen, analog dem braunen Arsen, und dürfte vermutlich die isotrope Phase zu P_{II} sein.¹

¹ Hier wie beim Arsen unter der noch zu beweisenden Voraussetzung, daß es nicht bloß die fein verteilte krystallisierte Modifikation ist.

Von Antimon und Wismut war nur je eine Modifikation bekannt, die metallische hexagonal-rhomboedrische. Ich hatte es ausgesprochen, daß vermutlich die grünlichen Dämpfe dieser beiden Elemente nichts anderes seien als die regulären, P_1 und As_1 entsprechenden Modifikationen, und daraus ergab sich ohne weiteres, daß auch die dem As_{II} , dem grauen oder schwarzen Arsen, entsprechenden Spiegel des Antimons und Wismuts existenzfähig sein müßten.

Aus diesen Betrachtungen, aus den damals bekannten Daten, habe ich unter der Voraussetzung, daß man vom Phosphor bis zum Wismut eine normale eutropische Reihe vor sich habe, und ferner unter der Voraussetzung, daß der rote Phosphor hexagonal-rhomboedrisch sei, das Achsenverhältnis des roten Phosphors und das spezifische Gewicht des regulären Arsens (zu 3.882) vorausgesagt.

Zu diesen Untersuchungen und Erkenntnissen ist nun im Laufe der Jahre mancherlei Neues hinzugekommen. Bezüglich des Arsens haben ERDMANN und v. UNRUH¹ im Jahre 1902 für die reguläre Modifikation meine Darstellungsmethode verbessert und zu größerer Ausbeute geführt. Sie haben die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff gemessen und das Molekulargewicht zu As_4 bestimmt. STOCK und SIEBERT² schreiben dann 1904 den ersten sicheren Nachweis des regulären Arsens ERDMANN zu und nennen es ERDMANNsche Modifikation. Sie verbessern die Apparatur zur Herstellung des gelben Arsens und zeigen dann später im Jahre 1905,³ daß das gelbe Arsen auch mit Hilfe des elektrischen Stromes hergestellt werden könne, indem man diesen zwischen metallischem Arsen als Kathode und einer Kohleanode in Schwefelkohlenstoff übertreten läßt. Auf solche Weise erhielten sie eine 1%ige Lösung.

Vom Phosphor hat SCHENCK⁴ nachgewiesen, daß der amorphe hellrote Phosphor bei Oxydationsvorgängen eine größere Reaktionsgeschwindigkeit besitze als der kristallisierte HITTORFSche. RETGERS⁴ glaubt, daß es amorphen roten Phosphor überhaupt nicht gebe, weil seine Präparate in Jodmethylen suspendiert Doppelbrechung zeigten.

Vom Antimon stellen im Jahre 1904 STOCK und GUTTMANN⁵

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1902), 437.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 4572.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 966.

⁴ Vergl. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie.

⁵ Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 998.

die reguläre gelbe Modifikation dar und zeigen ihre Übereinstimmung mit dem gelben Arsen. STOCK und SIEBERT lehren 1905¹ einen Weg kennen zur Darstellung des schwarzen Antimons (Antimonspiegel), das man auch durch Umwandlung aus dem gelben Arsen erhalten kann. Sie bestimmen von dieser Modifikation das spezifische Gewicht zu 5.3 und erklären sie für amorph. Das schwarze Antimon geht durch Erwärmen in die dritte metallische Modifikation über. 1907 untersuchen dann STOCK, GOMOLKA und HEYNEMANN² Antimonspiegel verschiedener Darstellungsart, welche sich je nach der Darstellung in bezug auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Antimonwasserstoff unterscheiden.

Über das Wismut ist weiteres nicht bekannt geworden.

So standen die Sachen bis vor kurzem in Halle eine bei ERDMANN ausgeführte Dissertation des Herrn RUDOLF REPPERT „Über gelbes, braunes und graues Arsen“ erschien, mit der wir uns etwas genauer werden beschäftigen müssen. Ihr wesentlichster Inhalt ist eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes des gelben Arsens zu 2.026 bei 18° C. Er bestimmt, welche Teile des Spektrums die Umwandlungsgeschwindigkeit des regulären Arsens am meisten beschleunigen und findet dasselbe wie LINCK. Er gibt weiterhin einige Methoden für die Darstellung des braunen Arsens und bestimmt dessen spezifisches Gewicht zu 4.06. REPPERT beobachtet Krystalle des Arsenspiegels (graues Arsen), die sich auf sublimativem Wege gebildet haben, und bestimmt deren spezifisches Gewicht zu 4.64 bei 20° C. Diese Krystalle wurden von GROTH untersucht und bilden nach diesen Untersuchungen Dendriten, die sich unter Winkeln von 31.5—34° verzweigen. Sie werden von GROTH für Rhomboeder gehalten, die auf der Rhomboederfläche an der Polkante einen ebenen Winkel von 97° besitzen. Ferner wird von REPPERT der Umwandlungspunkt des grauen Arsens in metallisches bei 303°, der des braunen in metallisches bei 180—220° gefunden. Bei längerem Erwärmen der braunen Modifikation in kochendem Wasser findet die Umwandlung in graues Arsen (Arsenspiegel) statt. Endlich findet REPPERT, daß weißer Phosphor und gelbes Arsen keine Mischkrystalle bilden.

Hierzu ist nun folgendes zu bemerken. Erstens: das zu 2.02

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3837.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40 (1907), 532. (Die Krystalle Fig. 1, Taf. I dieser Arbeit scheinen mir übrigens Rhombendodekaeder des regulären Antimons und nicht Rhomboeder zu sein.)

gefundene spezifische Gewicht des gelben Arsens ist durchaus unzuverlässig, das spezifische Gewicht wurde mit Hilfe einer pyknometrischen Methode bestimmt und es war nötig zu wissen, wieviel Arsen bei einer bestimmten Temperatur in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Bei diesen Bestimmungen¹ schon kamen Abweichungen von 15—20% vor, und das will schon viel heißen, wenn die Bestimmungen vorgenommen werden in einem etwa 7 ccm haltenden Pyknometer mit etwa 0.07 g Arsen. Darum stimmen natürlich die Versuche auch nicht, aber der Autor wählt von acht Bestimmungen willkürlich „die vier übereinstimmendsten Werte zu den Berechnungen“ aus. Die so zugestutzten Resultate sind folgende:

Bei — 50°	2.20	2.39	2.46	2.56
„ — 63°	2.37	2.43	2.59	2.73
„ — 75°	2.51	2.57	2.82	3.01

Von diesen Werten läßt Herr REPPERT „diejenigen Zahlen, welche den höchsten Wert für das betreffende spezifische Gewicht angeben, also 2.56 bei —50°, 2.73 bei —63°, 3.01 bei —75° fallen“ und findet sonach als Resultat die mittleren Werte 2.35 bei —50°, 2.46 bei —63° und 2.63 bei —75°. Auf diese Werte wollen wir gleich nachher noch einmal zurückkommen und uns nur zuerst noch mit der Schwebemethode befassen, die zur Bestimmung des spezifischen Gewichts ebenfalls angewendet wurde. „Ein etwas weites Reagenrohr wurde mit etwa 10 ccm gelber Arsenlösung gefüllt und diese Lösung mit etwa 20 ccm Alkohol versetzt (wobei As_3 ausfällt). Nachdem das mit einem Korken verschlossene Gefäß mehrere Male tüchtig geschüttelt worden war, damit sich das Arsen nicht in Klumpen, welche eventuell Schwefelkohlenstoff oder Alkohol einschließen konnten, absondere, füge ich nach und nach Tetrabromäthan hinzu,² bis das zu Boden gesunkene As_3 zum Schweben kam. Nun begann ich die Wägungen. Die Operation war natürlich in einem Minimum von Zeit auszuführen, da sonst die Bestimmungen infolge der Umwandlungen von As_3 leicht zu hohe Werte zeigten. Von den acht bei +18° ausgeführten Bestimmungen seien die fünf übereinstimmendsten Werte angeführt.“ So findet der Verfasser hier ein spezifisches Gewicht von 2.026 bei 18° C.

¹ Außerdem ist bei einem Versuch des Mittel fälschlich zu 0.586 statt zu 0.586 genommen.

² Dabei muß doch wohl immer wieder umgeschüttelt werden, um die Flüssigkeit zu mischen!!

Aber nach welchem Prinzip sind denn von den acht Bestimmungen wieder fünf ausgewählt und wie ist es gemacht worden, daß das Pulver Zeit bekam sich abzusetzen. Ich habe einen Versuch gemacht mit Kalkspatpulver, dessen spezifisches Gewicht 2.72 ist, und das ich in THOULERScher Lösung vom spezifischen Gewicht 2.5 suspendierte. Da war nach vollen $\frac{3}{4}$ Stunden der Absatz noch nicht vollständig erfolgt. Also sei es mir erlaubt, auch an dieser Bestimmung zu zweifeln.

Nun wollen wir aber auch einmal zurückkehren zu den spezifischen Gewichten von 2.35 bei -50° , 2.46 bei -63° und 2.63 bei -75° , aus denen der Verfasser ein spez. Gewicht von 2—2.2 bei 0° extrapoliert. Aus den Werten 2.35 bei -50° und 2.46 bei -63° berechnet sich der Ausdehnungskoeffizient des regulären Arsens zu 0.0034 und aus den Werten bei -63° und -75° berechnet er sich zu 0.0057. Das ist im ersten Falle so hoch wie der der Gase und im letzten Falle etwa anderthalbmal so hoch, ein Resultat, das angezweifelt werden muß. Wäre es aber doch so, dann müßte bei 0° das spezifische Gewicht nicht 2.2, sondern 1.65 sein!

Es ist mir wohl erlaubt zu glauben, daß es mit der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des braunen Arsens, wobei Werte zwischen 3.67 und 4.13 gefunden wurden, ähnlich bestellt ist. Aber es ist doch zuviel, daß der Verfasser dann behauptet: TAMMANN habe ausgesprochen, amorphe Körper hätten keine bestimmte Dichte. Etwas derartiges findet sich jedoch bei TAMMANN nicht ausgesprochen. Wohl haben amorphe Körper eine bestimmte Dichte, aber vielfach sind sie entglast oder sie entglasen sehr leicht, und

I. Die krystallisierten Phasen.					
monotrop	P_I	As_I	Sb_I	Bi_I	noch nicht dargestellt
	P_{II}	As_{II}	Sb_{II}	Bi_{II}	noch nicht dargestellt
↓	P_{III} noch nicht dargestellt	As_{III}	Sb_{III}		Bi_{III}
II. Verhältnis der isotropen zu den anisotropen Phasen.					
monotrop	{	isotrope flüssige Phase P_I		unbekannt As_I	}
↓	{	isotrope feste Phase P_{II}		isotrope feste Phase As_{II}	}

III. Die wichtigsten Eigenschaften.

Modifikation:	P_I	As_I	Bi_I
Krystalssystem:	regulär	regulär	regulär
Farbe:	gelblichweiß durchsichtig	gelbdurchsichtig	noch nicht dargestellt
Spez. Gewicht:	$D = 1.83$?	?
Name:	weißer Phosphor	gelbes Arsen	gelbes Antimon
Isotrope Phase:	flüssig bei 44.5°	unbekannt	unbekannt
Modifikation:	P_{II}	As_{II}	Bi_{II}
Krystalssystem:	monoklin	monoklin	monoklin
Farbe:	braunrot bis schokoladefarben durchsichtig	schwarz; in dünnen Schichten braun durchscheinend	schwarz
Spez. Gewicht:	$D = 2.34$	$D = 4.71$	$D = 5.3$
Name:	roter Phosphor	graues Arsen, Arsenspiegel, Arsenolampritt	schwarzes Antimon Antimonspiegel
Isotrope Phase:	fest, hellroter Phosphor mit $D = 2.16$	fest, braunes Arsen mit $D = 3.71$	unbekannt
Modifikation:	P_{III}	As_{III}	Bi_{III}
Krystalssystem:	noch nicht dargestellt	rhomboedrisch	rhomboedrisch
Farbe:		grau, metallisch	rötlich-silberweiß metallisch
Spez. Gewicht:		$D = 5.727$	$D = 9.76$
Name:		metallisches Arsen, Scherbenkobalt	metallisches Wismut

dann wechselt die Dichte sehr erheblich. Interessant ist es auch, daß der Verfasser jener Schrift bei monotropen Modifikationen eines Körpers einen ganz genauen Umwandlungspunkt bestimmen kann, obwohl es sich hier doch nur um einen Temperaturgrad handeln kann, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit eine merkliche GröÙe erlangt.

Wenn somit das spezifische Gewicht des regulären Arsens auch nach der REPPERTSchen Arbeit noch sein kann wie es will, so halte ich es heute doch für möglich, daß meine frühere Voraussage nicht ganz richtig ausgefallen ist, erstens, weil ich inzwischen vielfach die Erfahrung gemacht habe, daß sich das erste oder letzte Glied einer eutropischen Reihe etwas abweichend verhält, wie ja auch hier der enorme Löslichkeitsunterschied von Phosphor beziehungsweise Arsen in Schwefelkohlenstoff zeigt, und zweitens, weil sich inzwischen die Annahme HITTORFS, der rote Phosphor sei rhomboedrisch, als irrig erwiesen hat. Aus den eben abgeschlossenen Untersuchungen meines Schülers P. MÖLLER, die demnächst veröffentlicht werden, kann ich vielmehr mitteilen, daß der krystallisierte rote Phosphor (HITTORFScher Phosphor) optisch zweiachsig und höchst wahrscheinlich monoklin ist. Daraus folgt für mich natürlich, daß auch das graue Arsen As_{II} (Arsenspiegel) monoklin krystallisiert, und es folgt weiter die krystallographische Übereinstimmung des für monoklin gehaltenen Arsenolamprits mit dem grauen Arsen und die Analogie beider mit dem roten Phosphor, der auch monoklin ist, auch glimmerähnliche Blättrigkeit nach einer Ebene und außerdem noch Spaltbarkeit nach zwei andern Flächen zeigt. Die Arbeit MÖLLERS beschäftigt sich auch mit der amorphen Modifikation des roten Phosphors und es scheint in der Tat eine solche zu existieren. Ich habe nun unsere heutige Kenntnis der in Frage stehenden Gruppe von Elementen in den vorstehenden Tabellen zusammengestellt.

Zur Tabelle 3 ist nur noch zu bemerken, daß die dritte Modifikation As_{III} , Sb_{III} und Bi_{III} die Elektrizität in erheblichem Maße leiten, die beiden andern Modifikationen sind als Nichtleiter anzusehen.

Jena, Mineralogisches Institut der Universität, Dezember 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1907.

Über Salz- und Komplexsalz-Bildung bei hydroxylhaltigen organischen Säuren.

Von

H. LEY und O. ERLER.

I. Kupfersalze der Phenolcarbon- und Phenolsulfonsäuren.

Im Gegensatz zu den Salzen der stark elektropositiven Metalle, wie der Alkalimetalle, finden wir bei den Schwermetallsalzen, z. B. den ternären Salzen: MeX_3 häufig die Tatsache, daß die Natur des Anions X, das wir einwertig annehmen wollen, die Dissoziation des Salzes in hervorragender Weise beeinflusst.

Für eine Reihe von Schwermetallsalzen mit sauerstoffhaltigen Anionen gilt die Regel, daß das Salz der stärkeren Säure auch erheblich stärker dissoziiert ist, als das der schwächeren.

So geht häufig in der Reihe der Säuren: CH_3COOH , ClCH_2COOH , Cl_2CHCOOH , Cl_3CCOOH die Dissoziation der Salze derjenigen der Säuren parallel. Eine derartige Beeinflussung der Dissoziation durch die Stärke des Anions ist wohl sicher bei Mercurisalzen vorhanden, wo die Leitfähigkeit der Salze derjenigen der freien Säuren parallel geht, wie schon vor mehreren Jahren gefunden wurde.¹ Analoge Beobachtungen sind bei Uranylsalzen,² den Salzen des Cers, Lanthan³ und Eisens gemacht, sowie bei einer Reihe von anderen Schwermetallsalzen angedeutet.

In einigen Fällen sind von jener Regel bemerkenswerte Ausnahmen konstatiert worden, nämlich:

1. dann, wenn die Säure tautomer reagiert (oder auch im Zustande der Pseudosäure auftritt). In diesem Falle sind zwei verschiedene Bindungsweisen des Metalls möglich, wie kürzlich am

¹ H. LEY und H. KISSEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 1361.

² DITTRICH, *Zeitschr. phys. Chem.* **29**, 449.

³ H. LEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**.

Beispiele des abnorm dissoziierten Quecksilbernitroforms¹ gezeigt wurde; auch die abnorm geringe Dissoziation des Silbernitrits² scheint durch die Annahme zweier Formen in der wässerigen Lösung des Salzes plausibel.

2. Eine andere Ausnahme von obiger Parallelitätsregel ist bei Oxysäuren beobachtet worden, also bei Wasserstoffverbindungen, bei denen sich, ohne daß Umlagerung einzutreten braucht, außer der Carboxylgruppe noch die alkoholische Hydroxylgruppe an der Salz- bildung beteiligen kann. Hier verhalten sich in bezug auf die anomale Dissoziation nicht sämtliche Schwermetalle gleich, wie später auch begründet werden soll.

Besonders auffällig gestalten sich die Dissoziationsverhältnisse der Cuprisalze der Oxysäuren. Wie unter anderen schon hat CALAME³ beobachtet und durch verschiedene Messungen bestätigt werden konnte, ist Cuprilaktat weit weniger dissoziiert als Cupriacetat; hier ist also das Salz der stärkeren Säure weniger dissoziiert als das der schwächeren. Es liegt nahe, hier ebenfalls eine Konstitutionsverschiedenheit anzunehmen; die Frage nach der Konstitution der Cuprisalzlösungen der aliphatischen Oxysäuren ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst worden.⁴

In der Erwartung, daß bei den Phenolsäuren die Entscheidung der Frage, wie weit sich die alkoholische (phenolische) Hydroxyl- gruppe an der Salz- bildung beteiligt, leichter sein würde, haben wir die Kupfersalze verschiedener Oxyphenylcarbonsäuren und Sulfo- säuren eingehender untersucht.

Die Versuche haben ergeben, daß die normalen Cuprisalze dieser Säuren stark dissoziiert sind im Gegensatz zu den Cuprisalzen der aliphatischen Oxysäuren und daß durch Einwirkung von Ammoniak auf die normalen Salze Komplexsalze entstehen, in denen das Kupfer bald Bestandteil des Anions bald des Kations ist; hier-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 973.

² H. LEY und K. SCHAEFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 1259.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 407.

⁴ Vielleicht stehen die alkoholischen Hydroxylgruppen mit dem Metall durch Nebenvalenzen in Verbindung, so daß derartige Salze gewissermaßen „innere Hydrate“ darstellen. Diese Ansicht ist gelegentlich zuerst von A. WERNER (R. MEYERS Jahrbuch der Chemie 12, 80) ausgesprochen worden; danach wären gewisse Schwermetallsalze der aliphatischen Oxysäuren den der Aminosäuren an die Seite zu stellen, welche letztere mit Sicherheit als „innere Metallkomplexsalze“ erkannt worden, (s. *Z. f. Elektrochem.* 10, 954). Die Cupri- und Kobaltsalze der aliphatischen Oxysäuren werden eingehender studiert.

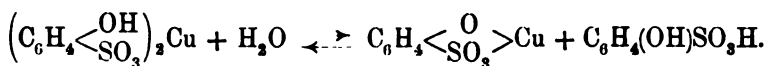
bei spielt die Stellung des phenolischen Hydroxyls zu der Sulfo- oder Carboxylgruppe eine entscheidende Rolle.

Verhalten der normalen Kupfersalze CuX_2 .

Das Kupfersalz der p-Phenolsulfosäure zeigt das Verhalten der Cuprisalze starker Säuren, was auch durch die Farbe der Lösungen wahrscheinlich wird. Schon in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen (0.1 normal) gleicht die Farbe des Salzes der p-Säure der des Kupferbenzolsulfonats, eines äußerst stark dissoziierten Salzes; wenn auch die Farbe des Phenolsalzes einen deutlichen Stich ins Grünliche erkennen läßt. Mit Natronlauge tritt die Ionenreaktion des Cu^{++} -Ions auf.

Die Lösung des o-Salzes scheint sich auf den ersten Blick ganz anders zu verhalten. Selbst in verdünnten Lösungen besitzt das Salz eine gelbgrüne Farbe, so daß zuerst eine von dem vorigen Salze durchaus verschiedene Konstitution möglich erschien. Untersuchungen der Gefrierpunktsdepression, der Leitfähigkeit, wie besonders der Kupferionenkonzentration mit Hilfe von Konzentrationsketten erwiesen jedoch, daß die Kupferionenkonzentration nicht wesentlich verschieden von der des benzolsulfonsauren Salzes sein konnte. Vielmehr liegt der Grund für die verschiedene Farbe der Lösungen in der beim o-Salz stärker als beim p-Salz hervortretenden Tendenz, in ein basisches Salz $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{O}}{\text{SO}_3}\rangle\text{Cu}$ überzugehen; daß auch mit einigen Schwierigkeiten isoliert werden konnte, dem merkwürdigerweise eine kaffeebraune Farbe zukommt und das in Wasser sich mit gelber Farbe löst.

In der wässrigen Lösung des o-Salzes ist somit ein hydrolytischer Gleichgewichtszustand anzunehmen:



Die blaue Farbe der Kupferionen wird durch die gelbe Farbe des allerdings nur in sehr geringer Menge vorhandenen basischen Salzes teilweise verdeckt. Beweisend für diese Auffassung erscheint uns folgendes: Das braune basische Salz löst sich auch in geringer Menge in den blauen Lösungen des p-phenolsulfonsauren Salzes und erzeugt so die gleiche Farbe, wie wir sie bei den Lösungen des o-Salzes beobachten.

Ganz Analoges gilt für die o- und p-Sulfonate des o-Kresols.

Von den Kupfersalzen der Phenolcarbonsäuren sind die p- und m-Salze in Wasser sehr schwer löslich und nur das Kupfersalicylat liefs sich in Lösung untersuchen. Es ist den Werten der elektrischen Leitfähigkeit nach etwas weniger dissoziiert als die Salze der Sulfonsäuren. Die wässerige Lösung ist ebenfalls intensiv grün. Auch hier dürfte die grüne Farbe der Lösung teilweise dadurch veranlaft sein, dafs durch Hydrolyse wie bei dem Sulfonat eine geringe Menge des übrigens schon von PIRIA¹ isolierten grün-gelben basischen Salzes $C_6H_4.O.CO_2.Cu$ abgespalten wird.

Die an den o-Salzen hervortretende Tendenz des Phenolhydroxyls sich an der Salzbildung zu beteiligen, äufert sich nun besonders deutlich bei der

Einwirkung von Ammoniak auf die Kupferphenolcarbonate und -Sulfonate.

Ammoniak fällt aus den Lösungen des Kupfersalicylats zunächst Hydroxyd oder basisches Salz. Bei gröfserer Ammoniakkonzentration löst sich der Niederschlag wieder auf und es resultiert eine intensiv grüne Lösung, die sich auch bei weiterem Ammoniakzusatz ihrer Farbe nach nicht wesentlich verändert. Aus der Lösung gelang uns die Abscheidung eines in grünen Nadeln krystallisierenden Salzes $Cu.X_2.2NH_3.2H_2O$ (X: Anion der Salicylsäure), in dem jedenfalls nicht ein normales Ammoniakat, etwa dem Kupferacetat-ammoniak $Cu(C_2H_3O_2)_2.2NH_3$ entsprechend, vorliegt, sondern des das Ammoniumsalz einer Kupfersalicylsäure darstellt:

$Cu \left\langle \begin{array}{l} OC_6H_4CO_2NH_4 \\ OC_6H_4CO_2NH_4 \end{array} \right.$; denn es gelang uns durch Überführungsversuche der Nachweis, dafs in den grünen Lösungen das Kupfer zur Anode wandert, wodurch die Existenz eines kupferhaltigen Anions in der Lösung erwiesen ist. Diese Verbindung ist das Analogon des schon von PIRIA² erhaltenen Kaliumsalzes, dem dieser jedoch die Formel eines Doppelsalzes aus basischem Salz und Di-Kaliumsalicylat $Cu.O.CO_2.C_6H_4 + K_2O.CO_2.C_6H_4$ zuschreibt. Gegen die Auffassung dieses Satzes als normales Ammoniakat spricht auch die Farbe des festen Salzes: Die Ammoniakate $CuX_2.2NH_3$ resp. $CuX_2.4NH_3$ sind sämtlich blau oder violett, niemals aber grün.

Bei geringer Ammoniakkonzentration entsteht aus dem Kupfer-

¹ Siehe BEILSTEIN, Handb. II.

² Jahresber. d. Chemie 1855.

salicylat sehr leicht eine andere, blaue Ammoniakverbindung von der empirischen Formel:



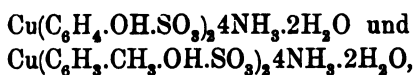
deren Konstitutionsmöglichkeiten später im experimentellen Teil kurz diskutiert werden sollen.

Das Kupfersalz der p-Phenolcarbonsäure verhält sich gegenüber wässrigem Ammoniak von geringer Konzentration dem o-Salz analog. Das blaue Salz verwandelt sich zunächst in ein grünblaues basisches Salz, das sich bei weiterem Ammoniakzusatz zu einer intensiv grünen Flüssigkeit löst. Erneuter Zusatz von Ammoniak bewirkt jedoch einen Farbenumschlag: Die Lösung färbt sich grünblau und bei weiterer Erhöhung der Ammoniakkonzentration rein blau. Auf Grund qualitativer Überführungsversuche wurde festgestellt, daß in den blauen Lösungen das Metall kationisch wandert, also in diesen gewöhnliche Ammoniakate mit den Kationen ($\text{Cu}\cdot 4\text{NH}_3$) resp. ($\text{Cu}\cdot 2\text{NH}_3$) enthalten sind. In der Tat konnten wir aus den Lösungen auch ein festes Salz $\text{Cu}\cdot \text{X}_2\cdot 2\text{NH}_3$ isolieren, das wie andere Kupfer-Ammoniakate tiefblau ist.

Das m-Salz nimmt eine Mittelstellung ein. Bei geringen Ammoniakkonzentrationen entsteht eine intensiv grüne Lösung; aber es bedarf in diesem Falle einer weit größeren Ammoniakkonzentration, um den Farbenumschlag noch grünblau zu erhalten und erst bei Anwendung von konzentrierten Ammoniaklösungen wird die Lösung tiefblau.

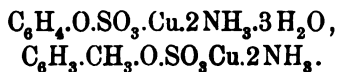
Ähnliches gilt für die Sulfonsäuren des Phenols und o-Kresols:

In der para-Reihe beobachtet man beim Versetzen der Lösungen mit Ammoniak zunächst Abscheidung eines basischen Salzes, das sich zu einer grünblauen Flüssigkeit löst, die bei größeren Ammoniakkonzentrationen tiefblaue Farbe annimmt. Hier gelang die Isolierung zweier violetter Salze:



die auf Grund von Überführungsversuchen als normale Ammoniakate anzusprechen sind.

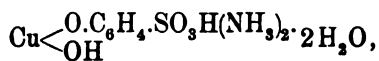
Die Lösung der Salze in der ortho-Reihe gibt mit Ammoniak eine tiefgrüne Lösung, aus der sich zwei dunkelgrüne Salze von folgender empirischer Zusammensetzung isolieren ließen:



Durch qualitative Überführungsversuche wurde bestätigt, daß in den grünen Lösungen ein kupferhaltiges Anion vorhanden war, somit ist wohl sicher das eine Mol. NH_3 als NH_4 -Gruppe vorhanden, wie das zweite Mol. NH_3 gebunden ist, darüber lassen sich nur Vermutungen aussprechen. Die Konstitution des Salzes könnte der folgenden Formel entsprechen:



Wahrscheinlicher ist aber die Annahme, daß ein sogenanntes anomales Ammoniumsalz vorliegt, auf deren Existenz zuerst WERNER¹ aufmerksam machte:



bei denen mehrere Ammoniakmoleküle von dem Säurewasserstoffatom (der SO_3H -Gruppe) durch Nebervalenzen gebunden werden.

In der ortho-Reihe ist demnach die Tendenz zur Bildung der grünen anionischen Komplexe sehr groß; in der p-Reihe entstehen bei geringeren Ammoniakkonzentrationen ebenfalls die anionischen Komplexe; die aber anscheinend eine relativ geringe Beständigkeit besitzen, so daß die Cu-Ionenkonzentration in derartigen Lösungen noch einen bestimmten, allerdings sehr geringen Betrag erreicht; wird die Ammoniakkonzentration vermehrt, so werden die Kupferionen unter Bildung der blauen, kationischen Komplexe verbraucht; was natürlich unter Zerstörung der grünen anionischen Komplexe erfolgen muß:



Ein ähnlicher Gleichgewichtszustand kommt für die ammoniakalischen Lösungen der Salze der Oxybenzoate in Betracht.²

Ganz ähnliche Unterschiede hinsichtlich des Verhaltens der o- und p-Verbindungen stellten sich bei der Einwirkung von Pyridin auf die genannten Salze heraus. In bezug auf die Farbe der festen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 147.

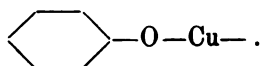
² Obige Gleichung soll den Zustand übrigens nur schematisch ausdrücken; durch Messung von Gefrierpunktsdepressionen der ammoniakalischen Lösungen der Cupriphenolsulfonate sowie der Cuprixybenzoate; sind übrigens die Gleichgewichte genau definierbar, wie später gezeigt werden soll.

o-Reihe			p-Reihe		
Säure	Formel	Farbe d. festen Salzes	Säure	Formel	Farbe d. festen Salzes
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_4 \end{array} \\ \text{Py-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}) \\ \text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}) \end{array} \end{array}$	hellolivgrün bläulich	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ \text{Py-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 \end{array}$	dunkelblau hellviolett
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{Py-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}) \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	dunkelgrün olivgrün	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \cdot 4\text{NH}_3(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Py-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \end{array}$	violett blau
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}(\text{NH}_3)_2 \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{Py-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2 \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	dunkelgrün olivgrün	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3\text{-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \cdot 4\text{NH}_3(\text{OHC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \\ \text{Py-} \\ \text{Verbin-} \\ \text{dung} \\ \text{Cu} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OHC}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \end{array}$	violett dunkelblau

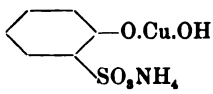
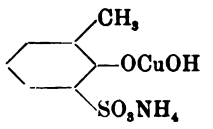
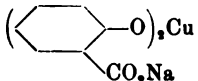
Salze zeigten die Pyridinverbindungen große Übereinstimmung mit den entsprechenden Ammoniakverbindungen: In fast allen Fällen sind die Pyridinsalze der o-Reihe grün oder olivgrün, in der p-Reihe blau oder violett. Eine Übersicht über die wichtigsten Verbindungen gibt die vorstehende Tabelle (S. 407).

Die Farbe der Komplexe.

Die auffallend grüne Farbe der anionischen Komplexe kommt nach den vorstehenden Beobachtungen dadurch zustande, daß das Metall in undissoziierbarer Form an einem in direkter Verbindung mit einer Phenylgruppe stehendem Sauerstoffatom gebunden ist:¹



Undissoziierbare Kupfer-Sauerstoffverbindungen aliphatischen Charakters sind schon seit langem in den alkalischen Lösungen der Kupfersalze solcher Oxyssäuren bekannt, in denen die Hydroxylgruppe aliphatisch gebunden ist. Diese Lösungen besitzen durchweg die blaue Farbe der FEHLING'schen Lösung selbst dann, wenn, wie bei der Benzilsäure, noch mehrere Phenylgruppen im Molekül vorhanden sind:

Grüne Komplexe	Blaue Komplexe ²	
	$\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{Na}$ OCu.OH	$\text{Cl}_2\text{CCHCO}_2\text{Na}$ OCuOH
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHCO}_2\text{Na}$ OCuOH	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—C—CO}_2\text{Na}$ OCuOH $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	

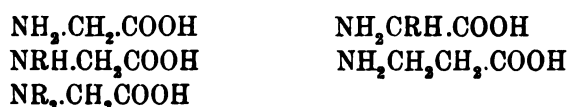
Ein scheinbar völlig analoger Fall, daß Phenylgruppen einen wesentlichen Einfluss auf die Lichtabsorption bei Organometall-

¹ Auf ähnliche Verhältnisse ist neuerdings von BYK, *Zeitschr. phys. Chem.* 61, 1, aufmerksam gemacht worden, der die Absorption komplexer Kupferverbindungen im Violett und Ultraviolett untersuchte.

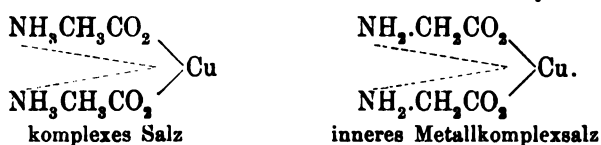
² Hierzu gehören auch die von LUTHER und KRASNJAVI studierten Alkalisalze der Kupferkohlenensäure, *Z. anorg. Chem.* 46, 170.

³ Die Formeln sollen die Zusammensetzung nur schematisch ausdrücken.

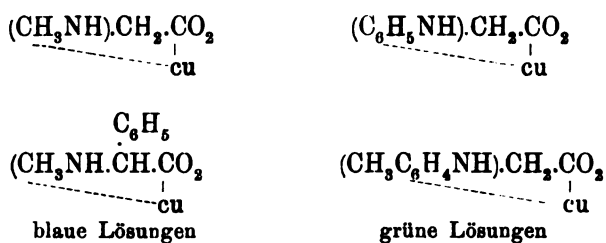
verbindungen ausüben, liegt bei den Cuprisalzen der Aminosäuren vor. Es wurde schon früher ausgeführt¹, daß die Cuprisalze der Aminosäuren z. B.:



als Kupfer-Sauerstoffsalze aufzufassen sind, bei denen das Metall noch durch Nebenvalenzen mit den stickstoffhaltigen Gruppen in Verbindung steht, wodurch diese Salze als völlige Analoga der eigentlichen komplexen Metallammoniakate, d. h. als „innere Metallkomplexsalze“ erscheinen:



Bezüglich der Farbe gilt hier die gleiche Gesetzmäßigkeit wie vorhin: Ist R ein Alkyl- resp. Wasserstoff, so ist das Cuprisalz tiefblau von der Farbe ammoniakalischer Kupferlösungen, die Einführung von aromatischen Radikalen in die Aminogruppe verschiebt das Absorptionsband nach dem roten Ende des Spektrums:



Die Erklärung für das verschiedene Verhalten der Cuprisalze der- o- und p-Phenolcarbon- und -sulfonsäuren ist jedenfalls in dem verschiedenen elektrochemischen Charakter des Phenolhydroxyls bei den isomeren Säuren zu suchen. Die von OSTWALD gefundene Regel, daß bei zweibasischen Säuren das zweite Wasserstoffatom um so schwächer ist, je näher die beiden Carboxylgruppen stehen, läßt sich, worauf von THIEL² hingewiesen wurde, auch auf Phenol-

¹ H. LEY, *Z. f. Elektrochem.* 10, 954.

² THIEL, SCHUMACHER u. RÖMER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 88, 3860.

säuren anwenden. Hierdurch sollte das Phenolwasserstoffatom bei der p-Oxybenzoesäure am stärksten, bei der o-Oxybenzoesäure am schwächsten sein, was in der Tat auch titrimetrische Versuche von IMBERT und ASTRUC¹ bestätigen. Zu dem gleichen Resultate sind wir² mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen der Lösungen der Dinatriumsalze: $C_6H_4ONa.COONa$ gelangt, die einen Überschlag über die Hydrolyse dieser Salze gestatten und auf die hiermit verwiesen sei.

Es ist somit bei den Oxybenzolcarbonaten und Sulfonaten das Wasserstoffatom der orthoständigen Hydroxylgruppe durch die schwächste Dissoziationstendenz ausgezeichnet und gleichzeitig entstehen nach Substitution dieses Wasserstoffatoms durch Kupfer bei Gegenwart von Hydroxylionen (bestimmter Konzentration) besonders stabile anionische Komplexe.

Wieweit andere Metalle befähigt sind, derartige wenig dissoziierte Metall-Sauerstoffkomplexe zu bilden, scheint mit der Frage nach der Atomaffinität der Metalle zum Sauerstoff³ eng zusammenzuhängen und ist bereits experimentell in Angriff genommen.

Salze der o- und p-Phenolsulfonsäure.

Die Darstellung dieser Salze geschah durch Versetzen der Bariumsalze mit Kupfersulfat. Um die Sulfurierung des Phenols so zu leiten, daß eine möglichst große Ausbeute des wertvolleren o-Salzes gewonnen wurde, verfahren wir folgendermaßen.⁴

Es wurden ca. 300 g konzentrierte Schwefelsäure (die $1\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge)² auf $+5^\circ C$ abgekühlt und 200 g krystallinisches Phenol unter lebhafter Rührung und Kühlung allmählich zugesetzt, so daß sich die Temperatur nicht über $10^\circ C$ erhob und das zugesetzte Phenol eben gelöst wurde. Die so angewandte Methode ergab ca. 35—40% Ausbeute an reinem o-Produkt, wie später gezeigt werden soll. Bei einer Sulfurierung von Phenol ohne Kühlung löste sich zwar das Phenol bedeutend schneller in der Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung auf, doch waren die Ausbeuten an o-Salz

¹ *Compt. rend.* 130, 35.

² *Z. f. Elektrochem.* 13, 797.

³ Vergl. u. a. H. LEY u. K. SCHAEFER, *Zeitschr. phys. Chem.* 42, 690.

⁴ Literatur s. BEILSTEINS Handbuch. Die Sulfurierung des Phenols wurde kürzlich von J. OBERMILLER studiert; er fand wie wir, daß die Einhaltung niedriger Temperatur die Ausbeute an o-Säure begünstigt. Siehe *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40, 3623.

kaum 10% und wurden noch geringer, wenn das Schwefelsäure-Phenolgemisch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das auf oben beschriebene Weise dargestellte Schwefelsäure-Phenolgemisch, das schwach rötlich gefärbt und sirupös war, wurde nun unter Vermeidung von Wärmeentwicklung in eisgekühltes Wasser gebracht und mit der berechneten Menge Barythydratlösung versetzt, so daß eine neutrale Flüssigkeit entstand. Nach Trennung von dem ausgefallenen Bariumsulfat wurden die ziemlich großen Flüssigkeitsmengen eingedampft und die Krystalle in drei Fraktionen geteilt. Dieselben wurden einzeln in möglichst konzentrierter Lösung mit der berechneten Menge Kupfersulfat versetzt, vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert und bei 50—60° im Vakuum eingedampft, da sich beim Eindampfen bei gewöhnlichem Druck Zersetzungen bemerkbar machten. Aus der über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum-exsiccator weiter eingeeengten dunkelgrünen Flüssigkeit, die durch Umsetzung der ersten Fraktion der Bariumsalze erhalten wurde, fiel zuerst hellblaues p-Salz in Nadeln aus und erst bei weiterem Eindampfen resultierte smaragdgrünes o-Salz in sechseckigen Tafeln. Auch die zweite Fraktion der Bariumsalze ergab noch reichliche Ausbeute an o-Salz; während die letzte Fraktion hauptsächlich aus p-Salz bestand. Bei einem Versuche wurden aus den oben genannten 200 g Phenol erhalten:

1. Frakt.: 178 g Ba-Salz ergaben 40.5 g o- u. 56 g p-Cu-Phenolsulfonat,
2. „ 153 g „ „ 30.5 g o- u. 67 g „
3. „ 147 g „ „ 2.8 g o- u. 76.3 g „

Die angegebenen Ausbeuten von o- und p-Kupfersalz beziehen sich auf reine Salze, die durch wiederholtes Umkrystallisieren und eventuell mechanisches Auslesen gewonnen wurden.

Betreffs des Kupfersalzes der p-Phenolsulfonsäure konnten wir die Angaben von FREUND¹ und POST² bestätigen: Das Salz krystallisiert entweder mit 6 Mol. Wasser in Form hellblauer Nadeln mit einem Stich ins grünliche oder mit 10 Mol. Wasser in großen, leicht verwitternden Tafeln von der Farbe des Kupfervitriols.

Hydrat mit 6 Mol. H₂O;

0.7824 g Substanz: 0.098 g Cu.

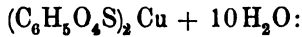


Ber. Cu 12.28%. Gef. Cu 12.53%.

¹ Lieb. Ann. 120, 85.

² Lieb. Ann. 205, 64.

Hydrat mit 10 Mol. H₂O;
0.7489 g Substanz: 0.0795 g Cu.



Ber. Cu 10.77%. Gef. Cu 10.61%.

Das Hydrat mit 10 Mol. H₂O entstand, wenn die Lösung bei niedriger Temperatur auskristallisierte; bei höherer Temperatur bildete sich stets das Hexahydrat. Versuche, die genaue Übergangstemperatur festzustellen, wurden bis jetzt noch nicht exakt ausgeführt.

Das Kupfersalz der o-Phenolsulfonsäure, das anscheinend schon FREUND, wenn auch nicht in reinem Zustande, dargestellt hat, krystallisiert in schön ausgebildeten Tafeln mit 4 Mol. Wasser.

0.556 g Substanz: 0.0733 g Cu.



Ber. Cu 13.19%. Gef. Cu 13.19%.

Die Werte der äquivalenten Leitfähigkeit des o- und p-Salzes, die nur wenig voneinander differieren, sind in folgender Tabelle enthalten. Die Werte bedeuten $\text{rec. } \Omega$ bei 25°.

o-Salz		p-Salz	
ν	μ_ν	ν	μ_ν
32	67.0	32	65.56
64	71.0	64	69.3
128	74.1	128	73.0
256	79.3	256	77.7
512	81.4	512	81.9

Auch hinsichtlich der Gefrierpunkte weisen beide Salze äußerst geringe Differenzen auf. Wie ein Vergleich mit dem Kupfersalze der Benzolsulfonsäure zeigt, sind die drei Salze ungefähr gleich stark dissoziiert. In der folgenden Tabelle stehen unter c die Konzentrationen in g-Mol. pro Liter, unter Δ die zugehörigen Gefrierpunktsdepressionen.

Kupfersalz der o-Phenolsulfonsäure	Kupfersalz der p-Phenolsulfonsäure	Kupfersalz der Benzolsulfonsäure
$c = 0.1 \quad \Delta = 0.488$	$c = 0.05 \quad \Delta = 0.252$ $c = 0.1 \quad \Delta = 0.490$	$c = 0.05 \quad \Delta = 0.252$ $c = 0.1 \quad \Delta = 0.495$

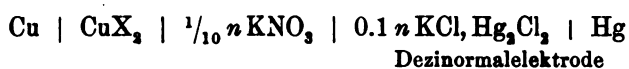
Unter der Annahme, daß sämtliche Salze bei der Dissoziation in drei Ionen zerfallen und daß von den nur in geringem Umfange sich abspielenden Nebenreaktionen (Hydrolyse) abgesehen wird, kann der Dissoziationsgrad α nach der bekannten Formel:

$$\alpha = \frac{\Delta_1 - \Delta}{\Delta(n - 1)}$$

berechnet werden; Δ_1 ist die beobachtete, Δ die unter der Annahme von $\alpha = 0$ berechnete Gefrierpunktserniedrigung, n die Zahl der Ionen = 3. Für die 0.1 molaren Lösungen berechnen sich so folgende wenig verschiedene Dissoziationsgrade:

o-Phenolsulfonat	p-Phenolsulfonat	Benzolsulfonat
α : 0.82	0.83	0.85

Für die orientierenden Messungen der Kupferionenkonzentration auf elektromotorischem Wege wurden die Kupfersalze der Phenolsulfonsäure ebenfalls mit dem stark dissoziierten Kupferbenzolsulfonat $(C_6H_5SO_3)_2Cu$ verglichen. Die zur Messung dienenden Ketten waren von folgender Zusammensetzung:



Die zu den Versuchen verwendeten Kupferelektroden wurden in folgender Weise hergestellt. Dünne Platinbleche von ca. 3 qcm Oberfläche wurden an einem Platindraht angenietet, der in einem Glasrohr eingeschmolzen war. Blech und Draht wurden sodann mit einem feinen galvanischen Kupferüberzug versehen, der dadurch erzeugt wurde, daß vier dieser Elektroden in ein Bad gebracht wurden, das 3 g umkrystallisiertes Kupfersulfat und 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf 150 ccm Wasser enthält. Vermittels zweier Akkumulatorenzellen, die mit den 4 Elektroden als Kathode und einem größeren Platinblech als Anode verbunden waren, wurde durch einen Rheostaten der Strom so reguliert, daß eine fast konstante Stromintensität von 0.03—0.04 Ampère während ungefähr 10—12 Stunden vorhanden war. Nach dieser Zeit hatte sich ein äußerst feinkrystallinischer Niederschlag von blankem Kupfer auf den Elektroden gebildet, mit dem sehr konstante Potentiale erreicht werden konnten. Die Temperatur der Messungen war ca. 17°. Nach dem Zusammenstellen der Kette stellten sich die konstanten Einstellungen nach ca. 5 Minuten her und ergaben folgende Werte.

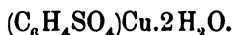
- Für 1. $\text{CuX}_2 = \frac{1}{10}$ äqu. $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2$ (o-Salz) = 0.032 Volt.
 2. $\text{CuX}_2 = \frac{1}{10}$ äqu. $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{S})_2$ (p-Salz) = 0.030 Volt.
 3. $\text{CuX}_2 = \frac{1}{10}$ äqu. $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S})_2 = 0.034$ Volt.

Die Unterschiede betragen somit nur wenige Millivolt und beweisen, daß die Kupferionenkonzentrationen trotz der ganz verschiedenen Farbe der Lösungen nur wenig verschieden sind.

Einwirkung von Ammoniak auf die Salze, komplexe Kupferphenolsulfonate.

a) Braunes Kupfer-o-Phenolsulfonat, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Bei Zugabe von verdünntem Ammoniak zu einer Lösung des o-phenolsulfonsauren Kupfers tritt zuerst Gelbfärbung ein, die auch bei Zusatz von verdünnter Natronlauge zu beobachten ist. Zur Darstellung des braunen Salzes wird das o-Salz in einem Minimum von Wasser gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge Ammoniak versetzt, wobei das Salz meist sofort rein ausfällt



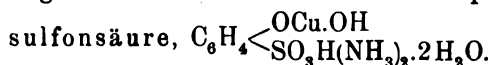
0.1062 g Substanz: 0.0247 g Cu.

0.3017 g Substanz: 0.0849 g H_2O und 0.2933 g CO_2 .

Ber.	Cu 23.40 %	H 2.97 %	C 26.49 %
Gef.	Cu 23.25 %	H 3.14 %	C 26.51 %

Das Salz bildet braune Nadelchen, die sich beim Erhitzen im Glühröhrchen unter Bildung wulstartiger Massen ähnlich wie Rhodanquecksilber aufblähen. In Wasser ist das Salz sehr wenig und unter allmählicher Zersetzung mit gelber Farbe löslich. Mit konzentriertem Ammoniak entsteht eine tiefgrüne Lösung des folgenden Salzes.

b) Komplexes grünes Ammoniumsalz der Kupferphenol-o-



Wird eine gesättigte Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kupfer mit Ammoniak im Überschufs behandelt, so entsteht eine tiefgrüne Lösung, aus der sich meistens nach einiger Zeit, bei größerer Konzentration der beiden Agentien sofort, ein smaragdgrünes Salz in schönen prismatischen Nadeln ausschied



0.5290 g Substanz: 0.1038 g Cu.
0.3085 g Substanz: 0.0329 g NH₃.

Ber. Cu 19.63 % NH₃ 10.40 %.
Gef. Cu 19.63 % NH₃ 10.67 %.

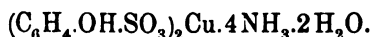
Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich; in warmem Wasser löst es sich teilweise mit gelbgrüner Farbe auf unter gleichzeitiger Abgabe von Ammoniak; zugleich scheidet sich ein hellgrünes flockiges Salz ab.

Zu den qualitativen Überführungsversuchen im NERNSTschen Apparat diente eine Lösung, die in 100 ccm 1.20 g Kupfer-o-phenolsulfonat und 29 ccm *n*/1 NH₃-Lösung, d. h. $\frac{1}{20}$ äqu. Kupfersalz und $\frac{6}{20}$ äqu. Ammoniak enthält. Als spezifisch leichtere Überschiebungsflüssigkeit kam eine $\frac{1}{50}$ äqu. Kaliumsulfatlösung in Anwendung, der ebenfalls $\frac{6}{20}$ äqu. Ammoniak zugesetzt wurden. Als Elektoden dienten 2 kleine runde Platinbleche von ca. 1 qcm Oberfläche. Die Elektrolyse wurde mit einem Strome von 110 Volt Spannung betrieben; während derselben befand sich der Apparat in einem von Leitungswasser durchströmten Gefäße; die Stromstärke betrug ca. 0.04 Ampère. Nach etwa 15 Minuten war eine deutliche Verschiebung der grünen Lösung nach der Anode zu um ca. $\frac{3}{4}$ cm zu beobachten.

Bei anderen Konzentrationsverhältnissen als den oben angegebenen war die anodische Wanderung weniger deutlich zu beobachten.

c) Ammoniakat des Kupfer-p-phenolsulfonats
(C₆H₄(OH)SO₃)₂Cu.4NH₃.2H₂O.

Wird eine konzentrierte Lösung des p-Salzes mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak behandelt, so scheiden sich bei langsamem Abdunsten aus der tiefblauen Flüssigkeit dunkelblaue, fast violette Nadeln ab, die in Wasser teilweise mit grünblauer Farbe unter Ammoniakabgabe und unter Abscheidung eines grünblauen flockigen Niederschlages löslich sind.



0.3917 g Substanz: 0.0475 g Cu.
0.3892 g Substanz: 0.051 g NH₃.

Ber. Cu 12.37 % NH₃ 13.23 %.
Gef. Cu 12.13 % NH₃ 13.13 %.

Dafs hier ein normales Ammoniakat mit dem Kation $(\text{Cu}_4\text{NH}_3)^+$ vorliegt, bewies eine Prüfung im NERNSTschen Apparat, wobei die Salze in gleichen Konzentrationen wie vorher angewendet wurden; auch die Stromverhältnisse waren ähnlich; schon nach 10 Minuten war eine deutliche Verschiebung der blauen Zone nach der Kathode hin zu bemerken.

d) Pyridiniumsalz der o-Kupferphenolsulfonsäure.

Aus einer genügend konzentrierten Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kupfer fiel auf Zusatz von Pyridin meistens sofort ein olivgrünes Salz in prismatischen Nadeln aus.



0.5025 g Substanz: 0.0780 g Cu.

0.2500 g Substanz: 15.2 ccm N (19°, 760 mm).

0.2661 g Substanz: 16.0 ccm N (17°, 764 mm).

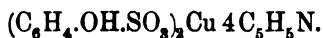
Ber. N 6.81 % Cu 15.44 %.

Gef. N 6.99, 7.01 % Cu 15.53 %.

Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol etwas mit gelber Farbe löslich. Konzentriertes Ammoniak nimmt das Salz mit grüner Farbe auf. Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung unter Pyridinabgabe braun.

e) Pyridinverbindung des Kupfer-p-phenolsulfonats.

Wird die gesättigte Lösung des p-Salzes mit überschüssigem Pyridin zersetzt, so krystallisiert ein blaues Salz in feinen Nadelchen aus, das zweifellos ein Analagon des entsprechenden Ammoniakats darstellt



0.3100 g Substanz: 0.0278 g Cu.

Ber. Cu 8.76 % Gef. Cu 8.96 %.

Komplexe Verbindungen der beiden Kupferkresolsulfonate.

Die Sulferierung des o-Kresols, die zu den o-Kresol-p- und o-Kresol-o-Sulfonsäuren führt, wurde in ähnlicher Weise bei ca. + 5° durchgeführt wie beim Phenol.¹ Die Darstellung der beiden Kupfersalze geschah ebenfalls über die Bariumsalze.

a) Basisches Kupferkresol-o-sulfonat, $\text{C}_7\text{H}_6\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Cu}$.

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Kupfer-o-Kresol-o-sulfonats mit wenig Ammoniak zeigte sich wie beim entsprechenden

¹ Siehe BEILSTEIN, Handbuch II.

o-Phenolsulfonat die charakteristische Gelbfärbung. Bei vorsichtigem Verfahren liefs sich ein gelbgrünes Salz in kleinen Blättchen isolieren, dem die obige Zusammensetzung zukommt:



0.4881 g Substanz: 0.1234 g Cu.

Ber. Cu. 25.47 %/o. Gef. Cu. 25.29 %/o.

b) Komplexes grünes Ammoniumsalz der Kupfer-o-kresol-o-sulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{Cu}(\text{OH})\text{SO}_3\text{NH}_4(\text{NH}_3)$.

Durch Behandeln einer wässerigen Lösung des o-Salzes mit überschüssigem Ammoniak liefs sich aus der tiefgrünen Lösung ein dunkelgrünes Salz in rhombischen Tafeln isolieren, das mit dem Salz der Kupfer-o-phenolsulfonsäure die grösste Ähnlichkeit aufwies.



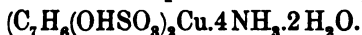
0.2950 g Substanz: 0.0619 g Cu.

0.3990 g Substanz: 0.0451 g NH_3 .

Ber. Cu 21.06 %/o NH_3 11.31 %/o.

Gef. Cu 20.99 %/o NH_3 11.36 %/o.

c) Ammoniakat des Kupfer-o-kresol-p-sulfonats,



Das der entsprechenden Phenolverbindung äufserst ähnliche Salz krystallisiert aus den tiefblauen ammoniakalischen Lösungen des Kupferkresol-p-sulfonats in saphirblauen grossen rhombischen Nadeln.



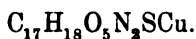
0.3927 g Substanz: 0.0487 g NH_3 .

Ber. NH_3 12.59 %/o. Gef. NH_3 12.41 %/o.

d) Pyridiniumsalz der o-Kupferkresolsulfonsäure,



Auf Zusatz von Pyridin zu einer wässerigen Lösung des Kupfersalzes der o-Kresol-o-Sulfonsäure krystallisierte aus der dunkelgrünen Flüssigkeit ein dem Pyridinsalz der Kupfer-o-phenolsulfonsäure ähnliches Salz in dunkelolivgrünen Nadelchen aus, die sich in Wasser wenig mit gelbgrüner Farbe lösten



0.4732 g Substanz: 0.0703 g Cu.

Ber. Cu 14.93 %/o. Gef. Cu 14.87 %/o.

e) Pyridinverbindung des Kupferkresol-p-sulfonats,
(C₇H₇O₄S)₂Cu.4Py.

Wurde zu einer alkoholisch-wässrigen Lösung des Kupfer-o-kresol-p-sulfonats Pyridin im Überschufs zugesetzt, so entstand eine tiefblaue Lösung, aus der nach einiger Zeit ein dunkelblaues Salz in schönen Nadeln ausfiel.



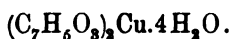
0.3462 g Substanz: 0.0291 g Cu.

Ber. Cu 8.43 %. Gef. Cu 8.42 %.

Einwirkung von Ammoniak und Pyridin auf die Kupfersalze der drei Oxybenzoesäuren.

Das Kupfersalz der Salicylsäure wurde durch Vermischen warmer Lösungen von Bariumsalicylat und Kupfersulfat sowie durch Eindampfen der grünen Lösung im Vakuum dargestellt; höhere Temperatur (über ca. 70°) ist zu vermeiden, da dann schon die Ausscheidung basischer Salze beginnt.

Das Salz krystallisiert in kleinen hellblauen Nadeln, die vier Moleküle Krystallwasser enthalten, was mit den Angaben anderer Autoren übereinstimmt.

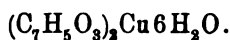


0.2913 g Substanz: 0.0437 g Cu.

Ber. Cu 15.52. Gef. Cu 15.03.

Nach Messungen der Leitfähigkeit, die bei verschiedenen Präparaten keine gute Übereinstimmung lieferten, ist die grünliche Lösung des Kupfersalicylats, wie auch CALAME¹ durch Potentialmessungen fand, weitgehend elektrolytisch dissoziiert.

Das Kupfersalz der p-Oxybenzoesäure, aus dem Ammoniumsalz und Kupfersulfat dargestellt, krystallisiert in kleinen hellblauen Nadeln.



0.5544 g Substanz: 0.0773 g Cu und 0.1357 g H₂O.

Ber. Cu 14.26 % H₂O 24.25 %.

Gef. Cu 13.95 % H₂O 24.53 %.

Das Salz verliert das Wasser bei etwa 107° und ist in Wasser schwer löslich.

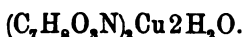
Das Kupfersalz der m-Oxybenzoesäure bildet winzige schwer

¹ l. c.

lösliche Nadelchen von grünblauer Farbe und scheint mit einem Molekül Wasser zu krystallisieren.

a) Ammoniumsalz der Kupfersalicylsäure,
 $\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Aus der Lösung des Kupfersalicylats liefs sich durch Einwirkung von verdünntem Ammoniak ein in kleinen blaugrünen Nadelchen krystallisierendes Salz isolieren, das sich in Wasser mit grüner Farbe löste. Das Salz wurde nur zweimal erhalten und wir sind nicht imstande die Bedingungen seiner Entstehung genau zu präzisieren.



0.4077 g Substanz: 0.0624 g Cu.

0.3020 g Substanz: 0.025 g NH_3 .

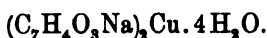
Ber. Cu 15.59 % NH_3 8.37 %.

Gef. Cu 15.32 % NH_3 8.30 %.

Es dürfte wohl sicher das Analogon des bereits bekannten Kaliumsalzes der Kupfersalicylsäure vorliegen. Das

b) Natriumsalz der Kupfersalicylsäure, $\text{Cu}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kann leicht auf folgende Weise dargestellt werden:

3.5 g Salicylsäure wurden mit 20 ccm Natronlauge, die 1 g NaOH enthält, in Lösung gebracht; hierzu werden 1.6 g kryst. Kupfersulfat in 10 ccm Wasser tropfenweise hinzugegeben bis ein bleibender grüner Niederschlag entsteht, der durch Zugabe von Natronlauge (1 g in 10 ccm Wasser) wieder in Lösung gebracht wird. Nach einiger Zeit krystallisiert das Salz in schönen, olivgrünen Blättchen aus, die sich in Wasser unter Zersetzung lösen.



0.1985 g Substanz: 0.0352 g Cu.

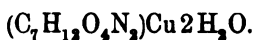
0.1985 g Substanz: 0.0635 g Na_2SO_4 .

Ber. Cu 14.01 % Na 10.18 %.

Gef. Cu 14.17 % Na 10.37 %.

c) Ammoniakverbindung des basischen Kupfersalicylats,
 $\text{Cu}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wird eine verdünnte Kupfersalicylatlösung mit verdünntem Ammoniak ($n/10$ Salicylat und $9/10 n$ Ammoniak) versetzt, so scheidet sich meistens nach einigem Stehen aus der Lösung ein Salz in grossen tiefdunkelblauen prismatischen Nadeln und Tafeln ab, dem der Analyse zufolge obige Zusammensetzung zukommt.



0.3560 g Substanz: 0.0779 g Cu.

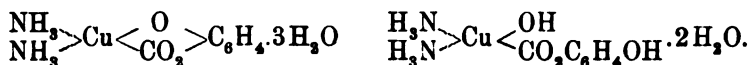
0.2983 g Substanz: 0.0355 g NH₃.

Ber. Cu 22.10 % NH₃ 11.86 %.

Gef. Cu 21.88 % NH₃ 11.92 %.

Große blaue, fast schwarz erscheinende Krystalle, die zerrieben ein blaues Pulver darstellen und sich in Wasser schwer, unter allmählicher Zersetzung lösen. Mit wässrigem Ammoniak entsteht eine tiefgrüne Lösung, die bei großer Ammoniakkonzentration mehr blaugrün erscheint. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz unter Ammoniakverlust grün und bildet wahrscheinlich basisches Kupfersalicylat.

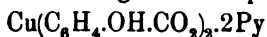
Das Salz besitzt die der Ammoniakverbindung des Kupfer-o-phenolsulfonats entsprechende Zusammensetzung, welche letztere wir seiner grünen Farbe entsprechend als Ammoniumsalz einer Kupferphenolsulfonsäure formulierten. Die blaue Farbe der eben beschriebenen Ammoniakverbindung des Salicylats spricht gegen die Auffassung eines Ammoniumsalzes einer komplexen Kupfersalicylsäure, sondern vielmehr für das Vorliegen eines Ammoniakats etwa im Sinne der folgenden Formeln:



Dafs in den grünen ammoniakalischen Lösungen des Kupfersalicylats ein kupferhaltiges Anion vorliegt, konnte ebenfalls durch qualitative Überführungsversuche in NERNST'S Apparatur wahrscheinlich gemacht werden. Die Kupferlösung enthielt $\frac{1}{20}$ äq. Kupfersalicylat und $\frac{6}{10}$ norm. Ammoniak, die Zusammensetzung der Überschichtungsflüssigkeit war wie früher angegeben. Der Effekt war weniger deutlich zu beobachten als bei den früheren Versuchen.

Beim Versetzen einer alkoholischen Kupfersalicylatlösung mit Pyridin tritt Blaugrünfärbung auf und nach dem Abdunsten resultiert die

d) Pyridinverbindung des Kupfersalicylats,



in kleinen hellblauen säulenförmigen Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind, sich aber in wässrigem Pyridin mit tiefgrüner Farbe lösen.



0.2975 g Substanz: 0.0382 g Cu.

Ber. Cu 12.82%. Gef. Cu 12.83%.

Welche Konstitution dieser Verbindung zu erteilen ist, bleibt unentschieden.

e) Ammoniakat des Kupfer-p-Oxybenzoats, $(C_7H_5O_3)_2Cu \cdot 2NH_3$.

p-Oxybenzoesaures Kupfer gibt mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak zum Unterschied vom salicylsauren Salz eine tiefblaue Lösung, aus der sich ein dunkelblaues Komplexsalz isolieren liefs, das in Blättchen krystallisiert.



0.3000 g Substanz: 0.0418 g Cu.

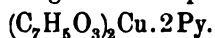
0.3847 g Substanz: 0.0287 g NH_3 .

Ber. Cu 13.77%. NH_3 7.39%.

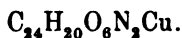
Gef. Cu 13.95%. NH_3 7.46%.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, die ammoniakalischen Lösungen sind bei geringen Ammoniakkonzentrationen intensiv grün und enthalten höchstwahrscheinlich, wie einleitend auseinander gesetzt, einen anionischen Komplex. Die Lösungen des Salzes in konzentrierterem Ammoniak (ca. $\frac{2}{1}$ normal) sind intensiv blau und enthalten ein Kation $(Cu \cdot nNH_3)^+$, was auch durch qualitative Überführungsversuche sichergestellt wurde, bei denen die früheren Konzentrationsverhältnisse in Anwendung kamen.

f) Pyridinverbindung des Kupfer-p-oxybenzoats,



Durch Behandeln des trockenen Kupfersalzes der p-Oxybenzoesäure mit alkoholischer Pyridinlösung liefs sich ein in hellblau-violetten Nadelchen krystallisierendes Salz gewinnen, das auf Grund seiner Farbe wohl als Analogon des Ammoniakats anzusprechen ist.



0.2030 g Substanz: 0.0261 g Cu.

Ber. Cu 12.82%. Gef. Cu 12.87%.

Das Salz löst sich in Alkohol und Wasser mit grüner Farbe.

Leipzig, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1907.

Über Wismutoxydulverbindungen II.¹

Von

W. HERZ und ARTHUR GUTTMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

Über das Wismutchlorür.

Eine ganze Reihe von Methoden zur Herstellung des Wismutchlorürs ist beschrieben worden.² Von ihnen erschien uns am aussichtsreichsten das Zusammenschmelzen von äquivalenten Mengen Wismut und Wismutchlorid nach WEBER³: $\text{Bi} + 2\text{BiCl}_3 = 3\text{BiCl}_2$. Da die Analyse von BiCl_2 dieselben Prozentzahlen wie das Gemenge von $1\text{Bi} + 2\text{BiCl}_3$ liefert, so konnte der Existenzbeweis des Chlorürs durch die Analyse nicht erbracht werden, und wir entschlossen uns daher, ein Schmelzdiagramm von Wismut und Wismutchlorid aufzunehmen.

Die Schmelzversuche führten wir in folgender Weise aus. Wir stellten aus Jenenser Glas ein Gefäß von etwa 10 ccm Inhalt und einer Gestalt her, die im Querschnitt das nachstehende Bild liefert.

Durch das Ansatzrohr *A* konnten bestimmte Mengen von Wismutchlorid und Wismut eingeführt werden, worauf die Öffnung bei *C* zugeschmolzen wurde. Das blind endigende Rohr *B* diente zur Aufnahme eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes, dessen beide Drähte durch eine dünne Glasröhre isoliert waren, und das nach einem Normalstickstoffthermometer geeicht war. Das Gefäß samt Thermoelement paßte genau in den Hohlraum eines drehbaren Heraeuschen elektrischen Ofens und wurde oben und unten mit

¹ Fortsetzung von Bd. 53 (1907), 63.

² Literaturzusammenstellung siehe bei W. HERZ: Artikel Wismut in AREGG's Handbuch der anorganischen Chemie.

³ *Pogg. Ann.* 107 (1859), 596.

Asbest eingehüllt. Durch Einschalten des Stromes wurde zuerst bei vertikaler Stellung des Ofens der Inhalt des Gefäßes geschmolzen, das Gefäß dann am Ansatzrohr herausgenommen und die flüssige Schmelze gut durchgeschüttelt. Darauf wurde das Gefäß wieder eingesetzt und nochmals auf 50—100° über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Dann wurde der Strom ausgeschaltet, der Ofen in horizontale Lage gebracht und die Abkühlung derart beobachtet, daß die Stellung des mit dem Thermoelement verbundenen Voltmeters in Zwischenräumen von 15 Sekunden abgelesen und jede Ablesung auf Koordinatenpapier eingetragen wurde. Als Erstarrungspunkte wurden die Richtungsänderungen der so erhaltenen Kurven angesehen. Unterkühlungen sind leider häufig. Jede Abkühlungskurve wurde mindestens zweimal aufgenommen.

Der Schmelzpunkt des von KAHLBAUM bezogenen Wismuts zu 267°¹ und des Wismutchlorids zu 227°² war von uns schon vor Anstellung dieser Versuche durch Beobachtung der Verflüssigung dieser Stoffe im Röhrchen beim Erhitzen im Schwefelsäurebade festgestellt worden.

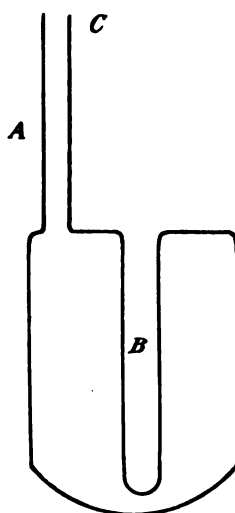


Fig. 1.

Das Schmelzdiagramm von Wismut-Wismutchlorid entspricht der folgenden Tabelle:

g Wismut	g Wismutchlorid	Verhältnis BiCl ₃ : Bi ✓	Erstarrungs- punkt ✓
1.0843	25.1753	1 : 0.06	193°
3.0328	25.1753	1 : 0.18	177
4.3594	25.1753	1 : 0.26	164
5.5215	29.0698	1 : 0.29	156
8.5138	29.0698	1 : 0.44	162
8.2689	24.9751	1 : 0.5	163
9.1389	24.9751	1 : 0.55	158
13.6073	24.9751	1 : 0.82	225

Die entsprechende Kurve erhalten wir, wenn wir in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die wachsenden Wismut-

¹ CLASSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 44 (1891), 411, gibt 264° u. MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 171, 273° an.

² MUIR, *Chem. News* 32 (1875), 277, gibt 225—230° an.

Über Wismutoxydulverbindungen II.¹

Von

W. HERZ und ARTHUR GUTTMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

Über das Wismutchlorür.

Eine ganze Reihe von Methoden zur Herstellung des Wismutchlorürs ist beschrieben worden.² Von ihnen erschien uns am aussichtsreichsten das Zusammenschmelzen von äquivalenten Mengen Wismut und Wismutchlorid nach WEBER³: $\text{Bi} + 2\text{BiCl}_3 = 3\text{BiCl}_2$. Da die Analyse von BiCl_2 dieselben Prozentzahlen wie das Gemenge von $1\text{Bi} + 2\text{BiCl}_3$ liefert, so konnte der Existenzbeweis des Chlorürs durch die Analyse nicht erbracht werden, und wir entschlossen uns daher, ein Schmelzdiagramm von Wismut und Wismutchlorid aufzunehmen.

Die Schmelzversuche führten wir in folgender Weise aus. Wir stellten aus Jenenser Glas ein Gefäß von etwa 10 ccm Inhalt und einer Gestalt her, die im Querschnitt das nachstehende Bild liefert.

Durch das Ansatzrohr *A* konnten bestimmte Mengen von Wismutchlorid und Wismut eingeführt werden, worauf die Öffnung bei *C* zugeschmolzen wurde. Das blind endigende Rohr *B* diente zur Aufnahme eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes, dessen beide Drähte durch eine dünne Glasröhre isoliert waren, und das nach einem Normalstickstoffthermometer geeicht war. Das Gefäß samt Thermoelement passte genau in den Hohlraum eines drehbaren Heraeus'schen elektrischen Ofens und wurde oben und unten mit

¹ Fortsetzung von Bd. 53 (1907), 63.

² Literaturzusammenstellung siehe bei W. HERZ: Artikel Wismut in ABEGG'S Handbuch der anorganischen Chemie.

³ *Pogg. Ann.* 107 (1859), 596.

Asbest eingehüllt. Durch Einschalten des Stromes wurde zuerst bei vertikaler Stellung des Ofens der Inhalt des Gefäßes geschmolzen, das Gefäß dann am Ansatzrohre herausgenommen und die flüssige Schmelze gut durchgeschüttelt. Darauf wurde das Gefäß wieder eingesetzt und nochmals auf 50—100° über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Dann wurde der Strom ausgeschaltet, der Ofen in horizontale Lage gebracht und die Abkühlung derart beobachtet, daß die Stellung des mit dem Thermoelement verbundenen Voltmeters in Zwischenräumen von 15 Sekunden abgelesen und jede Ablesung auf Koordinatenpapier eingetragen wurde. Als Erstarrungspunkte wurden die Richtungsänderungen der so erhaltenen Kurven angesehen. Unterkühlungen sind leider häufig. Jede Abkühlungskurve wurde mindestens zweimal aufgenommen.

Der Schmelzpunkt des von KAHLBAUM bezogenen Wismuts zu 267°¹ und des Wismutchlorids zu 227°² war von uns schon vor Anstellung dieser Versuche durch Beobachtung der Verflüssigung dieser Stoffe im Röhrchen beim Erhitzen im Schwefelsäurebade festgestellt worden.

Das Schmelzdiagramm von Wismut-Wismutchlorid entspricht der folgenden Tabelle:

g Wismut	g Wismutchlorid	Verhältnis BiCl ₃ : Bi ✓	Erstarrungs- punkt ✓
1.0343	25.1753	1 : 0.06	193°
3.0328	25.1753	1 : 0.18	177
4.3594	25.1753	1 : 0.26	164
5.5215	29.0698	1 : 0.29	156
8.5138	29.0698	1 : 0.44	162
8.2689	24.9751	1 : 0.5	163
9.1389	24.9751	1 : 0.55	158
13.6073	24.9751	1 : 0.82	225

Die entsprechende Kurve erhalten wir, wenn wir in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die wachsenden Wismut-

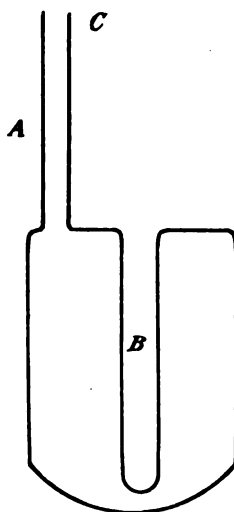


Fig. 1.

¹ CLASSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 44 (1891), 411, gibt 264° u. MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 171, 273° an.

² MUIR, *Chem. News* 32 (1875), 277, gibt 225—230° an.

mengen im Verhältnis zu 1 BiCl_3 und auf der Ordinatenachse die Erstarrungspunkte auftragen.

Der Gang der Erstarrungspunkte zeigt eine Spitze bei dem Verhältnis $1 \text{ BiCl}_3 : \frac{1}{2} \text{ Bi}$ gemäß der Verbindung BiCl_2 . Beim Zusammenschmelzen entsteht also das Wismutchlorür.

Das durch Zusammenschmelzen genau abgewogener Mengen $1 \text{ BiCl}_3 : \frac{1}{2} \text{ Bi}$ dargestellte Chlorür bildet nach dem langsamen Erkalten bis 1 cm lange und 1 mm dicke, schwarze, metallglänzende

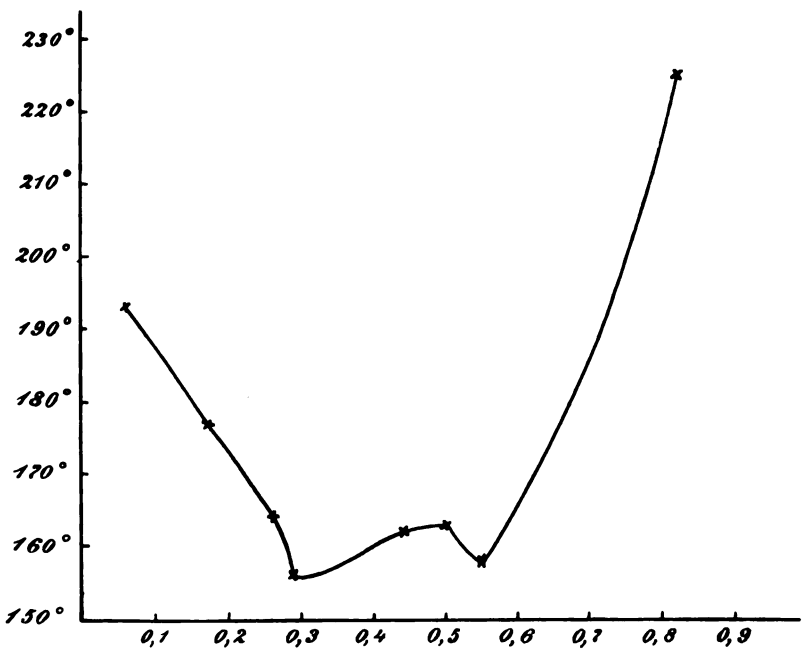


Fig. 2.

Nadeln vom spez. Gew. 4.85—4.88, bestimmt durch Wägung unter Nitrobenzol. Auch diese Dichtebestimmung beweist die Existenz der Verbindung BiCl_2 , da ein Gemisch von entsprechenden Mengen Wismut (spez. Gew. 9.75) und Wismutchlorid (spez. Gew. 4.48; von uns an durch Umschmelzen gereinigtem Wismutchlorid neu bestimmt) das spez. Gewicht 5.18 haben müßte.

Auffällig ist die schwarze Farbe des Salzes. Wahrscheinlich rührt sie von einer Spur durch Zersetzung freigewordenen und in fester Lösung gehaltenen festen Wismuts her; doch möchten wir auch daran erinnern, daß das unter GUTBIERS Leitung von

BIRCKENBACH¹ hergestellte reinste Wismutjodid BiJ_3 , ebenfalls dunkel (schwarzgrau) und metallglänzend ist.

Nachdem wir, wie in unserer ersten Mitteilung beschrieben ist, durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über Wismutoxydul zu einem Körper gelangt waren, dessen Analyse auf die Formel BiS gestimmt hatte, lag es nahe zu versuchen, ob nicht auch die Herstellung von Wismutchlorür durch Überleiten von Chlorwasserstoffgas über das Oxydul möglich ist. Infolgedessen stellten wir die folgenden Versuche an:

Wismutoxydul (nach dem Verfahren von TANATAR hergestellt) wurde in eine Verbrennungsröhre gebracht, die sich in einem doppel-seitig durchbohrten Trockenschrank befand, und im Kohlensäure-strome bei 140° getrocknet. Dann wurde möglichst luftfreies und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas, das wir aus Chlorammonium durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure entwickelten, bei $110\text{--}120^\circ$ über das Oxydul geleitet. Das andere Ende der Verbrennungsröhre führte in ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure, um den Zutritt von Feuchtigkeit mög-lichst abzuhalten. Das anfangs schwarze Pulver färbte sich grau und sinterte dann zu einer graphitähnlichen Masse zusammen. Nachdem das ganze Material gleichmäßig verändert war, ließen wir im Kohlensäurestromen erkalten. Die Röhre wurde sodann zer-schlagen und ihr Inhalt möglichst schnell in den Exsiccator ge-bracht.

Analyse: 0.4807 g Substanz gaben 0.4418 g Bi_2S_3
 $\%$ Wismut berechnet auf BiCl_3 74.7 $\%$
 $\%$ Wismut nach der Analyse 74.7 $\%$.

Die Chlorbestimmungen fielen immer etwas zu hoch (bis 0.75 $\%$) aus, was bei Gegenwart von Schwermetallen infolge Verunreinigung des Chlorsilbers durch basische Salze nicht selten ist.²

Das spezifische Gewicht der im Exsiccator getrockneten Masse, das mehrfach bestimmt wurde, lag zwischen 5.1 und 5.2, war also in Übereinstimmung mit dem für ein Gemenge von $2\text{BiCl}_3 + 1\text{Bi}$ berechneten Werte. Durch Überleiten von Chlorwasserstoff über Wismutoxydul entsteht also kein Chlorür, sondern ein entsprechend zusammengesetztes Gemisch.

Dieses Gemenge läßt sich im-zugeschmolzenen Gefäße leicht

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 40 (1907), 1404.

² TREADWELL, Lehrb. der analyt. Chemie, 2. Bd., S. 235 (1907).

schmelzen. Bestimmt man nach dem Erkalten das spezifische Gewicht der erstarrten Schmelze, so findet man es zu 4.76, also so gut wie übereinstimmend mit den vorher angegebenen Werten für das Chlorür. Durch das Schmelzen ist natürlich auch hier die Verbindung entstanden.

Nachtrag zum Wismutsulfür.

Beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über Wismutoxydul hatten wir — nach den Angaben unserer ersten Mitteilung — einen Körper erhalten, dessen Analyse auf die Formel BiS stimmte. Das spezifische Gewicht dieses Körpers war von uns zu 7.7 bestimmt worden, was mit der Berechnung der Dichte für ein Gemenge $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ zusammenfiel. Wir hatten damals trotz dieser Übereinstimmung die Bildung des Sulfürs nach der Gleichung $\text{BiO} + \text{H}_2\text{S} = \text{BiS} + \text{H}_2\text{O}$ als wahrscheinlich angesehen. Nachdem wir aber nunmehr nachgewiesen haben, daß bei der analogen Darstellungsweise kein Chlorür, sondern ein aus $2\text{BiCl}_3 + 1\text{Bi}$ zusammengesetztes Gemenge entsteht, können wir auch unsere Behauptung für das Sulfür nicht mehr aufrecht erhalten. Da nach ATEN¹ auch durch Zusammenschmelzen von Wismut und Schwefel kein Beweis für die Bildung des Sulfürs gegeben werden kann, so ist die Frage nach der Existenz dieses Körpers in Übereinstimmung mit VANINO und TREUBERT² zurzeit als eine offene zu bezeichnen.

Über das Wismutbromür.

Nach unseren beim Chlorür gewonnenen Erfahrungen suchten wir zunächst den Existenzbeweis des Bromürs durch ein Schmelzdiagramm zu liefern, wobei wir die erforderlichen Versuche in der beim Chlorür ausführlich geschilderten Weise anstellten.

Den Schmelzpunkt des Bromids fanden wir bei 215°.

g Wismut	g Wismutbromid	Verhältnis BiBr ₃ : Bi	Erstarrungs- punkt ✓
3.9683	24.7507	1 : 0.34	194°
5.5654	26.4195	1 : 0.45	191
6.1438	26.4195	1 : 0.49	198
3.7078	15.7533	1 : 0.51	196
5.1020	15.7533	1 : 0.70	188

Als Kurve dargestellt ergibt sich die folgende Figur:

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 386.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 32 (1899), 1072.

Auch hier zeigt sich bei dem Verhältnis $1 \text{ BiBr}_3 : \frac{1}{2} \text{ Bi}$, welches dem Bromür entspricht, eine Spitze im Diagramm, was die Bildung der entsprechenden Verbindung erweist.

Das durch Zusammenschmelzen genau abgewogener Mengen dargestellte Wismuthbromür ist blättrig krystallinisch und von grauschwarzer Farbe. Sein durch Wägung unter Nitrobenzol bestimmtes

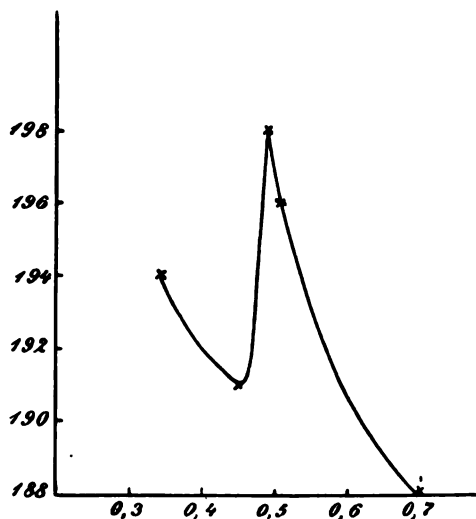


Fig. 3.

spezifisches Gewicht beträgt 5.9. Der für ein äquivalentes Gemenge von Wismut und Wismuthbromid (Dichte 5.604) errechnete Wert würde 6.07 betragen.

Auch beim Bromür versuchten wir die Darstellung durch Überleiten von Bromwasserstoff über Wismutoxydul, wobei die Versuchsanordnung dieselbe war wie beim Chlorür. Bei 180° erhielten wir eine schwarze, metallisch glänzende, hygroskopische Masse, deren Analyse aber nur schlecht stimmende Zahlen lieferte, so daß wir nach unseren Erfahrungen beim Chlorür diese Versuche bald aufgaben.

Über das Wismutjodür.

Nachdem wir nachgewiesen haben, daß durch Zusammenschmelzen von entsprechenden Mengen Wismut mit Wismutchlorid resp. -bromid das Chlorür resp. Bromür entstehen, haben wir beim Jodür auf die Aufnahme des Schmelzdiagramms verzichtet und nur direkt den durch Zusammenschmelzen von $2 \text{ BiJ}_3 + 1 \text{ Bi}$ erhaltenen

Körper untersucht. Das Jodür ist metallglänzend und krystallisiert. Gegen Wasser und verdünnte Säuren ist es — im Gegensatz zum Chlorür und Bromür — ziemlich beständig. Sein spez. Gewicht ist 6.5; für ein äquivalentes Gemenge von Jodid (spez. Gewicht 5.65) und Metall beträgt der berechnete Wert 6.06. Diese Differenz zwischen gefundener und berechneter Dichte ist auch ein Beweis, daß der zusammengesmolzene Körper kein Gemenge sein kann. Der genauen Bestimmung des Schmelzpunktes stellt sich die Tatsache entgegen, daß sich das Jodür beim Erhitzen unter Jodabscheidung zersetzt.

Breslau, Chem. Institut der Universität, 9. Dezember 1907.

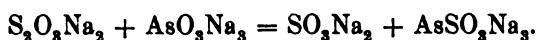
Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1907.

Über eine Reduktion des Kupfersulfids zu Kupfersulfür auf nassem Wege.

Von

R. F. WEINLAND und L. STORZ.

Im Verein mit A. GUTMANN¹ hatte der eine von uns früher beobachtet, daß beim Erwärmen von Natriumthiosulfat mit tertiärem Natriumarsenit Natriumsulfit und tertiäres Natriummonosulfoxyarsenat gebildet werden:



Das Thiosulfat wird also hierbei zu Sulfit reduziert, indem ihm 1 Atom Schwefel durch das Arsenit entrissen wird. Dieses geht seinerseits in Natriummonosulfoxyarsenat² über, d. h. ein Arsenat, in dem 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel ersetzt ist:

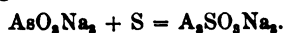


¹ *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 409.

² Das tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat war zuerst von PREIS, *Ann. Chem.* 257 (1890), 178, beim Kochen von arseniger Säure mit Natriumsulfid neben anderen sulfurierten Arsenaten erhalten worden; bei dieser Reaktion wird das dreiwertige Arsen dadurch fünfwertig, daß ein Teil der arsenigen Säure zu Arsen reduziert wird:

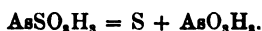


Später erhielten WEINLAND und RUMPF, *Z. anorg. Chem.* 14 (1897), 42, das tertiäre Natriummonosulfoxyarsenat durch Kochen von tertiärem Natriumarsenit mit der berechneten Menge Schwefel:

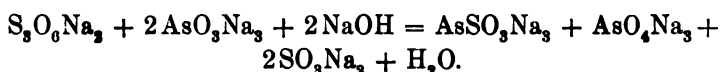
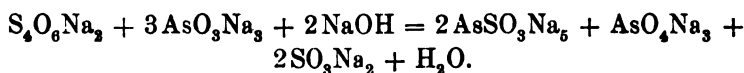


Dieses Salz krystallisiert wie das tertiäre Natriumarsenat mit 12 Mol. H₂O.

Beide Salze bilden farblose Prismen. Fügt man zur Lösung des Natriummonosulfoxyarsenats Salzsäure und erwärmt man, so zerfällt die Monosulfoxyarsensäure in arsenige Säure und Schwefel:

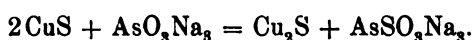


A. GUTMANN hat sodann noch die Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Natriumtetrathionat¹ und Natriumtrithionat² untersucht. Beide wurden zu Sulfit reduziert, während Monosulfoxyarsenat und Arsenat entstanden:



Aus diesen Reaktionen ergab sich, daß Natriumarsenit gewissen schwefelhaltigen Verbindungen Schwefel zu entreißen, d. h. sie zu reduzieren vermag.

Wir haben nun untersucht, ob dies auch bei Sulfiden der Fall ist, und wir haben gefunden, daß Kupfersulfid beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer Lösung von tertiärem Natriumarsenit leicht und vollständig zu Kupfersulfür reduziert wird:



Wir erhitzen z. B. das aus 2.5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($= \frac{1}{100}$ Mol) mit Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelkupfer mit einer Lösung von 1.0 g³ As_2O_3 und 1.5 g NaOH in etwa 20 ccm Wasser. Schon nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde war die Reaktion beendet. Die grünschwarze Farbe des Cuprisulfids war in die braunschwarze des Cuprosulfids übergegangen. Wir filtrierten das Kupfersulfür ab und trockneten es, nachdem wir es sorgfältig gewaschen hatten.

0.3625 g lieferten 0.3575 g $CuO = 78.80\%$ Cu und 0.5205 g $BaSO_4 = 19.72\%$ S.

0.2084 g lieferten 0.2058 g $CuO = 78.91\%$ Cu.

Ber. für Cu_2S : 79.87% Cu, 20.13% S.

Gef.: „ „ 78.80 „ 19.72 „

„ „ „ 78.91 „ — —

Daß die mit dem Schwefelkupfer erwärmte Arsenitlösung Monosulfoxyarsenat enthielt, ging einmal daraus hervor, daß sie beim Erhitzen mit Salzsäure eine reichliche Abscheidung von

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 1728.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 3277.

³ Dies ist das Doppelte der nach der obigen Gleichung berechneten Menge arseniger Säure.

Schwefel lieferte (siehe oben Anmerkung S. 429); sodann daraus, daß sich jenes Salz aus der Lösung beim Stehen über Schwefelsäure ausschied. Es bildete farblose Prismen. 0.880 g lieferten 0.478 g $\text{BaSO}_4 = 7.45\%$ S; berechnet für $\text{AsSO}_3\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 7.28% S.

Das tertiäre Natriumarsenit hat also auch in diesem Falle sein Reduziervermögen für Schwefelverbindungen bewiesen.

Bezüglich des durch Schwefelwasserstoff aus Cuprisalzlösungen gefällten Schwefelkupfers ist zu bemerken, daß es zwar der Zusammensetzung nach der Formel CuS entspricht, daß ihm aber nach B. BRAUNER¹ durch Schwefelkohlenstoff wechselnde Mengen Schwefel entzogen werden, wonach es als ein Gemenge von CuS mit Cu_2S erscheint. Niemals entzieht aber nach BRAUNER Schwefelkohlenstoff dem Körper so viel Schwefel, daß Cu_2S zurückbleibt. Nach J. THOMSEN² besteht der Niederschlag aus einem Gemenge von Cu_4S_3 mit Schwefel. Dagegen fand A. RÖSSING,³ daß er in der Tat Cuprisulfid, CuS , vorstellt.⁴

Hiernach enthält der Niederschlag jedenfalls Cuprisulfid, wenn er auch nicht vollständig daraus besteht, und die obigen Versuche beweisen, daß Cuprisulfid durch Arsenit zu Sulfür reduziert wird.

Diese Bildungsweise des Kupfersulfürs eignet sich auch sehr gut zu seiner Darstellung auf nassem Wege.

Wir haben sodann noch untersucht, ob Pyrit und Markasit von Arsenitlösungen angegriffen werden. Es zeigte sich, daß bei mehrtägigem Erhitzen der aufs feinste gepulverten Mineralien mit einer Lösung von tertiärem Natriumarsenit der Pyrit Spuren von Schwefel, der Markasit geringe Mengen davon abgibt. Dies ging aus der mehr oder weniger kleinen Abscheidung von Schwefel beim Erhitzen der Arsenitlösung mit Salzsäure hervor.

Daß der Markasit etwas mehr reduziert wird als der Pyrit, entspricht der auch sonst beobachteten größeren Zersetzlichkeit des Markasits im Vergleich zum Pyrit.

In anderer Weise verläuft die Einwirkung von Natriumarsenit auf Magnetkies. Die Arsenitlösung gibt, nachdem sie einige Zeit mit dem feingepulverten Magnetkies erhitzt wurde, mit verdünnter Salzsäure eine Fällung von Arsentrisulfid. Hieraus geht hervor,

¹ *Chem. News* 74 (1896), 99.

² *Ber. deutsch chem. Ges.* 11 (1878), 2043.

³ *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 413.

⁴ Für dieses erklären ihn auch die meisten Lehrbücher der analytischen Chemie.

dafs aus dem Magnetkies bei dieser Reaktion unter der Einwirkung des Wassers Schwefelwasserstoff und eine Sauerstoffverbindung des Eisens entstehen; durch den ersteren wird ein Teil des Arsenits in Sulfarsenit verwandelt.

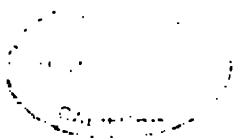
In demselben Sinne verläuft die Einwirkung von Arsenit auf das dem Eisenoxyd entsprechende Ferrisulfid, Fe_2S_3 . Dieses bildet sich nach BERZELIUS beim Eintragen eines Ferrisalzes in überschüssiges Schwefelalkalimetall. Dafs dieses Sulfid wirklich Ferrisulfid ist, hat H. N. STOKES¹ bewiesen, indem er es mit Zinkhydroxyd erwärmte: Hierbei entstanden Ferrihydroxyd und Schwefelzink. Als wir dieses Sulfid mit Arsenitlösung erhitzen, erhielten wir einerseits wiederum eine Eisensauerstoffverbindung und andererseits gab die Arsenitlösung mit Salzsäure eine Fällung von Arsentrisulfid. Es hatte also auch in diesem Falle die Arsenitlösung das Sulfid nicht reduziert, sondern aus diesem waren wiederum unter der Einwirkung des Wassers Oxyd und Schwefelwasserstoff entstanden.

In analoger Weise zerfällt Ferrosulfid beim Kochen mit Arsenitlösung. Dagegen erleiden hierbei Zink-, Cadmium-, Blei-, Wismut- und Quecksilbersulfid keine Veränderung.

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 304; *Chem. Centrbl.* 1907 I, 1663.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 12. Dezember 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1907.







C036236712

7



