



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

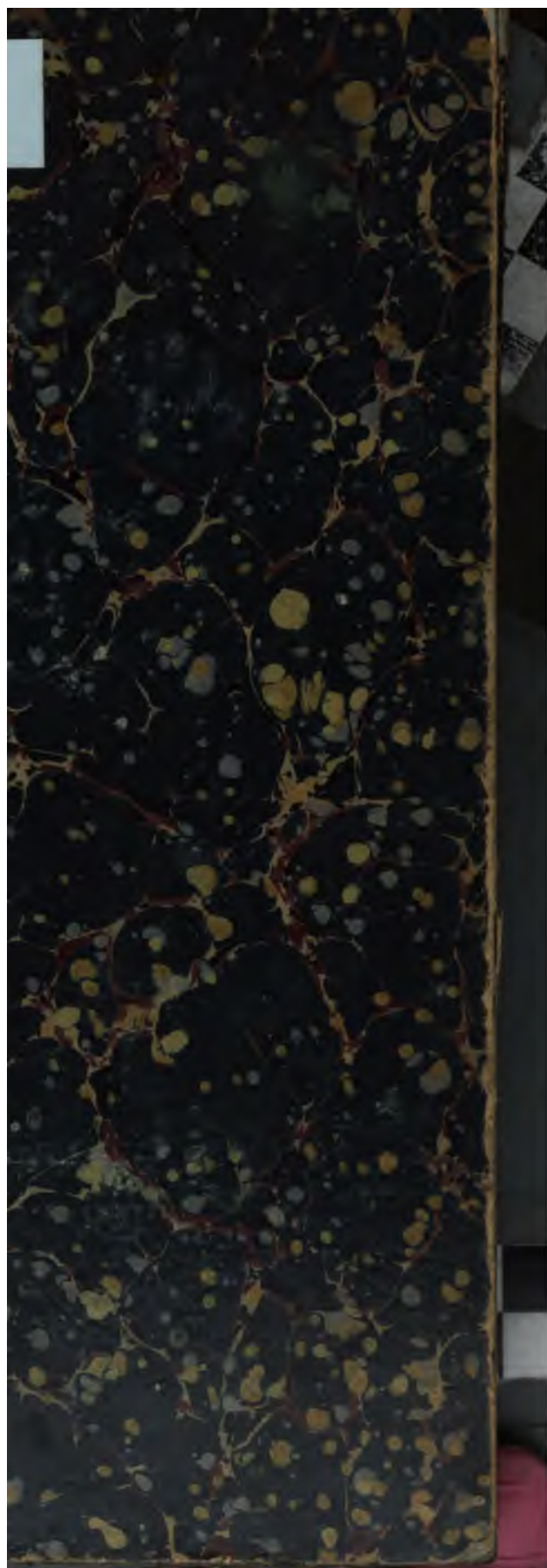
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. 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.



CHEMISTRY  
LIBRARY

LIBRARY  
OF THE  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

*Class*











# Zeitschrift

für

# Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

**R. ABEGG**-Breslau, **J. M. VAN BEMMELN**-Leiden, **M. BERTHELOT**-Paris,  
**B. BRAUNER**-Prag, **F. W. CLARKE**-Washington, **A. CLASSEN**-Aachen,  
**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.**  
**MALLET**-Virginia, **D. MENDELEJEFF**-St. Petersburg, **H. MOISSAN**-Paris,  
**L. MOND**-London, **W. NERNST**-Berlin, **TH. W. RICHARDS**-Cambridge,  
Mass., **H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM**-Amsterdam, **H. E. ROSCOE**-London,  
**A. ROSENHEIM**-Berlin, **K. SEUBERT**-Hannover, **W. SPRING**-Lüttich,  
**T. E. THORPE**-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.



Hamburg und Leipzig.  
**Verlag von Leopold Voss.**

*Ausgegeben am 3. Oktober 1905. — Die Zeitschrift erscheint in unangefangenen 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 beigefügt.)

	Seite
Charles P. Flora, Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums in Lösungen von Kadmiumsulfat. (30. Juli 1905.)	1
Charles P. Flora, Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums aus seinen Chloridlösungen. (30. Juli 1905.)	13
Charles P. Flora, Zusatzbemerkung über die Bestimmung des Kadmiums mit der rotierenden Kathode und Zusammenfassung der Ergebnisse. (30. Juli 1905.) . . . . .	20
A. Gutbier, Studien über das Palladium. (5. August 1905.) . . . . .	23
F. Haber und G. van Oordt, Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. (8. August 1905.) . . . . .	42
Julius Meyer, Das Atomgewicht des Siliciums II. (14. August 1905.)	45
Theodore William Richards und Roger Clark Wells, Revision der Atomgewichte von Natrium und Chlor. (4. August 1905.) . . . . .	56
M. Levin und G. Tammann, Über Mangan-Eisenlegierungen. XVI. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (15. August 1905.) . . . . .	136

Dieses Heft ist ausgegeben am 3. Oktober 1905.

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

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 27. September 1905):

- J. H. van't Hoff, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Die Calciumvorkommnisse bis 25°. (12. September 1905.)
- J. Bellucci, Über Palladiumdioxydhydrat. (16. September 1905.)
- L. Wöhler und H. Kasarnowsky, Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Alkalierdhalogenide. (19. September 1905.)

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 BEMMELN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,  
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,  
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.  
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,  
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS, Cambridge,  
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,  
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,  
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen.

herausgegeben von

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

Siebenundvierzigster Band.

Mit 87 Figuren im Text und 6 Tafeln.



Hamburg und Leipzig.  
Verlag von **Leopold Voss.**  
1905.

50  
227  
1.17

**CHEMISTRY  
LIBRARY**



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 3. Oktober 1905.

	Seite
CHARLES P. FLORA, Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums in Lösungen von Kadmiumsulfat. (30. Juli 1905.) . . . . .	1
CHARLES P. FLORA, Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums aus seinen Chloridlösungen. (30. Juli 1905.)	13
CHARLES P. FLORA, Zusatzbemerkung über die Bestimmung des Kadmiums mit der rotierenden Kathode und Zusammenfassung der Ergebnisse. (30. Juli 1905.) . . . . .	20
A. GUTBIER, Studien über das Palladium. (5. August 1905.) . . . . .	23
F. HABER und G. VAN OORDT, Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. (8. August 1905.) . . . . .	42
JULIUS MEYER, Das Atomgewicht des Siliciums II. (14. August 1905.) .	45
THEODORE WILLIAM RICHARDS und ROGER CLARK WELLS, Revision der Atomgewichte von Natrium und Chlor. (4. August 1905.) . . . . .	56
M. LEVIN und G. TAMMANN, Über Mangan-Eisenlegierungen. XVI. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (15. August 1905.) . . . . .	136

### Heft 2.

Ausgegeben am 20. Oktober 1905.

THEODORE WILLIAM RICHARDS, Revision des Atomgewichtes von Strontium. Zweite Mitteilung: Die Analyse von Strontiumchlorid. (4. August 1905.) . . . . .	145
M. DITTRICH, Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen“ bei zersetzten Gesteinen. (14. August 1905.) . .	151
W. GUERTLER und G. TAMMANN, Über die Verbindungen des Eisens mit Silicium. XVII. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (15. August 1905.) . . . . .	163
EDUARD JORDIS und W. LUDWIG, Über Silikatanalyse II. (16. August 1905.)	180
OTTO RUFF und KURT STÄUBER, Über das Nitrosylfluorid (NOF). Mit 3 Figuren im Text. (21. August 1905.) . . . . .	190
P. C. E. MERRUM TERWOOT, Untersuchungen über das System: Brom und Jod. Mit 15 Figuren im Text. (21. August 1905.) . . . . .	203
J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Mit 17 Figuren im Text. (12. September 1905.) . . . . .	244
JULIUS MEYER, Über die Flüchtigkeit des Indiumoxyds. (6. September 1905.)	281
I. BELLUCCI, Über Palladiumdioxydhydrat. In Antwort auf die Mitteilung von L. WÖHLER und J. KÖNIG. (16. September 1905.) . . . . .	287

### Heft 3.

Ausgegeben am 9. November 1905.

	Seite
G. TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse III. Mit 19 Figuren im Text. (1. September 1905.) . . . . .	289
JAMES BROWN, Weitere Untersuchung über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumpermanganat in Gegenwart verschiedener anorganischer Salze. (27. August 1905.) . . . . .	314
E. GROSCHEFF, Über die Jodsäure. Mit 5 Figuren im Text. (8. September 1905.) . . . . .	331
LOTHAR WÖHLER und H. KASARNOWSKI, Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihaloide. Mit 2 Figuren im Text. (19. September 1905.) . . . . .	353
E. EBLER, Gasometrische Bestimmung des Kupfers mit Hydrazinsalzen. Mit 1 Figur im Text. (26. September 1905.) . . . . .	371
E. EBLER, Die gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Hydrazinsalze und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Quecksilbersalze. Mit 1 Figur im Text. (26. September 1905.) . . . . .	377
A. H. W. ATEN, Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel. Mit 6 Figuren im Text und 1 Tafel. (6. September 1905.)	386
JULIUS MEYER, Über eine Modifikation des Kalomels. (6. September 1905.)	399

### Heft 4.

Ausgegeben am 20. November 1905.

O. BAUER, Beitrag zur Kenntnis des Baryumoxyds und seiner Hydrate. Die Darstellung eines neuen Hydrats. Mit 5 Figuren im Text. (29. September 1905.) . . . . .	401
FRANZ NOVAK, Physikalisch-chemische Studien über Kadmiumlegierungen des bleihaltigen Zinks. Mit 7 Figuren im Text und 3 Tafeln. (2. Oktober 1905.) . . . . .	421
F. P. TREADWELL u. W. A. K. CHRISTIE, Über die Dichte des Chlorgases. Mit 1 Figur im Text. (10. Oktober 1905.) . . . . .	446
CARL BENEDICKS, Über die Anwendung der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung für den festen Zustand. Mit 1 Figur im Text. (16. Oktober 1905.) . . . . .	455
OTTO BRILL, Über Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden. Mit 1 Figur im Text. (11. Oktober 1905.) . . . . .	464

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 47.

---



## Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums in Lösungen von Kadmiumsulfat.

Von

CHARLES P. FLOBA.<sup>1</sup>

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung aus diesem Laboratorium<sup>2</sup> wurde die Anwendung einer rotierenden Kathode zur schnellen Bestimmung von Kupfer, Silber und Nickel beschrieben; später<sup>3</sup> konnte auch ihre Anwendbarkeit für die Bestimmung von Kadmium und anderen Metallen nachgewiesen werden. Durch die vorliegende Untersuchung sollen die Versuchsbedingungen näher festgelegt werden, die zur sicheren Bestimmung des Kadmiums mit Hilfe der rotierenden Kathode erforderlich sind. Der benutzte Apparat ist früher bereits beschrieben worden. Da es sich gezeigt hatte, daß aus dem Kadmiumsulfat in einer schwach schwefelsauren Lösung das Kadmium elektrolytisch ausgefällt werden kann,<sup>4</sup> so bildete dies Verfahren den Ausgangspunkt der Untersuchung.

### I. Bestimmung aus schwefelsauren Lösungen.

Es wurde eine Kadmiumsulfatlösung hergestellt; die ungefähr 16.6 g Salz im Liter enthielt. Von dieser wurden bestimmte Mengen sorgfältig aus Büretten abgemessen, auf ein gewünschtes Volumen verdünnt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:4) versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Bei zwei verschiedenen Lösungen ergaben sich folgende Zahlen:

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> GOOCH und MEDWAY, *Am. Journ. Science* [4] 17 (1903), 320.

<sup>3</sup> MEDWAY, *Am. Journ. Science* [4] 18 (1904), 56.

<sup>4</sup> l. c.

Lösung A.

Nr. d. Versuches	Angew. Lösung in ccm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4) Tropfen	Zeit in Minut.	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Gefunden Kadmium in g
1	15	5	18	0.4—1.0	1.2— 3.0	8	0.1111
2	15	5	10	0.4—0.5	1.2— 1.5	8	0.1090
3	15	5	16	0.4—0.9	1.2— 2.7	8	0.1115
4	15	7	35	0.5—1.0	1.5— 3.0	8	0.1117
5	15	12	25	1.0—1.5	3.0— 4.5	8	0.1115
6	15	10	35	1.0—1.5	3.0— 4.5	8	0.1120
7	15	18	80	1.5—2.0	4.5— 6.0	8	0.1119
8	15	15	25	1.5—2.0	4.5— 6.0	8	0.1117
9	30	nicht best.	15	3.0—4.0	9.0—12.0	8	0.2235
10	20	12	35	2.0—3.0	6.0— 9.0	8	0.1491
11	15	nicht best.	60	2.0	6.0	8	0.1120

Bei den Versuchen 1—4 zeigten sich nach der angegebenen Zeit noch Spuren von Kadmium in der Flüssigkeit; bei den folgenden sieben Versuchen war jedoch alles Metall in zufriedenstellender Form auf der Kathode niedergeschlagen. Aus diesen Versuchen wurde daher der Gehalt der Lösungen berechnet; aus dem Mittelwerte der Reihe ergibt sich, daß in jedem Kubikzentimeter der Lösung 0.007454 g Kadmium sind.

Bei einer zweiten Lösung wurden folgende Resultate erhalten:

Lösung B.

Nr. d. Versuches	Angew. Lösung in ccm	Zeit in Minuten	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Gefunden Kadmium in g
1	20	27	1.0—1.5	3.0— 4.5	7.9	0.0816
2	25	30	2.0—3.0	6.0— 9.0	7.9	0.1018
3	25	55	2.5—4.0	7.5—12.0	7.6	0.1019
4	30	25	2.0—2.5	6.0— 7.5	12.0	0.1224
5	30	20	1.0	3.0	7.8	0.1223
6	30	10	1.5—2.5	4.5— 7.5	7.8	0.1226

Aus dem Mittel dieser sechs Bestimmungen erhält man 0.10194 g Cd für je 25 ccm Lösung, oder 0.0040776 g für 1 ccm. Dieser Wert wurde als Titer angenommen.



Ein Punkt, der in den früheren Veröffentlichungen nicht erwähnt wurde, der aber für die Bestimmung des Kadmiums große Wichtigkeit besitzt, ist die Verdünnung. Die früheren Versuche wurden bei einer Verdünnung von 65—75 ccm ausgeführt; hierbei ergaben sich aber verschiedene Übelstände, denn die letzten Spuren des Metalles ließen sich nur mit erheblichen Zeitverlusten aus der Lösung abscheiden. Man erkennt dies aus der Zeitdauer der meisten Versuche im Vergleich zur Dauer der beiden letzten Versuche der zweiten Reihe, bei denen die Verdünnung nur 45 bis 50 ccm betrug. Außerdem erwies es sich — zur Vermeidung mechanischer Verluste ratsam, nicht mehr als 0.2—0.25 g Metall auf der Kathode niederzuschlagen; besser noch ist es, geringere Mengen anzuwenden. — Die Stromdichte muß auch in den angegebenen Grenzen gehalten werden, weil sonst ein schwammiger Niederschlag entsteht. Kadmium scheint besondere Neigung zur Bildung dieser schwammigen Massen zu haben, die man nicht zur Wägung bringen kann und deren Auftreten bei dieser Untersuchung die größten Schwierigkeiten gemacht hat. Die besten Versuchsbedingungen sind die folgenden: Kadmiumsulfat (entsprechend 0.2—0.25 g Cd) wird in 45—50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Elektrolyse unterworfen; es genügen 15 Minuten zur vollständigen Abscheidung des Metalles auf der Kathode. Es ist nicht erforderlich, den Elektrolyten zu erhitzen, weil die entwickelte Stromwärme eine hinreichende Temperaturerhöhung gibt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die überschüssige Schwefelsäure durch Ammoniak neutralisiert, der Strom unterbrochen, die Kathode entfernt, sorgfältig mit Wasser und Alkohol gewaschen und über freier Flamme getrocknet. Ist der Niederschlag nicht schwammig, so erfolgt die Trocknung in wenigen Minuten und es ist keinerlei Gefahr, daß Oxydation des Metalles eintritt. — Natürlich kann man auch nach Beendigung der Elektrolyse zuerst den Strom durch Widerstände schwächen, dann die Kathode stillstehen lassen und die Flüssigkeit abhebern, ohne Gefahr zu laufen, die Metallschicht zu beschädigen.

## II. Bestimmung in acetathaltigen Lösungen.

Weiterhin wurde die Anwendung acetathaltiger Lösungen, wie sie EDGAR T. SMITH empfohlen hat, bei der Elektrolyse mit rotierender Kathode untersucht. Ursprünglich benutzte SMITH eine

Lösung von Kadmiumoxyd in Essigsäure;<sup>1</sup> später fand er jedoch, daß die Elektrolyse ebenso gut vor sich geht in einer Lösung des Nitrats, Chlorids oder Sulfats von Kadmium, die einen Überschufs von Natriumacetat enthält.<sup>2</sup> Bei der Untersuchung über die Anwendbarkeit dieser Methode auf die Bestimmung des Kadmiums aus der Sulfatlösung auf der rotierenden Kathode wurden zwei Arbeitsweisen verwendet, die auch bereits EXNER<sup>3</sup> bei seinen Untersuchungen über die rotierende Kathode benutzt hatte.

Bei der Reihe A der folgenden Versuche liefs ich gemessene Mengen von Kadmiumsulfat aus einer Bürette auslaufen, fügte die angegebene Menge Natriumacetat in Lösung, sowie etwas Kalium-

Reihe A.

Nr.	Angew. Cd in g	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> in g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in g	Strom- stärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1864	1.5	0.5	2.0	6.0	8.0	—	<sup>4</sup>	—
2	0.1491	2.0	1.0	1.5	4.5	8.0	15	<sup>5</sup>	—
3	0.1118	0.5	1.0	1.0	3.0	8.0	20	0.1121	+0.0003
4	0.1491	1.5	0.5	0.9	2.7	8.0	15	0.1494	+0.0003
5	0.1491	1.5	0.5	0.9	2.7	8.0	15	0.1496	+0.0005
6	0.1223	1.5	0.5	0.75	2.25	7.5	20	0.1237	+0.0014

Reihe B.

Nr.	Angew. Cd in g	NaOH in g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in g	Strom- stärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1491	Überschufs	0.5	1.25	3.75	8.0	10	0.1496	+0.0005
2	0.1491	0.2	0.5	0.8	2.4	8.0	15	0.1491	±0.0000
3	0.1491	0.2	0.5	0.8	2.4	8.0	15	0.1493	+0.0002
4	0.1223	0.5	0.2	1.0	3.0	12.0	20	0.1223	±0.0000
5	0.1223	0.5	0.2	1.0	3.0	12.0	20	0.1223	±0.0000
6	0.1223	0.2	0.5	1.25	3.75	7.5	10	0.1227	+0.0004

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 11 (1878), 2048.

<sup>2</sup> Amer. Chem. Journ. 2 (1880), 41.

<sup>3</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903), 896.

<sup>4</sup> Nicht gewogen, weil der Niederschlag nicht haftete. Der Strom war für die vorhandene Kadmiummenge zu groß.

<sup>5</sup> Niederschlag war schwammig und blätterte ab. Es war zu viel Flüssigkeit vorhanden.

sulfat zur Erhöhung des Leitvermögens hinzu, verdünnte das Ganze auf das gewünschte Volumen und elektrolysierte wie bei der schwefelsäurehaltigen Lösung. — Bei Reihe B fällte ich das Kadmium in einer gemessenen Menge durch Natriumhydroxyd, löste den Niederschlag in einem sehr geringen Überschuss von Essigsäure, setzte wie vorher Kaliumsulfat zu und elektrolysierte.

In beiden Versuchsreihen betrug das Volumen 60—65 ccm; der sechste Versuch in beiden Reihen zeigt das Ergebnis bei einer Konzentration von 45—50 ccm. Es hat dann der Niederschlag die Neigung, schwammig zu werden, was in Reihe A ausgesprochener hervortritt. Bei größerer Verdünnung geht die Abscheidung des Kadmiams schnell und in guter Form vonstatten. Der Niederschlag ist ziemlich kristallinisch und dicht und kann leicht ausgewaschen werden, so daß die Methode sehr gut ist, wenn man vom Sulfat ausgeht; beim Chlorid und Nitrat tritt anderes Verhalten auf, das später besprochen werden soll. — Die zweite Form des Verfahrens scheint bessere Resultate zu geben als die erste. Es müssen jedoch gewisse Bedingungen eingehalten werden. Mehr als 0.1500 g Metall sind nicht mit Sicherheit zu bestimmen; ein schwammiger Niederschlag ist nur zu vermeiden, wenn die normale Stromdichte nicht mehr als 3.0 Ampère beträgt; schliesslich muß aus denselben Gründen ein großer Überschuss des Elektrolyten vermieden werden.

### III. Bestimmung in cyanidhaltigen Lösungen.

Die Abscheidung des Kadmiams aus einer Lösung des Doppelcyanids hat stets sehr gute Resultate gegeben und die Ergebnisse bei Anwendung der rotierenden Kathode sind mit den früheren Erfahrungen in guter Übereinstimmung. Stromstärke und Menge des Elektrolyten können in weiten Grenzen geändert werden. Die abgeschiedene Metallhaut ist schön silberglänzend und so dicht, daß man sie nur schwierig entfernen kann; sie läßt sich sehr schnell trocknen. Die vollständige Abscheidung des Metalles geht nicht so schnell vonstatten, wie aus den Sulfat- oder Acetatlösungen, immerhin aber ist die Geschwindigkeit für praktische Zwecke ausreichend. Es muß bei der Elektrolyse dafür Sorge getragen werden, daß die Flüssigkeit nicht schäumt, weil dadurch die Abscheidung der letzten Kadmiumspuren etwas verzögert wird. Im allgemeinen war ein Volumen von 65—70 ccm zweckmäÙig. Die Lösung wurde in ein Becherglas von geeigneter GröÙe gebracht, das Kadmium-

hydroxyd mit Natriumhydroxyd gefällt und der Niederschlag wieder in Kaliumcyanid gelöst. Die folgenden Werte wurden erhalten:

Nr.	Angew. Cd in g	NaOH in g	KCN in g	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Minuten	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1491	1.5	0.5	2.5	7.5	8	35	0.1498	+0.0007
2	0.1491	1.0	0.5	2.5—4.5	7.5—13.5	8	30	0.1490	-0.0001
3	0.1223	1.5	1.0	2.5	7.5	8	35	0.1225	+0.0002

#### IV. Bestimmung in Lösungen von Pyrophosphaten.

BRAND<sup>1</sup> hat die Anwendung einer Natriumpyrophosphatlösung bei der elektrolytischen Metallbestimmung — u. a. auch für Kadmium — empfohlen: es wurde jetzt die Anwendbarkeit dieses Verfahrens bei der rotierenden Kathode untersucht. Das Kadmium wurde in jedem Falle mit der angegebenen Menge Natriumpyrophosphat gefällt, der Niederschlag in überschüssigem Ammoniumhydroxyd (Reihe A) oder in Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1.7 (Reihe B), in Schwefelsäure (Reihe C) oder in Salzsäure (Reihe D) gelöst und die Lösung elektrolysiert. Das Volumen betrug 60 ccm.

Nr.	Angew. Cd in g	Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> in g	NH <sub>4</sub> OH	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Minuten	Gef. Cd in g	Fehler in g
Reihe A.									
1	0.1491	0.5	15 ccm (1 : 4)	1.0—1.5	3.0—4.5	8	15	0.1498	+0.0007
2	0.1491	0.5	Überschufs	0.4	1.2	8	15	0.1489	-0.0002
3	0.1864	0.5	15 ccm (konz.)	0.7	2.1	8	15	0.1869	+0.0005
Reihe B.									
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1.7 sp. Gw.)									
4	0.1491	1.0	1.0 ccm	1.0	3.0	8	30	0.1496	+0.0005
5	0.1864	1.0	1.0 „	1.0—1.5	3.0—4.5	8	30	0.1857	-0.0006
6	0.1491	1.0	1.0 „	1.0	3.0	8	30	0.1493	+0.0002
Reihe C.									
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
7	0.1491	1.0	2 ccm (1 : 4)	2.0—2.5	2.0—7.5	8	30	0.1501	+0.0010
8	0.1864	0.5	Überschufs	1.0—2.0	3.0—6.0	8	35	0.1862	-0.0002
Reihe D.									
HCl									
9	0.1491	0.5	kl. Übersch.	1.0	3.0	8	37	0.1499	+0.0008
10	0.1491	0.5	„ „	1.0	3.0	8	36	0.1486	-0.0005

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 28 (1889), 581.

Es können nun zwar ziemlich genaue Resultate erhalten werden, doch ist die Methode nicht so zuverlässig, wie die vorher beschriebenen; auch sind die Versuchsbedingungen enger begrenzt. Besonders muß darauf geachtet werden, daß ein zu starker Strom vermieden wird, da sonst ein schwammiges Metall ausfällt. Folgendes sind die Versuchsergebnisse.

Bei Nr. 1 und 3 wurde wenig Schwefelsäure zugesetzt, um das Leitvermögen zu erhöhen; die Zeit wurde jedoch hierdurch nicht abgekürzt, weil das Metall schwammig ausfiel.

Bei Nr. 5 war nicht das ganze Kadmium ausgefällt.

Bei Nr. 7 war der Niederschlag schwammig.

### V. Bestimmung in Phosphatlösungen.

Die Anwendung von Lösungen der Orthophosphate in Phosphorsäure zur Elektrolyse wurde von SMITH<sup>1</sup> empfohlen. Bei der Prüfung dieser Methode unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Nr.	Angew. Cd in g	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ in g	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:7) in ccm	Gesamt- vol. in ccm	Strom- stärke in Amp.	N. D. <sup>100</sup> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Minuten	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1491	0.5	1.0	75	1.0—1.2	3.0—3.6	8	20	0.1477	-0.0014
2	0.1491	0.5	5.0	75	2.0—2.5	6.0—7.5	8	23	0.1496	+0.0005
3	0.1491	0.5	5.0	75	2.0—1.5	6.0—4.5	8	30	0.1508	+0.0017
4	0.1491	0.5	3.0	75	2.5	7.5	12	25	0.1502	+0.0011
5	0.1491	0.5	4.0	75	2.5	7.5	8	25	0.1485	-0.0006
6	0.1491	0.5	2.0	75	2.5	7.5	12	35	0.1501	+0.0010
7	0.1864	0.25	2.0	75	2.0—3.0	6.0—9.0	12	40	0.1861	-0.0003
8	0.1491	0.3	1.5	75	3.5	10.5	12	30	0.1502	+0.0011
9	0.1019	0.25	5.0	75	2.5—3.0	7.5—9.0	7.8	30	0.1024	+0.0005
10	0.1019	0.25	5.0	75	3.0—3.5	9.0—10.5	7.8	30	0.1027	+0.0008
11	0.1223	0.2	5.0	75	3.0—3.5	9.0—10.5	7.8	40	0.1221	-0.0002

Nr. 1: Nicht alles Metall abgeschieden. Nr. 2: Schwache Gelbfärbung mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Nr. 3: Schwache Gelbfärbung mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Nr. 4: Schwammig. Nr. 5: Nicht alles abgeschieden. Nr. 6: Schwammig. Nr. 10: Schwammig. Nr. 11: Schwache Reaktion mit  $\text{H}_2\text{S}$ .

Aus dieser Versuchsreihe ersieht man, daß die Methode ziemlich gute Resultate geben kann, wenn die folgenden Bedingungen genau

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 12 (1890), 329.

eingehalten werden: Bei einem Gesamtvolumen von 75 ccm wird das Kadmium mit 0.25 g Dinatriumhydrophosphat gefällt, der Niederschlag mit 5 ccm Phosphorsäure (1:7) gelöst und die Lösung mit einem Strome von 8 Volt Spannung elektrolysiert. Wenn die normale Stromdichte 9 Ampère nicht übersteigt, so ist nach 30 Minuten das Metall vollständig in guter Form ausgefällt.

#### VI. Bestimmung in Oxalatlösungen.

Auf die Oxalatsmethode wurde viele Mühe verwandt; trotzdem konnte eine zufriedenstellende Metallabscheidung nicht erreicht werden. Bei Anwesenheit von Ammonoxalat — sogar in geringen Mengen — war das Metall sehr schwammig. Wurde Natriumoxalat allein angewandt, so fielen die Resultate viel zu hoch aus, auch wenn nur die geringstmögliche Menge zur Erzeugung des Doppelsalzes benutzt wurde.

Auflösen der Oxalate in verschiedenen Reagentien führte auch nicht zu besseren Ergebnissen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die ausgeführten Versuche.

(S. Tabelle, S. 9.)

Bei Nr. 1, 2, 3, 6, 8, 9, 14, 15, 17 und 18 wurden sehr schwammige Niederschläge erhalten und Nr. 7 war so schwammig, daß es nicht gehörig getrocknet und daher auch nicht gewogen werden konnte. Bei den Versuchen 4, 9, 10, 14, 15 und 18 wurde das Kadmium in der angegebenen Zeit nicht völlig ausgefällt. Bei Nr. 10 war der Niederschlag nicht festhaftend. Bei Nr. 16 wurde Oxalat gefällt und vom Strom nicht zersetzt.

#### VII. Bestimmungen in Lösungen mit Harnstoff u. dergl.

BALACHOWSKY<sup>1</sup> erhielt gute Resultate bei der Elektrolyse von Kadmiumsalzlösungen unter Zusatz von Harnstoff und verschiedenen Aldehyden. Bei Anwendung von Kadmiumsulfat boten diese Lösungen für die rotierende Kathode keine Schwierigkeiten, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt. Die Niederschläge waren grau, dicht und trockneten schnell. Die Lösungen wurden auf 60—70 ccm verdünnt. Die günstigsten Ergebnisse erhielt man mit der Spannung von sechs hintereinandergeschalteten Akkumulatoren, also mit etwa 11.8 Volt.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 131 (1900), 385.

Nr.	Angew. Cd in g	NH <sub>4</sub> -Oxalat in g	Kal. oxalat in g	Lösungsmittel	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1491	Überschuß	—	—	3.0	9.0	12	?	0.1558	+0.0067
2	0.1491	geringer Überschufs	—	—	2.5	7.5	12	30	0.1506	+0.0015
3	0.1491	2.0	0.5	—	2.0—2.5	6.0—7.5	8	25	0.1531	+0.0040
4	0.1491	—	0.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 Tr.	2.5	7.5	8	30	0.1476	-0.0015
5	0.1491	—	8.0	—	2.0	6.0	6.2	20	0.1507	+0.0016
6	0.1118	4.0	—	—	1.5	4.5	6.1	20	0.1272	+0.0154
7	?	—	5.0	NH <sub>4</sub> OH einige ccm	2.0—3.5	6.0—10.5	6—8	18	?	?
8	0.1118	—	5.0	—	1.5	4.5	6.0	15	0.1129	+0.0011
9	0.1019	—	4.0	—	2.0—3.0	6.0—9.0	8	20	0.0995	-0.0024
10	0.1019	—	6.0	—	0.5—1.5	1.5—4.5	4—6	85	0.0982	-0.0037
11	0.1019	—	5.0	—	1.0	3.0	5.5	55	0.1033	+0.0014
12	0.1019	—	7.0	—	0.5	1.5	4	55	0.1030	+0.0011
13	0.1223	2.0	8.0	—	0.1—0.15	0.3—0.45	4	60	0.1236	+0.0013
14	0.1223	2.0	8.0	—	0.02—0.10	0.06—0.3	4	76	0.1229	+0.0006
15	0.1223	KOH 1 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verd. 10 ccm	—	Oxalsäure 5 g	3.0	9.0	8	40	0.0876	-0.0347
16	0.1223	KOH 0.25 g	—	Oxalsäure 10 g	—	—	—	—	—	—
17	0.1019	—	—	Oxalsäure 1 g	1—2	3—6	8	85	0.1038	+0.0014
18	0.1019	—	—	Oxalsäure 3.5 g	3	9	8	60	0.1018	-0.0001

Nr.	Angew. Cd in g	Stromstärke in Amp.	N. D <sub>100</sub> in Amp.	Zeit in Min.	Gefund. Cd in g	Fehler in g
Reihe A. 3 g Harnstoff.						
1	0.1019	0.25—0.5	0.75—1.5	35	0.1018	-0.0001
2	0.1223	0.2	0.6	35	0.1223	±0.0000
3	0.1223	0.25—0.5	0.75—1.5	30	0.1230	+0.0007
Reihe B. Formalin, 2 ccm.						
1	0.1019	0.1—1.0	0.3—3.0	30	0.1018	-0.0001
2	0.1223	0.2—1.0	0.6—3.0	30	0.1224	+0.0001
3	0.1223	0.2—1.0	0.6—3.0	30	0.1225	+0.0002
Reihe C. Acetaldehyd, 2 ccm.						
1	0.1019	0.1—0.8	0.3—2.4	35	0.1022	+0.0003
2	0.1223	0.1—0.8	0.3—2.4	30	0.1228	+0.0005
3	0.1223	0.1—0.8	0.3—2.4	30	0.1222	-0.0001

Da das Leitvermögen der Lösungen mit Harnstoff und den Aldehyden verhältnismäßig gering ist, so wurde der Einfluss von Elektrolytzusätzen untersucht. Hierdurch wurde die Abscheidung sehr beschleunigt, aber das gefällte Metall zeigte solche Neigung schwammig zu werden, dass dies Verfahren nicht sehr zu empfehlen ist. Folgendes sind die Beleganalysen:

Reihe A: 3 g Harnstoff, Dauer 20 Minuten. E. M. K. = 7.8 Volt. Stromstärke = 0.5 Ampère. N. D<sub>100</sub> = 1.5 Ampère.

Nr.	Angew. Cd in g	Elektrolyt	Gef. Cd in g	Fehler in g	Bemerkungen
1	0.1019	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.5 g	0.1031	+0.0022	schwammig
2	0.1019	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.5 g	0.1031	+0.0022	schwammig
3	0.1019	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4) 5 Trpf.	0.1023	+0.0004	guter Niederschlag
4	0.1019	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4) 3 Trpf.	0.1027	+0.0008	etwas schwammig
5	0.1019	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:4) 8 Trpf.	0.1027	+0.0008	etwas schwammig

Reihe B: Formaldehyd (Formalin) 2.5 ccm, Dauer 20 Minuten. E. M. K. = 7.9 Volt. Stromstärke bei Beginn 0.5 Ampère, am Ende 1.0 Ampère (N. D<sub>100</sub> = 1.5—3.0 Ampère). Die Metallschicht war immer gut. Zur Erhöhung des Leitvermögens wurden 10 Tropfen verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt.

Nr.	Angew. Cd in g	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1019	0.1020	+0.0001
2	0.1019	0.1019	+0.0000



**Bestimmungen in Formiatlösungen.**

Die Anwendung von Kaliumformiatlösungen mit geringem Überschuß von Ameisensäure ist empfohlen worden;<sup>1</sup> ich konnte jedoch dies Verfahren für die rotierende Kathode nicht anwendbar machen. Bei Gegenwart von Kaliumformiat — auch in den geringsten Mengen — waren die Niederschläge schwammig. Aus Lösungen mit freier Ameisensäure schlägt sich Kadmium in guter Form nieder, jedoch erst nach längerem Hindurchgehen des Stromes. Die folgenden Werte zeigen die Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens. Bei den Versuchen 8 und 9 liegen wohl die günstigsten Versuchsbedingungen vor.

Nr.	Angew. Cd in g	Ges. Lsg. v. KCHO <sub>2</sub> in cem	HOCHO	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1019	2	—	1.0—2.0	3—6	8	17	Nicht gewogen. Niederschlag blätterte und fiel ab	
2	0.1223	0.5	—	0.4	1.2	8	—		
3	0.1223	0.5	—	0.4	1.2	8	—		
4	0.1223	0.5	—	0.4	1.2	8	—		
5	0.1223	—	15 Trpf	0.25—0.8	0.75—2.4	12	25	0.1228	+0.0005
6	0.1223	—	15 Trpf	0.25—0.8	0.75—2.4	8	25	0.1212	-0.0010
7	0.1223	—	21 Trpf	0.5—1.5	1.5—4.5	12—16	35	0.1202	-0.0021
8	0.1019	—	1.5 cem	0.5—1.0	1.5—3.0	12	60	0.1022	+0.0003
9	0.1223	—	1.5 cem	0.4—1.0	1.2—3.0	12	55	0.1218	-0.0005

Bei den Versuchen 5, 6 und 7 wurde das Kadmium in der angegebenen Zeit nicht vollständig ausgefällt, wie sich bei der Prüfung der Lösungen mit Schwefelwasserstoff zeigte.

**IX. Bestimmungen in Tartratlösungen.**

Bei den Versuchen mit Ammoniumtartratlösungen wurden keine zufriedenstellenden Resultate erhalten, weil das Metall schwammig

Nr.	Angew. Cd in g	Weinsäure in g	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1223	3	0.5—1.0	1.5—3.0	8	20	0.1212	-0.0011
2	0.1223	2	0.5	1.5	8	30	0.1216	-0.0007
3	0.1223	2	0.5	1.5	8	50	0.1215	-0.0008
4	0.1019	3	1.5	4.5	11.8	18	0.1022	+0.0003

<sup>1</sup> WARWICK, *Z. anorg. Chem.* 1 (1892), 285. — AVERY u. DALES, *Journ. Am. Chem. Soc.* 19 (1897), 380.

ausfiel. Enthielt die Lösung nur Weinsäure, so waren die erhaltenen Werte ziemlich gut, wie die vorstehende Tabelle zeigt.

Prüfung mit Schwefelwasserstoff zeigte, daß bei Nr. 1, 2 und 3 — Verdünnung 70 ccm — nicht alles Kadmium gefällt war; bei Nr. 4 betrug das Volumen 50 ccm. Es ist zu bemerken, daß ebenso wie bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung auch hier die letzten Spuren Kadmium bei stärkeren Verdünnungen nur sehr schwierig zu entfernen sind.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1905.

## Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums aus seinen Chloridlösungen.

Von

CHARLES P. FLORA.<sup>1</sup>

In der vorstehenden Mitteilung<sup>2</sup> ist die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung von Kadmium aus den Lösungen seines Sulfats beschrieben worden; eine ähnliche Untersuchung über das Verhalten des Kadmiums in seinen Chloridlösungen soll hier mitgeteilt werden. Einige Unterschiede sind zu erwarten, da mit Sicherheit festgestellt ist, daß Kadmiumchlorid bei der Elektrolyse nicht nur positive Kadmium- und negative Chlorionen bildet, sondern auch komplexe negative Kadmiumchlorionen: außerdem zersetzt das Chlor nach seiner Abscheidung nicht direkt das Wasser unter Bildung von Sauerstoff, sondern es tritt frei in der Lösung auf. Daß sich hierdurch sehr wichtige Unterschiede geltend machen, zeigten einige qualitative Versuche, und deswegen wurde die elektrolytische Bestimmung des Kadmiums aus seinen Chloridlösungen näher untersucht.

Es wurde eine Lösung von geeigneter Konzentration hergestellt und ihr Gehalt durch verschiedene gut übereinstimmende Bestimmungen nach der Karbonatmethode festgestellt; diese Methode war besonders geprüft und als zuverlässig befunden worden. 30 ccm der Lösung enthielten 0.1589 g Kadmium, demnach enthielt 1 ccm 0.0052966 g Metall.

---

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

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 47, 1.

**I. Bestimmungen in schwefelsäurehaltigen Lösungen.**

Dies Verfahren wurde beim Chlorid ebenso ausgeführt wie beim Sulfat; die Resultate waren sehr zufriedenstellend. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Verdünnung richtig gewählt wird; denn aus verdünnteren Lösungen ist es fast unmöglich, die letzten Spuren des Metalles zu entfernen. Bei einer Verdünnung von 45 ccm erhielt man die besten Resultate. Vor der Elektrolyse wurde die Lösung mit 10 Tropfen Schwefelsäure (1 : 4) versetzt. Unter diesen Bedingungen ergaben sich die folgenden Zahlen.

Nr.	Angew. Cd in g	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1059	1.0—1.5	3.0—4.5	6.5—7.8	25	0.1054	—0.0005
2	0.1059	2.0—3.0	6.0—9.0	7.8	15	0.1058	—0.0001

**II. Bestimmungen in acetathaltigen Lösungen.**

Die Acetatmethode hat sich bei der Bestimmung von Kadmiumsulfat als eine der zufriedenstellendsten erwiesen, aber merkwürdigerweise ist sie gänzlich ungeeignet zur Elektrolyse des Metalles aus dem Chlorid. Das abgeschiedene Kadmium war immer schwammig, oft nicht fest haftend und liefs sich nicht quantitativ behandeln. Die „Schwammbildung“ war weniger ausgesprochen, wenn kein Kaliumsulfat vorhanden war, aber auch dann haftete das Metall nicht und liefs sich nicht zur Wägung bringen. Die versuchten Abänderungen der Methode sind zum Vergleich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Stromspannung betrug durchweg 7.8 Volt, die Verdünnung — aufer bei Nr. 4 — 45 ccm. Bei Versuch 4 wurde mit 65 ccm gearbeitet, doch war kein Vorteil bemerklich.

Nr.	Angew. Cd in g	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> in g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in g	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	Zeit in Min.	Bemerkungen
1	0.1324	1.5	0.5	1.5	4.5	13	sehr schwammig
2	0.1324	1.5	—	1.0	3.0	8	0.1314 g gefunden
3	0.1059	1.0	—	0.75	2.25	20	nicht haftend
4	0.1059	1.5	0.5	1.5	4.5	—	schwammig, nicht haftend
5	0.1059	1.5	—	1.0	3.0	—	2 ccm Formalin zugesetzt; schw.
6	0.1059	1.5	—	0.75	2.25	—	nicht haftend; kristallinisch
7	0.1059	0.5	0.5	1.0	3.0	—	„ „ „

### III. Bestimmungen in cyanidhaltigen Lösungen.

Die Anwendung cyanidhaltiger Lösungen gab beim Chlorid ebenso zufriedenstellende Resultate wie beim Sulfat. Wie dort, so muß auch hier das Schäumen der Flüssigkeit vermieden werden. Die passendste Verdünnung schien 65 ccm zu sein. Die erforderliche Zeitdauer ist etwas länger als beim Sulfat. Folgende Werte wurden erhalten:

Nr.	Angew. Cd in g	KCN in g	NaOH in g	Stromst. in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1824	1.5	1.0	4	12	7.8	35	0.1822	-0.0002
2	0.1824	1.5	1.0	4	12	7.8	40	0.1817	-0.0007

Bei Versuch Nr. 2 trat starkes Schäumen ein und eine Spur Kadmium blieb in Lösung, da die Fällung sehr verzögert war.

### IV. Bestimmungen in Lösungen von Pyrophosphaten.

Die verschiedenen Abarten der Pyrophosphatmethode gaben ganz zufriedenstellende Resultate, die in jeder Beziehung vergleichbar waren mit den Bestimmungen von Kadmiumsulfat in demselben Elektrolyten. Wie dort, so wurden auch hier durch Auflösen des Niederschlages in Ammoniumhydroxyd die besten Werte erhalten; an zweiter Stelle schien Schwefelsäure ein geeignetes Lösungsmittel zu sein.

Die Niederschläge aus Lösungen mit freier Phosphorsäure zeigten geringe Neigung, schwammig zu werden. Nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wurden die Metallschichten gut, aber die Fällung erfolgte nur langsam. Das Gesamtvolumen betrug in jedem Falle 45 ccm. 9.5 g Natriumpyrophosphat wurden verwendet. Die Stromspannung betrug 78 Volts.

Die folgenden Resultate wurden erhalten:

Nr.	Angew. Cd in g	Lösungsmittel	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1824	NH <sub>4</sub> OH, konz., 1 ccm	0.5	1.5	15	0.1827	+0.0003
2	0.1824	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (1.4), 12 Tropfen	0.75	2.25	35	0.1828	+0.0004
3	0.1824	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (sp. Gw. 1.7), 15 Tpf.	0.75—1.0	2.25—3.0	30	0.1831	+0.0007
4	0.1824	HCl, 1 : 4, 15 Tropfen.	0.7 —0.5	2.1 —1.5	45	0.1819	-0.0005

### V. Bestimmungen in phosphathaltigen Lösungen.

Beim Kadmiumchlorid muß Dinatriumhydrophosphat mit noch mehr Sorgfalt benutzt werden als beim Sulfat, wenn nur einigermaßen brauchbare Niederschläge erhalten werden sollen; selbst bei großer Vorsicht jedoch ist die Neigung zur Abscheidung schwammigen Metalles so hervortretend, daß diese Methode nicht empfehlenswert erscheint, wenn andere anwendbar sind.

Im folgenden sind die benutzten Lösungen zusammengestellt; das Volumen betrug immer 45 ccm.

Nr.	Angew. Cd in g	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> in g	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (sp. G. 1.7) in ccm	Strom- stärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.1059	0.25	5 ccm	2.0—3.0	6.0—9.0	7.8	15	0.1082	+0.0023
2	0.1324	0.25	2.5 ccm	2.0—3.0	6.0—9.0	7.8	13	0.1344	+0.0020
3	0.1324	0.20	10 Tropf.	1.0	3.0	7.8	15	0.1330	+0.0006
4	0.1324	0.20	6 „	0.25	0.75	7.8	35	0.1310	-0.0014

Nr. 1 und 2 gaben schwammige Niederschläge; die Flüssigkeit von Nr. 4 gab bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff nach Beendigung der Elektrolyse keine Färbung; aber diese Reaktion scheint hier nicht sehr empfindlich zu sein. Die Bedingungen von Nr. 3 sind wohl die vorteilhaftesten.

### VI. Bestimmungen in Oxalatlösungen.

Einige qualitative Versuche unter den Versuchsbedingungen, die beim Kadmiumsulfat die wenigst unbrauchbaren Niederschläge gegeben hatten, wurden auch beim Chlorid angestellt. Die Ergebnisse waren gleichfalls nicht befriedigend, so daß die Oxalatmethode ohne weitere Versuche aufgegeben wurde.

### VII. Bestimmungen in Lösungen von Harnstoff und dergl.

Einige qualitative Proben schienen zu zeigen, daß Lösungen mit Harnstoff, Formaldehyd oder Acetaldehyd für die Bestimmung des Kadmiums aus seinem Chlorid sehr geeignet wären; doch ergaben weitere Versuche, daß dies in der Tat nicht der Fall ist. Unter diesen Bedingungen wird das Kadmium viel schneller aus einer Chloridlösung als aus der Sulfatlösung gefällt und der Niederschlag scheint während der ersten Periode der Elektrolyse sehr

brauchbar zu sein. Das frei gemachte Chlor wirkt jedoch offenbar auf die vorhandenen organischen Substanzen ein unter Bildung von Verbindungen, die für die Ausfällung schädlich sind. Bei großer Sorgfalt lassen sich allerdings zufriedenstellende Ergebnisse erzielen, wie man aus der folgenden Tabelle sieht.

Reihe A: Harnstoff.

Nr.	Angew. Cd in g	Harnstoff in g	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt Zeit in Minut.	Gesamtvol.	Gef. Cd in g	Fehler in g	Bemerkungen
1	0.1324	3	1.0	3.0	12	20 60	0.1312	-0.0012	schwammig, nicht alles gefällt
2	0.1324	2	1.0	3.0	12	30 60	0.1336	+0.0012	schwammig, nicht alles gefällt
3	0.1324	3	1.0	3.0	7.8	15 55	0.1342	+0.0018	sehr schwammig, alles gefällt
4	0.1324	2	0.25	0.75	7.8	25 60	0.1324	±0.0000	alles gefällt
5	0.1324	2	0.5	1.5	12	20 60	0.1333	+0.0009	etwas schwammig, alles gefällt
6	0.1324	1	1.0	3.0	12	20 60	0.1370	+0.0046	sehr schwammig
7	0.1324	1.5	0.25—0.5	0.75—1.5	7.8	30 60	0.1328	+0.0004	gut
8	0.1324	1.5	0.25—0.5	0.75—1.5	7.8	30 60	0.1329	+0.0005	ziemlich gut

Es sind demnach zwischen 1.5—2 g Harnstoff anzuwenden und die Stromspannung soll 8 Volt nicht übersteigen, anstatt der beim Sulfat zulässigen 12 Volt. Die Reaktion mit Schwefelwasserstoff scheint in dieser Lösung nicht sehr empfindlich zu sein, so daß man bei jeder Bestimmung wenigstens 30 Minuten elektrolysieren muß. — Einige Autoren empfehlen zur Prüfung des Endpunktes der Fällung, das Niveau der Flüssigkeit um die Kathode zu erhöhen; dies ist hier aber nicht sehr zweckmäßig, da das auf der frischen Kathodenfläche abgeschiedene Metall am Ende der Elektrolyse fast nicht zu bemerken ist.

Eine Lösung mit Formaldehyd gab die folgenden Resultate:

(S. Tabelle, S. 18.)

Es folgt hieraus, daß es zweckmäßiger ist, eine etwas geringere Menge Formaldehyd zu verwenden als beim Sulfat. Die Stromspannung soll 8 Volt nicht übersteigen; zweckmäßig nimmt man ein etwas größeres Volumen (60 ccm).

**Reihe B: Formaldehyd (Formalin).**

Nr.	Angew. Cd in g	Formaldehyd in ccm	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt			Gef. Cd in g	Fehler in g	Bemerkungen
					Zeit in Minut.	Gesamtvol. ccm				
1	0.1324	3.0	0.25—1.5	0.75—4.5	7.8	20	45	0.1333	+0.0009	ziemlich gut
2	0.1324	2.0	0.50—2.0	1.50—6.0	11.8	15	45	0.1330	+0.0006	etwas schwammig
3	0.1324	1.5	0.75	2.25	7.8	30	60	0.1324	±0.0000	dicht
4	0.1324	1.5	1.0	3.0	7.8	35	60	0.1325	+0.0001	dicht

Noch notwendiger ist vorsichtiges Arbeiten beim Acetaldehyd, wenn zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden sollen.

**Reihe C: Acetaldehyd (95 %).**

Nr.	Angew. Cd in g	Aldehyd (95 %) in ccm	Stromstärke in Amp.	N. D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt			Gef. Cd in g	Fehler in g	Bemerkungen
					Zeit in Minut.	Gesamtvol. ccm				
1	0.1324	2.0	0.2—0.7	0.6—2.1	7.8	30	60	0.1311	-0.0013	nicht alles gefällt; etwas schwammig
2	0.1324	1.5	0.2	0.75	7.8	30	60	0.1346	+0.0022	schwammig
3	0.1324	0.5	0.2—1.0	0.6—3.0	7.8	65	60	0.1307	-0.0017	schwammig, nicht alles gefällt
4	0.1324	1.0	0.1—0.75	0.3—2.25	8.0	35	60	0.1328	-0.0001	guter Niederschlag

**VIII. Bestimmungen in Lösungen von Formiaten und Tartraten.**

Wie Kadmiumsulfat, so gab auch Kadmiumchlorid ungünstige Resultate bei der Elektrolyse von Lösungen, die neben Kaliumformiat Ameisensäure enthielten. Auch wenn Formiat fehlte, waren in ameisensauren Lösungen die Ergebnisse nicht zufriedenstellend. — Eine Lösung von 0.1324 g Kadmium in Form von Chlorid wurde mit 1.5 ccm Ameisensäure versetzt, das Ganze auf 50 ccm verdünnt, und die Elektrolyse bei 7.5 oder 11.8 Volt ausgeführt. In beiden Fällen war der Niederschlag schwammig und haftete nicht, während etwas



Kadmium in Lösung blieb, auch als der Strom fast zwei Stunden hindurchging.

Weinsäurehaltige Lösungen verhielten sich ähnlich. In Gegenwart von 3 g Weinsäure — bei Spannungen von 8 und 12 Volt — schälte sich das gefällte Metall während der Drehung von der Kathode ab; der Niederschlag war schwammig, in keinem Stadium der Operation schien die Fällung vollständig zu sein.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1905.

# **Zusatzbemerkung über die Bestimmung des Kadmiums mit der rotierenden Kathode und Zusammenfassung der Ergebnisse.**

Von

CHARLES P. FLORA.<sup>1</sup>

## **I. Das Verhalten von Kadmiumnitrat.**

Da das Kadmium aus Lösungen, die sehr geringe Mengen freier Salpetersäure enthalten, durch den elektrischen Strom nicht leicht niedergeschlagen wird, so war zu erwarten, daß sich Kadmiumnitrat für die Elektrolyse als wenig geeignet erweisen würde, da durch die Stromwirkung freie Salpetersäure entstehen muß. Dies war auch im allgemeinen das Ergebnis meiner Versuche über die Bestimmung des Kadmiums auf der rotierenden Kathode aus den Lösungen des Nitrats. — Die Fällungen aus Lösungen mit Schwefelsäure, Phosphaten, Pyrophosphaten, Harnstoff oder Formaldehyd waren zufriedenstellend; aber die zur vollständigen Abscheidung des Metalles erforderlichen Zeiten waren so langdauernd, daß diese Flüssigkeiten als verhältnismäßig wertlos für die Bestimmung des Kadmiums aus seinem Nitrat zu betrachten sind, da es leichter und zuverlässiger ist, das Nitrat durch Abdampfen mit Schwefelsäure vor der Elektrolyse in Sulfat überzuführen.

Aus essigsauren Nitratlösungen wurde das Metall nur in einem schmalen Ring an der Oberfläche der Flüssigkeit gefällt. Das Verhalten der Lösungen mit Ameisensäure, Weinsäure, Acetaldehyd und Formaldehyd war ähnlich, aber weniger deutlich ausgesprochen. Die einzige Flüssigkeit, aus der ich zufriedenstellende Ergebnisse bei der Bestimmung des Kadmiumnitrats erhalten konnte, war eine kaliumcyanidhaltige Lösung. Diese wurde hergestellt durch Zusatz

---

<sup>1</sup> Aus dem Am. Journ. Sc. (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

von Natriumhydroxyd in bestimmter Menge zur Kadmiurnitratlösung<sup>1</sup> und Wiederauflösen des Hydroxydniederschlages in überschüssigem Kaliumcyanid. Die zur vollständigen Abscheidung des Metalles erforderliche Zeit ist etwas länger als beim Chlorid und Sulfat; der Metallniederschlag aber war glänzend und auch sonst sehr zufriedenstellend. Ein zu großer Überschuss von Kaliumcyanid muß vermieden werden. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Nr.	Angew. Cd in g	KCN in g	NaOH in g	Strom- stärke in g	N.D. <sub>100</sub> in Amp.	E.M.K. in Volt	Zeit in Min.	Gesamt- vol. in ccm	Gef. Cd in g	Fehler in g
1	0.0920	1.5	0.5	4.0	12.0	7.8	45	60	0.0938	+0.0018
2	0.0920	1.0	0.5	3.0	9.0	7.6	35	60	0.0924	+0.0004
3	0.1073	0.7	0.5	2.5	7.5	7.7	50	60	0.1072	-0.0001

## II. Verhalten von Lösungen mit freier Salpetersäure.

Wird der Lösung eines Kadmiurnsalzes freie Salpetersäure zugesetzt, so wird die Ausfällung des Metalles durch den Strom verzögert und sogar völlig verhindert, wenn hinreichend große Mengen Salpetersäure vorhanden sind. Auf dies Verhalten sind Methoden zur Trennung des Kupfers, Wismuts und Quecksilbers von Kadmiurn basiert worden.<sup>2</sup> Ich machte Versuche, die Menge freier Salpetersäure festzustellen, die erforderlich ist, die Abscheidung des Kadmiurns zu verhindern. Es zeigte sich, daß 2 ccm Salpetersäure 1 : 4 in 50 ccm Lösung (etwa 1 % freie Säure) die Ausfällung des Kadmiurns auf der Kathode völlig unterdrücken (Strom: 3 Amp., EMK. 7.5 Volt). Wird weniger Salpetersäure angewandt, so scheiden sich Spuren von Kadmiurn auf der Kathode ab.

### Zusammenfassung der Ergebnisse über die Bestimmung des Kadmiurns mit Hilfe der rotierenden Kathode.

Die Ergebnisse der hier und in den vorstehenden Abhandlungen mitgeteilten Untersuchungen über die Bestimmung des Kadmiurns

<sup>1</sup> Der Gehalt der Nitratlösung wurde durch Ausfällen und Glühen des Karbonats bestimmt.

<sup>2</sup> EDGAR F. SMITH, *Am. Chem. Journ.* 2 (1880), 42. — SMITH und MAYER, *Journ. Chem. Soc.* 64 II (1893), 496. — KAMMERER, *Journ. Am. Chem. Soc.* 25 (1903), 94. — RÜDORFF, *Z. anorg. Chem.* 1894, 388.

mittels der rotierenden Kathode können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Unter den angegebenen Bedingungen kann Kadmium (in Form von Sulfat) sehr genau und brauchbar bestimmt werden durch Ausfällung aus Lösungen, die Schwefelsäure, Natriumacetat und Essigsäure, oder Kaliumcyanid enthalten; nur um etwas weniger zufriedenstellend geschieht die Ausfällung aus Lösungen mit Harnstoff, Formaldehyd oder Acetaldehyd, und ebenso aus Lösungen mit Pyrophosphaten, Phosphaten, Weinsäure und Ameisensäure, wenn man geeignete Vorsichtsmaßregeln anwendet. Aus Lösungen mit Oxalaten oder Oxalsäure, Ammoniumtartrat oder Kaliumformiat konnte ich keine zufriedenstellenden Abscheidungen erhalten. — Bei Anwendung von Kadmiumchlorid lassen sich die Versuchsbedingungen nicht in so weiten Grenzen verändern. Nichtsdestoweniger wird aus Chloridlösungen mit Schwefelsäure oder Kaliumcyanid oder Pyrophosphaten das Kadmium in ähnlicher Form niedergeschlagen wie bei Anwendung von Sulfat. Lösungen mit Harnstoff, Formaldehyd und Acetaldehyd gaben schwammfreie Niederschläge nur nach sorgfältiger Regulierung der Bedingungen. Außer bei den Lösungen mit Oxalaten, Oxalsäure, Formiaten und Tartraten wurden beim Kadmiumchlorid auch negative Resultate erhalten mit den Lösungen von Acetaten, Ameisensäure und Weinsäure. — Das Kadmiumnitrat ist für die elektrolytische Bestimmung nur wenig geeignet; nur aus Cyanidlösungen kann man zufriedenstellende Metallniederschläge erhalten.

Aus Lösungen mit 1 % freier Salpetersäure oder mehr wird das Kadmium durch den Strom nicht mehr abgeschieden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1905.

## Studien über das Palladium.

Von

A. GUTBIER.

Kürzlich habe ich mitgeteilt,<sup>1</sup> dass Palladochlorid und -bromid mit den Chlor- resp. Bromhydraten des Anilins, o- und p-Toluidins in verschiedener Weise reagieren, je nachdem die eine oder die andere Komponente im Überschusse vorhanden ist: bei Anwendung überschüssiger Mengen der Palladohalogenide werden Doppelsalze und im entgegengesetzten Falle Palladosamminderivate erhalten.

Ich habe diese Reaktion nun weiter verfolgt und gefunden, dass auch die Chlor- und Bromhydrate anderer aromatischer Basen, nämlich des Xylidins, p-Anisidins,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins sowie des Benzidins den Palladohalogeniden gegenüber das gleiche Verhalten zeigen.

Über die nach dieser Reaktion erhaltenen Verbindungen ist folgendes zu sagen:

Die Doppelsalze stellen prächtig gefärbte und gut kristallisierende Substanzen dar, welche äusserst beständig sind und sich aus der entsprechenden, verdünnten Halogenwasserstoffsäure leicht umkristallieren lassen. Die Derivate des Palladobromids sind, wie ich das schon bei den Doppelsalzen mit Anilin, o- und p-Toluidin konstatiert habe,<sup>2</sup> erheblich dunkler gefärbt als diejenigen des Chlorids.

Die Palladosamminderivate sind wieder durch helle leuchtende Farbe und ausserordentlich grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnet; sie entstehen naturgemäss ausser durch die Einwirkung von wenig Palladohalogenid auf überschüssige verdünnte Chlor- oder Bromhydratlösung der genannten aromatischen Basen auch dann, wenn man die Palladohalogenidlösung mit den freien Basen oder einer alkoholischen Lösung derselben versetzt.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 2105 u. 2107.

<sup>2</sup> l. c.

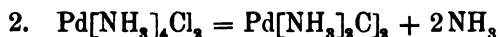
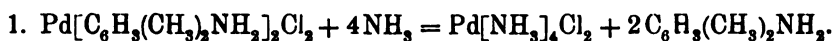
Während die Palladosamminderivate des Xylidins und p-Anisidins aus relativ grossen Mengen Alkohol umkristallisierbar sind, konnten für diejenigen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins sowie des Benzidins Lösungsmittel, aus denen die Verbindungen ohne Zersetzung hätten umkristallisiert werden können, nicht aufgefunden werden.

Ganz besonders grosse Schwierigkeiten bereitete die Darstellung und Reinigung des Benzidyl-Palladosamminchlorids und -bromids; infolge der bekannten Schwerlöslichkeit der halogenwasserstoffsäuren Salze des Benzidins sind die gewonnenen Produkte mit diesen immer stark verunreinigt und können von ihnen auch durch energisches Auskochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol nur schwer befreit werden. Es zeigte sich schliesslich, dass diese Präparate nur dann in einigermaßen analysenreinem Zustande erhalten werden können, wenn man mit ausserordentlich stark verdünnten Lösungen arbeitet.

Ganz besonders merkwürdige und interessante Resultate hatten wir bei den Versuchen, Phenylendiaminderivate des Palladosamins und Doppelsalze der Palladohalogenide mit diesen Basen darzustellen, insofern zu verzeichnen, als wir folgendes fanden: Aus m-Phenylendiaminchlorhydrat, sowie aus p-Phenylendiaminchlor- und -bromhydrat entstehen unter allen Bedingungen mit den entsprechenden Palladohalogeniden Doppelsalze, während o-Phenylendiaminchlor- und bromhydrat mit Palladochlorid resp. -bromid unter allen Umständen unter Bildung der Palladosamminderivate reagieren; diese letzteren sind so beständig, dass sie sich, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, aus der entsprechenden, verdünnten Halogenwasserstoffsäure umkristallisieren lassen: eine Erscheinung, welche bisher sonst in keinem anderen Falle wieder konstatiert werden konnte.

Als ganz besonders charakteristische Eigenschaft aller der zu beschreibenden aromatischen Derivate des Palladosamins hat das Verhalten gegen konzentriertes Ammoniak zu gelten: die Verbindungen werden von warmem, konzentriertem Ammoniak zu farblosen Lösungen des Palladodiamminchlorids bzw. -bromids aufgenommen, indem Ammoniak an die Stelle der aromatischen Basen tritt; bei dem Kochen derartiger farbloser Lösungen wird die organische Base aus der Flüssigkeit, welche eine gelbe Farbe annimmt, quantitativ entfernt und durch Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure wird dann aus derartigen, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzten Lösungen das Palladosamminchlorid resp. -bromid in Gestalt der bekannten, schwerlöslichen Kristallmassen abgeschieden.

Dieser Prozess, welcher z. B. folgenden Gleichungen entspricht:



wurde in jedem Falle durchgeführt und das erhaltene Palladosaminchlorid oder -bromid wurde jedesmal analysiert.

Die Untersuchungen sind auch auf aliphatische Basen und die Alkylsubstitutionsprodukte des Anilins, sowie auf Benzylamin und Dibenzylamin ausgedehnt worden; ich behalte mir vor, über die bei diesen Studien erhaltenen Resultate demnächst zu berichten.

### Experimenteller Teil.

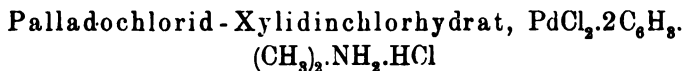
Mitbearbeitet von A. KRELL und R. L. JANSSEN.

Bevor ich auf die Beschreibung der einzelnen Verbindungen eingehe, möchte ich ganz kurz erwähnen, in welcher Weise die Substanzen analysiert worden sind.

Die Palladiumbestimmungen wurden so ausgeführt, daß wir die in ein Porzellanschiffchen eingewogene Substanz in einem Ver- brennungsrohre so lange erhitzen, bis sich kein Sublimat mehr bildete; dann wurde der Rückstand in dem Schiffchen vermittels der stärksten Flamme eines großen, mit Aufsatz versehenen Teclu- brenners so lange an der Luft anhaltend geglüht, bis keine Spur von Kohle usw. mehr in dem Palladium zu bemerken war, sondern dieses in den reduzierenden Flammgasen silberweiß erscheint.

Durch das lebhafte Glühen an der Luft verliert das Palladium gleichzeitig seine pyrophorischen Eigenschaften und kann daher nach erfolgter Reduktion im Wasserstoffstrome bequem zur Wägung gebracht werden.<sup>1</sup>

#### I. Doppelsalze des Palladochlorids und -bromids.



fällt bei dem Vermischen von überschüssiger Palladochloridlösung mit einer geringen Menge einer konzentrierten wässrigen Lösung

<sup>1</sup> Eine ausführlichere Schilderung dieser Analysenmethode werde ich nebst Zahlenbelegen später mit Herrn A. KRELL bei unserer Mitteilung über das Atomgewicht des Palladiums geben.

von Xylidinchlorhydrat sofort als braungefärbter Niederschlag aus, welcher in heißer verdünnter Salzsäure mit brauner Farbe löslich ist. Das Produkt wurde aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, in hellbraungefärbten Nadeln gewonnen und lufttrocken analysiert.

1. 0.1400 g Substanz 0.0305 g Pd.
2. 0.2104 g Substanz 0.0463 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_4$ :

21.62 % Pd.

Gefunden:

1. 21.79 % Pd. 2. 22.00 % Pd.

**Palladobromid-Xylidinbromhydrat,**  
 $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$

scheidet sich unter den gleichen Bedingungen bei dem Vermischen von Palladobromid- mit Xylidinbromhydratlösung nach und nach als rotbraungefärbter Niederschlag ab, der aus heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure in prächtigen, rotbraungefärbten Blättchen gewonnen und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1626 g Substanz 0.0263 g Pd.
2. 0.0737 g Substanz 0.0111 g Pd.
3. 0.1655 g Substanz 0.0264 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_4$ :

15.88 % Pd.

Gefunden:

1. 16.17 % Pd. 2. 15.06 % Pd.  
 3. 15.95 % Pd.

**Palladochlorid-p-Anisidinchlorhydrat,**  
 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

wird aus überschüssiger Palladochlorid- und wenig *p*-Anisidinchlorhydratlösung als gelbbraungefärbter Niederschlag gewonnen, der aus heißer verdünnter Salzsäure in gelbbraungefärbten Blättchen erhalten und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.2009 g Substanz 0.0436 g Pd.
2. 0.1236 g Substanz 0.0265 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ :

21.45 % Pd.

Gefunden:

1. 21.72 % Pd. 2. 21.44 % Pd.

**Palladobromid-p-Anisidinbromhydrat,**  
 $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2 \cdot \text{Br}$

entsteht unter den gleichen Umständen aus Palladobromid- und *p*-Anisidinbromhydratlösung als rotbraungefärbter Niederschlag, der



aus verdünnter, heißer Bromwasserstoffsäure in glänzenden, rotbraungefärbten Blättchen erhalten und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1365 g Substanz 0.0213 g Pd.
2. 0.1109 g Substanz 0.0177 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$ :                      Gefunden:  
 15.79 % Pd.                      1. 16.04 % Pd. 2. 15.96 % Pd.

Palladochlorid- $\alpha$ -Naphthylaminchlorhydrat,  
 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

scheidet sich bei der Einwirkung einer geringen Menge wässriger  $\alpha$ -Naphthylaminchlorhydratlösung auf überschüssige Palladochloridlösung sofort als gelbbraungefärbter Niederschlag aus. Das aus wenig heißer, verdünnter Salzsäure umkristallisierte und in Gestalt glänzender, gelbbraungefärbter Blättchen erhaltene Doppelsalz wurde lufttrocken analysiert.

1. 0.4320 g Substanz 0.0870 g Pd.
2. 0.1523 g Substanz 0.0305 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_4$ :                      Gefunden:  
 19.85 % Pd.                      1. 20.14 % Pd. 2. 20.03 % Pd.

Palladobromid- $\alpha$ -Naphthylaminbromhydrat,  
 $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$

wird aus überschüssiger Palladobromid- und wenig  $\alpha$ -Naphthylaminbromhydratlösung sofort als rotgefärbter Niederschlag abgeschieden; aus heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure wurde das Produkt in dunkelbraunrotgefärbten Nadeln, welche lufttrocken analysiert wurden, erhalten.

1. 0.0845 g Substanz 0.0125 g Pd.
2. 0.2323 g Substanz 0.0348 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}_4$ :                      Gefunden:  
 14.90 % Pd.                      1. 14.79 % Pd. 2. 14.98 % Pd.

Palladochlorid- $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat,  
 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$

bildet sich bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydratlösung auf überschüssige Palladochloridlösung sofort als gelbbraungefärbter Niederschlag, der aus heißer, verdünnter Salzsäure in gelbbrotgefärbten Blättchen erhalten und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.2180 g Substanz 0.0420 g Pd.

2. 0.1154 g Substanz 0.0231 g Pd.

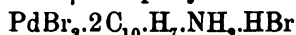
Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{.H}_{20}\text{.N}_2\text{.Cl}_4$ :

19.85 % Pd.

Gefunden:

1. 19.72 % Pd. 2. 20.02 % Pd.

Palladobromid- $\beta$ -Naphthylaminbromhydrat,



fällt bei dem Vermischen von überschüssiger Palladobromidlösung mit  $\beta$ -Naphthylaminbromhydratlösung ebenfalls sofort als rotbraun-gefärbter Niederschlag aus und wird bei dem Umkristallisieren aus heifser, verdünnter Bromwasserstoffsäure in dunkelrotbraungefärbten Blättchen erhalten, welche lufttrocken analysiert wurden.

1. 0.0870 g Substanz 0.0129 g Pd.

2. 0.2170 g Substanz 0.0325 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{30}\text{.H}_{30}\text{.N}_2\text{.Br}_4$ :

14.90 % Pd.

Gefunden:

1. 14.83 % Pd. 2. 14.98 % Pd.

Palladochlorid-Benzidinchlorhydrat,  $\text{PdCl}_2\text{.(C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2\text{.HCl)}_2$

wird bei dem Vermischen von überschüssiger Palladochloridlösung mit wenig wässriger Benzidinchlorhydratlösung als braungefärbter Niederschlag erhalten, der aus verdünnter, heifser Salzsäure in braun-gefärbten Blättchen gewonnen und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.2037 g Substanz 0.0499 g Pd.

2. 0.0606 g Substanz 0.0147 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{12}\text{.H}_{14}\text{.N}_2\text{.Cl}_4$ :

24.51 % Pd.

Gefunden:

1. 24.49 % Pd. 2. 24.25 % Pd.

Palladobromid-Benzidinbromhydrat,  $\text{PdBr}_2\text{.(C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2\text{.HBr)}_2$

bildet sich bei der Einwirkung von wenig wässriger Benzidinbromhydratlösung auf Palladobromidlösung nach und nach als rotbraun-gefärbter Niederschlag, welcher aus heifser, verdünnter Bromwasserstoffsäure in kleinen, rotbraun-gefärbten Blättchen erhalten und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.2067 g Substanz 0.0351 g Pd.

2. 0.1270 g Substanz 0.0216 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{12}\text{.H}_{14}\text{.N}_2\text{.Br}_4$ : Gefunden:  
 17.38 % Pd. 1. 16.98 % Pd. 2. 17.00 % Pd.

**Palladochlorid-m-Phenylendiaminchlorhydrat,**  
 $\text{PdCl}_2\text{.C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2\text{.HCl})_2$

wird nach und nach als gelbgefärbter Niederschlag erhalten, wenn man Palladochlorid- und m-Phenylendiaminchlorhydratlösung in irgend welcher Reihenfolge miteinander vermischt; das Produkt ist in heissem Alkohol unlöslich, kristallisiert aber aus verdünnter, heisser Salzsäure in glänzenden, kupferfarbigen Blättchen, welche lufttrocken analysiert wurden.<sup>1</sup>

1. 0.1854 g Substanz 0.0545 g Pd.
2. 0.2960 g Substanz 0.0910 g Pd.
3. 0.1055 g Substanz 0.0324 g Pd.
4. 0.1000 g Substanz 0.0301 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_6\text{.H}_{10}\text{.N}_2\text{.Cl}_4$ : Gefunden:  
 29.73 % Pd. 1. 29.39 % Pd. 2. 30.74 % Pd.  
3. 30.71 % Pd. 4. 30.10 % Pd.

**Palladochlorid-p-Phenylendiaminchlorhydrat,**  
 $\text{PdCl}_2\text{.C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2\text{.HCl})_2$

entsteht unter allen Bedingungen bei der gegenseitigen Einwirkung von p-Phenylendiaminchlorhydrat- und Palladochloridlösung als rotbraungefärbter Niederschlag, welcher aus verdünnter heisser Salzsäure oder auch aus wenig heissem Wasser in rotbraungefärbten, kleinen Blättchen erhalten wird. Das Produkt wurde lufttrocken analysiert.

1. 0.0767 g Substanz 0.0227 g Pd.
2. 0.1310 g Substanz 0.0381 g Pd.
3. 0.1239 g Substanz 8.3 ccm N bei 16° C. und 728 mm B.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_6\text{.H}_{10}\text{.N}_2\text{.Cl}_4$ : Gefunden:  
 29.73 % Pd 1. 29.61 % Pd. 2. 29.09 % Pd.  
 7.83 % N 3. 7.58 % N.

<sup>1</sup> Die Analysen 2 und 3 wurden mit dem bei der Einwirkung von überschüssiger m-Phenylendiaminchlorhydratlösung auf wenig Palladochloridlösung erhaltenen gelbgefärbten Niederschläge ausgeführt, nachdem dieser mit Alkohol ausgekocht worden war; es war ja vermutet worden, daß bei dieser Reaktion wieder das Palladosamminderivat entstehen würde, was aber, wie die Analysen zeigen, nicht der Fall war.

Palladobromid-p-Phenylendiaminbromhydrat,  
 $\text{PdBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2 \cdot \text{HBr})_2$

bildet sich erst bei dem Einengen der gemischten Lösungen von Palladobromid und p-Phenylendiaminbromhydrat als rotbraungefärbte Masse, welche aus verdünnter heisser Bromwasserstoffsäure in ebenso gefärbten Blättchen gewonnen wurde. Auch dieses Doppelsalz wurde lufttrocken und zwar mit folgendem Resultate analysiert:

1. 0.1070 g Substanz 0.0214 g Pd.
2. 0.1372 g Substanz 0.0276 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}_4$ :  
19.85 % Pd.

Gefunden:  
1. 20.00 % Pd. 2. 20.11 % Pd.

II. Derivate des Palladosamminchlorids und -bromids.

Di-Xylyl-Palladosamminchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2]_2 \text{Cl}_2$

wird bei dem Erhitzen des klaren, aus verdünnter überschüssiger Xylidinchlorhydrat- und wenig Palladochloridlösung gebildeten Gemisches als schwerlöslicher, gelber Niederschlag erhalten; das Produkt ist in Wasser unlöslich, kristallisiert aber aus viel heissem Alkohol in goldgelbgefärbten, kleinen Nadeln, welche lufttrocken analysiert wurden.

1. 0.0851 g Substanz 0.0218 g Pd.
2. 0.1316 g Substanz 0.0333 g Pd.
3. 0.1027 g Substanz 0.0260 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd} \cdot \text{C}_{16} \cdot \text{H}_{22} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}_2$ :  
25.38 % Pd.

Gefunden:  
1. 25.62 % Pd. 2. 25.30 % Pd.  
3. 25.32 % Pd.

Das gleiche Produkt wird bei der Einwirkung von Xylidin auf Palladochloridlösung erhalten; es wurde in derselben Weise behandelt und ebenfalls lufttrocken analysiert.

1. 0.1313 g Substanz 0.0338 g Pd.
2. 0.1528 g Substanz 8.9 ccm N bei 20° und 740 mm B.

Berechnet für  $\text{Pd} \cdot \text{C}_{16} \cdot \text{H}_{22} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}_2$ :  
25.38 % Pd.  
6.69 % N.

Gefunden:  
1. 25.74 % Pd.  
2. 6.64 % N.

Von warmem, konzentriertem Ammoniak wird das Produkt zu einer farblosen Lösung aufgenommen, aus welcher nach dem Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches durch konzentrierte Salzsäure das Palladosamminchlorid in Gestalt der gelbgefärbten, außerordentlich schwer löslichen Kristalle gefällt wird; die Niederschläge wurden mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und dann lufttrocken analysiert.

1. 0.1486 g Substanz 0.0750 g Pd.
2. 0.0987 g Substanz 0.0498 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_2\text{.H}_6\text{.Cl}_2$ :  
50.35 % Pd.

Gefunden:

1. 50.47 % Pd.
2. 50.46 % Pd.

Di-Xylyl-Palladosaminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_3\text{.}(\text{CH}_3)_2\text{.NH}_2]_2\text{Br}_2$

entsteht in analoger Weise als Xylidinbromhydrat- und wenig Palladobromidlösung als goldgelbgefärbter, schwer löslicher Niederschlag; das Produkt kristallisiert aus viel heißem Alkohol in goldgelbgefärbten, glitzernden, kleinen Nadeln, welche lufttrocken analysiert wurden.

1. 0.1568 g Substanz 0.0317 g Pd.
2. 0.1020 g Substanz 0.0214 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{16}\text{.H}_{22}\text{.N}_2\text{.Br}_2$ :  
20.94 % Pd.

Gefunden:

1. 20.22 % Pd.
2. 20.98 % Pd.

Der bei der Einwirkung von Xylidin auf Palladobromidlösung erhaltene Niederschlag stellt dieselbe Verbindung dar, wurde in der gleichen Weise behandelt und ebenfalls lufttrocken analysiert.

1. 0.1230 g Substanz 0.0258 g Pd.
2. 0.1400 g Substanz 7.1 ccm N bei 20° C. und 736 mm B.

Berechnet für  $\text{PdC}_{16}\text{.H}_{22}\text{.N}_2\text{.Br}_2$ :  
20.94 % Pd.  
5.52 % N.

Gefunden:

1. 20.97 % Pd.
2. 5.72 % N.

Aus der ammoniakalischen Lösung der Verbindung wird nach Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure Palladosamminbromid gefällt, das mit Wasser ausgewaschen und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1320 g Substanz 0.0468 g Pd.
2. 0.1640 g Substanz 0.0584 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_2.\text{H}_6.\text{Br}_2$ :

35.44 % Pd.

Gefunden:

1. 35.45 % Pd. 2. 35.61 % Pd.

Di-p-Anisidyl-Palladosamminchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$ , entsteht bei dem Erwärmen der klaren Flüssigkeit, welche man bei dem Vermischen von überschüssiger p-Anisidinchlorhydratlösung mit Palladochloridlösung erhält, als gelbgefärbter Niederschlag; die Verbindung wurde aus heißem Alkohol in Gestalt kleiner, gelbgefärbter Nadeln gewonnen und lufttrocken analysiert.

1. 0.1261 g Substanz 0.0316 g Pd.

2. 0.1102 g Substanz 0.0280 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{14}.\text{H}_{18}.\text{O}_2.\text{N}_2.\text{Cl}_2$ :

25.14 % Pd.

Gefunden:

1. 25.06 % Pd. 2. 25.41 % Pd.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von p-Anisidin auf Palladochloridlösung wurde dasselbe Produkt erhalten, in der beschriebenen Weise behandelt und lufttrocken analysiert.

1. 0.1484 g Substanz 0.0368 g Pd.

2. 0.0865 g Substanz 0.0220 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{14}.\text{H}_{18}.\text{O}_2.\text{N}_2.\text{Cl}_2$ :

25.14 % Pd.

Gefunden:

1. 24.80 % Pd. 2. 25.43 % Pd.

Aus der farblosen ammoniakalischen Lösung des Produktes scheidet nach dem Kochen konzentrierte Salzsäure Palladosamminchlorid aus.

0.1109 g Substanz 0.0557 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_2.\text{H}_6.\text{Cl}_2$ :

50.35 % Pd.

Gefunden:

50.23 % Pd.

Di-p-Anisidyl-Palladosamminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2]_2\text{Br}_2$ , wird unter den gleichen Verhältnissen aus p-Anisidinbromhydrat- und wenig Palladobromidlösung als gelbgefärbter Niederschlag gewonnen; das Produkt wurde aus viel heißem Alkohol in gelbgefärbten Nadelchen erhalten und lufttrocken analysiert.

1. 0.1533 g Substanz 0.0322 g Pd.

2. 0.1253 g Substanz 0.0262 g Pd.

3. 0.0970 g Substanz 0.0196 g Pd.



1. 0.2194 g Substanz 0.0484 g Pd.
2. 0.1982 g Substanz 0.0427 g Pd.
4. 0.1518 g Substanz 8.7 ccm N bei 20° C. und 743 mm B.

Berechnet für $\text{Pd.C}_{20}\text{.H}_{18}\text{.N}_2\text{.Cl}_2$ :	Gefunden:
22.97 % Pd.	1. 22.06 % Pd. 2. 21.54 % Pd.
6.07 N.	3. 6.53 % N.

Die Produkte lösen sich in warmem, konzentriertem Ammoniak wieder farblos auf und konzentrierte Salzsäure scheidet aus der wie üblich erhitzten Lösung Palladosamminchlorid ab.

0.1022 g Substanz 0.0516 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.N}_2\text{.H}_6\text{.Cl}_2$ :	Gefunden:
50.35 % Pd.	50.49 % Pd.

Di- $\alpha$ -Naphtyl-Palladosamminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{.H}_7\text{.NH}_2]_2\text{Br}_2$ , entsteht unter denselben Bedingungen aus überschüssiger  $\alpha$ -Naphtylaminbromhydrat- und wenig Palladobromidlösung als sehr schwer löslicher, gelbgefärbter Niederschlag, welcher nach dem Auskochen mit verdünntem Alkohol lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1128 g Substanz 0.0221 g Pd.
2. 0.1236 g Substanz 0.0241 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.C}_{20}\text{.H}_{18}\text{.N}_2\text{.Br}_2$ :	Gefunden:
19.27 % Pd.	1: 19.53 % Pd. 2. 19.50 % Pd.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin auf Palladobromidlösung scheidet sich wiederum das gleiche Derivat aus; es wurde in derselben Weise behandelt und lufttrocken analysiert.

1. 0.0670 g Substanz 0.0134 g Pd.
2. 0.1329 g Substanz 0.0264 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.C}_{20}\text{.H}_{18}\text{.N}_2\text{.Br}_2$ :	Gefunden:
19.27 % Pd.	1. 20.00 % Pd. 2. 19.86 % Pd.

Aus der durch konzentriertes Ammoniak erzeugten, farblosen Lösung scheidet nach dem Erhitzen konzentrierte Bromwasserstoffsäure wieder Palladosamminbromid ab.

0.1020 g Substanz 0.0363 g Pd.



Berechnet für  $\text{Pd.N}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ :  
35.44 % Pd.

Gefunden:  
35.59 % Pd.

Di- $\beta$ -Naphthyl-Palladosamminchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$ .

Durch Erhitzen von überschüssiger  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydratlösung mit Palladochloridlösung erhalten, stellt ein äußerst schwer lösliches, gelbgefärbtes Pulver dar, welches mit verdünntem Alkohol ausgekocht und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1324 g Substanz 0.0305 g Pd.
2. 0.1230 g Substanz 0.0282 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$ :  
22.97 % Pd.

Gefunden:  
1. 23.04 % Pd. 2. 22.93 % Pd.

Dieselbe Verbindung entsteht als mikrokristallinisches Pulver von gleichen Eigenschaften, wenn man eine alkoholische Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin mit Palladochloridlösung reagieren läßt; das Präparat wurde in der soeben beschriebenen Weise behandelt und lufttrocken analysiert.

0.1187 g Substanz 6.5 ccm N bei 19° C. und 745 mm B.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$ :  
6.07 % N.

Gefunden:  
6.28 % N.

Aus der farblosen Lösung der Produkte in konzentriertem Ammoniak scheidet nach dem Erhitzen konzentrierte Salzsäure Palladosamminchlorid ab.

1. 0.1221 g Substanz 0.0616 g Pd.
2. 0.0998 g Substanz 0.0500 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ :  
50.35 % Pd.

Gefunden:  
1. 50.45 % Pd. 2. 50.10 % Pd.

Di- $\beta$ -Naphthyl-Palladosamminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2]_2\text{Br}_2$ , fällt als äußerst schwer löslicher, gelbgefärbter Niederschlag aus, wenn man überschüssige  $\beta$ -Naphthylaminbromhydratlösung mit Palladobromidlösung erhitzt; das mit verdünntem Alkohol ausgekochte Präparat wurde lufttrocken analysiert.

1. 0.1277 g Substanz 0.0254 g Pd.
2. 0.1393 g Substanz 0.0277 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$ :  
19.27 % Pd.

Gefunden:  
1. 19.89 % Pd. 2. 19.89 % Pd.

1. 0.2194 g Substanz 0.0484 g Pd.
2. 0.1982 g Substanz 0.0427 g Pd.
4. 0.1518 g Substanz 8.7 ccm N bei 20° C. und 743 mm B.

Berechnet für Pd.C <sub>20</sub> .H <sub>18</sub> .N <sub>2</sub> .Cl <sub>2</sub> :	Gefunden:
22.97 % Pd.	1. 22.06 % Pd. 2. 21.54 % Pd.
6.07 N.	3. 6.53 % N.

Die Produkte lösen sich in warmem, konzentriertem Ammoniak wieder farblos auf und konzentrierte Salzsäure scheidet aus der wie üblich erhitzten Lösung Palladosamminchlorid ab.

0.1022 g Substanz 0.0516 g Pd.

Berechnet für Pd.N <sub>2</sub> .H <sub>6</sub> .Cl <sub>2</sub> :	Gefunden:
50.35 % Pd.	50.49 % Pd.

Di- $\alpha$ -Naphtyl-Palladosamminbromid, Pd[C<sub>10</sub>.H<sub>7</sub>.NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> entsteht unter denselben Bedingungen aus überschüssiger  $\alpha$ -Naphtylaminbromhydrat- und wenig Palladobromidlösung als sehr schwer löslicher, gelbgefärbter Niederschlag, welcher nach dem Auskochen mit verdünntem Alkohol lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1128 g Substanz 0.0221 g Pd.
2. 0.1236 g Substanz 0.0241 g Pd.

Berechnet für Pd.C <sub>20</sub> .H <sub>18</sub> .N <sub>2</sub> .Br <sub>2</sub> :	Gefunden:
19.27 % Pd.	1: 19.53 % Pd. 2. 19.50 % Pd.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin auf Palladobromidlösung scheidet sich wiederum das gleiche Derivat aus; es wurde in derselben Weise behandelt und lufttrocken analysiert.

1. 0.0670 g Substanz 0.0134 g Pd.
2. 0.1329 g Substanz 0.0264 g Pd.

Berechnet für Pd.C <sub>20</sub> .H <sub>18</sub> .N <sub>2</sub> .Br <sub>2</sub> :	Gefunden:
19.27 % Pd.	1. 20.00 % Pd. 2. 19.86 % Pd.

Aus der durch konzentriertes Ammoniak erzeugten, farblosen Lösung scheidet nach dem Erhitzen konzentrierte Bromwasserstoffsäure wieder Palladosamminbromid ab.

0.1020 g Substanz 0.0363 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_2\text{H}_6\text{.Br}_2$ :  
35.44 % Pd.

Gefunden:  
35.59 % Pd.

Di- $\beta$ -Naphthyl-Palladosamminchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NH}_2]_2\text{Cl}_2$ .

Durch Erhitzen von überschüssiger  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydratlösung mit Palladochloridlösung erhalten, stellt ein äußerst schwer lösliches, gelbgefärbtes Pulver dar, welches mit verdünntem Alkohol ausgekocht und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1324 g Substanz 0.0305 g Pd.
2. 0.1230 g Substanz 0.0282 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{H}_{18}\text{.N}_2\text{Cl}_2$ :  
22.97 % Pd.

Gefunden:  
1. 23.04 % Pd. 2. 22.93 % Pd.

Dieselbe Verbindung entsteht als mikrokristallinisches Pulver von gleichen Eigenschaften, wenn man eine alkoholische Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin mit Palladochloridlösung reagieren läßt; das Präparat wurde in der soeben beschriebenen Weise behandelt und lufttrocken analysiert.

0.1187 g Substanz 6.5 ccm N bei 19° C. und 745 mm B.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{H}_{18}\text{.N}_2\text{Cl}_2$ :  
6.07 % N.

Gefunden:  
6.28 % N.

Aus der farblosen Lösung der Produkte in konzentriertem Ammoniak scheidet nach dem Erhitzen konzentrierte Salzsäure Palladosamminchlorid ab.

1. 0.1221 g Substanz 0.0616 g Pd.
2. 0.0998 g Substanz 0.0500 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_2\text{H}_6\text{.Cl}_2$ :  
50.35 % Pd.

Gefunden:  
1. 50.45 % Pd. 2. 50.10 % Pd.

Di- $\beta$ -Naphthyl-Palladosamminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NH}_2]_2\text{Br}_2$ , fällt als äußerst schwer löslicher, gelbgefärbter Niederschlag aus, wenn man überschüssige  $\beta$ -Naphthylaminbromhydratlösung mit Palladobromidlösung erhitzt; das mit verdünntem Alkohol ausgekochte Präparat wurde lufttrocken analysiert.

1. 0.1277 g Substanz 0.0254 g Pd.
2. 0.1393 g Substanz 0.0277 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{H}_{18}\text{.N}_2\text{Br}_2$ :  
19.27 % Pd.

Gefunden:  
1. 19.89 % Pd. 2. 19.89 % Pd.

Der durch eine alkoholische Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin in Palladobromidlösungen hervorgerufene Niederschlag erwies sich als identisch mit dem soeben beschriebenen Produkte; er wurde in der gleichen Weise behandelt und lufttrocken analysiert.

1. 0.2443 g Substanz 0.0484 g Pd.

2. 0.1322 g Substanz 0.0260 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Br}_2$ :

19.27 % Pd.

Gefunden:

1. 19.81 % Pd. 2. 19.67 % Pd.

Auch in diesem Falle scheidet die ammoniakalische Lösung der Substanzen nach dem Kochen auf Zusatz von konzentrierter Bromwasserstoffsäure das Palladosamminbromid ab.

0.1404 g Substanz 0.0498 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ :

35.44 % Pd.

Gefunden:

35.47 % Pd.

Benzidyl-Palladosamminchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]_2\text{Cl}_2$ .

Die Reindarstellung der Benzidinderivate ist infolge der Schwerlöslichkeit des Benzidin-Chlor- und Benzidin-Bromhydrats mit Schwierigkeiten verbunden, da in einigermaßen konzentrierten Lösungen stets stark verunreinigte Präparate, welche insofern einen viel zu geringen Palladiumgehalt aufweisen, erhalten werden.

Auf Grund einer großen Anzahl von Versuchen ist folgendes Verfahren zu empfehlen:

Man erhitzt die Lösung von 1 g der entsprechenden Benzidinverbindung in 1 l Wasser zum Sieden und läßt eine geringe Menge des Palladohalogenids zu dieser Lösung tropfen; augenblicklich scheidet sich ein schwer löslicher, gelbgefärbter Niederschlag ab, welchen man absitzen läßt und mit großen Mengen Wasser auskocht. Man wäscht das filtrierte Produkt mit heißem Wasser und analysiert es, nachdem es bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden ist.

Mit derartig gewonnenen Präparaten wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0.1035 g Substanz 0.0295 g Pd.

2. 0.1265 g Substanz 0.0364 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$ :

29.40 % Pd.

Gefunden:

1. 28.59 % Pd. 2. 28.77 % Pd.

Auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Benzidin auf Palladochloridlösung wird der gleiche, so außerordentlich schwer lösliche, gelbgefärbte Niederschlag erhalten, welcher äußerst hartnäckig Benzidinchlorhydrat zurückhält und von diesem nur durch energisches Kochen mit Wasser nach und nach befreit werden kann.

Die Analysen einiger so behandelter und dann bei 100° getrockneter Präparate lieferten folgende Zahlen:

1. 0.1023 g Substanz 0.0293 g Pd.
2. 0.1282 g Substanz 0.0378 g Pd.
3. 0.0707 g Substanz 0.0207 g Pd.
4. 0.0573 g Substanz 0.0164 g Pd.
5. 0.1350 g Substanz 0.0386 g Pd.
6. 0.1555 g Substanz 0.0450 g Pd.
7. 0.0518 g Substanz 0.0147 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_{12}\text{.H}_{12}\text{.N}_2\text{.Cl}_2$ :

29.40 % Pd.

Gefunden:

- |                |                |
|----------------|----------------|
| 1. 28.64 % Pd. | 2. 29.48 % Pd. |
| 3. 29.28 % Pd. | 4. 28.62 % Pd. |
| 5. 28.59 % Pd. | 6. 28.94 % Pd. |
| 7. 28.39 % Pd. |                |

Die Präparate lösen sich wieder glatt in Ammoniak auf und die so erhaltene farblose Lösung scheidet nach dem Erhitzen auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure reines Palladosamminchlorid aus, das in bekannter Weise behandelt und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1239 g Substanz 0.0626 g Pd.
2. 0.0982 g Substanz 0.0496 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.N}_3\text{.H}_6\text{.Cl}_3$ :

50.35 % Pd.

Gefunden:

- |                |                |
|----------------|----------------|
| 1. 50.76 % Pd. | 2. 50.50 % Pd. |
|----------------|----------------|

Benzidyl-Palladosamminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2]_2\text{Br}_2$ ,

kann unter den gleichen Bedingungen durch Erhitzen von Benzidinbromhydrat mit wenig Palladobromidlösung und Auskochen des so erhaltenen, gelbbraungefärbten Niederschlages mit Wasser ebenfalls nur sehr schwer in reinem Zustand erhalten werden. Das bei 100° getrocknete Präparat wurde mit folgenden Resultaten analysiert:

1. 0.1120 g Substanz 0.0262 g Pd.
2. 0.1021 g Substanz 0.0237 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$ :	Gefunden:
23.64 % Pd.	1. 23.39 % Pd.    2. 23.21 % Pd.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Benzidin auf Palladobromidlösung entsteht ebenfalls ein gelbbraungefärbter Niederschlag, welcher mit heißem Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen bei 100° analysiert wurde.

1. 0.1286 g Substanz 0.0299 g Pd.
2. 0.1053 g Substanz 0.0242 g Pd.
3. 0.1049 g Substanz 0.0241 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$ :	Gefunden:
23.64 % Pd.	1. 23.33 % Pd.    2. 22.98 % Pd. 3. 22.97 % Pd.

Die Produkte lösen sich in warmem, konzentriertem Ammoniak wieder farblos auf; aus derartigen Lösungen schlägt nach dem Erhitzen konzentrierte Bromwasserstoffsäure wieder Palladosamminbromid nieder.

1. 0.1248 g Substanz 0.0442 g Pd.
2. 0.1008 g Substanz 0.0356 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.N}_2\text{H}_6\text{Br}_2$ :	Gefunden:
35.44 % Pd.	1. 35.41 % Pd.    2. 35.31 % Pd.

o-Phenylen-Palladosamminchlorid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ , entsteht sowohl bei der Einwirkung von wenig Palladochloridlösung auf überschüssige o-Phenylendiaminchlorhydratlösung als auch bei der Umkehrung dieser Reaktion.

1. In dem ersteren Falle entsteht sofort ein silbergraugefärbter, sehr schwer löslicher Niederschlag, der mit Alkohol ausgekocht und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1864 g Substanz 0.0700 g Pd.
2. 0.1510 g Substanz 0.0552 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$ :	Gefunden:
37.30 % Pd.	1. 37.55 % Pd.    2. 36.56 % Pd.

2. Bei der Einwirkung von wenig o-Phenylendiaminchlorhydratlösung auf überschüssige Palladochloridlösung entsteht zunächst ein aus feinen, gelbbraungefärbten Nadelchen bestehender Niederschlag,

welcher mit wenig Wasser gewaschen und lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.0960 g Substanz 0.0358 g Pd.
2. 0.1437 g Substanz 0.0539 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ :

37.30 % Pd.

Gefunden:

1. 37.29 % Pd.
2. 37.50 % Pd.

3. Dieses letztgenannte Produkt löst sich ziemlich leicht in verdünnter heißer Salzsäure; es wurde daher aus dieser umkristallisiert und so in kleinen, grüngelb schimmernden Nadeln erhalten, welche lufttrocken analysiert, sich wieder als das o-Phenylen-Palladosamminchlorid erwiesen.

1. 0.1144 g Substanz 0.0424 g Pd.
2. 0.1292 g Substanz 0.0483 g Pd.
3. 0.0986 g Substanz 0.0370 g Pd.
4. 0.1099 g Substanz 0.0412 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ :

37.30 % Pd.

Gefunden:

1. 37.06 % Pd.
2. 37.38 % Pd.
3. 37.53 % Pd.
4. 37.48 % Pd.

4. Auch der zuerst erwähnte, graugefärbte Niederschlag kann aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden, ohne seine Zusammensetzung zu ändern; auf diese Weise wurden wieder die feinen, grüngelbschillernden Nadeln gewonnen, welche, lufttrocken analysiert, folgende Zahlen lieferten:

1. 0.0846 g Substanz 0.0318 g Pd.
2. 0.1364 g Substanz 0.0512 g Pd.

Berechnet für  $\text{Pd.C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ :

37.30 % Pd.

Gefunden:

1. 37.58 % Pd.
2. 37.48 % Pd.

5. Das o-Phenylen-Palladosamminchlorid entsteht natürlich auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin auf Palladochloridlösungen; in diesem Falle wird das Produkt wieder als silbergraugefärbter Niederschlag erhalten, welcher mit verdünntem Alkohol ausgekocht und dann lufttrocken analysiert wurde.

1. 0.1612 g Substanz 0.0606 g Pd.
2. 0.1641 g Substanz 0.0620 g Pd.
3. 0.2114 g Substanz 18.20 ccm N bei 18° C. u. 729 mm B.

Berechnet für $\text{Pd.C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.Cl}_2$ :	Gefunden:	
37.30 % Pd.	1. 37.59 % Pd.	2. 37.78 % Pd.
9.83 % N.	3. 9.64 % N.	

Alle diese Produkte werden von warmem konzentriertem Ammoniak mit größter Leichtigkeit zu farblosen Lösungen aufgenommen, welche nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks wieder auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure Palladosamminchlorid liefern.

1. 0.0882 g Substanz 0.0445 g Pd.
2. 0.1221 g Substanz 0.0617 g Pd.
3. 0.1027 g Substanz 0.0518 g Pd.
4. 0.0998 g Substanz 0.0503 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.N}_2\text{.H}_5\text{.Cl}_2$ :	Gefunden:	
50.35 % Pd.	1. 50.45 % Pd.	2. 50.53 % Pd.
	3. 50.43 % Pd.	4. 50.40 % Pd.

o-Phenylen-Palladosamminbromid,  $\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]\text{Br}_2$ , entsteht, wie das soeben beschriebene Chlorid, unter allen Bedingungen; es ist ebenfalls in Alkohol, selbst beim Kochen, unlöslich und kann, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisiert werden.

1. Bei der Einwirkung von wenig Palladobromid- auf überschüssige o-Phenylendiaminbromhydratlösung fällt alsbald ein braungefärbter Niederschlag aus, — in sehr verdünnten Lösungen tritt die Abscheidung erst während des Erhitzens ein — welcher sich bei dem Auskochen mit verdünntem Alkohol in gelbgefärbte Blättchen verwandelt; diese wurden lufttrocken analysiert.

1. 0.1830 g Substanz 0.0518 g Pd.
2. 0.1250 g Substanz 0.0356 g Pd.

Berechnet für $\text{Pd.C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.Br}_2$ :	Gefunden:	
28.44 % Pd.	1. 28.31 % Pd.	2. 28.48 % Pd.

2. Kehrt man nun die Reaktion um, d. h. läßt man auf überschüssige Palladobromidlösung eine geringe Menge von wässriger o-Phenylendiaminbromhydratlösung einwirken, so erhält man einen rotbraungefärbten Niederschlag, welcher wieder selbst in siedendem



Alkohol unlöslich ist; das Produkt löst sich aber in heifser, verdünnter Bromwasserstoffsäure zu einer rotbraungefärbten Flüssigkeit auf, aus welcher während des Erkaltes goldgelbbraungefärbte glitzernde Nadeln abgeschieden werden.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz zeigte, dafs wieder o-Phenylen-Palladosamminbromid vorlag.

1. 0.0880 g Substanz 0.0250 g Pd.
2. 0.1303 g Substanz 0.0374 g Pd.

Berechnet für Pd.C <sub>6</sub> .H <sub>5</sub> .N <sub>3</sub> .Br <sub>2</sub> :	Gefunden:
28.44 % Pd.	1. 28.41 % Pd.    2. 28.70 % Pd.

3. Als rotbraungefärbter Niederschlag entsteht das o-Phenylen-Palladosamminbromid auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin auf Palladobromidlösung; bei dem Ankochen mit verdünntem Alkohol verwandelt sich das Produkt wieder in gelbbraungefärbte Blättchen, welche wir lufttrocken analysierten.

1. 0.1685 g Substanz 0.0481 g Pd.
2. 0.1929 g Substanz 12.9 ccm N bei 17° C. u. 731 mm B.

Berechnet für Pd.C <sub>6</sub> .H <sub>5</sub> .N <sub>3</sub> .Br <sub>2</sub> :	Gefunden:
28.44 % Pd.	28.54 % Pd.
7.49 % N.	7.57 % N.

Durch warmes konzentriertes Ammoniak werden die Produkte in Palladosamminbromid verwandelt; die Reaktion wurde in der geschilderten Weise ausgeführt.

1. 0.0908 g Substanz 0.0323 g Pd.
2. 0.1129 g Substanz 0.0402 g Pd.
3. 0.0985 g Substanz 0.0349 g Pd.

Berechnet für Pd.N <sub>2</sub> .H <sub>6</sub> .Br <sub>2</sub> :	Gefunden:
35.44 % Pd.	1. 35.57 % Pd.    2. 35.60 % Pd.
	3. 35.43 % Pd.

Den Herren A. KRELL und R. L. JANSSEN danke ich auch an dieser Stelle herzlich für die mir geleistete, ausgezeichnete Unterstützung.

*Erlangen, Chemisches Laboratorium der kgl. Universität, Juli 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1905.

## Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Von

F. HABER und G. VAN OORDT.

Herr E. P. PERMAN<sup>1</sup> hat in den Proceedings of the Royal Society im Mai dieses Jahres eine Mitteilung über die direkte Synthese von Ammoniak aus den Elementen gemacht, in der er auf unsere vorläufige Mitteilung<sup>2</sup> über diesen Gegenstand Bezug nimmt. Unseren definitiven Bericht hat er wohl noch nicht gekannt.<sup>3</sup> Er bemerkt (l. c. S. 168), daß es ihm nur dann gelungen sei, aus Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe des Eisens in der Hitze Ammoniak zu erzeugen, wenn seine Gase feucht waren. Auf der nächsten Seite erwähnt er allerdings, daß er auch mit trockenen Gasen Spuren von Ammoniak erhalten habe. Die Angabe ist also in experimenteller Hinsicht nicht klar. Aber sichtlich ist Herr PERMAN der Meinung, daß im Grunde der Wasserdampf an der Ammoniakbildung schuld ist. Von uns meint er, daß wir dies übersehen hätten.

Diese Kritik unserer Versuche ist uns nicht verständlich. Wir haben einen Strom von Ammoniak aus der Doppelverbindung von Ammoniak und Ammonnitrat entwickelt, durch Kalk getrocknet, über glühendes, fein verteiltes Eisen geführt, das unzersetzt bleibende Ammoniak herausgenommen, die Gase neu getrocknet und über einen neuen Anteil des Eisens geleitet, der sich bei derselben Tem-

---

<sup>1</sup> Serie A. Bd. 76. Nr. 508. S. 167.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 43 (1905), 111.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 341.

peratur wie der zur Zersetzung benutzte Anteil dieses Metalles befand. Dann haben wir das neu entstehende Ammoniak absorbiert und mit dem zuvor übrig gebliebenen verglichen. Denselben Versuch haben wir mit Nickel statt mit Eisen gemacht. Die verbleibenden und entstehenden Mengen stimmten bei den Metallen überein.

Wir würden gerne von Herrn PERMAN erfahren haben, was seine Bemerkung über den Wasserdampf an dem damit durch uns festgestellten Gleichgewicht ändert. Welchen Zusammenhang hat es mit unserem Ergebnis, wenn Herr PERMAN bei seinen synthetischen Versuchen findet, daß er aus Stickstoff und Wasserstoff bei feuchten Gasen mehr und bei besonders trockenen weniger Ammoniak erhält als wir? Daß ein erheblicher Feuchtigkeitsgehalt eine irreversible Veränderung des Eisens bedingen und damit eine größere Ammoniakentstehung verursachen kann, mag ja sein. Daß andererseits schärfste Trocknung die Bildungsgeschwindigkeit des Ammoniaks aus den Elementen sehr herabmindert, läßt sich nach zahlreicher Analogie ebenfalls denken. Wenn uns diese PERMANschen Angaben vor Beginn unserer Versuche vorgelegen hätten, so würden sie uns nicht zu einer anderen Arbeitsweise bestimmt, sondern uns in unserem Vorgehen bestärkt haben. Denn bei unseren Versuchen fällt aller Nachdruck darauf, daß wir mit den über Kalk getrockneten Gasen denselben Zustand bei derselben Temperatur und Zusammensetzung von beiden Seiten erreicht haben. Es dürfte aber auch Herrn PERMAN nicht fremd sein, daß darin eine besondere Gewähr dafür liegt, daß das Ammoniak nicht durch eine einseitige irreversible Veränderung des Eisens entstanden ist, wie er anzunehmen scheint. Übrigens haben wir uns noch, was Herrn PERMAN ganz entgangen zu sein scheint, veranlaßt gesehen zu zeigen, daß die entstehenden Mengen Ammoniak viel zu groß sind, um in Ansehung der kleinen Menge verwendeten Eisens einer irreversiblen Änderung dieses Metalles zugeschrieben werden zu können.

Es ist uns demnach wirklich nicht klar, welche Art Beachtung wir nach der Meinung des Herrn PERMAN dem Wasserdampf vor-enthalten haben, um so mehr, als wir in unserer definitiven Mitteilung überall, wo der Wasserdampf wirklich wichtig ist, den geringsten Spuren desselben die genaueste Aufmerksamkeit gewidmet haben.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Wir berichtigen bei dieser Gelegenheit einen Schreibfehler. In unserer definitiven Mitteilung muß es Seite 358 letzte Zeile „Wasserdampf“ statt „Wasserstoff“ heißen.

Was dann Herrn PERMANS Ablehnung unseres Versuches anlangt, aus dem von uns bei einer Temperatur bestimmten Gleichgewicht das bei anderen Temperaturen herrschende Gleichgewicht annähernd abzuleiten, so ist sie ohne jeden Versuch einer Begründung ausgesprochen und wir geben uns der Hoffnung hin, daß Herr PERMAN bei einiger Beschäftigung mit den Anwendungen der Thermodynamik auf chemische Gleichgewichte zu einer anderen Einsicht gelangen wird.

*Karlsruhe und Mannheim, 5. August 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1905.

---

## Das Atomgewicht des Siliciums II.

Von

JULIUS MEYER.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit einem meiner Schüler das Atomgewicht des Siliciums von neuem bestimmt<sup>1</sup> und das Resultat der Untersuchung war  $\text{Si} = 28.21$  in bezug auf  $\text{O} = 16$  und  $\text{Cl} = 35.45$ . Dieser Wert ist um 0.2 Einheiten oder 0.71 % niedriger als der bisher angenommene. Bald nach dem Erscheinen unserer Abhandlung hatte E. JORDIS die Freundlichkeit, mir brieflich mitzuteilen, daß auch nach seinen Erfahrungen in der Silikat-analyse der bis dahin angenommene Wert  $\text{Si} = 28.4$  zu hoch sein müsse, und daß das richtige Atomgewicht zwischen 28.10 und 28.24 liegen dürfte. Am wahrscheinlichsten dürfte ein Wert um 28.15 herum sein. Zugleich wies E. JORDIS darauf hin, daß  $\text{SiO}_2$  Chlorwasserstoff außerordentlich festzuhalten vermag und daß wir wahrscheinlich kein absolut reines Siliciumdioxyd in den Händen gehabt hätten, sondern ein chlorhaltiges Produkt, wodurch unser Wert 28.21 noch etwas zu vermindern sei.

Da mein damaliger Mitarbeiter seiner Militärverhältnisse wegen sich zur Zeit nicht praktisch hier betätigen kann, so habe ich allein die von E. JORDIS erhobenen Einwände und Hinweise geprüft. Es handelt sich dabei um folgende Fragen: Existiert zwischen Siliciumdioxyd und Chlorwasserstoff eine glühbeständige Verbindung, die durch Wasser verseift werden kann, oder liegt eine Absorptionserscheinung vor? Bei welchen Temperaturen im letzteren Falle wird der Chlorwasserstoff vollständig ausgetrieben?

E. JORDIS hatte bei seinen Untersuchungen über Kieselsäure<sup>2</sup> im trockenen Siliciumdioxyd einen Gehalt von 1.8 % Chlor gefunden.

<sup>1</sup> W. BECKER und JULIUS MEYER, *Z. anorg. Chem.* **43**, 251.

<sup>2</sup> E. JORDIS, *Z. anorg. Chem.* **35**, 16.

Indessen fand er auch, daß der Chlorgehalt durch halbstündiges Glühen vor dem Gebläse auf ca. 1.5% heruntergedrückt werden konnte. Er schließt daraus, daß hier eine gegen Hitze beständige Verbindung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{HCl}$  vorliegt. Da dieses chlorhaltige Siliciumdioxid nach dem Abdampfen mit Wasser und erneutem Glühen keine Chlorreaktion mehr zeigte, so nimmt E. JORDIS an, daß die angebliche Siliciumdioxid-Chlorwasserstoffverbindung durch Wasser zerlegt wird. Ein zweiter Beweis für die Existenz dieser Verbindung und ihrer Bildung beim Zusammenbringen von Kieselsäurelösung mit Salzsäure wird durch Leitfähigkeitsmessungen erbracht. Denn da der Widerstand der Lösung nach dem Zufügen von Salzsäure nicht einen konstanten Wert annahm, sondern rasch auf 480 Ohm sank, und dann allmählich wieder innerhalb einer Viertelstunde auf 530, 560, 585, 613, 629, 634 Ohm anstieg, so schließt E. JORDIS, daß die den Widerstand verringernde Salzsäure unter Bildung jener Verbindung verbraucht wird. Das Molekularverhältnis der angeblichen Verbindung wird aus verschiedenen Versuchen zu 1 Cl: 32.3  $\text{SiO}_2$ , 1 Cl: 42  $\text{SiO}_2$  und 1 Cl: 21  $\text{SiO}_2$  berechnet.

Dieser Leitfähigkeitsversuch schien mir nun von einigem Gewicht zu sein und ich habe ihn deshalb ausführlich nachgeprüft. Gleich der erste Versuch aber ergab ein negatives Resultat, indem der Widerstand der Lösung nach dem Zugießen der Salzsäure auf 1284 Ohm sank, dann aber stehen blieb und erst nach 6 Stunden auf 1284.3 Ohm gestiegen war. Diese minimale Differenz läßt durchaus nicht auf irgendeinen chemischen Vorgang in der Lösung schließen. Indessen ergab sich bald eine Erklärung für die JORDIS'schen Resultate, als ein anderer Versuch in einem kleinen Leitfähigkeitsgefäß mit großen, gut platinieren Elektrodenflächen angestellt wurde. Hier ergab sich eine sehr beträchtliche Änderung der Leitfähigkeit der Lösung. Nachdem der Widerstand auf 462 Ohm gesunken war, stieg er allmählich an, wie folgende Zahlen zeigen:

Zeit:	0 <sup>m</sup>	15 <sup>m</sup>	30 <sup>m</sup>	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>	6 <sup>h</sup>
Widerstand:	462	486	501	511	513	516 Ohm

Wie man sieht, nähert sich das System einem Gleichgewichtszustande. Indessen begrenzt dieser Gleichgewichtszustand nicht eine Reaktion zwischen Kieselsäure und Salzsäure, wie E. JORDIS meint. Denn der erste Leitfähigkeitsversuch bei kleinen Elektrodenflächen und relativ viel Lösung läßt von einer derartigen Reaktion nichts spüren. Die Erklärung ist vielmehr darin zu suchen, daß die Salz-

säure mit den Elektroden in Reaktion tritt und von diesen absorbiert wird. Bei kleinen Elektrodenflächen, d. h. bei wenig Platinmohr und viel Lösung ist die dadurch bewirkte Konzentrationsänderung der Lösung eine ganz verschwindende, wie auch die Widerstandsänderungen im ersten Versuch zeigen. Bei großen Elektrodenflächen jedoch, d. h. bei viel Platinmohr und wenig Lösung, macht sich allmählich die Salzsäureabsorption bemerkbar, indem die Leitfähigkeit der Lösung nach und nach verringert wird.

Auf derartige Absorptionen von Säuren und auch von Alkali aus Lösungen durch Platinmohr hat schon FR. KOHLRAUSCH<sup>1</sup> hingewiesen. Eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinungen, die man natürlich bei Leitfähigkeitsmessungen von Säuren und Basen genau beachten muß (neutrale Salze zeigen keine derartigen Konzentrationsänderungen), hat dann K. KELLNER<sup>2</sup> ausgeführt. Er erhielt in Gegenwart von 1 g Platinmohr Konzentrationsänderungen bis 20 und 28,5%. Daß auch in unserem Falle eine teilweise Absorption der zu der Lösung hinzugefügten Salzsäure durch das Platinmohr der Elektroden stattgefunden hat, ergab sich, als die Lösung von Salzsäure und Kieselsäure entfernt und nach mehrmaligem Abspülen durch reines Wasser ersetzt wurde. Die Leitfähigkeit des Wassers stieg nämlich jetzt allmählich an. Denn nun geben die Platinelektroden etwas Salzsäure an das Wasser ab, bis wiederum ein Gleichgewichtszustand zwischen der verdünnten Chlorwasserstofflösung und den Elektroden erreicht ist, was aber nur sehr allmählich geschieht, wie die Beobachtungen zeigen.

Aus alledem ergibt sich also, daß E. JORDIS wohl richtig beobachtet, aber irrtümliche Schlüsse aus seinen Beobachtungen gezogen hat. Es tritt beim Vermischen von Kieselsäurelösung mit Salzsäure keine Reaktion unter Bildung einer Siliciumdioxid-Chlorwasserstoffverbindung ein. Im Gegensatz zu E. JORDIS muß man also mit VAN BEMMELEN<sup>3</sup> annehmen, daß die Salzsäure mit dem Siliciumdioxid nicht chemisch verbunden, „sondern absorptiv an den Solteilchen festgelegt ist“.

<sup>1</sup> FR. KOHLRAUSCH, *Gött. Nachr.* 1885, 79; *Wied. Ann.* 26, 171. 220.

<sup>2</sup> KARL KELLNER, *Wied. Ann.* 57, 79.

Anmerkung. Bei der Bestimmung des Leitvermögens von Natriumsilikaten wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet, wie sie E. JORDIS bei salzsauren SiO<sub>2</sub>-Lösungen gefunden hat. Die Erklärung ist in beiden Fällen dieselbe und die Erscheinung läßt keinen Schluß auf irgend welchen Vorgang in der Lösung selbst zu.

<sup>3</sup> J. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 36, 380.

Da sich nun ergeben hat, daß der Chlorgehalt geglühten Siliciumdioxids nicht auf eine chemische Verbindung zurückzuführen ist, so fragt es sich, ob eine Absorptionerscheinung vorliegt, indem die Kieselsäure, resp. das Siliciumdioxid die Salzsäure mehr oder weniger fest absorptiv gebunden enthält. Bei Absorptionsverbindungen ist der Gehalt an absorbierter Substanz von verschiedenen Faktoren abhängig, z. B. von der Konzentration und von der Temperatur. Es ist nun nicht schwer zu erklären, warum E. JORDIS bei seinen Versuchen stets annähernd denselben Chlorgehalt, resp. denselben Gehalt an Salzsäure fand. Bringt man nämlich Kieselsäurelösung mit Salzsäure beliebiger Konzentration zusammen und erhitzt, so wird je nach der Konzentration zuerst Wasser oder Chlorwasserstoff weggehen und zwar so lange, bis bei bestimmter Temperatur, bei ungefähr  $110^{\circ}$ , eine Lösung von ungefähr 20% HCl resultiert. Der Chlorwasserstoffgehalt dieser Lösung schwankt ein wenig und ist etwas von dem Kieselsäuregehalt der Lösung abhängig. In jedem Falle aber kommen wir bei weiterem Erhitzen stets zu annähernd denselben Systemen, die eben durch Erhitzen von  $\text{SiO}_2$ , resp.  $\text{Si}(\text{OH})_4$  in Berührung mit Salzsäure derselben Konzentration hervorgegangen ist.

VAN BEMMELEN<sup>1</sup> führt unter den Kriterien der Absorptionsverbindungen den Satz auf, daß die Zusammensetzung mit der Temperatur variiert. Er schreibt weiter: „Ist Salzsäure im Gewebe des  $\text{SiO}_2$ -Hydrogels absorbiert, dann werden auch von dieser die letzten Reste bei höheren, selbst sehr hohen Temperaturen ausgetrieben.“ Etwas ganz Analoges hat schon GRAHAM gelehrt, indem er zeigte, daß aus dem Schwefelsäuregel des  $\text{SiO}_2$  die letzten Spuren der absorbierten Schwefelsäure ebenfalls erst bei sehr hohen Temperaturen ausgetrieben werden. Daß die Mengen der absorbierten Salzsäure von der Temperatur abhängig sind, zeigen mehrere Versuche von E. JORDIS. Wurde Kieselsäure einige Zeit mit Salzsäure digeriert und dann bei  $150^{\circ}$  getrocknet, so enthielt das Produkt 1.8% Chlor. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen vor dem Gebläse bis zum Erweichen des Glases sank der Chlorgehalt auf 1.5%. E. JORDIS gibt nichts Näheres über die Art und Weise der Chlorsilberausfällung an. Indessen vermute ich, daß die von ihm gefundenen Werte zu hoch sind. Denn wie er selbst an verschiedenen Stellen seiner Abhandlungen zeigt, wirkt die Salzsäure als Solbildner,

<sup>1</sup> J. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **36**, 380.



und es geht daher beim Behandeln dieser salzsäurehaltigen Produkte stets etwas  $\text{SiO}_2$  wieder in Lösung. Diese Erscheinung ist den Analytikern schon lange bekannt<sup>1</sup> und konnte von mir bei exakten Kontrollversuchen bestätigt werden. Es enthält daher das wässerige Filtrat von salzsäurehaltigen  $\text{SiO}_2$ -Produkten, die längere Zeit mit reinem Wasser gekocht worden waren, neben der Salzsäure stets etwas gelöstes Siliciumdioxid. Es ist mir bisher nicht möglich gewesen, zwischen den Mengen Salzsäure und gelöster Kieselsäure eine Beziehung aufzufinden. Ausser von der Quantität der Salzsäure scheint auch noch die Temperatur und die Zeit des Erhitzens der Kieselsäure von Einfluss zu sein, ferner die bei der Extraktion angewendete Wassermenge und die Zeitdauer des Kochens. Wie nun R. RUEB<sup>2</sup> in ähnlichen Fällen nachgewiesen hat, wird das Sol beim Kochen mit Salpetersäure gefällt. Da die Fällung des Chlors im allgemeinen nun aus kochender Lösung durch schwach salpetersaure Silbernitratlösung bewirkt wird, so ist es erklärlich, dass der so erhaltene Chlorsilberniederschlag meistens etwas  $\text{SiO}_2$  enthält. Bestätigt wird die nicht völlige Unlöslichkeit mit Salzsäure abgerauchten Siliciumdioxids durch eine kürzlich erschienene Untersuchung von C. FRIEDHEIM und A. PINAGEL<sup>3</sup>, welche z. B. 0.3368 g  $\text{SiO}_2$  dreimal mit HCl abdampften und dann auf  $150^\circ$  erhitzen. Sie fanden dann im Filtrat beim Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser 0.0057 g  $\text{SiO}_2 = 1.69\%$ . Selbst bei 20maligem Abdampfen mit Salzsäure fanden sich nach dem Auswaschen im Waschwasser stets Spuren von Kieselsäure. Diese Resultate konnte ich auch für unseren Fall bestätigen. Eine Kieselsäurelösung, die durch Auflösen von sehr reinem Siliciumtetrachlorid in eiskaltem Wasser dargestellt worden war, wurde langsam eingedampft und schliesslich bei  $150^\circ$  bei fleisigem Umrühren und Zerkleinern getrocknet. Dann wurde dieses trockene Siliciumdioxid in zwei Hälften geteilt, es waren je 2.8 g, und in einer Platinschale auf dem Wasserbade drei Stunden lang mit reinem, salzsäurefreiem Wasser (50 ccm unter mehrmaligem Ersatz des verdampften Wassers) digeriert. Beide Lösungen wurden dann abfiltriert und die erste zur Trockne eingedampft, die zweite aber mit schwach salpetersaurer Silbernitratlösung versetzt. Der Rückstand aus dem ersten Filtrat ist reine

<sup>1</sup> MEINEKE, *Repert. analyt. Chem.* 7 (1887), 214. — BISCHOF, *Chem. techn. Unters.-Meth.* — BÜCKMANN-LUNGE, 4. Aufl., I, (1899), S. 508.

<sup>2</sup> RUDOLF RUEB, *Z. anorg. Chem.* 43, 85.

<sup>3</sup> CARL FRIEDHEIM und A. PINAGEL, *Z. anorg. Chem.* 45, 410.  
*Z. anorg. Chem.* Bd. 47.

Kieselsäure, und zwar waren es  $0.0183 \text{ g} = 0.65\%$  der angewendeten Menge Siliciumdioxid. Bei anderen Proben wurden  $0.32$ ,  $0.56$  und sogar  $1.02\%$  erhalten. Der Chlorsilberniederschlag der zweiten Hälfte wog  $0.0856 \text{ g} = 0.78\%$  HCl. In anderen Fällen wurden  $0.72$ ,  $1.48$  und  $1.19\%$  HCl erhalten. Es ist nun aber zu beachten, daß dieser Chlorsilberniederschlag durchaus nicht, wie oben angedeutet wurde, aus reinem AgCl besteht. Vielmehr konnte ich in meinen Niederschlägen stets etwas  $\text{SiO}_2$  nachweisen, und dasselbe wird wohl auch bei den Chlorsilberniederschlägen von E. JORDIS der Fall gewesen sein. Um das Chlorsilber von der Kieselsäure zu trennen, versuchte ich anfangs, das AgCl durch Ammoniak in Lösung zu bringen. Jedoch ist diese Methode unbrauchbar. Denn abgesehen davon, daß sich das geschmolzene AgCl nur schwierig und langsam darin auflöst, ist etwa vorhandenes  $\text{SiO}_2$ , wie PROST und HASSREIDTER<sup>1</sup> gezeigt haben, darin merklich löslich. Ferner enthält die Ammoniaklösung, die in den gewöhnlichen Gläsern aufbewahrt wird, stets mehr oder weniger Kieselsäure, die aus dem Glase der Flaschen stammt. Ich habe daher den Chlorsilberniederschlag im Wasserstoffstrom reduziert und das entstandene Silber in verdünnter Salpetersäure gelöst. Dabei ist kaum zu befürchten, daß die etwa vorhandene Kieselsäure in Lösung geht. Denn abgesehen davon, daß sie durch Salpetersäure kaum gelöst wird, hat sie auch durch das starke und lange andauernde Erhitzen bei der Reduktion ihre Löslichkeit so gut wie ganz eingebüßt. Der Rückstand, der auf diese Weise aus den  $0.0856 \text{ g}$  Chlorsilber erhalten wurde, wog  $0.0127 \text{ g} = 0.454\%$   $\text{SiO}_2$ . Der Rest des Niederschlags,  $0.0729 \text{ g}$ , ist also reines AgCl gewesen und entspricht  $0.67\%$  HCl. Demnach hat der erste Chlorsilberniederschlag rund  $14\%$  Siliciumdioxid erhalten. Bei einem zweiten Versuch, der ganz entsprechend durchgeführt wurde, reduzierte sich der Salzsäuregehalt von  $1.48\%$  auf  $1.09\%$ . Hier waren also sogar  $25\%$   $\text{SiO}_2$  im ersten Chlorsilberniederschlag enthalten gewesen.

Da E. JORDIS über die Art und Weise des Nachweises von Chlor nichts besonderes mitteilt, so geht man wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß er im wesentlichen denselben Weg wie ich eingeschlagen hat. Ich glaube daher zu der Behauptung berechtigt zu sein, daß die Chlorsilberniederschläge von E. JORDIS nicht rein, sondern kieselsäurehaltig gewesen sind und daß daher der Chlor-

<sup>1</sup> PROST und HASSREIDTER, *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, 168.

gehalt der Siliciumdioxidpräparate zu hoch angegeben ist. Immerhin bleibt aber die alte Tatsache bestehen, daß Kieselsäure, die längere Zeit bei 150° getrocknet worden ist, hartnäckig etwas Salzsäure (und Wasser) zurückhält.

Es mußte nun der Einfluß der Temperatur und der Zeit des Erhitzens auf die absorbierte Salzsäuremenge festgestellt werden. Zu diesem Zweck wurde durch Umsetzen einer größeren Menge (ca. 200 g) sehr reinen Siliciumtetrachlorids des Konsortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg mit reinem Wasser eine genügende Menge Kieselsäure hergestellt, die nach dem Gelatinieren bei 150° in einer Platinschale getrocknet wurde, bis kein Wasser und keine Salzsäure mehr wegging. Von diesem Siliciumdioxid, welches 0.93% HCl enthielt und ein schneeweißes, lockeres Pulver bildete, wurden dann abgewogene Mengen in dem schon öfters von mir benutzten Platintiegel<sup>1</sup> in einem elektrischen Heräusofen auf bestimmte Temperaturen erhitzt. Die Temperaturen wurden mittels eines Thermoelementes gemessen und dürften auf ca. 5° genau sein. Um das Entweichen des Wassers und der Salzsäure nicht zu behindern, wurde der Röhrendeckel während des Erhitzens nicht aufgesetzt; hingegen war der Ofen oben durch eine saubere Tonplatte geschlossen, um die Wärmestrahlung zu vermindern. Nachdem das Siliciumdioxid eine bestimmte Zeitlang auf konstant gehaltene Temperatur erhitzt worden war, wurde der Tiegel herausgenommen, nach dem Abkühlen mit 20 ccm reinem Wasser gefüllt und 1/2 Stunde in siedendes Wasser gehängt. Darauf wurde abfiltriert und mit Silbernitrat gefällt. Eine Trennung von mitgefälltem Siliciumdioxid wurde nicht mehr vorgenommen, da es sich erstens nur um sehr geringe Mengen Niederschlag handelte und da zweitens die Löslichkeit des Siliciumdioxids mit steigender Temperatur und, wie es scheint, auch mit fallenden Chlormengen abnimmt. Ein Produkt z. B., welches 2 Stunden lang auf 1280° erhitzt worden war, gab im Filtrat weder einen Chlorsilberniederschlag, noch einen wägbaren SiO<sub>2</sub>-Rückstand, trotzdem 4.3 g Substanz angewendet worden waren. Es ist also wohl statthaft, bei höheren Temperaturen den Siliciumdioxidgehalt des Chlorsilberniederschlags unberücksichtigt zu lassen und das Gewicht des Niederschlages als ein annäherndes Maß für den Chlorgehalt zu betrachten.

Der Chlorsilberniederschlag war bei mehreren Versuchen so minimal, daß er gravimetrisch sich nur schwierig bestimmen liefs.

<sup>1</sup> JULIUS MEYER, *Z. anorg. Chem.* **36**, 318; **43**, 263.

In solchen Fällen wurde das Filtrat kalt mit Silbernitrat gefällt und die Konzentration durch kolorimetrische Schätzung mit Chloridlösungen bekannten Gehaltes zu bestimmen gesucht. Diese Methode hat natürlich grofse Fehlermöglichkeiten an sich und soll daher nur zur annähernden Schätzung dienen, so dafs den betreffenden Zahlen kein allzu grofses Gewicht beigelegt werden darf. Die Daten der ersten Tabelle beziehen sich auf  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen.

Tabelle 1.

Temperatur in °	% Chlor	Temperatur in °	% Chlor
614	0.90	1010	0.50
708	0.89	1105	0.31
805	0.72	1185	0.18
895	0.61	1280	0.05

Wird das Glühen des Siliciumdioxys also nur kurze Zeit bewirkt, so ist es nicht möglich, wie die Tabelle zeigt auch nicht bei den höchsten erreichten Temperaturen, die absorbierte Salzsäure völlig auszutreiben. Andererseits sinkt jedoch der Chlorgehalt mit steigender Temperatur. Daraus geht hervor, dafs durchaus keine glühbeständige Verbindung zwischen Siliciumdioxyd und Salzsäure vorliegen kann. Vielmehr ist diese Abhängigkeit des Chlorgehaltes von der Temperatur ein Zeichen dafür, dafs eine Absorptionsverbindung vorliegt, die allerdings die Salzsäure sehr fest hält. Es bestätigen sich also die Ansichten GRAHAMS und VAN BEMMELENS.

Der Einflufs der Zeit des Glühens ist aus folgender Tabelle zu ersehen. Es wurde stets dieselbe Temperatur (innerhalb gewisser Grenzen natürlich) genommen, die im Heräusofen ja ziemlich leicht und genau eingestellt werden kann, und zwar wurde bei sämtlichen Versuchen auf rund 1000° erhitzt.

Tabelle 2.

Zeit	% Chlor	Zeit	% Chlor
30 Min.	0.52	4 Stdn.	0.01
1 Stde.	0.31	5 „	} keine Trübung mit Silbernitrat
1 St. 30 Min.	0.14	6 „	
2 Stdn.	0.08		

Wie man aus der Tabelle ersieht, nimmt der Chlorgehalt mit der Zeit des Glühens ab und die Substanz kann, wenn sie 4 Stunden lang auf  $1000^{\circ}$  erhitzt worden ist, als absolut chlorfrei betrachtet werden. Dies Ergebnis wurde noch einmal an einer neuen Kieselsäureprobe geprüft. Es wurden 4.1 g salzsäurehaltiges Siliciumdioxid 5 Stunden lang im Heräusofen auf  $1000^{\circ}$  erhitzt. Dann wurde der Platintiegel mit 20 ccm reinen Wassers beschickt und 1 Stunde lang in siedendes Wasser gehängt. Nach dem Abfiltrieren wurde mit einem Tropfen schwach salpetersaurer Silbernitratlösung versetzt und das Filtrat in einem Jenenser Schälchen konzentriert. Eine Trübung durch Chlorsilber war nicht zu bemerken.

Damit dürfte es also bewiesen sein, daß man im Gegensatz zur Ansicht von E. JORDIS auch durch einmaliges direktes Glühen zu chlorfreiem Siliciumdioxid gelangen kann. In der analytischen Praxis indessen wird man im allgemeinen kaum so sehr hohe Temperaturen zum Glühen benutzen und auch die Zeit des Glühens möglichst abzukürzen suchen. Da ist dann natürlich ein- oder mehrmaliges Abdampfen mit Wasser und wiederholtes Glühen vorzuziehen.

Es war nun zu entscheiden, ob das Siliciumdioxid unter den Bedingungen, unter denen W. BECKER und ich gearbeitet haben, chlorfrei erhalten wird. Zur Kontrolle wurden eine Reihe Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Jedoch wurden keine mit  $\text{SiCl}_4$  gefüllten Glaskügelchen in dem teilweise mit Eis angefüllten Platintiegel zerdrückt, sondern es wurde, um die Anwesenheit von Glas zu vermeiden, in einer größeren Platinschale eine größere Portion (ca. 120 g)  $\text{SiCl}_4$  in eiskaltem Wasser zersetzt, und von dieser salzsäurehaltigen Kieselsäuregallerte wurde zu jedem Versuche eine Portion in den Platintiegel gefüllt. Nachdem dann bei aufgesetztem Deckel das Wasser und die Salzsäure im Luftbade vertrieben worden war, wurde der Tiegel in die Gebläseflamme gehängt. Die Temperatur, welche so im Innern des Tiegels erreicht wird, wurde zweimal mit dem Thermoelemente gemessen. Mit einer kleineren Gebläseflamme wurden so  $1060^{\circ}$  erreicht, mit einer größeren jedoch  $1140^{\circ}$ , und diese Temperaturen konnten, wenn der Platinapparat gegen Zug geschützt wurde, ziemlich gut konstant gehalten werden. Gegen den Heräusofen hat die Gebläseflamme jedoch den Nachteil, daß nicht der ganze Platintiegel in allen seinen Teilen diese Temperatur erreicht, sondern im allgemeinen nur die untere Hälfte. Die obere Schicht des Siliciumdioxids hat also mög-

licherweise eine etwas niedrigere Temperatur, die ich jedoch nicht unter  $1000^{\circ}$  schätze, da der Tiegel durch seinen Deckel gegen Wärmeausstrahlung einigermaßen geschützt war. Es wurden 8 Versuche mit je ungefähr 4 g Substanz angesetzt und jedesmal 4 Stunden im Gebläse geglüht. Dann wurde der Inhalt nach dem Erkalten  $\frac{1}{2}$  Stunde mit heißem Wasser behandelt, abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz eines Tropfens Silbernitrat konzentriert. Es konnte nur zweimal eine ganz minimale Trübung nachgewiesen werden, während bei 6 Versuchen das Filtrat klar blieb. Den Chlorgehalt in den ersten beiden Versuchen suchte ich kolorimetrisch zu schätzen. Als obere Grenze gebe ich  $0.01\%$  Cl im  $\text{SiO}_2$  an. Bei längerem Glühen wäre aber auch dieser Chlorgehalt sicher gänzlich verschwunden.

Was nun die bei unserer Atomgewichtsbestimmung ausgeführten Versuche anbetrifft, so ergeben meine Notizen aus jener Zeit, daß der Platintiegel mit dem Siliciumdioxid meistens über Mittag geglüht wurde, d. h. von  $12-3\frac{1}{2}^{\text{h}}$ . Nach dem ersten Wägen erfolgte ein zweites Glühen im Gebläse, das ungefähr 1 Stunde lang fortgesetzt wurde. Von nun an war das Gewicht des Tiegels bis auf 3 Fälle konstant, so daß nur dreimal ein viertes einstündiges Glühen erforderlich war. Es ergibt sich also, daß das Siliciumdioxid bei jedem Versuch mindestens  $5-5\frac{1}{2}$  Stunde scharf geglüht worden war und zwar bei ungefähr  $1100^{\circ}$ . Ich darf also wohl behaupten, daß unser Siliciumdioxid chlorfrei gewesen ist. Für diese Annahme spricht übrigens auch die gute Konstanz des Gewichtes. Denn selbst bei Versuch 1, bei welchem die geringste Menge zur Anwendung kam, hätte ein Verlust von  $0.01\%$  noch eine Änderung in der vierten Dezimale zur Folge gehabt, während wir noch die fünfte Dezimale schätzen konnten.

Nach alledem komme ich zu dem Resultate, daß das Atomgewicht des Siliciums, in Übereinstimmung mit den analytischen Resultaten von E. JORDIS, kleiner ist, als bisher angenommen wurde, und daß das nach unserem Verfahren dargestellte Siliciumdioxid als chlorfrei betrachtet werden muß.

Was nun den besten Wert des Atomgewichtes des Siliciums aus unseren Versuchen anbetrifft, so erleidet derselbe geringe Änderungen infolge der Revision des Atomgewichtes des Chlors von TH. W. RICHARDS und R. C. WELLS.<sup>1</sup> Setzen wir in bezug auf die

<sup>1</sup> TH. W. RICHARDS und R. C. WELLS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 27, 459.

Sauerstoffbasis das Atomgewicht des Silbers gleich 107.920, so wird nun  $Cl = 35.470$ . Es ergibt sich dann folgende Tabelle, auf das Vakuum bezogen:

Tabelle 3.

	$SiCl_4$	$SiO_2$	% Si	Si
1.	4.16733	1.47597	16.610	28.259
2.	4.69585	1.66304	16.606	28.253
3.	4.91918	1.74204	16.604	28.248
4.	5.37434	1.90349	16.610	28.260
5.	5.98985	2.10364	16.607	28.254
6.	6.73605	2.38570	16.608	28.257
7.	7.16361	2.53606	16.590	28.220
8.	7.82779	2.77242	16.610	28.259
	46.82400	16.58236		

Dadurch, daß das Atomgewicht des Chlors um 0.055% erhöht worden ist, ändert sich also das Atomgewicht des Siliciums um ungefähr 0.175%, ein schlagendes Beispiel dafür, in welchem Maße ein Fehler in dem Atomgewicht der Basiselemente auf das Endresultat einwirken kann.

Die Auswertung des besten Wertes aus diesem Resultat ergibt nach der Methode

VON CLARKE . . . . .	Si = 28.251
„ OSTWALD . . . . .	Si = 28.250
„ MEYER <sup>1</sup> . . . . .	Si = 28.250

Die drei Werte stimmen untereinander gut überein. Wir setzen daher in bezug auf die Sauerstoffbasis  $O = 16$  und auf den neuen zuverlässigsten Wert  $Cl = 35.47$

$$Si = 28.25.$$

<sup>1</sup> JULIUS MEYER, *Z. anorg. Chem.* 43, 242.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1905

# Revision der Atomgewichte von Natrium und Chlor.<sup>1</sup>

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und ROGER CLARK WELLS.

Inhalt: Einleitung. S. 56. — Wage und Gewichte. S. 63. — Herstellung reiner Materialien: S. 65. Wasser; Chlorwasserstoffsäure; Natriumchlorid; Silber; Kalk; Utensilien. — Die Löslichkeit von Silberchlorid. S. 82. — Die Okklusion von gelösten Substanzen durch Silberchlorid. S. 88. — Das Verhältnis von Natriumchlorid zu Silberchlorid. S. 93. — Das Verhältnis von Natriumchlorid zu Silber. S. 105. — Das Schmelzen von Natriumchlorid im Vakuum. S. 117. — Synthese des Silberchlorids. S. 119. — Die neuen Atomgewichte von Natrium und Chlor und ihr Einfluß auf andere Atomgewichte. S. 131. — Zusammenfassung. S. 133.

## Einleitung.

Die Untersuchung über die Atomgewichte der außerordentlich gewöhnlichen Elemente Natrium und Chlor wurde unternommen wegen einer ganz unaufgeklärten Differenz, die sich in der Zusammensetzung von sehr reinem Natriumbromid im Vergleich mit den Resultaten von STAS zeigte. Dieses Natriumbromid war hergestellt worden, um die Umwandlungstemperatur seiner wasserhaltigen Kristalle zu bestimmen. Ein Präparat mit vollkommen konstantem Umwandlungspunkt, das aus diesem Grunde von großer Reinheit sein mußte, besaß trotzdem ein merklich geringeres Verbindungsgewicht, als man nach den Resultaten von STAS hätte erwarten sollen.

Ein derartiger Unterschied durfte nicht leichtthin übergangen werden. Er deutete entweder auf eine unbekannte konstante Verunreinigung in unserem Natriumbromid — und damit auf einen

<sup>1</sup> Diese Abhandlung wurde im Auszug dem Philadelphia-Meeting der American Chemical Society vorgelegt. Sie ist abgedruckt aus Publication 28, Carnegie Institution of Washington, D. C.

<sup>2</sup> Aus dem Journal of the American Chemical Society ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.



möglichen Fehler in der Umwandlungstemperatur — oder er war bedingt durch einen Irrtum in der klassischen Untersuchung von STAS. Nachdem die erstere mögliche Ursache des Mangels an Übereinstimmung sorgfältig, aber vergeblich untersucht war, wurde die zweite Möglichkeit weiter verfolgt.

So führte eine physikochemische Untersuchung, bei welcher ein Material von grosser Reinheit erforderlich war, zu einer quantitativen Untersuchung von unerwarteter Ausdehnung; und andererseits hing diese quantitative Untersuchung dauernd mit physikochemischen Methoden und Erwägungen zusammen. Es zeigte sich in Bestätigung früherer Untersuchungen aus diesem Laboratorium, dass die physikochemischen Bedingungen des Versuches von ebenso grosser Wichtigkeit sind, wie die Reinheit der Materialien, und dass sie sogar grössere Bedeutung besitzen, als eine Vergrösserung des Massstabes der Operationen. Die wesentlichen Bedingungen, welche hier festgestellt wurden, müssen in jeder anderen Untersuchung ähnlicher Natur Berücksichtigung finden.

Es ist nicht erforderlich zu sagen, dass eine Untersuchung, bei welcher die Genauigkeit von STAS' Arbeit geprüft werden soll, ein ernsthaftes Unternehmen ist; denn ohne Zweifel verdienen viele seiner Untersuchungen einen Platz unter den genauesten quantitativen chemischen Forschungen; sicherlich übertraf er alle Chemiker vor ihm. Trotzdem war er durchaus nicht unfehlbar, wie daraus hervorgeht, dass er lange Zeit die Löslichkeit des Silberchlorids nicht bemerkte, kein farbloses Ammoniumbromid erhalten konnte, ferner nicht sicher über den Sauerstoffgehalt im Silber unterrichtet war, und auch einen Irrtum bei seiner Bestimmung des Atomgewichtes von Jod beging, der neuerdings nachgewiesen wurde.<sup>1</sup> Ausserdem sind STAS' Untersuchungen nicht so genau, wie vielfach nach dem grossen Massstabe seiner Versuche angenommen wird. Allein die Vergrösserung der Materialmenge kann keine Verbesserung bedingen, wenn der gleiche physikochemische Fehler oder dieselbe chemische Verunreinigung überall vorhanden bleibt. In der Tat ist es zweifelhaft, ob Vergrösserung der Materialmenge über eine mittlere Grösse hinaus auch nur die Wahrscheinlichkeit des zu-

---

<sup>1</sup> Die Untersuchungen von LADENBURG und SCOTT wurden bestätigt durch Dr. G. P. BAXTER von Harvard-University, dessen neuere Bestimmungen zeigen, dass das Atomgewicht des Jods kaum kleiner als 126.97 sein kann. *Proc. Am. Acad.* 40 (1904), 419. — *Journ. Am. Chem. Soc.* 26, 1577. — *Z. anorg. Chem.* 43, 14.

fälligen Fehlers vermindert. So z. B. betrug die größte Differenz in seiner Untersuchung über die Synthese von Silberchlorid, in welcher im Mittel fast 200 g der Verbindung bei jeder Analyse gewogen wurden, 0.006 % oder 12 Milligramm des Materials.<sup>1</sup> Eine Genauigkeit von 0.6 Milligramm mit 10 g Substanz, die sehr leicht zu erreichen ist, insofern als es auf das Sammeln und Wägen des Materials ankommt, würde zu einer ebenso guten Übereinstimmung geführt haben. Große Materialmengen bieten keinen anderen Vorteil, als daß beim Wägen die Genauigkeit vergrößert und der prozentische Fehler bei einem gegebenen zufälligen Verlust des Materials während der Behandlung vermindert wird. Aus diesem Grunde muß die Anwendung außerordentlich großer Materialmengen eher als Beweis für den Mangel eines gesunden Urteils betrachtet werden, denn als Zeichen ungewöhnlicher Genauigkeit. STAS selbst erkannte dies an, indem er bei allen seinen späteren Versuchen nur 10 g Material verwendete.<sup>2</sup>

Leider muß man feststellen, daß eine kritische Untersuchung der Arbeit von STAS über das Natrium im besonderen verschiedene Fehlermöglichkeiten enthüllt und mindestens einen Widerspruch. Er analysierte sowohl das Chlorid als auch das Bromid, von denen das erstere in höherem Maße berücksichtigt wurde, und hier auch in größerer Ausführlichkeit besprochen werden soll. Bei der Betrachtung von STAS' Resultaten über Natriumchlorid müssen zwei Versuchsreihen unterschieden werden, die durch einen Zeitraum von mehr als 20 Jahren voneinander getrennt sind. Obwohl auf den ersten Blick diese beiden Reihen fast die gleichen Ergebnisse zu zeigen scheinen, sind sie in der Tat doch miteinander vollkommen unverträglich. Beide Resultate wurden erhalten nach der Methode von GAY-LUSSAC durch Titration gewogener Mengen von Silber in Lösung mit Salz; aber bei der ersten Versuchsreihe wurde das Salz hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr auftrat, während später Beendigung der Titration angenommen wurde, wenn die obenstehende Flüssigkeit sowohl mit überschüssigem Chlor als mit überschüssigem Silber die gleiche Opaleszenz gab. Jeder Chemiker mit Erfahrungen auf diesem Gebiet wird erkennen, daß ein viel höheres scheinbares Atomgewicht des Natriums nach dem ersten Verfahren berechnet werden mußte, als nach dem zweiten, vorausgesetzt, daß die anderen Bedingungen

---

<sup>1</sup> J. S. STAS, *Oeuvres Complètes* (Brüssel 1894), 1, 341.

<sup>2</sup> Ebend. 3, 503.

gleich waren; und trotzdem fielen die Resultate fast identisch aus. Es drängt sich sofort die Bemerkung auf, daß irgend eine andere Bedingung oder verschiedene Bedingungen sich so verändert haben, daß der Einfluß der veränderten Titrationsmethode aufgehoben wurde. Dieser Widerspruch, der auch in STAS' Untersuchung über Kalium und Ammonium vorhanden ist, konnte bisher nicht aufgeklärt werden, und es gehörte zu den Aufgaben der vorliegenden Untersuchung, über diesen Punkt Klarheit zu schaffen.

Unter den möglichen Fehlerquellen in der STASSCHEN Untersuchung scheint die ernsthafteste die gewesen zu sein, daß er festes Salz in die Lösung mit Silbernitrat einfallen ließ.<sup>1</sup> Natürlich bedingte dies Verfahren, daß der größere Teil des Silberchlorids in Gegenwart einer konzentrierten Salzlösung gefällt wurde, nämlich unmittelbar um die feste Substanz herum, wodurch in hohem Maße die Okklusion oder Inklusion von Natriumchlorid in dem Niederschlage vermehrt werden konnte. STAS war, besonders bei seiner ersten Untersuchung, sich vollkommen der Gefahr einer Okklusion von Silbernitrat in diesem Niederschlage bewußt,<sup>2</sup> aber er scheint die Okklusion von anderen Salzen nicht befürchtet zu haben. Im Verlaufe dieser Arbeit werden wir zeigen, daß das Silberchlorid Neigung hat, viele Salze aus ihren konzentrierten Lösungen mit sich nieder zu reißen und daß die näheren Umstände der Behandlung es entscheiden, ob diese Verunreinigungen durch Waschen entfernt werden können oder nicht.

Eine weitere mögliche Ursache des Mangels an Übereinstimmung kann in der Methode zur Darstellung der Materialien gefunden werden. Bei STAS' früherer Untersuchung, wo der analytische Endpunkt fehlerhaft war, wurde das Natriumchlorid mit größerer Sorgfalt bereitet, als bei den späteren Versuchen. Im allgemeinen benutzte er bei der Reinigung des Salzes sehr tiefgreifende Verfahren und nur sehr selten kristallisierte er das Material um oder fraktionierte es in anderer Weise. Seine bevorzugte Methode war Schmelzen mit Ammoniumchlorid und Ammoniumchloroplatinat. Vermutlich wurde das Ammoniumchlorid verwendet, um andere Halogene zu entfernen, und das abgeschiedene Platin riß nach STAS' Ansicht Kieselsäure und Aluminiumoxyd mit nieder. Sieht man von diesen möglichen Vorteilen ab, so scheint die Beimischung fremder Ma-

---

<sup>1</sup> *Oeuvres* 1, 759 und 2, 479.

<sup>2</sup> *Oeuvres* 1, 337.

terialien nur eine zweifelhafte Förderung zu sein. Bei den zehn Versuchen von 1860<sup>1</sup> wurden sechs verschiedene Präparate nach den folgenden Verfahren hergestellt:

1. Neutralisation von Natriumkarbonat mit Chlorwasserstoffsäure.
2. Umkristallisieren von Steinsalz.
3. Wiederholtes Schmelzen von Natriumsulfat mit Ammoniumchlorid.
4. Umkristallisieren von Natriumtartrat und Schmelzen mit Ammoniumchlorid.
5. Gleiche Behandlung von Natriumnitrat.
6. Umkristallisieren von Natriumchloroplatinat und Schmelzen dieses Salzes.

Gewöhnlich bestand die letzte Behandlung in jedem Falle darin, daß er das Salz mit Ammoniumchlorid und Ammoniumchloroplatinat mischte, so lange schmolz, bis es farblos war, und sodann die geschmolzene Masse vom Rückstand abgofs. Die zehn Resultate stimmten sehr genau miteinander überein, woraus sich ergab, daß die verschiedenen Präparate mindestens identisch waren. Naturgemäß aber sind die Ergebnisse alle nicht richtig, weil der Endpunkt fehlerhaft bestimmt wurde.

Bei den vier Versuchen im Jahre 1881<sup>2</sup> wurden nur zwei Präparate benutzt; das eine wurde aus unreinem Natriumkarbonat durch Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure hergestellt und das Salz nach dreimaligem Umkristallisieren mehrfach mit Ammoniumchlorid und Ammoniumchloroplatinat geschmolzen. Durch Eindampfen einer Lösung des erhaltenen Salzes mit Chloroplatinsäure wurde es in Natriumchloroplatinat übergeführt, jedoch ohne irgend welche Fraktionierung. Ungefähr  $\frac{9}{10}$  dieses Materials wurden im Wasser gelöst. Stas nahm an, daß sich hierbei irgendwelches Kaliumsalz nicht mit auflöste, aber diese Möglichkeit ist in keiner Weise ausgeschlossen. Die erste Kristallmenge aus der Lösung wurde zersetzt und geschmolzen und das dabei entstehende Natriumchlorid bei den zwei ersten Versuchen verwendet. Aus der Mutterlauge des ersten Anschusses kam noch ein zweiter und dritter Anschufs heraus. Das Salz aus dem dritten Anschufs wurde beim vierten Versuch von 1881 verwendet. So lagen nur vier Kristalli-

<sup>1</sup> *Oeuvres* 1, 365.

<sup>2</sup> *Oeuvres* 1, 755.

sationen zwischen dem Ausgangsmaterial (das zugegebenermaßen unrein war) und dem Endpunkt; die ersten drei dieser Kristallisationen wurden mit gewöhnlichem Salz ausgeführt, das mit Kaliumchlorid isomorph ist. Bei dem dritten Versuch von 1881 wurde das Salz hergestellt durch Neutralisieren von reinem saurem Natriumkarbonat und wiederholtes Schmelzen mit Ammoniumchlorid in Platin, jedoch ohne jede Fraktionierung. Dieses Präparat war zweifellos weniger rein als die früheren.

Es scheint so, daß jedes Präparat von STAS in Gegenwart von Platin geschmolzen wurde, welches gewöhnlich in fein verteilter „naszierender“ Form vorhanden war oder wenigstens in Gegenwart des sich zersetzenden Ammoniumchlorids. Deswegen ist die Frage von Wichtigkeit, ob sich Platin in geschmolzenem Salz bei 800° auflösen kann oder nicht. Wir haben gefunden, daß geschmolzenes Kochsalz in reinem Zustande auf Platin nur eine geringe Lösungswirkung ausübt. In Gegenwart von Ammoniumchlorid oder Chlorwasserstoffsäure aber, bei Rotglut und Gegenwart von Luft wird eine merkliche Quantität von Platin gelöst, wie sich aus dem Gewichtsverlust des Tiegels ergibt. Demnach scheint es, daß STAS Material Spuren von Platin enthielt, und zwar entweder in sehr fein verteiltem Zustande oder möglicherweise als Platinsalz. Die Menge kann jedoch kaum groß gewesen sein. STAS fand stets nicht flüchtige Rückstände bei seinen Präparaten, die aus Natrium- und Calciumsilikaten bestanden und die er beim Verdampfen des Salzes bemerkte. Der Rückstand betrug gewöhnlich bis 0.004%. Es ist jedoch nicht unmöglich, daß auch andere Verunreinigungen sich zusammen mit dem Natriumchlorid verflüchtigten. Bei der Verdampfung dieses Salzes benutzte STAS ein Schiffchen von reinem Platin<sup>1</sup>. Es ist möglich, daß sich das reine Platin selbst merklich bei der Temperatur verflüchtigt hat, die erforderlich ist, um 10 g Salz in einer halben Stunde zu verdampfen.<sup>2</sup> Aus beiden angeführten Gründen würde STAS' Korrektur für die Verunreinigung in diesem Salz nicht groß genug gewesen sein.

Diese Verunreinigungen müssen jedoch ungefähr in gleichen

---

<sup>1</sup> *Oeuvres* 1, 681.

<sup>2</sup> Vergl. HALL, *Journ. Am. Chem. Soc.* 22 (1900), 494. — RICHARDS und ARCHIBALD, *Proc. Amer. Acad.* 38 (1903), 460. — HULETT und BERGER, *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 1512. Es scheint nicht zweifelhaft zu sein, daß Platin in Gegenwart von Luft bei 1000° flüchtig ist. Wahrscheinlich ist es aber in reinen Stickstoff nicht flüchtig.

Mengen in den früheren und späteren Proben vorhanden gewesen sein und können die mangelhafte Übereinstimmung zwischen ihnen nicht erklären. Im Maximum können sie jedoch, wie wir zeigen werden, kaum mehr als 0.01 % betragen haben, eine Menge, die viel geringer ist, als die fragliche Differenz. Unsere eigenen Versuche zeigten, daß gewöhnliches Salz eine Substanz ist, welche man sehr leicht in reinem Zustande darstellen kann. Deswegen muß die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung an anderer Stelle gesucht werden.

Die zweite wichtige Substanz, die in reinem Zustande darzustellen war, ist Silber. STAS bereitete dies Metall, wie bekannt, auf verschiedenen Wegen, aber für alle seine Untersuchungen wurde das Silber entweder unter einer oxydierenden Schmelze in Barren gegossen oder durch Hineingießen in Wasser „granuliert“. Sein Kriterium für Reinheit des Silbers bestand darin, daß beim Schmelzen eines Kornes die Oberfläche keine unregelmäßige Ausdehnung zeigte, daß keine Flammenfärbung auftrat und alle Schlieren und Flecke auf dem vollständig geschmolzenen Metall fehlten. Bei allen Versuchen wurde es im Silbertiegel vor dem Wägen auf Rotglut erhitzt.

Nachdem DUMAS das Schmelzen von Silber im Vakuum empfohlen hatte, machte STAS viele Versuche über die Okklusion von Gasen in Silber. Er untersuchte sorgfältig die bei seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzten Silberproben, sowie auch neue Präparate, und fand, daß Schmelzen unter einer Decke von Natriumnitrat Aufnahme von Sauerstoff veranlafte und daß Barren und Blöcke von Silber etwas reiner waren, als das „granulierte“ Silber. In keinem Falle war nach STAS' Befund die zurückgehaltene Gasmenge groß genug, um auch eine sehr genaue Analyse ernsthaft zu beeinflussen; wie jedoch später gezeigt werden wird, ist es sehr wahrscheinlich, daß er nicht allen vorhandenen Sauerstoff fand. Ein Fehler bei der Darstellung von STAS' Silber kann die mangelhafte Übereinstimmung seiner Resultate mit den unsrigen nicht erklären, denn eine Verunreinigung des Silbers würde dahin wirken, daß sein Atomgewicht von Natrium zu niedrig erschiene und nicht zu hoch. Andererseits ist die Verunreinigung des STASSchen Silbers zweifellos der Grund der Differenz zwischen seinem Atomgewicht des Chlors und dem unseren.

Aus diesen Überlegungen ergab sich, daß die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung der Atomgewichtswerte von Natrium wahrscheinlich hauptsächlich in der Analysenmethode zu suchen

wäre und nicht in der Verunreinigung der Materialien. Eine langdauernde Untersuchung über die Ursachen der mangelnden Übereinstimmung führte schliesslich zu einer zufriedenstellenden Erklärung der ganzen Anomalie. Um dieses deutlich zu machen, müssen die Einzelheiten unserer Untersuchung geschildert werden.

### Wage und Gewichte.

Die Troemnerwage, die bei vielen ähnlichen Untersuchungen benutzt worden war, wurde auch hier verwendet.<sup>1</sup> Aufeinanderfolgende Wägungen desselben Objektes differierten untereinander nur selten um 0.03 mg. Für einige der endgültigen Versuche wurde eine noch empfindlichere und bessere Wage, die für diese Art Arbeit von denselben Fabrikanten hergestellt war, benutzt.

Die Gewichte von Sartorius wurden nach der von einem von uns vorgeschlagenen Methode<sup>2</sup> von Zeit zu Zeit geeicht. Es fand sich wie gewöhnlich, dass die grösseren gold- und platinplattierten Messinggewichte sich von Zeit zu Zeit etwas veränderten, während die kleineren Platingewichte ganz konstant blieben. Alle Wägungen wurden durch Substitution gemacht. Ausserdem bestand der grössere Teil der substituierten Tara aus einem Gegengewicht, welches genau dem Tiegel, der Röhre oder dem Schiffchen gleich war, das gewogen werden sollte. Auf diese Weise waren die erforderlichen Gewichtsstücke niemals gross und Fehler wegen der Änderungen der meteorologischen Bedingungen wurden vermieden. Die Methode zum Aufzeichnen und Kontrollieren der Gewichte ist an anderer Stelle mitgeteilt.<sup>3</sup>

Indem diese bekannten Einzelheiten hier der Vollständigkeit wegen mitgeteilt werden, muss daran erinnert werden, dass Genauigkeit beim Wägen leicht zu erreichen ist. Die grossen Fehler bei chemischen quantitativen Arbeiten werden im allgemeinen nicht durch die Wägungen bedingt, sondern vielmehr durch Verunreinigungen der gewogenen Substanzen und durch unregelmässigen oder unvollständigen Verlauf der Reaktion. Nur in einigen Fällen bei grossen Gefässen war es notwendig, die Schwingungen mit dem Fernrohr

---

<sup>1</sup> *Proc. Amer. Acad.* 26 (1891), 242.

<sup>2</sup> RICHARDS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 22 (1900), 144.

<sup>3</sup> RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 31 (1895), 175. — *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 19.

abzulesen, wobei sich der Beobachter in einem anderen Zimmer befand und durch ein Glasfenster beobachtete.

Der Wageraum, welcher für diese sehr genauen Wägungen bestimmt war, konnte auf sehr konstanter Temperatur gehalten werden, indem er sich vollständig innerhalb eines Privatlaboratoriums befand, dessen Lufttemperatur durch eine feine Termostatenvorrichtung am Heizapparat reguliert wurde. Der Wageraum selbst besaß weder Heizvorrichtung noch nach aussen gehende Fenster. Diese Frage der konstanten Temperatur ist beim Wägen großer Gefäße von der allergrößten Wichtigkeit.

Beim Reduzieren der Gewichte in Luft auf Gewichte im Vakuum wurden die unten angegebenen Dichtigkeiten bei ungefähr 20° benutzt. Der Wert für Silber stammt von STAS und wurde von uns durch eine Bestimmung am reinsten Silber (Probe W. siehe unten) kontrolliert. Der Wert für die Messinggewichte bezieht sich auf die vergoldeten Sartoriusgewichte, die bei allen Versuchen mit wenigen Ausnahmen benutzt wurden. Der andere Gewichtssatz hatte eine etwas höhere Dichtigkeit, die in Betracht gezogen wurde. Die Korrekturen für 1 g Substanz, gewogen bei trockener Luft und 760 mm Druck, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Dichtigkeit bei 20°	Korrekt. für 1 g Substanz bei 20° u. 760 mm
Silber	10.49	- 0.000029
Natriumchlorid	2.14	+ 0.000418
Silberchlorid	5.56 <sup>1</sup>	+ 0.000073
Gewichte	8.40	—

Besonders wenn Natriumchlorid und Silberchlorid zur Wägung kamen, wurde Temperatur und Barometerstand zur Zeit der Wägung gemessen. Falls bedeutende Änderungen von Druck oder Temperatur stattgefunden hatten, wurden die Korrekturen entsprechend geändert. Die Berechnung der Korrektur erfolgte folgendermaßen:

Korrektur =  $w$  (Volumen von 1 g Substanz — Volumen von 1 g Gewichten), wo  $w$  das Gewicht von 1 ccm Luft bei der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Druck ist. Die folgende kleine Tabelle enthält eine hinreichend genaue Zusammenstellung dieser Werte in übersichtlicher Form zur Benutzung mit einem logarithmischen Rechenschieber.

<sup>1</sup> RICHARDS und STULL, nach unveröffentlichten Versuchen.



Werte von  $w$  in g.

Temperatur	750 mm	760 mm	770 mm
14	0.001214	0.001230	0.001246
16	0.001205	0.001221	0.001237
18	0.001197	0.001113	0.001229
20	0.001189	0.001204	0.001220
22	0.001181	0.001196	0.001212
24	0.001173	0.001188	0.001204

Wenn die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist, müssen die angegebenen Werte bei  $14^{\circ}$  um 0.000008, bei  $20^{\circ}$  um 0.000010 und bei  $24^{\circ}$  um 0.000013 vermindert werden. Da jedoch die Luft in unserem Wagekasten sicherlich nicht zu einem Viertel gesättigt war, so wurde hierfür keine Korrektur mehr angebracht.

**Darstellung von reinen Materialien.**

**Wasser.** Die Spuren organischer Verunreinigungen im destillierten Wasser des Laboratoriums wurden eliminiert durch Destillation aus einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat, wobei zuerst ein Glaskühler benutzt und das erste Viertel des Destillates verworfen wurde. Das so hergestellte Wasser war rein genug für die vorläufigen Arbeiten am Nephelometer, wo Spuren von Alkali nicht schaden konnten; es wurde gewöhnlich im Jenaer Kolben aufbewahrt. Wenn die größtmögliche Reinheit erwünscht war, so wurde das Wasser nochmals destilliert, und für die Versuche mit dem Nephelometer bewahrten wir es in einer mit Heber versehenen geschlossenen Flasche auf, die vor Zutritt von Spuren Chlorwasserstoff durch ein Rohr mit Natriumhydroxyd geschützt war. Für die Endoperationen und genauen Analysen, bei denen Kieselsäure und Alkali auszuschließen waren, wurde das Wasser während der dritten Destillation ausschließlich in Platingefäßen kondensiert und gesammelt. Es wurde dafür gesorgt, daß bei allen Teilen des Verfahrens Staub vollständig ausgeschlossen war, denn obwohl sichtbarer Staub nur wenig wiegt, so kann er doch in Silberhalogenverbindungen Zersetzung und damit Gewichtsverlust beim schließlichen Schmelzen hervorrufen. Nur wer jemals versucht hat, allen Staub von Lösungen auszuschließen, kann die damit verbundene Schwierigkeit verstehen.

**Chlorwasserstoffsäure.** Für die letzte Untersuchung wurde die reinste Handelssäure mit wenigen Kristallen von Kaliumper-

manganat behandelt, verdünnt und gekocht. Hierdurch wurde Brom und Jod ausgetrieben und alle etwa vorhandenen Spuren organischer Substanz oxydiert. Oxydation und Kochen wurden wiederholt. Nach der darauf folgenden Destillation wurde die mittlere Fraktion einer zweiten Destillation unterworfen, wobei ein Platinkühler und eine Platinvorlage benutzt wurden. In der Tat sind die meisten dieser Vorsichtsmaßregeln nicht notwendig, da eine Kochsalzprobe, die, wie weiterhin beschrieben, aus der besten „chemisch reinen“ Handelsäure nach nur einmaliger Destillation aus Platin ohne weitere Vorsichtsmaßregeln hergestellt war, genau dieselben Resultate ergab, wie das reinste Material.

Natriumchlorid. In den meisten Fällen kann ein vollkommen reines Salz nicht durch Ausfällen der Verunreinigungen hergestellt werden, wie viele anzunehmen geneigt sind. Vielmehr muß es selbst aus den weniger reinen Lösungen gefällt oder kristallisiert werden. Natriumchlorid ist fast unlöslich in einer konzentrierten Lösung von Chlorwasserstoffsäure. Deswegen schien die übliche Methode der Ausfällung durch Chlorwasserstoffgas die beste Methode zur Herstellung von reinem Natriumchlorid zu sein, da alle etwa eingeschlossene Chlorwasserstoffsäure durch Schmelzen vollständig entfernt werden konnte. Diese Erwartung bestätigte sich beim Versuch, und als sich gezeigt hatte, daß dieses Reinigungsverfahren ungewöhnlich zweckmäßig war, wurden die meisten Natriumchloridproben auf diese Weise behandelt. Diese und andere Reinigungsverfahren wurden in hohem Maße unterstützt durch Trocknen der Kristalle mit der Zentrifuge. Zu diesem Zwecke wurde das Salz in einem Platintrichter gesammelt, der bedeckt wurde und von einem kräftigen Rahmen getragen war, welcher durch eine starke Schnur im Kreise von 1 m Radius geschwungen werden konnte. Ein fest im Rahmen befestigtes Reagenzglas fing die abgeschleuderte Mutterlauge auf. Das Trocknen durch Zentrifugieren, welches in der Technik von so großer Wichtigkeit ist, wird bisher bei wissenschaftlichen Untersuchungen noch nicht mit der verdienten Aufmerksamkeit behandelt. Versuche haben gezeigt, daß eine gute Zentrifuge, je nach Beschaffenheit der Kristalle,  $\frac{9}{10}$  oder mehr der Mutterlauge, die sonst an der festen Substanz haften bleiben würde, entfernen kann, so daß die Reinigung wenigstens zehnmal so wirkungsvoll ist, wie sie auf anderem Wege sein würde.<sup>1</sup> Die ganze Behandlung

---

<sup>1</sup> RICHARDS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 104.

der Niederschläge sowie das Trocknen wurde in Platingefässen ausgeführt, die von Eisen an ihrer Oberfläche befreit waren. Aufser diesem Hauptverfahren der Reinigung wurden noch andere Methoden in besonderen Fällen verwendet und das ursprüngliche Material entstammte, wie weiterhin angegeben wird, den verschiedensten Quellen. Ein Teil des Materials wurde aus MERCKs reinstem Natriumchlorid hergestellt, das nach Angaben dieser Firma aus deutschem Steinsalz stammte. Ein anderes Material wurde aus dem sehr reinen Natriumsulfat gewonnen, das für die Versuche zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur dieses Stoffes gedient hatte, und sicherlich wegen der Konstanz und Genauigkeit seines Umwandlungspunktes ( $32.383^{\circ}$ )<sup>1</sup> sehr rein war. Anderes Material war ein schönes Stück Stafsfurter Halit von vollkommener Klarheit und Durchsichtigkeit. Eine vierte Probe wurde hergestellt aus dem reinsten Natriumkarbonat der Solvay Process Co., Syracuse, New York, das uns diese Firma in grosser Quantität zur Verfügung stellte, wofür wir ihr hier unsern verbindlichsten Dank aussprechen. Eine fünfte Probe bereiteten wir aus reinem MERCKschen Karbonat. Alle Präparate, die sich sowohl durch Bereitungsweise als auch nach ihrem geographischen Ursprung unterschieden, gaben dasselbe Atomgewicht.

Nachdem die Quelle der Materialien angegeben ist, müssen noch die Einzelheiten ihrer Verarbeitung mitgeteilt werden.

Zuerst wurde eine grosse Menge von MERCKschem Natriumchlorid, das in reinem Zustande aus deutschem Steinsalz hergestellt war, dreimal mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Dieses Präparat wurde als „Probe A“ bezeichnet und bei den vorläufigen Versuchen benutzt. Es wurde aus Wasser umkristallisiert (B); ein Teil wurde mit Ammoniumchlorid und Ammoniumchloroplatinat geschmolzen (C); ein anderer Teil hierauf mit Chlorwasserstoff gefällt (D); und schliesslich wurde etwas von diesem Material fraktioniert aus Wasser kristallisiert. Keine dieser Operationen schien irgend welchen wesentlichen Einfluss auf das Verbindungsgewicht des Salzes zu haben. Deswegen muss auch schon Probe A praktisch rein gewesen sein.

Das sehr reine Natriumsulfat wurde mit Leichtigkeit durch sukzessive Fällung aus Lösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff in Chlorid verwandelt. Das Sulfat bildet ein besonders günstiges

<sup>1</sup> RICHARDS u. WELLS, *Proc. Am. Acad.* 38 (1902), 431. — *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1905), 465.

Ausgangsmaterial für reine Natriumverbindungen, da kein anderes Alkalisulfat Kristalle derselben Hydrationsstufe und derselben Kristallform bildet. Deswegen muß Natriumsulfat, das mehrfach umkristallisiert ist, außerordentlich rein sein. Beweisend hierfür ist die leichte Erreichbarkeit einer konstanten Umwandlungstemperatur.

Eine Natriumsulfatprobe, die, nach ihrer Umwandlungstemperatur beurteilt, vollkommen rein war, wurde noch zweimal vor dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure umkristallisiert. Vier Fällungen durch dieses Gas mit darauf folgendem Waschen und Trocknen entfernten praktisch alle Schwefelsäure. Nichtsdestoweniger zeigte sich nach dem Konzentrieren der Mutterlauge durch Eindampfen beim Prüfen mit Bariumsalzen noch eine sehr geringe Menge von Sulfat, die bis zur zehnten Fällung verblieb. Nach der elften Fällung war selbst im Nephelometer keine sichtbare Spur von Bariumsulfat beim Prüfen der Mutterlauge vorhanden. Trotzdem wurde das Salz der Sicherheit wegen noch einmal gefällt. Dieses Präparat, welches also zwölfmal mit Chlorwasserstoff abgeschieden war, wurde mit *F* bezeichnet. Da eine so große Menge von Schwefelsäure nach diesem Verfahren entfernt werden konnte, so ist es wahrscheinlich, daß auch alle anderen Verunreinigungen beseitigt worden sind.

Für eine andere Probe des Salzes wurde eine Anzahl schöner, großer farbloser, durchsichtiger Halitkristalle aus der Nähe von Stafsurt in Deutschland in reinem Wasser gelöst, nach dem Zusatz von wenig Natriumhydroxyd gekocht und die Lösung, nachdem sie eine Zeitlang gestanden hatte, abfiltriert und mit Chlorwasserstoffgas gefällt. Die Lösung des erhaltenen Salzes in Wasser blieb mehrere Tage stehen. Der klar abgegossene Teil wurde noch zweimal aus Wasser fraktioniert kristallisiert und über Natriumhydroxyd im Vakuumexsikkator getrocknet. Diese Probe wurde mit *G* bezeichnet.

Das Bikarbonat von Syrakus, New York, hatte nach den Angaben des Solvay Process Co. die folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure . . . . .	0.006 %
Eisenoxyd und Tonerde . . . . .	0.002
Calciumkarbonat . . . . .	0.030
Magnesiumkarbonat . . . . .	0.005
Natriumchlorid . . . . .	0.070
Natriumkarbonat . . . . .	0.522
Natriumbikarbonat . . . . .	99.300

Dieses Material, das für eine Handelssubstanz schon von hohem Reinheitsgrade war, konnte leicht durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Wasser weiter gereinigt werden, wodurch die meisten Chloride entfernt wurden. Ein Teil des Syrakuser Bikarbonats, welches viermal mit kaltem Wasser gewaschen und sorgfältig jedesmal unter einem Platintrichter getrocknet war, wurde fast vollständig in Wasser aufgelöst. Nach dem Absetzen wurde die klare Lösung dekantiert, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und trocken gedampft. Das Natriumchlorid wurde im Platin geschmolzen, wieder aufgelöst und die Lösung beträchtlich verdünnt. Nach längerem Stehen wurde die klare obere Flüssigkeit von der sehr fein verteilten Kieselsäure abgossen. Diese Schmelzmethode ist ein sehr wirksames Mittel bei Abscheidung von Kieselsäure. Der Niederschlag ist aber so fein, daß er lange Zeit zum Absitzen gebraucht und durch die meisten Filterschichten hindurchgeht. Deswegen muß er vorsichtig dekantiert werden, wobei ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeit aus dem unteren Teil des Gefäßes verworfen werden muß. Die so erhaltene einwandfreie Lösung von Salz wurde konzentriert und zweimal mit Chlorwasserstoffgas gefällt (H), noch zweimal gefällt (I) und schließlich noch zweimal gefällt (J). Die Analysen zeigten, daß diese drei Präparate gleichwertig waren.

Das MEROCKSche Bikarbonat wurde sorgfältig gewaschen und einmal aus Wasser umkristallisiert. Sodann wurde es schwach erhitzt und das normale Karbonat dreimal aus Wasser kristallisiert. Aus diesem Karbonat erhielten wir durch die übliche Fällung mit Chlorwasserstoffgas und Kristallisation aus Wasser Probe K, welche im wesentlichen dasselbe Verbindungsgewicht zeigte, wie die anderen.

Nachdem wir solch bündige Beweise hatten, daß keine fremde Basis vorhanden war, wendeten wir unsere Aufmerksamkeit der Säure zu. Die bisher beschriebenen Präparate waren alle mit Chlorwasserstoffgas gefällt worden, welches durch einfaches Erwärmen der hochkonzentrierten reinsten Säure des Handels hergestellt war. Wir hielten es nämlich für zweckmäßiger, dieses konstant zusammengesetzte Material zu benutzen, selbst wenn es in geringem Maße verunreinigt wäre, als eine so große Menge der reinsten Säure herzustellen. Eine besondere vergleichende Reihe von Versuchen mit der reinsten Säure zeigte, daß in der Tat das andere Material für die weitgehendsten Forderungen rein genug war.

Für diesen Zweck wurde die reinste Chlorwasserstoffsäure benutzt, deren Darstellung oben S. 10 beschrieben ist. Diese Säure

wurde durch eine besonders hergestellte Probe von Soda neutralisiert, das einer zweiten Portion des Syrakuser Bikarbonats entstammte. Natürlich wurde die ganze Reinigung nur in Platinfäßen vorgenommen. Nach dem Waschen wie vorher trockneten wir das Bikarbonat und erhitzten es zur Umwandlung in das normale Karbonat. Die Lösung des letzteren in Wasser dekantierten wir täglich, solange noch ein Niederschlag (Calciumkarbonat) sichtbar wurde. Sodann kristallisierten wir das Natriumkarbonat viermal als 10- oder 7-Hydrat um und einmal als Anhydrid. Die konzentrierte Lösung des letzteren wurde dann lange Zeit mit Kohlendioxyd unter einer Glocke behandelt, bis sich das Bikarbonat gebildet hatte. Hergestellt wurde das Kohlendioxyd durch schwaches Erwärmen von reinem Natriumkarbonat; gewaschen wurde es mit reinem Wasser. Das auf diese Weise gewonnene reine Bikarbonat wuschen wir mit kaltem Wasser, trockneten es sorgfältig und lösten es in einem Überschuß von reiner Chlorwasserstoffsäure. Das resultierende Salz kristallisierten wir zweimal fraktioniert aus Wasser auf dem Dampfbade. Die Kristalle wuschen wir und trockneten sie jedesmal, um sie von etwa anhängendem Calcium- oder Magnesiumchlorid zu befreien, die aus dem Karbonat nicht leicht entfernt werden können. Da das Atomgewicht dieses Präparates (L) mit dem der früheren Präparate identisch war, konnten die früheren Salze, die durch Fällung mit Chlorwasserstoffgas hergestellt waren, kein anderes Halogen als Chlor enthalten haben. Aus der Identität all dieser Proben ergibt sich, daß Natriumchlorid zu den Materialien gehört, deren Darstellung im reinen Zustande sehr einfach gelingt. Weiter ist bekannt, daß das Wasser daraus beim Schmelzen ohne Verlust von Halogen sehr leicht vertrieben werden kann. Da wir außerdem noch nachweisen konnten, daß das im Vakuum geschmolzene Salz dasselbe Verbindungsgewicht besitzt, wie das in Luft geschmolzene, so enthielt die feste Substanz weder eingeschlossenen Sauerstoff noch Stickstoff in wägbaren Mengen. Dieser Punkt ist auf S. 117 u. ff. näher besprochen.

Betrachtet man diese Versuche, so kann man mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß alle verschiedenen Natriumchloridpräparate von bedeutenden Mengen anderer Fremdstoffen völlig frei waren.

Silber. Kristallisiertes Silbernitrat diente als Ausgangsmaterial für die ersten Proben und bereits gereinigte Rückstände aus früheren Versuchen wurden zu späterem Gebrauch in reines Silber über-

geführt. Es wurden viele Proben verschiedenen Ursprungs verarbeitet.

Das bei allen Versuchen mit Natriumchlorid verwendete Silber wurde zuerst zur Reinigung als Chlorid gefällt, dann mit Invertzucker<sup>1</sup> und Natriumhydroxyd aus dem Chlorid reduziert. Dies Verfahren ist nun zwar nicht das beste für die endgültige Behandlung des Silbers, doch ist die Fällung als Chlorid eine ausgezeichnete vorläufige Reinigung. Der Invertzucker wurde aus einer filtrierten Lösung von kristallisiertem Zucker (rock sugar) hergestellt. Durch elektrolytische Behandlung konnten darin keine Metalle nachgewiesen werden. Das verwendete Natriumhydroxyd wurde nach dem Absetzen dekantiert und sodann elektrolysiert, bis alles Eisen daraus entfernt war. Dieser langsame, aber wirksame Weg zur Entfernung fremder Metalle wurde beschleunigt durch Anwendung einer rotierenden Kathode, während eine feste Anode die Lösung rührte. Das Chlorsilber wurde aus einer etwas verdünnten Lösung ausgefällt zur Vermeidung des Einschlusses von Verunreinigungen; es muß sorgfältig gewaschen werden. Am zweckmäßigsten ist es, zuerst mit kaltem Wasser zu waschen, um das Zusammenballen des Niederschlages zu vermeiden. Die Reduktion wurde in einer Silber- schale vorgenommen, damit keine Silikate in das Präparat hineingelangen. Wenn eine elektrolytische Reinigung erfolgen soll, ist diese Vorsichtsmaßregel nicht erforderlich. In einigen Fällen, wo das ursprüngliche Material nicht ganz unverdächtig war, wurde die Fällung als Chlorid und die Reduktion wiederholt. Nach der Reduktion wurde das gewaschene Silber entweder auf reiner Zuckerkohle oder auf reinem Kalk vor einer Gebläselampe geschmolzen, deren Öffnungen sehr sorgfältig gesäubert waren. Wenn die großen, so erhaltenen Metallkörner nicht zu lange erhitzt und in einer reduzierenden Flamme abgekühlt werden, sind sie bereits außerordentlich rein.<sup>2</sup> Für gewöhnliche Untersuchungen oder sogar für Atomgewichtsbestimmungen von dem gewöhnlichen Genauigkeitsgrade genügt ihre Reinheit vollkommen. Nichtsdestoweniger kann das Material nicht als vollkommen rein betrachtet werden, denn es enthält wahrscheinlich noch 0.001 % Schwefel und wechselnde Mengen von Kohle aus

---

<sup>1</sup> Nach STAS wirkt Saccharose bei 100° ebenso wie Invertzucker bei 60°. Die Saccharose wird natürlich durch das heiße Alkali invertiert. *Oeuvres* 3, 13.

<sup>2</sup> RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 65; *Z. anorg. Chem.* 6 (1893), 98. Vergl. auch *Proc. Am. Acad.* 38 (1903), 450. Diese Untersuchung wurde im letzten Teil der vorliegenden Arbeit bestätigt.

dem Leuchtgas (oder sonst Sauerstoff aus der Luft), ebenso wie gelegentlich Spuren von Silberchlorid, die von unvollständiger Reduktion herrühren. Nach derartigem Abkühlen ist das Metall vielfach von zahlreichen kleinen Spalten durchzogen, welche Gas einschließen.

Als Reinigungsverfahren besitzt auch die elektrolytische Methode von J. L. ROSKYNS ABRAHALL manche Vorzüge.<sup>1</sup> Das fast reine Material, welches soeben beschrieben wurde, wird zur Anode einer Zelle gemacht, die eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat aus demselben Silber enthält. Die Kathode besteht aus reinem Silberdraht, auf dem sich durch einen sorgfältig regulierten Strom schöne Kristalle von elektrolytischem Silber abscheiden. Das fein kristallinische Pulver, das von der Anode<sup>2</sup> herabfällt, kann leicht gesondert gesammelt werden, indem man die Anode in ein Uhrglas oder eine flache Schale legt, die ganz in den Elektrolyten eintaucht. Um jede Möglichkeit einer Verunreinigung zu vermeiden, darf kein Metall, aufser Silber, mit dem Elektrolyten in Berührung kommen, obwohl die Gefahr einer Verunreinigung, die durch einen eingetauchten Platindraht hervorgerufen wird, nur sehr gering ist, einerlei, ob dieser Anode oder Kathode vorstellt. Auf diese Weise wurden drei Silberproben bereitet, welche als M, N und P bezeichnet wurden. Das Silber muß von jeder merklichen Verunreinigung frei gewesen sein, ausgenommen etwa 0.02—0.05 % der Mutterlauge, aus der es sich abschied.<sup>3</sup> Da diese Lauge nur aus Wasser und Silbernitrat bestand, so kann sie lediglich durch Schmelzen des Silbers eliminiert werden, wie bald besprochen werden wird.

Aufser diesem bei der Untersuchung über Natrium benutzten, sehr reinem Material wurden mehrere neue Proben von mindestens gleichem Reinheitsgrade für die noch kritischere Untersuchung über Chlor hergestellt. Drei dieser neuen Präparate wurden gewonnen aus dreimal umkristallisiertem, reinem Silbernitrat. Ein Teil dieses Nitrats wurde in Silberchlorid übergeführt und durch reinen Invertzucker und reines Natriumhydroxyd reduziert. Ein zweiter Teil wurde durch Invertzucker und Natriumhydroxyd reduziert, ein dritter Teil jedoch durch Ammoniumformiat und Ammoniumacetat,

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* 61 (1892), 660.

<sup>2</sup> RICHARDS und HEIMROD, *Proc. Am. Acad.* 37 (1902), 415.

<sup>3</sup> RICHARDS und HEIMROD, *Proc. Am. Acad.* 37 (1902), 415. — RICHARDS, *Proc. Am. Philos. Soc.* 42 (1903), 28; *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 189. — STAS, *Oeuvres* 3, 40.



wie STRAS empfohlen hat. Von allen diesen drei Proben wurde eine gewisse Menge durch Elektrolyse aus einer konzentrierten Silbernitratlösung in der üblichen Weise abgeschieden (Präparate S, T und U).

Nicht zufrieden mit diesen Präparaten — obgleich alle von gleicher Reinheit zu sein schienen — und besorgt, keinen Stein ungewendet zu lassen, dessen Hebung irgendeine neue Fehlerquelle aufdecken konnte, stellten wir noch zwei weitere Präparate mit größeren Vorsichtsmaßregeln her. Für das eine von diesen erhielten wir durch die große Freundlichkeit von Herrn RICHARD PEARCE von den Boston and Colorado Smelting Works in Argo, Colorado, eine Metallprobe, deren Ursprung und Vorgeschichte wir soweit wie möglich kannten. Folgendes sind die Angaben von Herrn PEARCE über dies Metall.

„Diese Probe ist das Produkt der Behandlung von Erzen, die hauptsächlich aus Colorado stammen, in denen das Metall zusammen mit Quarz, Baryt, Calcit, Pyrit, Sphalerit, mit mehr oder weniger Kupfer in Form von Chalcopyrit, zusammen mit kleinen Mengen von Arsen, Antimon, Blei, Wismut und Tellur vorkommt. Die Silbermineralien sind hauptsächlich Argentit, Polybasit, Pyrargyrit, Proustite, Tetrahedrit, Stephanit und gelegentlich Cerargyrit. Ein geringer Prozentsatz des Silbers kommt aus Kupferschmelzen, die aus anderen Distrikten, besonders aus Montana, herkommen, wo die Silbererze meist denselben Charakter haben und mit Kupfererzen verschmolzen werden, wobei sich ein Rohstein bildet, der 200 Unzen Silber auf die Tonne enthält.

„Das geröstete Erz wird mit anderen, hauptsächlich kieselsäurehaltigen Erzen in solchen Verhältnissen gemischt, daß nach dem Schmelzen eine Schlacke gebildet wird, die nach Möglichkeit 40 % Kieselsäure enthält und daneben ein erstes Produkt von schmelzbarem Sulfid, das 40 % Kupfer, 400 Unzen Silber und 6 Unzen Gold auf die Tonne gibt.

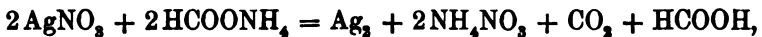
„Die erste Schmelze enthält immer eine gewisse Menge Blei, das aber nur selten mehr als 10 % beträgt. Die nächste Stufe des Verfahrens besteht im Rösten und Konzentrieren des Erzmetalles oder der ersten Schmelze zu „Weißmetall“ (white metal) mit 60 % Kupfer.

„Dieses Weißmetall ist jetzt für die Extraktion des Silbers fertig, die die folgenden Operationen umfaßt: Rohes Rösten, Fein-

mahlen, Feinrösten auf Silbersulfat nach ZIERVOGELS Verfahren, Auslaugen und Fällen des Silbers auf Kupferplatten.

„Bei der Fällung des Silbers findet sich eine gewisse Menge Kupfer im Silber in Form von Kuprooxyd und von kleinen Kristallen von metallischem Kupfer, so daß vor dem Schmelzen ein Raffinierungsprozess notwendig wird. Das Kupfer wird entfernt durch längeres Kochen mit Wasser, dem eine kleine Menge Schwefelsäure zugesetzt ist und in welches durch einen dünnen Dampfstrahl Luft hineingeblasen wird. Es bildet sich Kupfersulfat, das sorgfältig aus dem Silber herausgewaschen wird. Dieses wird dann getrocknet und in Barren gegossen, die einen durchschnittlichen Gehalt von 99.9 % Silber besitzen.“

Wir bekamen das Silber in granulierter Form, wie es durch Eingießen in Wasser erhalten wird, und da dies Material mit ungewöhnlicher Sorgfalt hergestellt war, so fanden wir es sogar noch reiner als Herr PEARCE angab. Nach dem Auflösen in Salpetersäure wurde es 15 mal aus sauren Lösungen als Nitrat umkristallisiert und die Kristalle immer in der Zentrifuge getrocknet. Die Löslichkeit in kalter Salpetersäure ist so gering, daß dies ganze Reinigungsverfahren ohne ernstlichen Verlust durchgeführt werden konnte. Schon nach der zweiten Kristallisation war das Salz von merklichen Spuren Kupfer frei und alle anderen metallischen Verunreinigungen müssen entfernt sein, bevor die letzten Kristalle erhalten wurden. Das reine Silbernitrat lösten wir in reinem Wasser und fällten es durch reines Ammoniumformiat, das aus reiner, frisch destillierter Ameisensäure und Ammoniak hergestellt wurde. Die Destillate waren in Platin aufgefangen worden. Es ist besser, reines Ammoniumformiat zu benutzen als ein Gemisch von Ammoniumformiat und Acetat, welches STAS verwendete, weil dann weniger Kohle in den Hohlräumen der Kristalle eingeschlossen ist und weil die trotzdem etwa vorhandenen Einschlüsse von weniger gefährlicher Natur sind. Da die Reaktion nach der folgenden Gleichung stattfindet:



so verbrauchen je 170 g Silbernitrat 46 g reine Ameisensäure (oder ungefähr 42 ccm einer 90 % igen Säure vom spezifischen Gewicht 1.2) in Form ihres Ammoniumsalzes. Es ist erforderlich, diese doppelte Menge zu nehmen, damit das Wasserstoffion (Salpetersäure) durch das Salz der schwächeren Säure entfernt werde. Die Fällung wurde

in gutem Glas ausgeführt. Den schönen weissen Niederschlag wuschen wir mit reinstem Wasser, bis das Waschwasser keine Reaktion mehr mit NESSLERSchem Reagenz gab. Dieses Silber V,<sup>1</sup> das wir nicht elektrolysiert hatten, war nach dem Ergebnis der Analyse so rein wie irgend ein anderes Präparat. Die soeben beschriebene Reinigungsmethode ist die zweckmässigste und sicherste von allen. Die einzige Verbesserung, die etwa noch vorzunehmen wäre, ist die Benutzung einer Silberschale für die Fällung. Diese Abänderung wurde bei dem folgenden Präparat angewendet:

Ein Teil des nicht elektrolysierten Silbers, welches von der früheren Reduktion mit Ammoniumformiat und Ammoniumacetat stammte, wurde in frisch destillierter Salpetersäure gelöst, das Silbernitrat einmal umkristallisiert und sodann in reinem Wasser in einer grossen Silberschale gelöst. Ammoniumformiat wurde durch Einleiten von Ammoniak in frisch destillierte Ameisensäure hergestellt und zur Reduktion des Silbers in der Silberschale — jedoch anders als oben beschrieben — verwendet. Das Metall wurde ammoniakfrei gewaschen und in derselben Silberschale getrocknet. Diese Probe wurde mit W bezeichnet.

Es ist kein Grund zu glauben, dass irgend eine dieser Silberproben merkliche Verunreinigungen enthielt, abgesehen von den Spuren eingeschlossener Mutterlauge, von denen bereits oben die Rede war. Es ist wahrscheinlich, dass auch STAS' Silber bei diesem Punkte seiner Arbeit von gleichem Reinheitsgrade war. Die folgende Behandlung des Silbers, wodurch die Mutterlauge eliminiert und das Metall zum Wägen vorbereitet werden sollte, schien bei unseren Versuchen die einzige Ursache der Unterschiede im quantitativen Verhalten unserer Probe zu sein und es ist guter Grund vorhanden zu glauben, dass STAS bei dieser Behandlung die Verunreinigungen in sein Metall hineinbrachte, die eine Revision seiner Untersuchung notwendig machten.

Wegen der Wichtigkeit der nun folgenden Behandlung des Silbers ist es erforderlich, eine sehr ausführliche Beschreibung der genauen Methoden, wie sie von uns im vorliegenden Falle ausgeführt wurden, zu geben und die Unterschiede zwischen unseren Verfahren und der Arbeitsweise von STAS klarzulegen.

Es wird wohl allgemein zugegeben werden, dass Schmelzen

---

<sup>1</sup> Die Bereitung und Analyse des Silbers wurde vollständig von TH. W. RICHARDS ausgeführt.

allein die einzig sichere Methode ist, um die in den Hohlräumen der Kristalle eingeschlossene Flüssigkeit vollständig zu eliminieren, einerlei ob diese Kristalle durch elektrolytische oder chemische Reduktion hergestellt sind. Die Schwierigkeit liegt darin, eine passende Umgebung für das Silber während des Schmelzens zu erhalten, aus der fremde Substanzen weder absorbiert noch zurückgehalten werden.

Die Frage ist in doppelter Beziehung schwierig, weil sowohl die feste Unterlage des Silbers als auch die umgebende Atmosphäre zu berücksichtigen sind. Die erstere soll zunächst besprochen werden.

In welchem Gefäß kann Silber unter Vermeidung irgendwelcher Verunreinigung geschmolzen werden? STAS empfiehlt in einem posthumen Werk Schmelzen in einem Gefäß von basischem Calciumphosphat in der Flamme einer Gebläselampe und darauffolgendes Glühen im Wasserstoff. Dies Verfahren kann möglicherweise seine Zwecke vollständig erfüllen, möglicherweise aber auch kann es gefährlich sein. Man kennt allgemein die Gefahr, die mit dem Erhitzen eines Phosphats in Gegenwart eines Reduktionsmittels im Platintiegel verbunden ist. STAS hat nicht versucht, die Abwesenheit von Spuren von Silberphosphat in dem derartig hergestellten Metall nachzuweisen. Seine eigene Beobachtung dagegen bestätigt unseren Argwohn, denn er stellt fest, daß derartig geschmolzenes Silber sich in oxydierender Flamme mit einer gelben kristallinischen Haut bedeckt, die in der reduzierenden Flamme sofort verschwand. Die große Unbeständigkeit der Oxyde des Silbers geben Veranlassung, an seiner Annahme zu zweifeln, daß diese Haut ein Oxyd war; wahrscheinlicher bestand sie aus einem Phosphat, das sich bei der Oxydation von Silberphosphid bildete und sich bei der Reduktion wieder zersetzte. STAS, der sich vollständig auf das Oberflächenaussehen des Silbers und seine Flammenprobe verließ, wenn er das Metall auf Reinheit prüfte, würde die Gegenwart des Phosphides nicht entdeckt haben.

Die Möglichkeit dieser Gefahr genügt, den sorgfältigen Chemiker zur vollständigen Vermeidung von Phosphor zu veranlassen. Tatsächlich benutzte STAS bei seinen Atomgewichtsuntersuchungen<sup>1</sup> niemals das in dieser Weise hergestellte Silber und auch kein anderer scheint dies Verfahren verwendet zu haben, ausgenommen

---

<sup>1</sup> STAS, *Oeuvres compl.* 3, 75.

Scott,<sup>1</sup> der 5 g Silber für eine Analyse in dieser Weise schmolz. Natürlich ist eine einzige Analyse eine zu schwache Basis, um darauf ein Urteil über die Reinheit des Materiales zu gründen. Durch die vorstehenden Überlegungen wurden wir davon abgehalten, uns der Mühe zu unterziehen, die Methode zu prüfen. Vielmehr benutzten wir zuerst andere Methoden, die bessere Resultate zu geben versprochen.

Ein anderes Material, welches möglicherweise verwendbar war und zum Teil schon in früheren Untersuchungen geprüft wurde, ist Kohle. Zuckerkohle kann ganz frei von metallischen Verunreinigungen hergestellt werden; sie würde in diesem Zustande ein ausgezeichnetes Material sein, wenn sich die Kohle nicht wahrscheinlich in geringem Mafz in geschmolzenem Metall löste. Wir prüften diese Möglichkeit sorgfältig und fanden, dafz beim Schmelzen des Silbers auf einer Unterlage von Zuckerkohle mit einer reinen Gebläselampe und ziemlich reinem Leuchtgas tatsächlich ein sehr reines Produkt erhalten wird (Versuch 67, 68, 71 auf S. 125). Wahrscheinlich verhindert die beim Schmelzen verwendete oxydierende Flamme zuerst die Aufnahme von viel Kohle durch das Metall, und sodann wird während der kurzen Dauer der Reduktion, die erforderlich ist, um beim Abkühlen des Metalles überschüssigen Sauerstoff zu entfernen, keine Zeit sein, viel Kohle aufzulösen. Offenbar ist jedoch ein Verfahren, das auf der wechselseitigen Elimination entgegengesetzt wirkender Fehler beruht, nur unsicher und deswegen für eine sehr genaue Untersuchung nicht geeignet. Dafz tatsächlich Kohle aufgelöst wird, zeigte sich bei einem anderen Versuch, wo ein Kohlenschiffchen in einem mit reinem Wasserstoff gefüllten Porzellanrohr zur Aufnahme des schmelzenden Silbers diente. Bei diesem Versuch wurde Silber erhalten, das nur etwas weniger rein war, als der Durchschnitt der früheren Präparate; es mufz ungefähr 0.005 % gelösten Kohlenstoff enthalten haben (Versuch 79, S. 125, I). Natürlich hat ein einzelner Versuch in solchem Falle nur geringes Gewicht, doch zeigt er, dafz das Verfahren wahrscheinlich unzuverlässig ist.

Wir kehrten also von diesen nicht zufriedenstellenden Methoden zu der früher von STAS verwendeten zurück und prüften noch einmal die Anwendung von Kalk als Unterlage für schmelzendes Silber. Dies schien ein aufserordentlich geeignetes Material zur Aufnahme

---

<sup>1</sup> A. Scott, *Journ. Chem. Soc. Trans.* 79 (1901), 147.

des Metalles zu sein, weil es einerseits sehr leicht rein zu erhalten ist und weil es sich andererseits so schwierig reduziert, daß sich kein metallisches Calcium in Silber lösen konnte. Naturgemäß aber muß sich das Silber mit Kalk sättigen, und es war der Nachweis zu erbringen, daß eine gesättigte Lösung von Kalk in geschmolzenem Silber so verdünnt ist, daß nur eine zu vernachlässigende Verunreinigung dadurch entsteht. Dies war durch einen besonderen Versuch leicht festzustellen. 10 g Silber wurden auf Kalk geschmolzen, dann in reiner verdünnter Salpetersäure in einer Platinschale gelöst und durch reines Schwefelwasserstoffgas, welches durch ein Platinrohr eingeleitet wurde, als Sulfid gefällt. Nach Filtration auf einem Platintrichter wurde die verbleibende Flüssigkeit in Platin trocken gedampft. Die geringe Spur eines Rückstandes, die wahrscheinlich durch Spuren von Staub bedingt war, gab nach dem Befechten mit Chlorwasserstoffsäure im Spektrometer keine Spuren von Calciumbanden, die sich ganz deutlich zeigten bei einer Lösung mit 0.01 mg Kalk in 1 ccm. Es ergibt sich daraus, daß weniger als diese Menge Kalk, d. h. weniger als 0.0001 % gelöst waren, wenn überhaupt irgendeine Lösung stattfand.

Dieser Versuch beantwortete die Frage nach der Unterlage für das schmelzende Silber; aber natürlich muß der Kalk vollkommen rein sein. Ist der Kalk zum Teil aus dem Nitrat hergestellt, so muß er vor dem Gebrauch sehr sorgfältig geglüht werden, weil sonst das Silber etwas Sauerstoff auflöst, welches sich bei der Zersetzung des Salzes bildet. Dies zeigte sich beim sorgfältigen Prüfen einer Silberprobe, die in einem neuen Schiffchen geschmolzen war, welches nicht sorgfältig geglüht war (Versuch 72/76, S. 125). Ein Schiffchen, in dem reines Silber bereits vorher geschmolzen war, ist in dieser Beziehung von Vorteil, auch insofern als jede etwa vorhandene Spur reduzierbarer Substanz sich daraus gelöst haben muß. Natürlich muß der bei diesen Versuchen benutzte Kalk besonders gereinigt werden, wie weiterhin besprochen werden wird.

Es ist wahr, daß selbst bei sorgfältiger Herstellung ein Schiffchen von Kalk leicht so brüchig ist, daß gelegentlich das Silberkugélchen zum Teil mit einer Kalkschicht bedeckt ist; durch die große Oberflächenspannung des geschmolzenen Silbers jedoch wird aller Kalk auf der Oberfläche zurückgehalten und kann dort leicht durch verdünnte Salpetersäure aufgelöst werden, die immer zur Reinigung des Materiales verwendet wurde. Scott, der sich wieder auf Grund eines einzigen Versuches gegen die Anwendung von Kalk aussprach,

erwähnt nicht, daß er diese notwendige Vorsichtsmaßregel eingehalten habe.

Alles Silber, welches bei den drei Endreihen der folgenden Versuche zur Verwendung kam, wurde so in reinen, sorgfältig hergestellten Kalkschiffchen, die bei jeder Schmelze 30—50 g Material fassen konnten, geschmolzen. Die unglasierten Porzellanschiffchen, in denen der Kalk geformt wurde, waren besonders für diesen Zweck in der Berliner Kgl. Porzellanmanufaktur hergestellt.

Sodann erfordert die das Silber während des Schmelzens umgebende Atmosphäre besondere Aufmerksamkeit, da sie ebenfalls zur Verunreinigung des geschmolzenen Metalles beitragen kann. Die Anwendung von Luft ist natürlich ausgeschlossen. Ein Vakuum scheint a priori das beste Mittel zur Verhütung des Hineingelagens von Verunreinigungen zu sein. Zu unserer Verwunderung fanden wir jedoch, daß das im Vakuum geschmolzene Silber etwas weniger rein war als das in der offenen Flamme der Gebläselampe geschmolzene (Versuch 72/76, S. 125). Dies merkwürdige Verhalten wurde schließlic auf Übersättigung des Silbers mit Sauerstoff zurückgeführt, der entweder aus dem eingeschlossenen Silbernitrat oder aus dem Calciumnitrat des Schiffchens stammte.<sup>1</sup> Das durch Formiat gefällte und in einem reinen Schiffchen erhitzte Silber zeigt diese Verunreinigung nicht, weil es frei von oxydierenden Substanzen ist; ein wenige Minuten dauerndes Erhitzen in reinem Wasserstoff entfernt auf chemischem Wege schnell diese Übersättigung, wenn sie vorhanden ist, und reinigt so das Silber. Die verbleibende Wasserstoffmenge muß an der Grenze des Wägbaren liegen, wenigstens waren wir nicht imstande, sie quantitativ festzustellen, weil im Wasserstoffstrom geschmolzenes Silber genau dieselbe Menge Silberchlorid ergab wie das sauerstofffreie im Vakuum geschmolzene Silber. Dies zeigt sich durch Vergleich der Versuche 77, 78, 80, 81, 83 und R 2 mit 84, 85 und R 3. Hierdurch wird STAS' Folgerung, daß Silber nicht mehr als 0.0004 % Wasserstoff auflöst, gestützt, obwohl in der Tat seine Methode zur Darstellung des Silbers von der unserigen etwas verschieden und sein Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffs nicht ganz einwandfrei war.

Die Auffindung der zurückbleibenden Spur Sauerstoff im geschmolzenen elektrolytischen Metall, das okkludiertes Nitrat ent-

---

<sup>1</sup> Eine Spur Chlor, die jedoch kaum zugegen sein konnte, würde denselben Einfluß gehabt haben.

halten hatte, erfolgte erst, nachdem die Untersuchung über das Natrium abgeschlossen war. Glücklicherweise aber blieben noch drei Stücke des bei diesen Bestimmungen verwendeten Silbers übrig, so daß es mit dem reinsten Silber verglichen werden konnte, welches wir herzustellen imstande waren. Der Vergleich wurde ausgeführt durch Wägen des aus bekannten Mengen jeder Probe erhaltenen Chlorids; die Einzelheiten dieser Versuche werden in dem Kapitel über die Synthese des Silberchlorids besprochen werden. Vorläufig genügt es mitzuteilen, daß das bei der Untersuchung über Natrium verwendete Silber 0.004 % weniger Chlorid lieferte als das reinste Silber<sup>1</sup> und daß wir demnach diesen Prozentsatz an Verunreinigungen annahmen. Durch diese Differenz wurde nur eine Änderung des Atomgewichts des Natriums um 0.002 verursacht.

Alles bei den Endreihen der Silberchloridsynthese benutzte Silber war frei von gelöstem Sauerstoff und drei dieser Proben müssen auch frei von Wasserstoff gewesen sein. Die Behandlungsweise jeder Probe ist in der Tabelle der Resultate hinreichend genau beschrieben und braucht hier nicht weiter besprochen zu werden. Das bei diesem Teil der Untersuchung benutzte Silber war das reinste, das wir herstellen konnten, und wir kennen keine Verunreinigungen, die es enthalten haben könnte, ausgenommen in einigen Fällen, die bereits erwähnten unbedeutenden Spuren von Wasserstoff.

Das zum Schmelzen verwendete Schiffchen wurde hergestellt aus einem Gemisch von reinem Kalk und Calciumnitrat; es stand in einem mit Hempelstopfen verschlossenen Porzellanrohr, das in einem Fletcherofen<sup>2</sup> auf helle Rotglut erhitzt werden konnte. Die erhaltenen Silberbarren wurden vom anhängenden Kalk durch Scheuern mit reinem harten Sand und darauffolgende Behandlung mit verdünnter Salpetersäure befreit. Das Silbernitrat lösten wir in Ammoniak weg, sodann wuschen wir das Silber mehrfach und trockneten es in Hartglasröhren bei 400° im Vakuum.<sup>3</sup> Andernfalls kann Wasser in den mikroskopischen Spalten, die man oft im geschmolzenen Silber findet, während der folgenden Operation des Zerschneidens eingeschlossen werden. Das Zerteilen geschieht am

---

<sup>1</sup> Das Mittel der Analysen 65, 66, 70 wurde verglichen mit dem Mittel der Endreihe (vergl. S. 125 u. 180).

<sup>2</sup> *Proc. Am. Acad.* 30 (1895), 379.

<sup>3</sup> Das bei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> benutzte Silber (S. 125 u. 130) wurde in reines Silberblech eingeschlagen zum Schutze vor der Berührung mit heißem Glase.



besten auf einer Silberplatte mit einem reinen Stahlmeißel. Die zerschnittenen Blöcke wurden oberflächlich noch einmal mit Salpetersäure geätzt, die so verdünnt war, daß eine etwa vorhandene Spur Eisen nicht passiviert werden konnte. Sodann wurden die Reinigungs- und Trocknungsoperationen wiederholt. Die so erhaltenen Stücke wurden in einem Exsikkator über Kali aufbewahrt und waren zum Wägen und zur Analyse fertig.

Nachdem die Einzelheiten der Analyse mitgeteilt sind, wird die Reinheit dieses Silbers im Verhältnis zu dem Stasschen Material besprochen werden.

**Kalk.** Die Herstellung eines reinen Kalkes, auf dem das Silber geschmolzen werden konnte, war von großer Wichtigkeit wegen der Gefahr, daß irgendeine Verunreinigung darin auch das Silber verunreinigen konnte. Die Bereitung begann mit dem Auflösen von Marmor in Salpetersäure, Kochen der Lösung mit einem Überschuss von Calciumhydroxyd, Filtrieren, Neutralisieren und zweifaches Umkristallisieren des Calciumnitrats.<sup>1</sup> Hierauf wurde durch Ammoniumkarbonat Calciumkarbonat gefällt, wiederholt ausgewaschen und schliesslich in frisch destillierter Salpetersäure gelöst.

Das erhaltene Nitrat wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und zur Entfernung einer etwa vorhandenen Spur Eisen elektrolysiert. Sodann wurde die Lösung durch eine Schicht von Calciumkarbonat auf einem Goochtiiegel filtriert. Es zeigte sich, daß Ammoniumkarbonat von wechselnder Zusammensetzung mit Dampf aus seiner Lösung abdestilliert werden kann. Mit einem solchen, ganz in Platin hergestellten Destillat wurde das Karbonat nochmals gefällt und dann gut ausgewaschen. Ein kleiner Teil dieses Präparates wurde in Nitrat übergeführt.

Die Umwandlung des Calciumkarbonats in Oxyd durch Glühen wurde in Porzellengefäßen ausgeführt, da Platin bei hohen Temperaturen etwas flüchtig ist und den Kalk verunreinigen könnte. Ein trockenes Gemisch von Calciumoxyd mit etwa einem Fünftel seines Gewichtes von gepulvertem, wasserfreiem Nitrat wurde in besonders hergestellte unglasierte Schiffchen von Berliner Porzellan hineingepackt. Das geformte Gemisch sinterte nach dem Erhitzen auf Rotglut fest zusammen und stellte ein chemisch reines Gefäß dar, das zurzeit etwa 50 g Silber fassen konnte. Um zu verhindern, daß

<sup>1</sup> Calciumnitrat sollte unterhalb seines Umwandlungspunktes — 44° — umkristallisiert werden, was durch Impfen mit dem betreffenden Hydrat sehr erleichtert wird.

das Schiffchen an die Glasur des Porzellanrohres anschnolzt, darf es die Rohrwandung nicht zu fest berühren und es ist zweckmäßiger, die Glasur unter dem Schiffchen mit einer Schicht von reinem gepulvertem Kalk zu bedecken.

Utensilien. Natürlich waren alle Teile der Apparate, die mit dem Material in Berührung kamen, wie Schalen, Trichter, Tiegel, Retorten, Kühler usw. von Platin, wenn Aufnahme von Kieselsäure zu befürchten war und das Platin selbst nicht schädlich sein konnte. In letzterem Falle wurden entweder silberne Gefäße benutzt oder Gefäße von bestem unlöslichem Glas (Jena oder „non-sol“). Bisweilen wurden auch Porzellangefäße und in einigen Fällen Gefäße von geschmolzenem Quarz verwendet. Auf diese Weise war die größtmögliche Reinheit der Präparate gewährleistet.

### Die Löslichkeit von Silberchlorid.

MULDER zeigte im Jahre 1857,<sup>1</sup> daß die Löslichkeit des Silberchlorids hinreichend groß ist, um alle quantitativen Resultate, die auf der Fällung dieser Substanz beruhen, zu beeinflussen. STAS übersah die Löslichkeit des Chlorsilbers in seinen früheren Bestimmungen und wiederholte einen Teil derselben deswegen im Jahre 1876.<sup>2</sup> Andere neuere Forscher<sup>3</sup> haben im allgemeinen STAS' spätere Folgerungen über die Löslichkeit bestätigt, so daß es nicht erforderlich ist, unsere gleichfalls bestätigenden Ergebnisse näher zu beschreiben.

Es kann kein Zweifel sein, daß frisch gefälltes Silberchlorid sich in kaltem Wasser bis zu mehreren Milligrammen im Liter löst, und daß diese Löslichkeit sich dauernd vermindert, ohne eine sehr scharf ausgesprochene Änderung zu irgendeiner Zeit, wenn der Niederschlag mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt.

Eine veränderliche Löslichkeit dieser Art kann zwei verschiedene Ursachen haben. Entweder besitzt der Niederschlag zwei oder mehrere polymorphe Formen, von denen die weniger stabile zuerst auftritt,<sup>4</sup> oder aber es scheidet sich in fein verteiltem Zustande ab und ballt sich allmählich zu größeren Massen zusammen. Die

---

<sup>1</sup> MULDER, „Die Silberprobiermethoden“. Leipzig 1859.

<sup>2</sup> STAS, *Oeuvres* 1, 751.

<sup>3</sup> Literatur siehe bei BÖTTGER, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 189. — RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 69.

<sup>4</sup> OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 22 (1897), 307.

Untersuchungen von OSTWALD<sup>1</sup> und HULETT<sup>2</sup> haben gezeigt, wie sehr durch die KorngröÙe die Löslichkeit beeinflusst werden kann, besonders bei an und für sich schwer löslichen Salzen.

Aus mehreren Gründen scheint die letztere Erklärung die wahrscheinlichere zu sein, denn 1. konnte niemals eine deutliche Änderung in der Löslichkeit bemerkt werden, wie zu erwarten wäre, wenn eine neue stabilere Form auftritt; sodann ist der Unterschied zwischen den spezifischen Gewichten des flockigen Niederschlages und des geschmolzenen Hornsilbers sehr gering und ihre Lösungswärmen in Cyanid sind identisch, woraus hervorgeht, daß nur eine geringe oder gar keine Differenz in der Molekularstruktur zwischen den beiden besteht.<sup>3</sup> Außerdem kann, wie später gezeigt wird, der käsige Niederschlag erfolgreich gewaschen werden, in einer Weise, wie es bei kristallinen Pulvern nicht zu erreichen ist, woraus hervorgeht, daß die inneren Zwischenräume ungewöhnlich leicht zugänglich sind, und daß daher die Struktur sehr fein und zart sein muß. Der dichtere, weniger lösliche Niederschlag, den man entweder beim Erhitzen oder beim längeren Stehen erhält, kann nicht mehr so vollständig ausgewaschen werden und ist auch viel weniger löslich geworden, was mit der oben erwähnten Hypothese vollkommen im Einklang ist. Wie dem aber auch sei, die Unsicherheit in der Löslichkeit ist eine außerordentlich bedeutungsvolle Tatsache für den Analytiker, denn für jeden einzelnen Versuch muß die in Lösung vorhandene Menge besonders bestimmt werden, da die Löslichkeit niemals als bekannt angenommen werden kann.

Die Angelegenheit wird noch weiter durch die bekannten Tatsachen kompliziert, daß Gegenwart von Silberion oder Chlorion eine Verminderung der Löslichkeit bedingt, wie es nach dem Gesetze der Massenwirkung gefordert wird.<sup>4</sup> GroÙer Überschuß von einem der Fällungsmittel vermindert die Löslichkeit auf einen so geringen Wert, daß sie praktisch in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann.<sup>5</sup> Dies ist wohl in der Tat die Ursache dafür, daß der Nieder-

---

<sup>1</sup> OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 495.

<sup>2</sup> HULETT, *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 385; **47** (1904), 357.

<sup>3</sup> LAEVINSON bestimme die spez. Gew., *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1901), 353; seine Resultate wurden bestätigt und durch die thermochemische Begründung ergänzt von Dr. W. N. STULL und den einen von uns. Die Untersuchung ist noch nicht veröffentlicht.

<sup>4</sup> HORTSEMA, *Zeitschr. phys. Chem.* **20** (1896), 272.

<sup>5</sup> Vergl. S. 87.

schlag in so fein verteilter Form auftritt, denn im Moment der Fällung ist es fast unmöglich, daß die beiden fallenden Flüssigkeiten für mehr als einen Augenblick genau äquivalent sind, wodurch dann jede zuerst gebildete Partikel des Niederschlages sich schnell mit einer Flüssigkeit umgeben würde, die ihrer Vereinigung mit einer anderen in dichter kristallinischer Form ungünstig ist.

MULDER war der Ansicht, daß ein Überschufs von Silber oder Chlor, welcher viermal so groß wie das Gewicht des gelösten Silberchlorids ist, zur vollständigen Fällung ausreichte und STAS glaubte, daß sogar die dreifache Menge zu diesem Zwecke genügte. Es ist jetzt klar, daß diese Grenze lediglich durch die Wirksamkeit der Mittel zur Entdeckung der letzten schwachen Wolke des Niederschlages bestimmt ist und deswegen nur angenäherte Bedeutung hat.

Wie bereits gesagt, erfordert die wechselnde Löslichkeit, daß jedes Filtrat quantitativ geprüft wird. Die verwendbaren Methoden sind alle nicht einwandfrei. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist unbrauchbar, wenn andere Elektrolyte vorhanden sind und die Deutung der dabei erhaltenen Werte ist kompliziert selbst bei einfachen wässrigen Lösungen, weil möglicherweise hydrolytische Reaktionen auftreten können. Die Bestimmung der E.M.K. hängt von der strengen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Elektrolyte ab, was bekanntlich eine etwas zweifelhafte Frage ist; Verdampfen der Lösung und Wägen des Niederschlages führt zu manchen Fehlern, wenn Silber in Überschufs vorhanden ist,<sup>1</sup> und die Bestimmung der Intensität der Opaleszenz beim Fällen des gelösten Chlorids hängt in hohem Maße von den Bedingungen ab, unter denen die Opaleszenz hervorgerufen wird.

Von all diesen Methoden wählten wir die letztere nach einem sehr sorgfältigen Studium ihrer wahrscheinlichen Fehler. Aber obgleich wir zu ihren Resultaten ziemliches Zutrauen hatten aus Gründen, die kurz angeführt werden sollen, waren wir doch bei jedem Versuch sorgfältig bemüht, möglichst wenig gelöstes Silberchlorid in der Flüssigkeit zu lassen, so daß der Fehler sich auf ein Minimum reduzierte.

Die Methode zum Vergleich der Intensitäten der Wolkigkeit opaleszierender Lösungen und damit der Mengen schwebender Niederschläge ist bereits ausführlich in einer neueren Mitteilung über das Nephelometer<sup>2</sup> besprochen worden. Dieses Instrument

<sup>1</sup> RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 29 (1898), 71.

<sup>2</sup> RICHARDS und WELLS, *Am. Chem. Journ.* 31 (1904), 235.

besteht aus einer Vorrichtung zum Vergleich der Färbung oder Helligkeit zweier Lösungen, die einen Niederschlag enthalten, beim Betrachten gegen einen dunklen Hintergrund. Indem man eine dieser opaleszierenden Mischungen aus einer bekannten Materialmenge herstellt, kann man durch Vergleich mit dieser ersteren Lösung eine unbekannte Substanzmenge bestimmen. Es ist leicht zu zeigen, daß mit diesem Instrument ein Resultat im Mittel bis auf 1 oder 2% genau bestimmt werden kann, so daß bei 2 mg gelöstem Silberchlorid der Fehler wahrscheinlich kleiner ist als 0.04 mg. Dieser Genauigkeitsgrad ist ebenso groß wie die Genauigkeit, die man beim Sammeln des Niederschlages zum Wägen erreichen kann und deswegen kann man die Methode als geeignet für genaue Untersuchungen bezeichnen.

Mit dem vervollkommenen Nephelometer war es möglich, die fortschreitende Fällung einer sehr verdünnten Silberchloridlösung zu untersuchen in einer Weise, wie es vorher nicht ausführbar war, und hierbei ergaben sich verschiedene unerwartete Unregelmäßigkeiten. Da diese in quantitativer Hinsicht von Wichtigkeit sind, so müssen sie kurz besprochen werden.

Die auffallendste dieser Unregelmäßigkeiten ist der Wechsel in der Zeitdauer der vollständigen Ausfällung, welcher durch die Gegenwart von Elektrolyten bedingt wird. Zum Beispiel wird eine Silberchloridlösung beim Zusatz eines geringen Überschusses von löslichem Silbersalz viel schneller opaleszent in Gegenwart von viel Natriumnitrat oder Salpetersäure als beim Fehlen eines Elektrolyten. Nach 5 Minuten erscheint die erstere Lösung etwa dreimal so wolkig wie die letztere und es sind mehrere Stunden erforderlich, bis die beiden Lösungen gleiche Opaleszenz bei einem Maximalwerte erreicht haben, der dann konstant bleibt. Hieraus ergibt sich, daß der Niederschlag sich wahrscheinlich im kolloidalen Zustande bildet, da bekanntlich Elektrolyte die Fällung von Kolloiden beschleunigen. Diese Vermutung wird bestätigt durch gelegentliches Auftreten von blafsblauen oder rötlichen Färbungen bei Beginn der Fällung, welche verschwinden, wenn die Wolkigkeit zunimmt.

Merkwürdigerweise erreicht eine Lösung von reinem Silberchlorid (hergestellt durch Schütteln des käsigen Niederschlages mit Wasser und Filtrieren) ihre maximale Wolkigkeit nach Zusatz von Silbernitrat schneller als eine Lösung gleicher Verdünnung, die hergestellt ist durch Vermischen äquivalenter Mengen sehr verdünnter Lösungen von Silbernitrat und Natriumchlorid. Die im letzteren

Falle vorhandene geringe Menge von Natriumchlorid scheint nicht imstande zu sein, die andere Wirkung zu überwinden, die den Stoff in Lösung hält. Zuerst schien es möglich, daß kleine unsichtbare „Kristallkeime“ in der filtrierten Lösung vorhanden wären, die das Erscheinen der Opaleszenz beschleunigten. Aber diese Vermutung wurde bald experimentell widerlegt. Eine Lösung von käsigem Silberchlorid, die nach der nephelometrischen Bestimmung 1.28 mg im Liter enthielt, wurde mit der gleichen Menge reinen Wassers verdünnt und ihre Konzentration nach mehr als einstündigem Schütteln mit dem Nephelometer bestimmt. Bei fünf Versuchen wurde als mittlere Konzentration 0.61 mg im Liter gefunden, was mit dem zu erwartenden Werte innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmte; und überdies war die Geschwindigkeit der Fällung nicht geringer als vorher. Hier konnten kaum irgend welche „Kristallkeime“ in der verdünnteren Lösung vorhanden sein, deswegen muß man annehmen, daß der undissoziierte Teil des Silberchlorids sich in der Tat in einem anderen Zustande befindet, wenn er aus einem bereits seit längerer Zeit gebildeten Salz gelöst wird, als wenn er gerade im Ausfallen begriffen ist. Die Beobachtung ergibt eine weitere anomale Tatsache, die vielleicht den Schlüssel zu einer Erklärung für die anderen Anomalien bei der Löslichkeit des Silberchlorids bieten kann.

Die Anwendung dieser Beobachtungen auf die nephelometrische Analyse einer sehr verdünnten Silberchloridlösung ist klar. Es ist sehr schwierig, eine Vergleichslösung herzustellen, die sich genau ebenso verhält wie die zu untersuchende Lösung. Bei Zusatz merklicher Mengen von Salpetersäure zu beiden Lösungen ist es jedoch möglich, die Fällung so sehr zu beschleunigen, daß sie in beiden Fällen mit fast gleicher Geschwindigkeit fortschreitet; die schnell erreichte maximale Wolkigkeit bleibt in relativer Intensität mehrere Stunden unverändert. Es scheint sehr wahrscheinlich, daß das erhaltene Resultat in der Tat die Menge des gelösten Silberchlorides darstellt, besonders auch, weil das gleiche Ergebnis nach viel längerer Zeit erreicht wird, wenn kein Elektrolyt vorhanden ist.

Die Größe der Löslichkeit des Silberchlorides variierte nach diesen Bestimmungen, wie bereits gesagt ist, in weiten Grenzen. Denn wenn die Lösung frisch von dem flockigen Niederschlage abfiltriert war, so betrug unter den gewöhnlichen Bedingungen bei 20° die gelöste Menge gewöhnlich 1.5 mg in Liter, ein Resultat, das mit dem von KOHLBAUSCH und ROSE sowie anderen gefundenen überein-

stimmt. Beim langen Stehen nahm die Konzentration dieser Lösung ab, in einem Falle bis auf 1.1 mg im Liter, obwohl im Glase eine sichtbare Fällung nicht vorhanden war. Die Spur Substanz, die dieser Differenz entsprach, war wahrscheinlich durch das Glas absorbiert worden. Diese Beobachtung führte zur Notwendigkeit, den Gehalt einer unbekanntem Lösung unmittelbar nach ihrer Filtration zu bestimmen, eine Vorsichtsmaßregel, die im quantitativen Teile dieser Untersuchung sorgfältig eingehalten wurde.

Obwohl Natriumnitrat und Salpetersäure die Ausfällung der käsigen opaken Form des Silberchlorids beschleunigen, vermehren sie doch die schliesslich in Lösung verbleibende Menge. Durch das Nephelometer wurde gefunden, dass in Gegenwart einer  $\frac{1}{10}$  n. Natriumnitratlösung und einer geringen Menge Salpetersäure eine gesättigte Lösung des flockigen Silberchlorids gewöhnlich bis 3 mg der wenig löslichen Halogenverbindung im Liter enthielt. Eine Mischung der angegebenen Art war am Schlusse jedes nephelometrischen Versuches, wo das Verhältnis zwischen Natriumchlorid und Silber bestimmt wurde, vorhanden und der Einfluss des gefundenen Wertes auf die Untersuchung wird bei der Zusammenstellung der Ergebnisse besprochen werden.

Die Löslichkeit des Silberchlorids in einer Flüssigkeit, die einen grossen Überschuss des einen oder anderen Ions enthält, ist nach bekannten Feststellungen „in den meisten Fällen praktisch zu vernachlässigen“ (S. 83). Bei der Bestimmung des Verhältnisses zwischen Silber und Silberchlorid jedoch schien es ratsam zu sein, auch diese Löslichkeit festzustellen, die zum Teil die Löslichkeit des nicht dissoziierten Silberchlorids darstellen mag, (zum Unterschiede von der des dissoziierten Salzes) und die auch die geringen Korrekturen für das unvollkommene Filtrieren selbst der besten Filter einschliesst.

Die Tatsache, dass durch das Nephelometer ein Teil Silberchlorid in Gegenwart eines Überschusses von Silbernitrat in 30.000.000 Wasser entdeckt werden kann, zeigt die angenäherte Ordnung dieser Löslichkeit.<sup>1</sup>

Bei fünf Versuchen, wo Silberchlorid durch einen Überschuss von Chlorwasserstoffsäure gefällt war, wurden die vereinigten Mutterlaugen und Waschwässer nach der Filtration trocken gedampft. Der Rückstand wurde mit einer sehr geringen Quantität Ammoniak auf-

---

<sup>1</sup> RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 74.

genommen und dann mit Salpetersäure neutralisiert. Nach Zusatz einer geringen Menge Natriumchlorid wurde das Silberchlorid mit dem Nephelometer bestimmt durch Vergleich mit Röhren, die mit bestimmten bekannten Silbermengen in der gleichen Weise beschickt waren.

				AgCl mg
In 3 Litern	waren	enthalten		0.09
„ 3	„	„	„	0.13
„ 3	„	„	„	0.05
„ 2	„	„	„	0.05
„ 2	„	„	„	0.05
Mittel				0.03 im Liter.

Dieser Wert stellt die Löslichkeit des Silberchlorids in Wasser in Gegenwart von Natriumnitrat und eines Überschusses von Chlorwasserstoffsäure dar, wobei außer den Elektrolyten noch Spuren von Substanz vorhanden sind, die auf den Filtern nicht zurückgehalten wurden. Es ist nicht sicher, daß der gleiche Wert erhalten würde, wenn wir die unendlich geringe Löslichkeit in Gegenwart eines Überschusses von Silbernitrat bestimmen können. Die Tatsache aber, daß der früher von einem von uns gefundene Grenzwert ungefähr von der gleichen Ordnung ist, scheint dies wahrscheinlich zu machen. Es wurde demnach der Vollständigkeit wegen die Korrektion sowohl in dem letzteren als auch im ersteren Falle an den Resultaten angebracht, obgleich sie nur so gering war, daß sie nicht einmal die dritte Dezimalstelle im Atomgewicht des Natriums beeinflusste.

Weitere Erörterungen über die Löslichkeit des Silberchlorids sollen an geeigneten Stellen folgen.

### Die Okklusion gelöster Substanzen in Silberchlorid.

Es ist wohl bekannt, daß alle Niederschläge die Tendenz haben, andere Substanzen aus der Lösung, in der sie sich bilden, mit niederzureißen.<sup>1</sup> Je nach der Natur des Niederschlages ist der Mechanismus dieser Verunreinigung verschieden. Ein basischer Niederschlag, wie Ferrihydroxyd, neigt dazu, Spuren von Säuren

<sup>1</sup> JANNASCH u. RICHARDS, *Journ. prakt. Chem.* 39 (1889), 321. — SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* 10 (1892), 425. — RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 35 (1900), 377. — *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 189.



in Form basischer Salze mit niederzureißen; ein saurer Niederschlag, wie Kieselsäure, führt Spuren von Basen mit sich; manche Substanzen werden während der Fällung durch Beimischung isomorpher Substanzen in fester Lösung verunreinigt; alle oder fast alle Kristalle enthalten kleine Hohlräume mit Mutterlauge und sehr fein verteilte Niederschläge adsorbieren wegen ihrer großen Oberfläche hartnäckig wechselnde Mengen Verunreinigung aus der darüberstehenden Flüssigkeit. Offenbar muß jede Verunreinigung, die aus einer der angegebenen Quellen stammt, bei genauer Arbeit aufs sorgfältigste vermieden werden und die besonderen Eigenschaften eines jeden vorkommenden Niederschlages müssen deswegen untersucht werden.

Wie bereits gesagt, wußte STAS, daß Silberchlorid Silbernitrat einschließt, und daß letzteres leicht entdeckt werden kann durch die Schwärzung beim Schmelzen des verunreinigten Chlorids.<sup>1</sup> Diese Prüfung ist sehr empfindlich. STAS fand, daß beim Arbeiten mit Silbernitratlösungen geringerer Konzentration als  $\frac{1}{10}$  n. die Okklusion so gering war, daß sie vernachlässigt werden konnte. Bei seinen älteren Versuchen benutzte er deswegen mit großer Sorgfalt niemals stärkere Lösungen als von der angegebenen Konzentration. Später scheint er diese Vorsichtsmaßregel übersehen zu haben, da er wesentlich konzentriertere Lösungen verwendete. Obgleich STAS den Nachweis führte, daß Silbernitrat vom Niederschlage eingeschlossen wird, scheint er doch niemals darauf aufmerksam geworden zu sein, daß auch andere Salze auf diesem Wege aufgenommen werden könnten. Offenbar bedurfte die Frage weiterer Untersuchung, deren Ergebnisse weiter unten mitgeteilt sind.

Es war zweckmäßig, in erster Linie festzustellen, ob die Okklusion von Natriumnitrat oder Natriumchlorid gleichfalls das Aussehen des geschmolzenen Silbersalzes veränderte, so daß man mit einer leichten qualitativen Prüfung die Gegenwart dieser beiden Substanzen entdecken könnte. Tatsächlich fand man, daß beim Zumischen des ersteren Salzes die Farbe des geschmolzenen Silberchlorids schwach hellgelb und opak wurde, während das letztere keinen merklichen Einfluß auf das Aussehen hatte. Demnach konnte

---

<sup>1</sup> RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 76. Die Schwärzung tritt in vollem Maße nur auf, wenn das Silbernitrat aus wässerigen Lösungen okkludiert wird. Völlig trockenes Silbernitrat wird beim Schmelzen mit völlig trockenem Chlorid nur wenig zersetzt und die geschmolzene Masse ist eher grau, nicht schwarz. Die wahrscheinliche Erklärung ist nicht fernliegend.

STAS die Gegenwart von Natriumchlorid in seinem Niederschlage weder vor noch nach dem Schmelzen durch das Aussehen entdecken. Die Verunreinigung durch Silbernitrat kann also von den möglichen Verunreinigungen am leichtesten aufgefunden werden und deswegen war der nächste Schritt der Untersuchung, die Verunreinigung mit diesem Salz als Mittel zur Prüfung der Eigenschaften des Niederschlages zu verwenden.

Es wurde früher gefunden, daß beim Schütteln von reinem Silberchlorid mit einer Lösung von Silbernitrat dieses auf der Oberfläche des Niederschlages adsorbiert wird. Wenn eine Lösung, die Silbernitrat und den flockigen Niederschlag enthält, so in zwei gleiche Volumina geteilt wird, daß das eine den Niederschlag enthält, das andere klar ist, so wird man beim sorgfältigen Auswaschen des Niederschlages finden, daß mehr Silbernitrat in dem Teil vorhanden ist, der den Niederschlag enthielt, als in dem anderen Teile. Ein weiterer Beweis der Absorption wird in der Tatsache gefunden, daß die theoretische Menge der Waschwässer ungenügend ist, die letzten Spuren des anhängenden Elektrolyten zu entfernen.

Diese Versuche zeigen nicht nur, daß das Silbernitrat adsorbiert wird, sondern daß ein Teil davon wenigstens schließlichs ausgewaschen werden kann.

Im Lichte dieser Ergebnisse schien es wahrscheinlich, daß die Ursache der Okklusion von Silbernitrat in Silberchlorid bei der Fällung darin besteht, daß dieses das erstere während der Fällung adsorbiert, und das adsorbierte Material dann durch den frisch gebildeten Niederschlag bedeckt wird. Je verdünnter die Lösungen während der Fällung sind, um so geringer ist auch die Adsorption.

Die besondere flockig käsige Form dieses Niederschlages legt den Gedanken nahe, daß bei der Veränderlichkeit des Materiales, durch langes Stehen und schwaches Schütteln mit reinem Wasser das okkludierte Material abgegeben werden müßte, obwohl aus einem weniger veränderlichen Niederschlag bekanntlich eine derartige Abgabe nicht möglich ist. Um diesen Gedanken zu prüfen wurde eine Reihe von Versuchen in der folgenden Weise ausgeführt. Silberchlorid wurde aus mehreren Portionen einer konzentrierten Nitratlösung ausgefällt, wobei es eine ziemliche Menge dieses Salzes (in einigen Fällen bis 0.1 %) einschloß. Sodann wurde der Versuch gemacht, die Niederschläge auszuwaschen. Dabei zeigte sich, daß die Möglichkeit des sorgfältigen Waschens sehr mit der Behandlung des Niederschlages wechselte. In den Fällen, wo der Niederschlag

zwei oder drei Tage mit der silberreichen Mutterlauge in Berührung blieb, war es viel schwieriger, das Silber zu entfernen, als wenn das Auswaschen nach kürzerer Zeit erfolgte. Es scheint, als ob die innersten Räume des Niederschlages beim Stehen während der dann bekanntlich eintretenden Zusammenziehung sich schloßen. In einem Falle, wo normale Lösungen bei der Fällung benutzt waren, genügten sechs schnell ausgeführte Waschungen bei mäßigem Rühren mit reinem Wasser, um praktisch alles okkludierte Salz zu entfernen, wobei ein Silberchlorid erhalten wurde, das ohne Fehler schmolz. Aber dies ausgezeichnete Verhalten war eher Ausnahme als Regel. Es mußten in diesem Falle die innersten Zwischenräume rein gewaschen sein, bevor sie sich durch das Dichtwerden des Niederschlages schlossen; gewöhnlich aber wurden Spuren von Silbernitrat eingeschlossen und dann konnte auch durch ein Dutzend Waschungen ihre Auflösung nicht erreicht werden.

Deswegen wurden verdünntere Silbernitratlösungen bei der Fällung verwendet, um die Grenzen zu finden, innerhalb welcher mit Sicherheit ein zufriedenstellender Niederschlag zu erhalten war.  $\frac{1}{3}$  n. Lösungen waren noch zu konzentriert, aber  $\frac{1}{5}$  n. Lösungen gaben immer ein zufriedenstellendes Resultat, wenn sie schnell, aber vorsichtig sechsmal ausgewaschen und dann gelegentlich mit reinem Wasser geschüttelt wurden zur Auflösung der letzten Nitratspuren. Bei früheren Bestimmungen in diesem Laboratorium wurden noch verdünntere Lösungen ( $\frac{1}{10}$  n.) verwendet, so daß bei diesen Bestimmungen in dieser Hinsicht Korrekturen nicht erforderlich sind.<sup>1</sup> Diese weitere Verdünnung ist erforderlich, wenn nicht der käsige Niederschlag schnell ausgewaschen oder mit einer Lösung geschüttelt wird, die keinen Überschufs an Silber enthält.

Nachdem wir so einiges Licht über den Mechanismus der Okklusion von Silbernitrat erhalten hatten, wendeten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit der Okklusion von Natriumchlorid. Wie bereits gesagt, kann hier keine qualitative Prüfung die Gegenwart der Verunreinigung zeigen. Deswegen mußten wir zu quantitativen Versuchen schreiten. Eine gewisse Menge von reinem Salz, die nach früheren Versuchen mit sehr verdünnten Lösungen einer gegebenen Menge von reinem Silber genau äquivalent war, wurde sorgfältig ausgewogen und im festen Zustande in eine ziemlich konzentrierte Lösung von Nitrat eingetragen, nach der später von STAS angewendeten

---

<sup>1</sup> Siehe z. B. RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 76.

Methoden. Nachdem die Flüssigkeit 2 Stunden sorgfältig geschüttelt war und einen Tag gestanden hatte, wie STAS angibt, fand sich, daß noch 0.014 % mehr Salz zugesetzt werden mußten, um völlige Äquivalenz zu erreichen, wodurch bewiesen war, daß diese Salzmenge vom Niederschlage selbst nach dem Schütteln und Stehen eingeschlossen war. Als einen Tag länger geschüttelt wurde, konnte noch ungefähr die Hälfte des okkludierten Salzes herausgelaut werden, und sieben-tägiges Auslaugen und Schütteln war erforderlich, bevor die ganze Menge (0.014 %) Silbernitrat erforderlich war, Äquivalenz mit dem aus dem Niederschlag herausgelösten Natriumchlorid zu erreichen. Dann konnte in mehreren Tagen kein Salz mehr extrahiert werden; es muß somit der Endzustand erreicht worden sein. Da wahrscheinlich etwas Silbernitrat okkludiert war, so ist es klar, daß diese Zahlen einen Minimalwert geben und der durch das STASSche Arbeitsverfahren bedingte Fehler war damit klargelegt. Ursache dafür, daß er übereinstimmende Resultate erhielt, war einfach die, daß er bei allen Analysen genau die gleiche Methode verwendete.

Demnach darf offenbar ein festes Salz nicht in eine dadurch zu fällende Lösung hineingebracht werden und in der Tat widerspricht ein solches Verfahren so sehr dem Takt eines genau arbeitenden quantitativen Analytikers, daß eine solche Arbeitsweise bei STAS auffallend ist. Wie verdünnt muß nun aber die fällende Natriumchloridlösung sein, daß hier die Gefahr vermieden wird? Sorgfältige Versuche ergaben, daß mit  $\frac{1}{5}$  n. Lösungen wie beim Silber die vorhandenen geringen Okklusionen durch schwaches Schütteln schnell entfernt wurden und nach kurzer Zeit erreichten die Gemische ein konstantes Gleichgewicht. Deswegen waren bei unseren Endversuchen die Lösungen nie wesentlich konzentrierter als angegeben. Bei früheren ähnlichen Untersuchungen in diesem Laboratorium waren die Salzlösungen selten stärker als  $\frac{1}{5}$  n. und niemals viel stärker, so daß der Fehler aus dieser Quelle nur klein gewesen sein kann.

Man könnte vermuten, daß in dem Falle, wo Natriumchlorid und Silbernitrat zu verdünnt sind, um mit dem Niederschlage ausgefällt zu werden, dann auch das Natriumnitrat nicht mehr in merklichen Mengen mitgerissen wird, denn wenn Silber und Chlor  $\frac{1}{5}$  n. sind, so muß das resultierende Natriumnitrat  $\frac{1}{10}$  n. sein. Es besitzt also eine Verdünnung, bei welcher selbst Silbernitrat nicht mehr merklich eingeschlossen wird. Nichtsdestoweniger gaben die letzten Versuche tatsächlich den quantitativen Beweis für die Okklusion einer Spur dieses Salzes im Betrage von 0.005 % vom Gewicht

des Niederschlages. Verursacht wird dieses wahrscheinlich dadurch, daß der Niederschlag einige Zeit in der Lösung stand, und es ist zweifelhaft, ob diese Fehlerquelle ganz zu vermeiden ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Verdünnungen, bei denen die Okklusion nicht mehr ernstlich stören kann, ungefähr so groß sind wie die Konzentrationsgrade, welche nach der übereinstimmenden Ansicht der physikalischen Chemiker als „verdünnte Lösungen“ betrachtet werden. Es geht hieraus hervor, daß in diesen Fällen von Adsorptionsokklusion das nicht dissoziierte Salz der okkludierte Bestandteil ist, was durch andere Untersuchungen bestätigt wird.<sup>1</sup>

Offenbar würde die Okklusion von Silbernitrat oder Natriumchlorid die Resultate der Analyse beeinflussen, einerlei, ob Silber oder Silberchlorid als Wägungsgrundlage diene, mit dem das gewogene Natriumchlorid verglichen wird; die Einflüsse sind im ersteren Falle jedoch bedeutender als im letzteren. Andererseits kann die Okklusion von Natriumnitrat die Resultate nur beeinflussen, wenn das Silberchlorid gewogen wird. Die Okklusion würde keinen Einfluß auf die zur Fällung des Chlors erforderliche Menge Silber haben. Der mögliche Einfluß dieser Störungserscheinungen wird bei der näheren Besprechung der quantitativen Operationen nochmals erörtert werden.

Es ist nicht erforderlich zu sagen, daß diese Versuche sorgfältig in vollständiger Dunkelheit ausgeführt wurden, um die bekannten Störungen durch das Licht zu vermeiden. Die Temperatur betrug gewöhnlich 20°. Zweifellos ist diese Bedingung von Wichtigkeit, da die Zusammenballung des Silberchlorids durch Änderung der Temperatur sehr beeinflusst wird.

#### **Das Verhältnis von Natriumchlorid zu Silberchlorid.**

Zwei Wege sind offenbar für die Bestimmung des Verbindungsgewichtes des Natriumchlorids vorhanden. Der eine besteht darin, daß man die Menge des Silberchlorids wägt, die aus einer gegebenen Menge des Salzes entstehen kann; bei dem anderen wird die Menge des Silbers festgestellt, die zur vollständigen Fällung des Chlors erforderlich ist. Beide Methoden erfordern die Beachtung aller besonderen Punkte, die in dem früheren Abschnitt erörtert sind, und beide sind im wesentlichen gravimetrische Methoden, obwohl beide

---

<sup>1</sup> RICHARDS, Mc CAFFREY und BISBEE, *Proc. Am. Acad.* **36** (1901), 477.

die Anwendung des Nephelometers zur Bestimmung der letzten Spuren Silber oder Chlor in der Flüssigkeit über dem Niederschlage bedingen.

Die tatsächliche Untersuchung dieser beiden Methoden wurde gleichzeitig vorgenommen, wobei Zeit gespart werden konnte wegen langen Verzögerungen, denen jedes dieser Verfahren häufig unterworfen ist. In der Tat wurden bei einigen der früheren Untersuchungen in diesem Laboratorium, wo die reinen Materialien kostbar waren, die beiden Methoden zu einer einzigen Analyse kombiniert, indem zuerst das zur Ausfällung des Chlors erforderliche Silber gewogen, sodann das erhaltene Silberchlorid gleichfalls bestimmt wurde. Dieses letztere Verfahren ist trotzdem wegen der dabei auftretenden Komplikationen nicht einwandfrei. Außerdem können dabei kleine, in verschiedener Richtung liegende Fehler auftreten; die Vermeidung des einen derselben bedingt das Auftreten des anderen, wie bereits in einer früheren Mitteilung gezeigt worden ist.<sup>1</sup> Die Gröfse der hierdurch hervorgerufenen Unsicherheit ist nicht beträchtlich und der schließliche Fehler ist selbst bei Atomgewichtsbestimmungen von der üblichen Genauigkeit, die nicht über 0.01 % hinausgeht, unbedeutend. In dem vorliegenden Falle aber war besondere Genauigkeit zu erreichen. Deswegen wurden die beiden Methoden, welche zwar gleichzeitig untersucht wurden, niemals zu einer einzigen Analyse vereinigt. Die Arbeit ist aus diesem Grunde in zwei Teile geteilt, von denen jeder eins der zwei angegebenen Verhältnisse behandelt. Es ist zweckmäfsig, zuerst das Verhältnis der Chloride zueinander zu behandeln, was im vorliegenden Kapitel geschehen wird.

Nachdem die vorläufigen Versuche die Natur der auftretenden Fragen klargelegt hatten, wurde eine einzige Probe von reinem Natriumchlorid zur Analyse verwendet, bis alle Einzelheiten der Analyse ausgearbeitet waren. Dann wurden die verschiedenen Salzproben nach Methoden bekannter Genauigkeit untersucht. Die Versuchsung, zwei Bedingungen bei einem einzigen neuen Versuch zu variieren, wird so leicht vermieden. Die eingehende Beschreibung jeden Schrittes des analytischen Verfahrens folgt.

Es zeigte sich bald, dafs das von Säure freie Salz in einem Platintiegel in Luft geschmolzen werden kann, ohne dafs der Tiegel

<sup>1</sup> RICHARDS und ARCHIBALD: „Über das Atomgewicht des Cäsiums, *Proc. Am. Acad.* 38 (1903), 443.

merklich angegriffen wird, oder daß alkalische Reaktion auftritt. Quantitativ wurde später, wie gezeigt werden wird, festgestellt daß das so bereitete Salz identisch ist mit dem, das im Platinschiffchen im Vakuum geschmolzen und dann in den bekannten „Füllapparat“ übergeführt und gewogen wurde, der sich für die Behandlung hygroskopischer Substanzen so zweckmäßig erwiesen hat. Es zeigte sich außerdem, daß ein Tiegel voll Salz nach dieser Behandlung keine Gewichtszunahme während des Wägens erfuhr, was mitbedingt war durch die trockene Winteratmosphäre des mit Dampf geheizten Wägeraumes. Dies würde wahrscheinlich in einem feuchten Klima nicht der Fall gewesen sein; da es jedoch bei uns stattfand, so wurde dadurch die Arbeit sehr erleichtert.

Der im allgemeinen für das Schmelzen des Salzes verwendete Tiegel war natürlich von Eisen befreit und verlor bei 23 Schmelzen nur 0.47 mg oder 0.02 mg bei jedem Versuch. Möglich ist, daß ein Teil des Gewichtsverlustes durch Verflüchtigung während des vorläufigen Glühens des Tiegels bei der Vorbereitung für die Wägung auftrat. Wahrscheinlich aber ging das meiste dieser Spur Platin in dem geschmolzenen Salz in Lösung. Das Gewicht des Tiegels vor der Schmelze wurde jedoch immer als das wahre angenommen. Deswegen konnte auch diese geringe Möglichkeit eines Verlustes natürlich die quantitativen Resultate nicht merklich beeinflussen.

Während des Schmelzens des Salzes befand sich der Tiegel in einem größeren bedeckten Berliner Porzellantiegel, der besonders passend für ihn angefertigt war und auf einer Gebläselampe in einem kleinen Tonofen erhitzt wurde. Die Verbrennungsprodukte wurden in geeigneter Weise abgeleitet, so daß nur reine Luft mit dem Salz im Tiegel in Berührung kam. Das geschmolzene Salz wurde in einem Exsikkator abgekühlt und die Wägung durch Substitution des passenden Taratiegels wie gewöhnlich ausgeführt.

Um jede Gefahr eines zufälligen Verlustes zu vermeiden, wurde das Salz aus dem Tiegel gelöst, indem man diesen in einen großen bedeckten Glasbecher stellte und nach vorsichtigem Übergießen mit Wasser von Zeit zu Zeit sanft schüttelte, bis völlige Lösung eingetreten war. Die so sorgfältig hergestellte Lösung wurde in einen Erlenmeyerkolben von 2 l Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen übergeführt und auf ein passendes Volumen (etwa 5 l für 1 Mol.) aufgefüllt. Im Kolben wurde sie durch wenigstens ebenso verdünnte Silbernitratlösung im Überschufs gefällt. Der Niederschlag wurde von der überstehenden Mutterlauge durch Filtration

getrennt, sobald die Flüssigkeit klar genug geworden war, um diese Trennung zu ermöglichen. Schnelligkeit ist erforderlich zur Vermeidung eines dauernden Einschlusses von Natrium- und Silbernitrat, wie oben beschrieben; zu große Eile bei der Filtration verhindert jedoch die vollkommene Ausfällung des Silberhalogenides. 15 Stunden ungefähr blieb die Lösung zum Absitzen stehen. Rühren ist nicht erforderlich.

Die klare, obenstehende Flüssigkeit wurde durch einen großen, sorgfältig bereiteten Goochtiigel abgegossen; die Filterschicht dieses Tiegels, durch den alle Mutterlauge und alle Waschwässer hindurchgingen, wurde von ausgewähltem, faserigem Asbest gemacht, der mit Salpetersäure ausgekocht und gut gewaschen war. Die Schicht war etwas dicker als ein Filtrierpapier, so daß die Öffnungen des Tiegels undeutlich sichtbar waren, wenn man die Schicht gegen eine starke Lichtquelle hielt; sie durfte sich nicht über die Seiten des Tiegels erstrecken. Ein vorläufiges Glühen der Schicht bedingte, wie man fand, eine geringe Zerstörung nebst Braunfärbung und verursachte einen Verlust während des Waschens. Deswegen wurde die Filterschicht bei niedriger Temperatur, nämlich bei  $150^{\circ}$ , getrocknet. Bei der gleichen Temperatur wurde auch später das Silberchlorid getrocknet. Während des Auswaschens wurde zuerst der ganze Niederschlag bis auf eine Spur im Kolben gelassen und dann durch Dekantation ausgewaschen. Nach jedem Waschen ließen wir den Niederschlag einige Minuten entwässern, denn Silberchlorid hält bekanntlich Wasser wie ein Schwamm fest. Beim zweiten oder dritten Auswaschen fand oft eine Verteilung des Niederschlages statt, indem sich ein emulsionsartiges Gemisch bildete, dessen Auftreten in den meisten Fällen jedoch durch Zusatz geringer Mengen Salpetersäure verhindert werden konnte. Der Niederschlag war mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt worden. Die ersten drei Male wuschen wir mit je 0.2 l sehr verdünnter Silbernitratlösung aus und diese verdrängten wir beim vierten Waschen durch ungefähr 0.05 l reines Wasser. In diesen Waschwässern, deren Menge sich zusammen mit der Mutterlauge gewöhnlich auf etwa 2 l belief, konnte mit dem Nephelometer keine Spur eines Chlorids gefunden werden. Trotzdem wurde das Hauptgewicht des Silberchlorids mit einer Korrektur von + 0.06 mg in jedem Falle versehen, mit Rücksicht auf die in anderer Weise bestimmte Löslichkeit in solchen Waschwässern. 5—8 Behandlungen mit reinem, sehr schwach angesäuertem Wasser in Portionen von 0.1 l vervollständigten das



**Auswaschen.** Die letzten Waschwässer wurden in der unten beschriebenen Weise behandelt zur Bestimmung des in ihnen stets vorhandenen Chlorids.

Der Niederschlag wurde nun vollständig durch einen Wasserstrahl in den Filtriertiegel übergeführt. Es war zweckmässig, zuerst eine geringe Menge des Niederschlages überzuspülen und durch Luftdruck auf der Asbestschicht festsaugen zu lassen, damit der grössere Teil des Silberchlorids sich für das Schmelzen leicht von der Schicht trennte. Dadurch, dass man den Rand des Kolbens auf dem Goochtiiegel aufliegen liess, war es möglich, einen Wasserstrahl direkt aus der Waschflasche in den Kolben zu spritzen und schliesslich alle Teilchen des Niederschlages herauszuwaschen. In den sorgfältigsten Versuchen wurde die Waschflasche mit Schutzkugeln versehen, um das Wasser rein zu erhalten, oder sie wurde überhaupt weggelassen und durch einen mit hydrostatischem Druck betriebenen Wasserstrahl ersetzt. Bei dieser Operation musste natürlich die Schutzdecke vom Kolben entfernt werden. Schliesslich wurde er mit Ammoniak ausgespült, welches sorgfältig auf eine möglicherweise vorhandene Spur von Silberchlorid geprüft wurde.

Beim Trocknen des Niederschlages liessen wir die Temperatur sehr langsam während 2 oder 3 Stunden auf  $100^{\circ}$  steigen. Das vorsichtige Trocknen erwies sich als wirksamer als das sofortige Erhitzen auf hohe Temperatur, wahrscheinlich deswegen, weil sich dann in der Masse des Niederschlages keine harten Deckschichten ausbildeten. Schliesslich wurde die Temperatur 2 oder 3 Stunden lang auf  $150^{\circ}$  erhalten. Auf diese Weise ergaben sich leicht ziemlich konstante Zahlen, die sich beim 15stündigen weiteren Erhitzen nur noch wenig änderten. Die letzten Wasserspuren wurden immer durch Schmelzen ausgetrieben, wie weiterhin beschrieben wird.

Bei einigen der Versuchen wurde das Silberchlorid in einem elektrischen Trockenofen mit Platinwiderständen getrocknet; betrieben wurde der Ofen durch einen Strom von 1 bis 2 Amp.<sup>1</sup> Bei geeigneter Konstruktion gibt dieser Ofen sehr zufriedenstellende Resultate. Er arbeitet besser, wenn die Platindrähte nicht bis auf Rotglut erhitzt werden. Bei einigen der späteren Versuche wurde der Niederschlag in einem sauberen, durch eine Gasflamme geheizten Kupferofen getrocknet. Im Ergebnis zeigte sich kein Unterschied.

<sup>1</sup> RICHARDS, *Am. Chem. Journ.* 22 (1899), 45.  
Z. anorg. Chem. Bd. 47.

Das so gesammelte und getrocknete Silbersalz wurde sorgfältig gewogen, sodann vom anhaftenden Asbest befreit und zum Schmelzen in einen gewogenen Porzellan- oder Quarztiegel übergeführt. Tiegel und Inhalt wurden gegen einen ähnlichen Tiegel mit gleichem Inhalt tariert und das zu untersuchende Chlorsilber sodann in einem sauberen, aus einem großen Porzellantiegel gebildeten Ofen geschmolzen, von dessen Innenraum die Verbrennungsprodukte des Gases sorgfältig ferngehalten wurden. Das Schmelzen ist erforderlich, weil in verschlossenen Hohlräumen des erhärteten Silberchlorids immer kleine Wassertropfchen zurückgehalten werden. Es ist richtig, daß der Verlust beim Schmelzen nicht groß ist; niemals stieg er über 0.01% vom Gewicht des Niederschlages. Immerhin aber war er groß genug, um in Betracht gezogen zu werden. In jedem Falle wurde er bestimmt und die geeignete individuelle Korrektur bei jedem Gewicht angebracht. Der Maximalwert der Korrektur betrug 0.008%, der Minimalwert 0.003%. Daß der Verlust nicht durch Verflüchtigung des Chlorsilbers hervorgerufen wird, ergibt sich leicht aus der Unveränderlichkeit des Gewichtes beim zweiten Schmelzen. Daß er nicht durch zufällige Reduktion bedingt war, wurde in den späteren Versuchen durch abermaliges Schmelzen im Chlorstrom bewiesen, wobei die Masse im Mittel nur 0.001% zunahm. Das geschmolzene Silberchlorid war auch vor der Behandlung mit Chlor gewöhnlich perlig und farblos.

In jedem Falle ist es klar, daß dieser Gewichtsverlust beim Schmelzen, den manche Autoren<sup>1</sup> als von zweifelhafter Bedeutung verworfen haben, tatsächlich eingeschlossenem Wasser entspricht und berücksichtigt werden muß.

Nachdem die Bestimmung des Gewichtes der Hauptmasse des Niederschlages erfolgt war, mußte die Aufmerksamkeit auf verschiedene andere Vorsichtsmaßregeln gerichtet werden, die zur Sicherung genauer Arbeit erforderlich waren. An erster Stelle wurde die ganze Flüssigkeit, die durch den Goochtiegel hindurchgegangen war, durch ein kleines ausgewaschenes Filter gegossen, wodurch die ganz kleinen Asbestfäserchen gesammelt werden sollten, die auch der beste faserige Asbest unter Druck zu verlieren scheint. Dieses wurde möglichst bald nach der Filtration und vor der Löslichkeitsbestimmung ausgeführt. Eine heberartige Filtriervorrichtung oder ein großer umgekehrter Kolben mit einem sorgfältig gereinigten

---

<sup>1</sup> Scott, *Journ. Chem. Soc. Trans.* 79 (1901), 147.

Gummistopfen und zwei Glasröhren, durch welche konstantes Niveau erzielt wurde, dienten dazu, das zeitraubende Filtrieren mit der Hand zu vermeiden. Das kleine Filter wurde schliesslich salzfrei gewaschen und das Gewicht des geglühten Rückstandes nach Abzug der Filterasche zum Gewicht des Goochtiegels und Niederschlages hinzugefügt. Der Rückstand betrug gewöhnlich nur 0.1 oder 0.2 mg. Betrachtung im Mikroskop zeigte leicht, daß er tatsächlich aus Asbest bestand.

Da es Aufgabe der Untersuchung war, jede Stufe des Verfahrens zu prüfen, so wurde Verlust und Wiedergewinnung von Asbestfasern durch besondere blinde Versuche festgestellt. Große Volumina von Wasser ließen wir durch leere Goochtiegel mit der gewöhnlichen Filterschicht hindurchlaufen und bestimmten sowohl den Gewichtsverlust jedes Tiegels nach dem Trocknen als auch die Menge der aus dem filtrierten Wasser wiedergewonnenen Asbestfasern. Folgendes sind die Ergebnisse dieser blinden Versuche:

	Verlust des Tiegels	Gefundener Asbest
1	0.00034	0.00034
2	0.00016	0.00045
3	0.00019	0.00016
Im Mittel: 0.00023		0.00032

Bei zweien dieser Versuche wurde der Verlust durch die gefundene Asbestmenge ganz nahezu wieder aufgewogen; der dritte muß durch eine zufällige Verunreinigung von außen verdorben sein; immerhin reichen die Ergebnisse der Blindversuche aus zu zeigen, daß die Korrektur wirkliche Bedeutung hat und nicht ausgelassen werden darf.

Bei den meisten Versuchen zeigte sich, daß der Rückstand der Asbestfasern nach dem Glühen eine Spur Silber enthielt. Dieses war ohne Zweifel durch Zersetzung von Silberchlorid beim Glühen entstanden, indem das Salz in außerordentlich fein verteilten Partikeln durch den Goochtiegel hindurchgegangen war oder sich mit der Zeit auf den Asbestfasern abgesetzt hatte. Die Menge dieses Silbers, sowie die Menge der Asbestfasern wechselte je nach der Wirksamkeit der Filterschicht und der Feinheit der Löcher im Goochtiegel — je kleiner diese Bohrungen waren, um so besser war das Ergebnis. Der Chlorverlust beim Erhitzen wurde bei 16 Versuchen bestimmt, hauptsächlich bei denen über die Synthese des Silberchlorids. Dieses geschah immer durch Bestimmung der Spuren

des reduzierten Silbers nach dem Verfahren von VOLHARD, wobei  $\frac{1}{100}$ -Normallösungen benutzt wurden. Das Mittel der Bestimmungen, die von 0.00—0.07 mg variierten, belief sich nur auf 0.02 mg. Diese Korrektur wurde angebracht. Obwohl sie vernachlässigt werden könnte, mußte ihre Größenordnung doch bestimmt werden, damit man die nötige Sicherheit hatte, wenn man sie vernachlässigte.

Mit dem uns zur Verfügung stehenden Asbest waren die fertiggestellten Goochtiiegel nicht hygroskopisch. Einstündiges Stehen im Wagegehäuse beeinflusste ihr Gewicht nicht. Sogar beim Glühen der Schicht mit einem Gewicht von weniger als 0.03 g ergab sich nur ein zu vernachlässigender Gewichtsverlust und tatsächlich wurde sie bei der Analyse niemals über 150° erhitzt.

Wie bereits gesagt, konnte in keinem der Waschwässer, das beträchtliche Mengen Silbernitrat enthielt, mit dem Nephelometer irgendwelches Chlor nachgewiesen werden. Deswegen wurden sie nach dem Filtrieren durch kleine Filter bei Seite gestellt und dafür die geringe Löslichkeitskorrektur von 0.02 mg pro Liter angebracht.

Die nächsten 2 oder 3 Waschwässer, die nur geringe Mengen Silbernitrat enthielten, wurden gesondert gesammelt, weil sie auch geringe Mengen von Chlorid in Lösung enthielten. Die folgenden Waschwässer, welche frei von Nitrat waren, dafür aber viel Chlorid enthielten, wurden alle vereinigt. Das Chlor bestimmten wir in beiden Teilen gesondert, mit Hilfe des Nephelometers, d. h. durch Vergleich der Opaleszenz. Die beiden Teile, von denen der eine Spuren von Silbernitrat enthielt, der andere frei von diesem war, mußten gesondert bestimmt werden, weil beim Vermischen aller Waschwässer die Opaleszenz gewöhnlich vorzeitig auftritt, wodurch die Genauigkeit der nephelometrischen Vergleichung leiden würde.

Die Menge des so in den Waschwässern gefundenen Silberchlorids wurde zu dem Gewicht des auf dem Goochtiiegel gesammelten Salzes hinzugefügt.

Jede etwa zufällig eingeschlossene fremde Substanz, z. B. Kieselsäure aus den Kolben mit Glasstopfen, Staub aus der Luft oder eingeschlossenes Natriumnitrat — welche das erhaltene Gewicht von Silberchlorid zu groß erscheinen lassen würde — würde das berechnete Atomgewicht des Natriums verkleinern. Da unsere Resultate niedriger waren als die von STAS, mußte auf diese und ähnliche Möglichkeiten besondere Rücksicht genommen werden. Eine

Frage insbesondere schien der Antwort zu bedürfen, nämlich die Frage nach der Möglichkeit des Abschleifens von gepulvertem Glas von den eingeschliffenen Glasstopfen der Fällungskolben.

Ein frisch eingeschliffener Glasstopfen verliert merkliche Glasmen- gen. Er muß immer längere Zeit poliert und geschliffen werden, bis diese losen Partikel vollständig entfernt sind. Ein Kolben von weichem Glas wird immer ein wenig weiter abgeschliffen, sobald der Stopfen eingesetzt wird. Die großen Erlenmeyerkolben von 2 l In- halt, die wir bei den endgültigen Versuchen benutzten, waren von sehr hartem, unlöslichem Glas mit ziemlich weitem Hals und so für Fällung und Auswaschen sehr geeignet. Um den Betrag des Ab- schleifens festzustellen, wurde einer dieser Stopfen 100 mal entfernt und wieder aufgesetzt. Das dabei entstehende pulverförmige Glas wurde auf einem kleinen Filter gesammelt und wog 0.2 mg. Da nun bei einer einzelnen Bestimmung der Stopfen nicht mehr als ein Dutzend mal abgenommen wurde, so kann man mit Sicherheit sagen, daß der aus dieser Ursache entstehende Fehler nicht mehr als 0.02 mg betrug, eine Menge, die zu vernachlässigen war. Gegen andere Quellen der Verunreinigung schützten wir uns so sorgfältig, daß sie kaum als vorhanden betrachtet werden können.

Die vorstehende allgemeine Beschreibung mag vorteilhaft durch Aufzählung der Einzelheiten eines Versuchs illustriert werden, be- vor die Ergebnisse aller Versuche mitgeteilt werden.

Versuch 63, 5. April 1904. Salz J.

Korrigiertes Übergewicht des Tiegels gegen die Tara	0.19994 g
"          "          "          "          nebst geschmol-	
zenem Salz über die Tara . . . . .	5.76754 g
Gewicht des Salzes in Luft (24°, 764 mm) . . . . .	5.56760 g
Vakuumkorrektion . . . . .	+ 0.00231 g
Gewicht des Natriumchlorids im Vakuum . . . . .	5.56991 g

Als geeigneter Überschufs von Silbernitrat wurden 16.40 g zur Fällung genommen. Da die Konzentration des Silbersalzes ungefähr  $\frac{1}{5}$ -n. und die des Natriumsalzes nicht viel größer war, so betrug die gesamte Mutterlauge ungefähr 1.4 l. Nachdem der Niederschlag über Nacht gestanden hatte, wurde er fünfmal mit je 0.2 l Wasser ausgewaschen, die 0.05 g Silbernitrat im Liter enthielten. Zum 6. und 7. Male wurde er mit reinem Wasser ausgewaschen, das ge-

sondert aufgefangen wurde. Die 8.—12. Waschung wurde mit saurem Wasser ausgeführt und gesondert gesammelt. Schliesslich wurde der ganze Niederschlag auf den Goochtiiegel gebracht; nach dem Trocknen erschien er völlig weifs.

Korrigiertes Übergewicht des Goochtiiegels (bei 150° getrocknet) über das Gegengewicht . . . . .	0.21709 g
Korrigiertes Übergewicht des Tiegels mit AgCl (bei 150° getrocknet) über das Gegengewicht . . . . .	13.87382 g
Gewicht des Silberchlorids in Luft . . . . .	13.65673 g
Vakuumkorrektion . . . . .	+ 0.00100 g
Gewicht des nicht geschmolzenen AgCl im Vakuum	13.65773 g

Mutterlaugen und Waschwässer wurden durch ein kleines Filter gegossen, das in einem kleinen Porzellantiegel verbrannt wurde.

Korrigiertes Übergewicht des Porzellantiegels über das Gegengewicht . . . . .	0.42525 g
Korrigiertes Übergewicht nebst Rückstand und Asche . . . . .	0.42535 g
Rückstand und Asche . . . . .	0.00010 g
Asche . . . . .	0.00001 g
Rückstand, Asbestfasern . . . . .	0.00009 g
Chlorverlust während des Glühens . . . . .	0.00001 g
Gesamtrückstand . . . . .	0.00010 g

Ein grosser Teil des Silberchlorids, 10.50 g, wurde in einem kleinen, fast austarierten Tiegel von etwa 8 g geschmolzen.

Korrigiertes Übergewicht des Tiegels nebst AgCl über das Gegengewicht <sup>1</sup> . . . . .	10.64846 g
Korrigiertes Übergewicht über das Gegengewicht nach dem Schmelzen . . . . .	10.64769 g
Verlust von 10.50 g AgCl beim Schmelzen . . . . .	0.00077 g
„ des gesamten Silberchlorids = $\frac{13.66}{10.50} \times 0.00077 = 0.00100$ g	

Das Nephelometer liess in der Mutterlauge und den ersten fünf Waschwässern kein Chlorid erkennen; die Korrektur von + 0.07 mg

<sup>1</sup> In diesem Falle enthielt die Tara kein Silberchlorid bei den am sorgfältigsten ausgeführten Versuchen enthielt der Taratiegel ebensoviel AgCl wie der zu wägende Tiegel.

wurde für die Löslichkeit in Gegenwart von Silbernitrat angebracht.

Waschwasser 6 und 7, ein Volumen von 220 Millilitern, enthielten eine Spur Chlorid, die im Nephelometer durch Vergleich mit zwei verschiedenen Vergleichsröhren bestimmt wurden.

Der Faktor zum Umwandeln von 1 Milliliter der Vergleichslösung im Nephelometerrohr in Silberchlorid war pro Liter 0.047.

Das Ver- gleichsrohr enthält NaCl-Lösg.	Zeit der Bildung der Opaleszenz	Höhen von gleicher Opaleszenz		Verhältnis der Höhen	Lösliches Silberchlorid
		Ver- gleichs- lösung	Wasch- wasser		
0.02 ccm	15 Min.	30	100	0.30	$\left\{ \begin{array}{l} 0.30 \times 0.02 \times 0.047 \\ = 0.00028 \text{ g im L.} \end{array} \right.$
0.005 „	7 „	100	80	—	
—	9 Stdn.	100	85	1.18	$\left\{ \begin{array}{l} 1.18 \times 0.005 \times 0.0047 \\ = 0.00028 \text{ g im L.} \end{array} \right.$

Für 220 ccm beträgt das Gewicht des gelösten AgCl  $\frac{220}{1000} \times 0.00028 = 0.00006 \text{ g}$ .

In ähnlicher Weise wurde für die Waschwässer 8—12 (0.94 l) im Mittel 0.00146 g Silberchlorid im Liter gefunden (die einzelnen Bestimmungen waren 1.47, 1.41, 1.54 und 1.44 mg). Für 940 ccm

haben wir  $\frac{940}{1000} \times 0.00146 = 0.00137 \text{ g}$ ,

und demnach ist das gesamte Silberchlorid gleich . . .  $\left\{ \begin{array}{l} 0.00007 \\ 0.00006 \\ 0.00137 \\ \hline 0.00150. \end{array} \right.$

Demnach haben wir jetzt für das Gesamtgewicht des Silberchlorids:

Gewicht des AgCl im Tiegel (Vakuum) . . . . .	13.65773 g
Asbest usw. (durch den Goochtiegel gewaschen). . . . .	+0.00010 g
Gelöstes AgCl . . . . .	+0.00150 g
Verlust beim Schmelzen . . . . .	—0.00100 g
Korrigiertes Gewicht des AgCl . . . . .	13.65833 g.

Verhältnis: AgCl : NaCl = 13.65833 : 5.56991 = 100.000 : 40.780:

Molekulargewicht des NaCl (Ag = 107.93, Cl = 35.455) =	
40.780 × 1.43385)	58.473
Angenommenes Atomgewicht von Chlor . . . . .	35.455
Atomgewicht des Natriums . . . . .	23.018

Obwohl die meisten der folgenden Bestimmungen der angeführten ähnlich waren, sind einige geringe Differenzen zu erwähnen. Bei dem 27. Versuch wurden die 8 Waschungen auf 5 Tage verteilt. Beim 46. Versuch, der als der beste von allen zu betrachten ist, wurden die Konzentrationen auf  $\frac{1}{10}$ -n. vermindert und zwölf Waschungen vorgenommen; die erste nach 3 Stunden, die letzten nach Verlauf eines Tages. Beträchtliche Mengen von Salpetersäure wurden den ersten 7 Waschwässern zugefügt. Die etwas höher ausfallenden Ergebnisse dieses Versuches deuten wahrscheinlich auf verminderte Einschließung von Natriumnitrat.

Drei Versuche wurden verworfen; davon zwei, weil sich das Silberchlorid schwärzte, wodurch sich zeigte, daß das Silbernitrat der ersten Waschwässer beim folgenden Waschen mit reinem Wasser nicht entfernt worden war, und einer wegen eines bekannten Verlustes an Silberchlorid. Diese in entgegengesetzter Richtung fehlerhaften Ergebnisse würden auf den schliesslich erhaltenen Mittelwert keinen Einfluss ausüben, aber in eine Tabelle, wie die vorliegende, scheint es ratsam, nur Zahlen aufzunehmen, die nicht durch bekannte Fehlerquellen entstellt sind. Es folgen jetzt die Endergebnisse und die Werte des Vergleiches von Silber mit Natriumchlorid.

Das Verhältnis der Chloride von Natrium und Silber  
(Endreihe).

Versuch	Präparat	Abgew. NaCl	Abgew. AgCl	100 Tle. AgCl sind äquival. Tln. NaCl
13	K	3.27527	8.03143	40.781
19	B	5.56875	13.65609	40.779
20	A	4.18052	10.25176	40.779
22	C	4.54319	11.14095	40.779
23	D	1.97447	4.84196	40.778
27	E	3.97442	9.74547	40.782
61	H	6.69495	16.41725	40.780
62	I	2.88692	7.07955	40.778
63	J	5.56991	13.65833	40.780
64	J	5.85900	14.36693	40.781
		44.52740	109.18972	Mittel: 40.780



Nimmt man das Atomgewicht des Silbers zu 107.930, das des Chlors zu 35.455, so wird das Atomgewicht des Natriums, berechnet aus dem angegebenen Mittelwert, 23.017, ein Wert, der 0.14 % niedriger ist als der von STAS.

Trotzdem wir jede Anstrengung machten, einen Fehler aufzufinden, der das Atomgewicht des Natriums vermindern und so diesen niedrigen Wert zweifelhaft machen könnte und trotz der zunehmenden Vorsicht und der zunehmenden Beherrschung der Einzelheiten der Versuchstechnik sind die letzten Werte nicht höher als die ersten. Deswegen schien eine weitere Verfolgung dieser Methode keinen Vorteil mehr zu versprechen. Die Ursache für die Differenz zwischen diesem Wert 23.017 für das Atomgewicht des Natriums und STAS' Wert 23.048 wird am besten nach dem Vergleich des Natriumchlorids mit metallischem Silber im einzelnen besprochen.

#### **Das Verhältnis von Natriumchlorid zu Silber.**

Seit GAY-LUSSACS Zeit ist die Titrationsmethode ein bevorzugter Weg zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Silber und Halogensalz. Würde der Endpunkt scharf definiert sein, so wäre diese Methode außerordentlicher Genauigkeit fähig. Sie verlangt kein Überführen von Substanzen von einem Gefäß ins andere oder Filtration und Wägung von Niederschlägen. Infolgedessen wird die Einführung von Kieselsäure oder Alkali aus Glasstöpselflaschen, die Okklusion von Natriumnitrat, Verlust von Asbestfasern und jede andere Fehlerquelle vermieden. Nach dem Abwägen der Reagenzien in geeigneten Mengen, dem Lösen und Fällen, hat man nur einen Teil der Mutterlauge zu entnehmen und festzustellen, ob der richtige Endpunkt der Reaktion erreicht war oder nicht. Es ist deswegen nicht auffallend, daß viele hervorragende Experimentatoren die Methode zur Bestimmung vieler Atomgewichte benutzt haben. Die Löslichkeit von Silberchlorid war jedoch eine Tatsache, die GAY-LUSSAC, PELOUZE, DUMAS und viele andere, ebenso wie STAS bei seinen früheren Untersuchungen nicht in Rechnung zogen. Deswegen waren alle Endpunkte falsch. Bei seinen letzten Versuchen erreichte STAS, nachdem er die Löslichkeit des Silberchlorids erkannt hatte, den Endpunkt in zwei Weisen. Die erste Methode bestand darin, daß er bis zur äußersten Grenze mit Natriumchlorid titrierte und dann mit Silbernitrat bis zur entgegengesetzten äußersten Grenze zurücktitrierte, wobei als wahrer Endpunkt die Mitte zwischen den

beiden Grenzen genommen wurde.<sup>1</sup> Die zweite Methode bestand darin, daß er die Mutterlauge auf den Punkt brachte, wo zwei Teile davon mit Silbernitrat oder Natriumchlorid die gleiche Opaleszenz ergaben. Dies war der von MULDER angegebene Endpunkt. Bevor STAS diese letztere Methode benutzte, versuchte er für sich selbst den Beweis zu bringen, daß eine Lösung von Silberchlorid in Wasser gleich intensive Opaleszenz mit Überschufs von Silber und Überschufs von Natriumchlorid erzeugte. Er schloß, daß die Opaleszenz in beiden Fällen identisch wäre, nahm aber gleichzeitig an, daß die opaleszenten Niederschläge außerordentlich unstabil wären und ihr Aussehen von dem Augenblick ihrer Fällung bis zum vollständigen Absetzen veränderten.<sup>2</sup> Zuerst, als wir nicht hoffen konnten, in dieser Beziehung die Methode von STAS wesentlich zu verbessern, benutzten wir diesen Endpunkt und führten nach einigen Vorversuchen acht sorgfältige Bestimmungen aus, wobei wir im ganzen 33.1035 g reines Kochsalz und 61.0898 g reines Silber verbrauchten. Das Atomgewicht für Natrium berechnete sich aus dem Mittel dieser Versuche zu 23.032 mit dem Maximalwert 23.040 und dem Minimalwert 23.023.

Diese Versuche waren von Wert, indem sie uns gut in die Versuchstechnik einführten. Die vorhandene größte Differenz war aber so viel größer, als sie sein durfte, daß ohne Zweifel eine nicht aufgeklärte Ursache des wechselnden Fehlers vorhanden war.

Eine Untersuchung aller möglichen Ursachen für Unregelmäßigkeiten schloß alle Möglichkeiten aus, abgesehen von der Unsicherheit des Endpunktes. Die Reinheit des Kochsalzes und des Silbers liefs nichts zu wünschen übrig, da dieselben Proben konstante Resultate lieferten, wenn das Silberchlorid gewogen wurde. Okklusion wurde durch Anwendung von Lösungen von wenig über  $\frac{1}{10}$  Normalität ausgeschlossen und die mechanischen Operationen waren so außerordentlich einfach, daß kaum Gelegenheit zu einem Fehler gegeben war.

Es wurde deswegen viel Zeit verwendet auf die Untersuchung der Opaleszenzerscheinungen bei der Fällung von Spuren Silberchlorid. Das verbesserte und genaue Nephelometer<sup>3</sup> bewährte sich

<sup>1</sup> *Oeuvres* 1, 755. Dies ist aus manchen Gründen nicht ausreichend. Vergl. RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 29 (1893), 82.

<sup>2</sup> *Oeuvres* 1, 158.

<sup>3</sup> RICHARDS und WELLS, *Am. Chem. Journ.* 31 (1904), 235.

ausgezeichnet bei dieser mühsamen Untersuchung; wir fanden, daß seine Ablesungen immer zuverlässig waren und daß etwa auftretende Unregelmäßigkeiten durch das Verhalten des Niederschlages in der Flüssigkeit, nicht durch die Beobachtungsmittel des Niederschlages bedingt waren.

Erste Stufe bei diesen Prüfungen war die Herstellung einer Lösung von reinem Silberchlorid, frei von überschüssigem Silber und Chlor. Zu diesem Zwecke wurde reines, flockiges Silberchlorid sehr sorgfältig in einem Kolben durch Dekantieren gewaschen, von Zeit zu Zeit wurden zwei Nephelometerröhren mit dem klaren dekantierten Waschwasser gefüllt, und die eine mit einem Milliliter Silbernitratlösung, die ein Milligramm Silber enthielt, die andere mit einem Milliliter einer äquivalenten Natriumchloridlösung versetzt. Nach dem Umschütteln wurden diese Röhren in 10 oder 15 Minuten im Nephelometer geprüft und die Intensität ihrer Opaleszenz verglichen. Regelmäßigkeit der Ergebnisse konnte nicht erreicht werden, da aufeinanderfolgende Versuche um mehr als 50 % voneinander abwichen. Z. B. war bei einem Versuch das Rohr mit dem Silberüberschufs zweimal so intensiv opaleszierend wie das andere; während beim folgenden Versuch unter gleichen Verhältnissen dieselbe Lösung nur zwei Drittel so intensiv war wie die andere. Das Mittel von zwölf Vergleichen stimmte annähernd mit STAS' und MULDERs Feststellung, daß Silberchlorid mit den zwei Fällungsmitteln gleiche Opaleszenz gibt. Die große Abweichung zwischen den beiden Grenzen läßt jedoch STAS' Schluss über die Unzuverlässigkeit der Resultate durchaus gerechtfertigt erscheinen.

Die folgenden Versuche zeigten, daß Gegenwart eines Elektrolyten die Bildung des Niederschlages erheblich beschleunigte, wodurch ein kolloidales Übergangsstadium angedeutet wurde. Bei den früheren Versuchen waren fast keine Elektrolyte vorhanden gewesen, und wenn man dies berücksichtigt, ist es leicht einzusehen, warum die Bildung des Niederschlages so unregelmäßig verlaufen ist, denn geringe Unterschiede in der Dauer und Geschwindigkeit des Mischens können beträchtliche Unterschiede im Zusammenballen des Kolloides bedingen. Offenbar muß also bei den nephelometrischen Versuchen ein überschüssiger Elektrolyt vorhanden sein. Andere möglichen Fehlerquellen, wie z. B. der Einfluß des Lichtes, die Gegenwart von absorbiertem Silbernitrat oder Kochsalz in dem gefällten Silberchlorid, aus dem die Lösungen hergestellt wurden, waren sorgfältig

bei den weiteren Versuchen ausgeschlossen. Zur Vermeidung von Hydrolyse,<sup>1</sup> wurde immer Salpetersäure hinzugefügt.

Aber sogar wenn alle diese Vorsichtsmaßregeln getroffen waren, traten in den Ergebnissen noch unverständliche Unregelmäßigkeiten auf. Es zeigte sich dann, daß die Zeit für die Bildung der Opaleszenz nicht angemessen gewesen war, daß in einigen Fällen sich eine Röhre viel schneller getrübt hatte als in anderen, daß aber in allen Fällen keine der Röhren ihre Maximalintensität erreicht hatte. Es zeigte sich, daß oft acht Stunden zur Erreichung des Maximums erforderlich waren; es durfte jedoch auch keine zu lange Zeit verfließen, damit sich kein Niederschlag auf dem Boden der Röhre absetzte. Die Bildung des Niederschlages bei überschüssigem Chlorid geht deswegen nicht ganz parallel mit der Niederschlagsbildung in Gegenwart von Silber im Überschufs, wie bereits S. 86 beschrieben wurde.

Im Verlauf dieser Versuche wurden verschiedene untergeordnete Punkte erkannt, die erwähnenswert sind. Wenn die opaleszenten Niederschläge direkt in den Röhren aus Natriumchlorid und Silbernitrat hergestellt wurden, wobei zuerst das eine und dann das andere im Überschufs vorhanden war, erwies sich die Bildungsgeschwindigkeit nicht so groß, wie man sie beobachtete, wenn eine Lösung von Silberchlorid mit den beiden Elektrolyten behandelt wurde. Im ersteren Falle wurde die Maximalopaleszenz langsamer erreicht und das Rohr mit überschüssigem Chlorid wurde immer viel schneller wolkig, als das mit überschüssigem Silber, während im letzteren Fall der Unterschied weniger ausgesprochen war. Dieses erhöht die Wahrscheinlichkeit, daß das gelöste Silberchlorid sich merklich im kolloidalen Zustande befindet.

Mit Rücksicht auf diese Tatsachen wurde ein neuer Vergleich ausgeführt. Eine bestimmte Menge Silberchlorid wurde im roten Licht aus einer kalten Lösung von Silbernitrat mit Natriumchlorid gefällt, zwölfmal mit schwachsalpetersaurem sodann achtmal mit reinem Wasser gewaschen, wobei die letzten Waschungen in absoluter Dunkelheit ausgeführt wurden. Schliesslich wurde reines Wasser mit solchen Mengen Salpetersäure und Natriumnitrat, wie in der Mutterlauge einer quantitativen Fällung tatsächlich vorhanden sind,

<sup>1</sup> MULDER, „Die Silberprobiermethode“, (1859), S. 72. Einige Beobachtungen MULDERs nach dieser Richtung sind wohl durch Einschlüsse bedingt. Doch kann die Gefahr der Hydrolyse nicht ganz von der Hand gewiesen werden.

auf das Chlorsilber gegeben und die Mischung unter gelegentlichem Schütteln einige Tage stehen gelassen. Bei den Nephelometerbeobachtungen an der dekantierten Flüssigkeit wurde hinreichende Zeit gewartet, bis die Niederschläge konstant wurden. Drei vollständig getrennte Versuche im Nephelometer wurden ausgeführt, von denen in der folgenden Tabelle die Länge der Flüssigkeitssäulen angegeben sind, die gleiche Opaleszenz zeigten.

Nr. der Beobachtung	Zeit	Rohr mit AgNO <sub>3</sub>	Rohr mit NaCl
65	nach 8 Stunden	98 mm	100 mm
66	„ 8 „	100 mm	100 mm
67	„ 8 „	103 mm	100 mm
		Mittel: 100.3 mm	100 mm

Diese mit der größten Sorgfalt angestellten Beobachtungen beseitigten jeden Zweifel über die Korrektheit des gleich-opaleszenten Endpunktes. Hieraus ergibt sich klar, daß STAS mit seiner Methode nur deswegen Schwierigkeiten fand, weil er, wie alle anderen früheren Beobachter, nicht lange genug wartete, bis sich die ganze Opaleszenz beim Fehlen eines Elektrolyten, der die Fällung beschleunigt, wirklich ausgebildet fand.

Der mögliche Einfluß des Lichtes auf diesen Endpunkt war ein anderer Umstand, der Interesse erheischte, obgleich für unsere gegenwärtige Untersuchung nicht von unmittelbarer Bedeutung, da aktinisches Licht sorgfältigst ausgeschlossen war. Um den Einfluß des Lichtes festzustellen, wurde die bereits bei den Versuchen 65, 66 und 67 geprüfte Lösung in einem Kolben eine Stunde lang ungefähr einen Fuß von einem weissen elektrischen Glühlicht geschüttelt, dann wurden Beobachtungen 68 und 69 mit der Mutterlauge ausgeführt. Sie wurde dann eine weitere Stunde im diffusen Tageslicht geschüttelt, wobei der Niederschlag deutlich blau wurde, und dann wurden die Beobachtungen 70 und 71 angestellt.

Beobachtung	Rohr mit AgNO <sub>3</sub>	Rohr mit NaCl
68	100 mm	100 mm
69	100 mm	100 mm
70	97 mm	100 mm
71	100 mm	100 mm
Mittel: 99 mm		100 mm

Die Lösung gab also dieselben Resultate im Nephelometer wie vorher. BÖTTGER beobachtete auch bei seiner Untersuchung der

Löslichkeit nach der Leitfähigkeitsmethode, daß die Leitfähigkeit sich nicht wesentlich änderte, wenn nicht das Leitfähigkeitsgefäß eine lange Zeit starkem Licht ausgesetzt war. Eine schwache Färbung des Niederschlages bewirkte keinen Unterschied.<sup>1</sup> Die Erklärung hierfür muß sein, daß das freigemachte Chlor sich nicht ionisiert. Nach VOGEL<sup>2</sup> ist das Silbersubchlorid in sehr verdünnter Salpetersäure unlöslich. Demnach sollte weder ein Überschuss von ionisiertem Silber noch von Chlor in der Mutterlauge auftreten. Licht konnte demnach die Ursache irgend einer Veränderung bei den vorhergehenden Beobachtungen nicht sein und seine vollständige Ausschließung war deswegen überflüssig.

Nachdem wir uns so durch viele Versuche, von denen die angeführten lediglich Proben sind, überzeugt hatten, daß der wahre Endpunkt durch Gleichheit der Opaleszenz zu finden ist, wenn man hinreichend Zeit verlaufen läßt, bis die Fällung vollständig wird, war es von Wichtigkeit, eine Endreihe von Analysen nach diesem Verfahren auszuführen.

Zunächst wurde eine bestimmte Menge des reinsten Silbers sorgfältig ausgewogen und in einem Kolben auf dem Dampfbad gelöst, wobei für jedes Gram Silber ungefähr 3 Milliliter Salpetersäure von der Dichte 1.20 benutzt wurden. Diese wurde hergestellt durch Mischen reiner destillierter Salpetersäure gewöhnlicher Konzentration mit einem gleichen Volumen Wasser. Nach dem Auflösen des Silbers wurde mehr Wasser hinzugefügt und die nitrosen Dämpfe durch kurzes, sehr mäßiges Kochen ausgetrieben. Ein Kugelaufsatz, der in den Hals der Flasche eingeschliffen war, verhinderte jeden Silbernitratverlust während der Operation, wie besondere Versuche zeigten. Bei dieser Behandlungsweise blieb Salpetersäure immer im schwachen Überschuss.

Unter Annahme eines wahrscheinlichen Wertes für das Atomgewicht des Natriums wurde das genaue Gewicht des dem abgewogenen Silber äquivalenten Kochsalzes in Luft berechnet und zum Schmelzen ausgewogen. Beim Schmelzen des Salzes im Platintiegel fand immer ein geringer Gewichtsverlust statt und wenn nach dem Schmelzen noch mehr als ein Milligramm Salz erforderlich war, so wurde ungefähr die notwendige Menge von gutgetrocknetem Salz auf einmal mit einem Platinspatel hinzugefügt. Diese Menge überstieg

---

<sup>1</sup> „Löslichkeitsstudien“, S. 32. *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1904), 521.

<sup>2</sup> *Gilberts Annalen* 72, 286.

nie wenige Milligramme und durch ihren Zusatz konnte ein Fehler nicht bedingt werden, da in unserem Laboratorium Salz nicht hygroskopisch war. Sodann wurde das genaue Gewicht des Salzes, auf das Vakuum korrigiert, bestimmt. Weiterer, noch geringerer Mangel an Äquivalenz wurde dann durch volumetrischen Zusatz geeigneter Mengen derselben Lösungen ausgeglichen, die nach der Fällung die Mutterlaugen zu gleicher Opaleszenz bringen sollten. Natürlich enthalten die angeführten Gewichte alle diese kleinen Zusätze.

Sowohl Salz als auch Silbernitrat wurden auf ungefähr  $\frac{1}{6}$  Normalität verdünnt und dann in vollkommener Dunkelheit unter allen möglichen Vorsichtsmafsregeln vermischt, wobei das Silbernitrat sehr langsam in die Salzlösung eingegossen wurde. Wenn sich in ein oder zwei Tagen der Niederschlag gesetzt hatte und die Mutterlauge klar geworden war, wurde sie nephelometrisch geprüft.

Bei der Bestimmung der fehlenden Menge Silber oder Chlor wurde es für zweckmäfsig gefunden, ein für allemal die Gröfse dieses Fehlbetrages durch das Verhältnis der Längen der beiden Nephelometerröhren zu berechnen, die scheinbar gleiche Opaleszenz ergaben. Dieses wurde in erster Linie mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnet, praktisch aber erwies sich ein etwas abweichender auf Erfahrung gegründeter Wert als genauer. Ein Verhältnis von 100 zu 80 mm bedeutete, wie gefunden wurde, einen Überschufs oder Fehlbetrag von 0.15 mg Silber für den Liter, und die anderen Werte waren hierzu proportional. Da das Mittel vieler Ablesungen wahrscheinlich bis auf 2% genau war und das Volumen selten mehr als einen Liter betrug, ergibt sich, dafs der Endpunkt bis auf 0.02 mg Silber bestimmt ist. Dies beweist natürlich nicht, dafs die Resultate innerhalb dieser kleinen Grenze genau sind, weil andere experimentelle Einzelheiten einen gröfseren Fehler bedingen könnten. Die Differenz zwischen den höchsten und niedrigsten Werten entspricht, wie sich zeigen wird, in der Tat einer gröfseren Unsicherheit. Demnach ist der Endpunkt für den vorliegenden Zweck hinreichend genau bestimmt.

Die unten angeführte Endreihe der Versuche umfafst nur diejenigen, bei denen jede bekannte Fehlerquelle vermieden war. Zur Erläuterung der Einzelheiten der Methode soll ein einzelner Versuch vollständig wiedergegeben werden, insofern als er nicht das wiederholt, was bereits beschrieben ist.

Versuch 53.

Gewicht des Natriumchlorides (im Vakuum) (Probe 1) . 5.08685 g  
 Gewicht des Silbers (im Vakuum) (Probe O) . . . . 9.38819 g

Diese wurden gelöst und am 2. Februar 1904 gemischt. Nach zweitägigem Schütteln stand das Gemisch bis zum nächsten Tage, sodann wurde die Lösung mit dem Nephelometer geprüft. Mit Hilfe einer Pipette wurden 0.07 Liter der Mutterlauge für diesen Zweck entnommen und damit zwei Proberöhren gefüllt. Die beiden Lösungen waren in ihrer Opaleszenz sehr nahe gleich. Das Gemisch blieb demnach unter gelegentlichem Schütteln noch einen weiteren Tag stehen, um völlige Lösung des möglicherweise absorbierten Materials zu bewirken. Die weiteren Maßnahmen sind auf der folgenden Tabelle zusammengestellt.

4. Februar (0.07 l wurden entnommen).

Dauer des Stehens im Nephelometer	(a) Ablesung des Rohres mit über- schüssigem AgNO <sub>3</sub>	(b) Ablesung des Rohres mit über- schüssigem NaCl	a : b
30 Minuten	45	54	0.83
2 Stunden	43	54	0.80
18 „	46	55	0.83

Diese Ablesungen zeigen einen geringen Fehlbetrag an Silber an. Deswegen wurden 0.15 mg Silber in Lösung der zurückbleibenden Mutterlauge hinzugefügt und die Lösung dann gelegentlich geschüttelt.

8. Februar (0.070 l wurden entnommen).

Zeit	a	b	a : b
5 Minuten	48	30	1.60
16 Stunden	60	57	1.05

Jetzt war ein geringer Überschufs von Silber vorhanden. Deswegen wurden 0.03 mg Natriumchlorid entsprechend 0.06 mg Silber zugesetzt.

16. Februar (0.07 l wurden entnommen).

Zeit	a	b	a : b
15 Minuten	50	39	1.28
1 Stunde	50	44	1.14
2 Stunden	50	46	1.09
12 Stunden	53	54	0.98
	36	35	1.03
	55	59	0.93
	33	33	1.00
	70	67	1.04
	52	53	0.98
	37	38	0.97
	24	23	1.04
Insgesamt:	360	362	1.00



Auf diese Weise war vollkommene Gleichheit erzielt.

Zurückbleibendes Flüssigkeitsvolumen . . .	435 ccm
Entnommenes Flüssigkeitsvolumen . . . . .	280 ccm
Ursprüngliches Volumen . . . . .	<u>715 ccm</u>

Würde die erste Menge Silber zur gesamten Mutterlauge zugesetzt sein, so hätte sie betragen:

$$0.15 \times \frac{715}{575} = 0.19 \text{ mg.}$$

In ähnlicher Weise findet man:

$$0.06 \times \frac{715}{505} = 0.08 \text{ mg.}$$

Demnach war weiteres Silber erforderlich, um in der ursprünglichen Mutterlauge gleiche Opaleszenz zu erzeugen: 0.19 – 0.08 mg = 0.00011 g.

Gesamtsilber = 9.38819 + 0.00011 = 9.38830 g.

Dieses Silber enthielt 0.0037 % Verunreinigungen, das Gewicht des reinen Silbers war demnach 9.38795. Demnach ist Ag : NaCl = 9.38795 : 5.08685 = 100.000 : 54.185. Molekulargewicht des Natriumchlorids = 107.930 × 54.185, wenn Ag = 107.930.

Molekulargewicht von NaCl . . . . .	58.482
Atomgewicht von Cl . . . . .	35.455
Atomgewicht von Natrium . . . . .	<u>23.027</u>

Zehn solcher vollständigen Analysen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Das Verhältnis von Natriumchlorid zu Silber.

Ver- such	Präparate NaCl	Ag	Gewicht des Salzes im Vakuum	Beob. Gewicht des Silbers im Vakuum	Richtig. Gew. v. reinst. Silber im Vakuum	100.000 Tle. Silber sind äquiv. x Tln. NaCl · x =
41	F	N	3.96051	7.30923	7.30896	54.187
44	K	N	2.32651	4.29371	4.29355	54.186
46	K	N	5.36802	9.90736	9.90699	54.184
45	G	M	4.00548	7.99237	7.99210	54.186
47	G	N	4.69304	8.66133	8.66101	54.186
52	H	P	3.27189	6.03864	6.03842	54.185
53	I	P	5.08685	9.38830	9.38795	54.185
55	J	P	3.66793	7.76977	7.76952	54.183
56	L	P	5.48890	10.13080	10.12993	54.185
57	L	P	3.55943	6.56933	6.56909	54.185
			<u>41.42856</u>		<u>76.45752</u>	<u>54.185</u>

Die Übereinstimmung dieser Resultate war jetzt so gut, wie man nur erwarten konnte. Während die früheren gleichen Versuche, die beendet worden waren, bevor sich die Opaleszenz vollständig entwickelt hatte, einen bedeutenden Unterschied von 0.017 zeigten, ist jetzt der größte Unterschied nur 0.004. Da bei diesen letzten Versuchen 7 verschiedene Arten von Salz und 3 verschiedene Arten Silber verwendet wurden, schien es kaum wahrscheinlich, daß die weitere Fortführung dieser Untersuchung in derselben Richtung die Sicherheit des Mittelwertes erhöhen würde. Die chemische Identität der verschiedenen Präparate scheint bewiesen zu sein.

Das Atomgewicht des Natriums, berechnet aus dem Verhältnis 100.000 zu 54.185, dem Mittel dieser 10 Bestimmungen, ist 23.027, wenn man Silber gleich 107.930 und Chlor gleich 35.455 setzt. Diese Zahl ist 0.010 höher als der aus dem Verhältnis von Natriumchlorid zu Silberchlorid berechnete Wert. Dies ist eine Differenz, die im Vergleich mit zahlreichen quantitativen chemischen Untersuchungen gering erscheint, aber nichtsdestoweniger viel größer ist als die Summe der wahrscheinlichen Experimentalfehler in beiden Versuchsreihen.

Die widersprechenden Ergebnisse all dieser sorgfältig ausgeführten Versuche blieben demnach nicht leicht erklärlich. Ihr Wert für das Atomgewicht des Natriums wich von STAS' Wert um mehr als 0.1 % ab und außerdem ergab, wie gesagt, der Vergleich von Natriumchlorid und Silber eine höhere Zahl (23.027), als durch Vergleich mit Silberchlorid gefunden wurde (23.017). Die beiden Differenzen erforderten Aufklärung, bevor die Ergebnisse ohne Reserve aufgenommen werden konnten.

Zuerst wurde viel Zeit zum Aufsuchen eines möglichen Fehlers in unseren Resultaten verwendet. Z. B. wurden verschiedene unserer Salzproben, besonders das Präparat K mit der größten Sorgfalt durch fraktionierte Behandlung mit Alkohol auf Lithium geprüft. Die letzten Mutterlaugen zeigten keine Spur des leichteren Metalles, obwohl in Parallelversuchen gefunden wurde, daß weniger als 0.01 % des Lithiumchlorids auf diesem Wege sogar durch die einfache Flammenprobe nachgewiesen werden konnten. Diese Menge würde das Atomgewicht des Natriums um nicht mehr als 0.002 beeinflussen; da jedoch keine Spur von Lithium in einer der geprüften Salzproben gefunden wurde, so ist es klar, daß der erhaltene niedrige Wert für das Atomgewicht nicht durch Lithium veranlaßt sein konnte. Die konstanten Ergebnisse, die man bei den verschiedenen

dargestellten Proben aus verschiedenen Quellen erhielt, schienen die Möglichkeit der Gegenwart der sehr wenigen anderen Metalle auszuschließen, die ein zu geringes Atomgewicht liefern konnten, nämlich Beryllium, Magnesium, Aluminium und Calcium. Säure konnte nicht zugegen sein, da das Material gewöhnlich aus einem Salz hergestellt war, das zum Schluss aus reiner neutraler Lösung krystallisiert und auch immer noch in Luft geschmolzen war. Es gab ausserdem eine vollkommen neutrale Reaktion gegen Methylorange.

Da bei den Operationen, die zu den neuen Ergebnissen führten, kein Fehler entdeckt werden konnte, so war der Schluss unvermeidlich, dass die alten fehlerhaft wären. Um dieses aufser Frage zu stellen, wurden Versuche gemacht, bei denen nacheinander je einer der schwersten Fehler, die in der Stasschen Methode vorkamen, nachgeahmt wurde, um die durch jeden bedingten individuellen Fehler zu entdecken.

Zuerst wurden zwei Versuche gemacht, bei denen das Salz ungefähr nach dem Verfahren von Stas hergestellt war, indem die Substanz mit Ammoniumchloroplatinat geschmolzen wurde. Das so bereitete Salz verglichen wir mit Hilfe des Nephelometers mit reinem Silber, indem wir mit Stas die Opaleszenz beobachteten, die sich nach 15 Minuten ausgebildet hatte. Auf diese Weise verbrauchten 2.67137 und 5.51270 g Kochsalz 4.92908 und 10.1717 g Silber, entsprechend einem Atomgewicht des Natriums von 23.039 g in beiden Fällen. Da der aus einem sicherlich platinfreien Präparat in derselben Weise (S. 106) erhaltene Wert 23.032 war, so kann der Unterschied von 0.007 dem Platin zugeschrieben werden, das durch die Wärme nicht zersetzt worden war. Wahrscheinlich waren demnach auch Spuren von Platin in Stas' Präparaten vorhanden.

Sodann wurde der Einfluss der Okklusion von Natriumchlorid durch das Silberchlorid quantitativ untersucht. Es ist daran zu erinnern, dass Stas immer trockene Natriumchloridkristalle in seine Silbernitratlösung hineinbrachte, anstatt das Salz im gelösten Zustande hinzuzufügen. Jenes Verfahren bot die günstigste Gelegenheit zum Einschluss von Natriumchlorid. Bei den folgenden mit den reinsten Materialien (Salz F und Silber P) und mit allen Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Versuchen wurde dieser Fehler mit Absicht begangen. Nach dem Einwerfen des festen Salzes wurde das Gemisch 2 Stunden geschüttelt und blieb dann einen Tag stehen, ganz nach dem Verfahren von Stas. Bei drei Ver-

suchen (Nr. 42, 51, 48) erforderten 5.37853, 3.34018 und 5.29539 g Salz 9.92510, 8.16392 und 9.77122 g Silber, woraus sich das Atomgewicht des Natriums zu 23.033, 23.033 und 23.036 g, im Mittel also zu 23.034 berechnet.

Bei dem letzten Versuche zeigte sich die allmähliche Auflösung des okkludierten Salzes in ganz unzweifelhafter Weise. Als das Gemisch eine Woche lang geschüttelt wurde, mußte mehr und mehr Silber hinzugefügt werden, bis schliesslich vollständige Konstanz bei einem Punkt erreicht wurde, der 9.77264 g Silber entsprach. Diese Menge ergibt das Atomgewicht des Natriums von 23.028, woraus man erkennt, daß das okkludierte Natriumchlorid in einer Woche, wenn nicht vollständig, so doch fast vollständig aus dem Niederschlage herausgelöst worden ist.

Wenn wir dann die Einflüsse, welche wir als die drei Hauptfehler in STAS' späterer Untersuchung wahrscheinlich gemacht haben, summieren, so ergibt sich das folgende Resultat:

Unser Wert für das Atomgewicht des Natriums aus dem	
Verhältnis Natriumchlorid zu Silber . . . . .	23.027 g
Einfluß der zu schnellen Ablesung der Opaleszenz . . .	+0.005 g
Gegenwart von Platin im Salz . . . . .	+0.007 g
Okklusion von Salz im Silberchlorid . . . . .	+0.007 g
Resultat, das wir genau nach STAS Methode erhalten	
haben würden . . . . .	23.046 g

Dieser Wert liegt dem von STAS' Assistenten im Jahre 1881 gefundenen (23.050) so nahe, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß diese Fehler tatsächlich bei der STASSchen Untersuchung vorhanden waren und bei der vorliegenden Untersuchung vermieden wurden. Die anerkannte Gegenwart von Spuren Gas in STAS' Silber, und von Kieselsäure in seinem Salz können bei diesem Vergleich vernachlässigt werden als Fehler von entgegengesetzter Richtung und fast gleicher Größe. Die Berichtigung einer früheren Untersuchung durch spätere Korrektur ist immer eine zweifelhafte Sache und die angeführte Tabelle sollte nur zeigen, daß STAS kleine Fehler alle verfolgt worden sind.

Es ist nicht leicht, die numerische Größe der Korrektur, welche an STAS' früherer Untersuchung anzubringen ist, anzugeben, da, wie gesagt, die erstere Arbeit mit der letzteren im Widerspruch steht, indem sie zwar denselben Wert gab, jedoch unter Anwendung eines vollkommen falschen Endpunktes. Es ist

jedoch wahrscheinlich, daß bei der früheren, von STAS selbst ausgeführten Untersuchung das gefällte Silberchlorid viel sorgfältiger mit der Mutterlauge geschüttelt wurde, als bei der späteren, von den Herren NYST und CABILLIAUW unter STAS' Leitung ausgeführten Arbeit. Dauerndes Schütteln würde die Löslichkeit des Silberchlorids vermindern und das okkludierte Salz freimachen. So kann die Abnahme des letzteren Fehlers den Einfluß des größeren Fehlers im Endpunkt ausgleichen, obwohl dieser seinerseits weniger ausgesprochen sein würde, als es der Fall wäre, wenn die Mischung weniger sorgfältig geschüttelt würde.

Alle diese Überlegungen zeigen, daß die vorliegenden Bestimmungen den älteren überlegen sind. Es fehlt jedoch bisher noch eine Erklärung für die Ursache des Unterschiedes zwischen den Werten 23.017 und 23.027 nach den verschiedenen Verfahren bei der vorliegenden Untersuchung. Lange Überlegungen der Angelegenheit führten schließlic zu dem Schluß, daß der angenommene Wert des Atomgewichtes für Chlor 35.455, auf dem die Berechnung beruhte, fehlerhaft sein mußte. Demnach wurde auch dieses Problem experimentell angegriffen. Bevor jedoch diese ausführlichen Versuche beschrieben werden, soll noch die erfolgreiche Aufklärung eines anderen zweifelhaften Punktes besprochen werden, der das Natriumchlorid betrifft.

### **Das Schmelzen des Natriumchlorids im Vakuum.**

Diese Angelegenheit wird in einem besonderen Kapitel behandelt, weil sie bisher nirgends in angemessener Weise in einer Untersuchung dieser Art besprochen worden ist. Es ist wohl bekannt, daß viele Substanzen beim Schmelzen in der Luft entweder Stickstoff oder Sauerstoff oder auch beide Gase lösen, wobei sie eine merkliche Gewichtszunahme erfahren. Während kaum zu erwarten war, daß dies beim Natriumchlorid der Fall sein würde, sollte dieser Punkt doch nicht unberücksichtigt gelassen werden bei einer Untersuchung, in der die höchste erreichbare Genauigkeit erstrebt wurde.

Es wurden deswegen zwei Analysen von Natriumchlorid gemacht, das eine Zeitlang in einem Platinschiffchen, welches sich in einem vollkommen evakuierten Porzellanrohre befand, geschmolzen war und dann in trockener Luft in dem oft beschriebenen „Füllapparat“ eingefüllt wurde. Soweit wir wissen, sind dies die einzigen

jemals ausgeführten quantitativen Versuche, bei denen alle gewogenen Substanzen vor dem Wägen im Vakuum geschmolzen wurden. Zwar hat STAS gezeigt, daß das im Vakuum sublimierte Ammoniumchlorid dasselbe Äquivalent gegen Silber hat, wie die in Luft sublimierten Präparate, aber diese Wahl des Ammoniumchlorids hatte den Nachteil, daß seine zwei Dissoziationsprodukte mit verschiedener Geschwindigkeit diffundieren, und überdies war sein Silber nicht im Vakuum geschmolzen wie das unsere. Daten und Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verhältnis von Natriumchlorid zu Silber, festgestellt an Substanzen, die im Vakuum geschmolzen waren.

Ver- such	Salz- probe	Silber- probe	Gewogenes NaCl	Gewicht d. reinst. Silbers (korrig.)	Tle. NaCl, die 100 Tln. Ag entsprechen
59	J	P	3.38684	6.25046	54.185
60	J	P	4.68529	8.64634	54.188

Mittel: 54.187

Diese Versuche zeigen, daß wahrscheinlich nicht so viel Gas beim Schmelzen des Salzes in der Luft absorbiert wird, um das scheinbare Verbindungsgewicht ändern zu können. Es ist richtig, daß Gase leicht in übersättigter Lösung in Flüssigkeiten bleiben, und daß lang dauernde Entlastung vom Druck erforderlich ist, sie zu entfernen; geschmolzenes Natriumchlorid aber ist so beweglich und hat eine so geringe Dichtigkeit, daß das Zurückbleiben von Gas sehr unwahrscheinlich ist. Daß von dem kalten Salz Luft absorbiert werden kann, ist natürlich sehr wahrscheinlich; die Oberfläche eines geschmolzenen Stückes ist jedoch so gering, daß das Gewicht dieser absorbierten Luft zu vernachlässigen ist. Man würde hier einen niedrigeren Wert von dem im Vakuum geschmolzenen Salz erwarten, wenn bei den anderen Versuchen Gas gelöst wäre; in der Tat aber waren die Werte etwas höher, obwohl nicht über die wahrscheinliche Fehlergrenze. Aus Proben mit Indikatoren ergab sich, daß das Salz nach dem Schmelzen im Vakuum ebenso wie in der Luft durchaus neutral blieb. Da wir nicht imstande waren, andere merkbare Ungenauigkeiten festzustellen, die die Analyse des Natriumchlorids beeinflussen konnten, wendeten wir unsere Aufmerksamkeit demnächst der Zusammensetzung des Silberchlorids zu, wegen des bereits erwähnten Verdachtes, daß auch hier von STAS ein Irrtum

begangen worden sei. Weitere Gründe für diese Revision sind durch die Tatsache gegeben, daß das zu gleicher Zeit ermittelte Atomgewicht des Jodes um 0.1 % zu niedrig gefunden worden war.<sup>1</sup>

### Die Synthese von Silberchlorid.

Viele genaue Analysen sind von STAS ausgeführt worden, die mehr oder weniger direkt das Atomgewicht des Chlors einschließen. Von diesen beschäftigen uns in der vorliegenden Mitteilung jedoch nur die, welche Silber mit Chlor vergleichen, weil sie allein einen Fehler verursachen könnten, der zu der besprochenen Differenz führt. Die experimentelle Lösung dieses Problems ist demnach eine verhältnismäßig einfache Angelegenheit, die man durch Vereinigung von Silber mit Chlor erledigen kann. Unter allen Versuchen von STAS scheinen nur sieben zu sein, die sich direkt mit diesem Verhältnis beschäftigen.<sup>2</sup> Sie wurden nach zwei Methoden ausgeführt. Die eine dieser Methoden, die Erhitzung von Silber in einem Chlorstrom, enthält nach STAS Fehler, die er nicht vollkommen korrigieren konnte. Deswegen sind die drei Versuche nach dieser Methode von zweifelhaftem Werte und es verbleiben nur vier Analysen zur direkten Gewinnung dieses sehr wichtigen Verhältnisses. Bei diesen nun wurden die großen Glaskugeln, welche STAS benutzte, mehr oder weniger durch die starken Säuren oder das geschmolzene Chlorid angegriffen und überdies bezweifelte STAS in einem Falle die Reinheit des verwendeten Silbers.<sup>3</sup> Es ist deswegen offenbar kein Zweifel über die Notwendigkeit, diese Angelegenheit näher zu prüfen.

Die fundamentalen Erfordernisse einer zufriedenstellenden Synthese des Silberchlorids sind die folgenden: 1. Das Silber muß rein sein; 2. es muß alles Metall in Silberchlorid übergeführt werden und 3. das Silberchlorid muß rein sein. Da sich sämtliche Fehler auf das sich ergebende Atomgewicht des Chlors anhäufen und noch durch Rechnung vergrößert werden, so sind die Erfordernisse ungewöhnlich streng.

---

<sup>1</sup> LADENBURG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 2275. — SCOTT, *Proc. Chem. Soc.* 18, 112. — KÖTHNER und AEUER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 2586 und *Liebigs Ann.* 337 (1904), 123. — BAXTER, *Proc. Am. Acad.* 40 (1904), 419.

<sup>2</sup> STAS, *Untersuchungen*, (übersetzt von ARONSTEIN) 1867, 173. 175. — *Oeuvres* 1, 333.

<sup>3</sup> STAS, (ARONSTEIN), S. 117; *Oeuvres* 1, 330.

Die Erfüllung der ersten dieser Forderungen ist bereits im einzelnen bei der Diskussion der Darstellung von Silber behandelt worden. Unsere Kenntnisse der wesentlichen Punkte dieses leichten, aber subtilen Verfahrens wuchsen mit dem Fortschreiten der quantitativen Untersuchung über die Synthese des Chlorides. Ob in Zukunft irgend jemand imstande sein wird, eine unerwartete Fehlerquelle in unserem Verfahren zur Darstellung des reinsten Silbers zu entdecken, kann natürlich nicht gesagt werden. Wenigstens kann kein Zweifel darüber sein, daß das Metall von wesentlich besserer Beschaffenheit war, als das Silber, das STAS bei den meisten seiner Untersuchungen verwendete.

Um dieses Silber ganz in das Chlorid zu verwandeln, ohne Verlust, aber auch ohne jede ungehörige Zunahme, wurden zwei Methoden benutzt, in der Besorgnis, daß in einer von diesen ein unerwarteter konstanter Fehler verborgen wäre. Die erste Methode bestand darin, das Silber in Salpetersäure zu lösen und in verdünnter Lösung zu fällen, und war sehr ähnlich dem Verfahren zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Kochsalz und Silberchlorid. Das gewogene Silber wurde mit all den bei der früheren Untersuchung angeführten Vorsichtsmaßregeln gelöst und durch Salzsäure als Chlorid gefällt, wobei die Konzentrationen etwa  $\frac{1}{5}$  n. waren. Die Salzsäure wurde im Überschufs hinzugefügt und der Niederschlag dreimal mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, um die Löslichkeit des Silbersalzes nach Möglichkeit zu vermindern. Nach dem Sammeln auf einem Goochtiigel, dem Trocknen bei  $150^{\circ}$  und dem Auswaschen wurde die Hauptmenge des Niederschlages im Porzellan- oder Quarztiigel geschmolzen, und der Gewichtsverlust beim Schmelzen bestimmt. Es könnte zuerst scheinen, als ob das Ergebnis dieses Verfahrens nichts ergeben könnte, was man nicht direkt aus dem Vergleich der beiden Natriumreihen berechnen könnte, wo bei der einen Kochsalz mit Silber, bei der anderen mit Silberchlorid verglichen wurde. Diese Annahme ist jedoch nicht richtig, denn dort bildete sich der Niederschlag in Gegenwart von Natriumnitrat und überschüssigem Silbernitrat, während hier okkludiertes Alkalisalz nicht mit niedergefallen werden konnte, weil es gar nicht vorhanden war, und weil alles Silber in Chlorid verwandelt werden konnte. Aus diesem Grunde ist die Synthese des Silberchlorids in Gegenwart von nur flüchtigen Substanzen eine wichtige Stufe dieser Untersuchung. Wie gewöhnlich wurde auch in diesem Falle mit fortschreitender Arbeit Vervollkommnung er-



nielt und hier wie vorher ist das weniger vollkommene experimentelle Material in der Tabelle der vorläufigen Versuche enthalten. Die Synthese des Silberchlorids ist aus den angegebenen Gründen in Verfahren, dem grössere Sicherheit zukommt als einer Umsetzungsreaktion und deswegen konnten feinere Korrekturen aufgefunden und angewendet werden.

Außer den bereits erwähnten zwei Korrekturen, nämlich der für die bei der Filtration durchgelaufenen Asbestfäserchen und der für den Wasserverlust beim Schmelzen des Chlorides wurden noch fünf andere Korrekturen angebracht.

Die erste derselben erfolgte wegen der Gegenwart von Spuren Silberchlorid an den gesammelten Asbestfasern. Dieses Silbersalz verlor beim Glühen mit dem kleinen, zum Sammeln der Asbestfasern benutzten Stück Filtrierpapier eine Chlormenge, die durch Auflösung des zurückbleibenden Silbers und Titration mit  $\frac{1}{100}$  n. Julfocyanat bestimmt wurde. Die auf diese Weise bei jeder Synthese verlorene Chlormenge betrug im Mittel 0.02 mg, eine Zahl, die dem Gewicht der Asbestfasern hinzugezählt wurde. Die Korrektur konnte in den meisten Fällen fortgelassen werden, sie wurde aber der Sicherheit wegen festgestellt.

Die zweite dieser Korrekturen wurde für die geringe Löslichkeit des Silberchlorids, auch in verdünnter Chlorwasserstoffsäure eingeführt. Diese Löslichkeit mag vielleicht nur scheinbar gewesen sein, indem das gefundene Silber auf unvollkommene Filtration, selbst beim doppelten Filtrieren durch Asbest und Filterpapier, zurückzuführen ist. In jedem Falle aber muß eine entsprechende Bestimmung ausgeführt und die Korrektur dafür angebracht werden. Nach 5 Bestimmungen (Seite 87) war die mittlere Löslichkeit ein Teil in 30 Millionen Teilen Wasser, was ungefähr die Ordnung der möglichen Löslichkeit von nicht dissoziiertem Silberchlorid ist, und deswegen dessen Menge darstellen mag. Die Bestimmung wurde ausgeführt durch Verdampfen der salzsauren Lösungen, Ausspülen der Schalen mit Ammoniak und Prüfen der erhaltenen Lösungen auf nephelometrischem Wege durch Vergleich mit ähnlich hergestellten bekannten Lösungen von Silberchlorid, wie bereits beschrieben ist.

Die dritte Korrektur erfolgte für einen gelegentlichen Verlust des Silberchlorids an Chlor beim Schmelzen, der entweder auf Gegenwart von Silbernitrat oder von Staubspeuren zurückzuführen ist. Das auf diese Weise eintretende Dunkelwerden entspricht einem wirklichen, wengleich oftmals niedrigen Gewichtsverlust, der aber glück-

licherweise leicht wieder ausgeglichen werden kann durch Schmelzen in einem Gemisch von reinem Chlor und Chlorwasserstoffgas. Natürlich kann dieses Verfahren nicht angewendet werden, wenn Silbernitrat bei der Analyse eines metallischen Chlorids okkludiert ist, denn es würde zu einem großen Überschuss von Chlorsilber führen; dagegen ist es im vorliegenden Falle vollkommen sicher. Der einzige Verdacht, den man dagegen geltend machen kann, ist, daß möglicherweise ein Überschuss des einen dieser Gase gelöst wird. Dieses ist zweifellos eine wirkliche Gefahr, wenn nicht das geschmolzene Salz der Luft ausgesetzt wird und im geschmolzenen Zustande mit der Luft nach Möglichkeit in Berührung gebracht wird. Geschieht dies, so wird, wie wir uns überzeugt haben, kein wesentlicher Überschuss von Chlor im gelösten Zustande zurückbleiben.<sup>1</sup> Zwei Tatsachen führten zu diesem Schluss — erstens, daß diejenigen Proben von Chlorsilber, die nach dem vorläufigen Schmelzen nur in Luft vollkommen farblos, durchsichtig und perlig waren, keinen wesentlichen Gewinn an Gewicht beim Schmelzen in Chlor erfuhren (Versuch 80, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Endreihe Seite 130) und zweitens, daß in Chlor geschmolzenes Silberchlorid, das in geeigneter Weise vom Gase befreit war und dann immer wieder in reiner Luft geschmolzen wurde, keinen wesentlichen Verlust erlitt.

Wir bewirkten immer die Entfernung der etwa vorhandenen Spur von gelöstem Chlor durch dauerndes Schmelzen in Luft, wobei gelegentlich der Deckel des Tiegels entfernt und der schiefgestellte Tiegel beim Festwerden der geschmolzenen Masse mit einer Zange gehalten und sorgfältig herumgedreht wurde. Das Ausbreiten der festen Substanz auf diesem Wege erleichterte das nochmalige Schmelzen des Salzes, ohne den sehr zerbrechlichen Quarztiegel zu zerstören.

Die Zersetzung des Glases durch Chlor in Berührung mit Silberchlorid und der darauf folgende Gewichtsverlust bereiteten STAS beträchtliche Schwierigkeiten. BAXTER hat gefunden, daß beim Ersetzen von Jod durch Chlor in Silbersalzen sogar Porzellan angegriffen wird. Wir fürchteten einen Gewichtsverlust des Tiegels nicht sehr, da unser Chlor verdünnt war und auch nur wenige Minuten einwirkte. Nichtsdestoweniger benutzten wir Quarzgefäße bei den letzten Versuchen, um keine Vorsichtsmaßregeln zu unter-

---

<sup>1</sup> Dr. BAXTER ist zu demselben Schluss gekommen. *Proc. Am. Acad.* 40 (1904), 432. Desgleichen KÖTNER und AEBER, *Liebigs Ann.* 337 (1904), 127.

lassen. Die Anwendung von Quarz änderte die Resultate in keiner Weise.

Eine vierte Korrektur, deren Bestimmung erstrebt wurde, erfolgte für die mögliche Flüchtigkeit des Silberchlorids beim Schmelzen. Die bereits erwähnte Gewichtskonstanz beim wiederholten Schmelzen scheint ein hinreichender Beweis dafür zu sein, daß man diese Korrektur vernachlässigen kann. Der Schluss wird gestützt durch die Ergebnisse von BILTZ und VICTOR MEYER, wonach auch bei viel höheren Temperaturen das Silberchlorid nur wenig flüchtig ist.<sup>1</sup> Es heißt das natürlich nicht, daß Silberchlorid bei 500° keinen Dampfdruck hat, sondern nur, daß der durch Verdampfen bedingte Verlust zu klein ist, um in Betracht gezogen zu werden.

Während des Schmelzens findet jedoch leicht ein geringes Spritzen oder Aufwärtsschleudern kleiner Tropfen des geschmolzenen Materiales statt. Deswegen muß der Tiegel immer mit einem genau gewogenen Deckel bedeckt werden, eine Vorsichtsmaßregel, die bei den Endexperimenten immer eingehalten wurde.

Die Erscheinung des Spritzens legte den Gedanken nahe, daß wägbare Mengen Luft während des Schmelzens in Luft absorbiert wären, und führten zu Versuchen, eine fünfte Korrektur anzubringen. Sorgfältig ausgeführte Versuche zeigten jedoch, daß bei 3 mg des in gewöhnlicher Weise geschmolzenen Silberchlorids kein Gewichtsverlust eintrat, wenn es wieder im Vakuum geschmolzen wurde. Die Schmelzen wurden in einem Porzellanschiffchen ausgeführt, das mit einem andern umgekehrten Schiffchen als Deckel bedeckt war. Geringe Spuren eingeschlossenen Gases wurden von STAS in verschiedenen Substanzen bemerkt, aber unsere quantitativen Versuche zeigten, daß sie weder in gewöhnlichem Kochsalz noch in Silberchlorid auf wägbare Mengen stiegen. So bezogen sich alle Endversuche dieser Mitteilung auf Substanzen, die im Vakuum geschmolzen waren und die deswegen von eingeschlossener Luft so frei wie nur möglich sein mußten.

Demnach waren 7 verschiedene mögliche Korrekturen vorhanden, die am Ergebnis anzubringen waren, außer der Korrektur des Gewichtes auf das Vakuum. Zwei von diesen, die für die mögliche

---

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 727. KÖTHNER und AEUER fanden einen Verlust von nur 0.0002 g, als mehrere Liter des Gases während mehrerer Stunden über das Silberchlorid geleitet wurden. Dies stimmt im wesentlichen mit unseren Resultaten, denn die Möglichkeit zur Destillation in unserem Falle war erheblich geringer (l. c. S. 128).

Flüchtigkeit des Silberchlorids und für das Gewicht der gelösten Luft, waren so klein, daß sie ganz vernachlässigt werden konnten. Der Chlorverlust aus den Spuren Silberchlorid, das an den durchgelaufenen Asbestfasern haftete, wurde dem Gewicht dieser Fasern zugefügt und ist in den unten angeführten Tabellen enthalten. Die 3 anderen Korrekturen werden mit allen Einzelheiten in den folgenden Tabellen aufgezählt, welche auch das ursprüngliche Gewicht des bei 150° getrockneten Niederschlages und die korrigierten Endwerte enthalten. Die fast zu vernachlässigende Korrektur für die Löslichkeit des Silberchlorids in verdünnter Chlorwasserstoffsäure wurde in der ersten Reihe aus dem Volumen des Waschwassers berechnet.

Einige wenige unwesentliche Änderungen in der Darstellungsweise wurden gelegentlich benutzt. Bei den Versuchen 75, 76 und 79 waren beide Lösungen nur  $\frac{1}{10}$  n. und die Anzahl der Waschungen wurde vermindert. Bei R<sub>1</sub> war das Silbernitrat sehr verdünnt, aber die Chlorwasserstoffsäure etwas konzentrierter. Wie bereits gesagt, wurden alle vorläufigen Versuche in der unten mitgeteilten ersten Reihe zusammengestellt. Die Tabelle ist ohne weiteres klar, abgesehen vielleicht von der zweiten Kolumne. Diese enthält an erster Stelle die Bezeichnung des benutzten Silbers, sodann die Beschreibung der Unterlage, auf der das Silber geschmolzen wurde, und schliesslich Angabe der Atmosphäre, die das Metall beim Schmelzen umgab. Das Wort „Gebläse“ bedeutet, daß die so bezeichnete Probe in einer Gebläseflamme von Leuchtgas und Luft geschmolzen und die erhaltene Schmelze in einer reduzierten Flamme abgekühlt war.

(Siehe Tabelle, S. 125.)

Obwohl diese Tafel nicht die wirkliche Menge des aus dem reinsten Silber erhaltenen Chlorides angibt, ist sie doch sehr lehrreich. Sie zeigte zuerst, daß selbst das Silber von diesem Reinheitsgrade 0.01% reiner sein muß als das von STAS.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Es ist kein Zweifel, daß diese Differenz darauf zurückzuführen ist, daß STAS alles während dieses Teiles seiner Untersuchung benutzte Silber in einem Porzellantiegel unter Borax und Salpeter schmolz, wobei sowohl Alkali als Sauerstoff aufgenommen wurde (*Oeuvres* 1, 328). Seine eigenen folgenden Versuche (*Oeuvres* 1, 466) zeigten, daß dies Metall mindestens 0.005% weniger rein war als sein destilliertes granuliertes Silber, das wiederum etwas Sauerstoff enthalten haben muß. Seine spätere sorgfältige Untersuchung auf Sauerstoff im Silber ist nicht befriedigend, weil er gerade vor der Bestimmung des

# Synthese von Silberchlorid. (Vorläufige Versuchsreihe).

Versuchs- Nummer	Beschreibung d. Silber- probe; Unterlage und Atmosphäre während des Schmelzens	Beobachtet. Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Erstes ange- nähertes Gewicht v. AgCl im Vakuum in g	Asbestrück- stand (zu ad- dieren) in mg	Verlust beim Schmelzen (zu addieren) in mg	Zunahme in Chlor (zu ad- dieren) in mg	Lösliehkeits- korrektur (zu addieren) in mg	Korrigiertes Gewicht von AgCl im Vakuum in g	Teile AgCl, die von 100.000 Th. Ag geliefert werden in ‰
65	P, Kalk, Vakuum	9.06488	12.04416	0.10	0.79	0.12	0.06	12.04865	192.861
66	" " "	8.89217	11.14987	0.35	0.57	0.14	0.06	11.14985	192.860
70	" " "	5.87429	7.14072	0.26	0.51	0.03	0.06	7.14056	192.865
<b>Mittel: 192.862</b>									
67	P, Kohle, Gebläse	8.08222	10.79844	0.46	0.49	0.22	0.06	10.78879	192.868
68	" " "	7.08517	9.41982	0.20	0.50	0.04	0.06	9.41962	192.864
71	" " "	7.97715	10.59854	0.45	0.82	0.14	0.06	10.59837	192.859
<b>Mittel: 192.864</b>									
72	S, Kalk, Vakuum	8.11978	10.78751	0.86	0.98	0.09	0.09	10.78767	192.857
78	" " "	8.53452	11.83904	0.28	0.40	0.09	0.06	11.83907	192.861
74	" " "	6.78284	8.94497	0.42	0.51	0.14	0.09	8.94511	192.858
75	" " "	8.91366	11.84225	0.48	0.48	0.09	0.06	11.84240	192.857
76	" " "	9.72295	12.91736	0.56	0.41	0.09	0.09	12.91769	192.858
<b>Mittel: 192.858</b>									
79	U, Kohle, H,	9.63961	11.47877	0.80	0.61	0.07	0.09	11.47862	192.860
R <sub>1</sub>	V, Kalk, Gebläse	11.13795	14.79856	0.24	0.50	0.10	0.09	14.79849	192.865
<b>Gesamtmittel: 192.861</b>									
<b>Stas fand: 192.848</b>									

Außerdem zeigte sie, daß wenigstens ein Teil des Unterschiedes zwischen den zwei neuen Atomgewichten des Natriums auf einen Fehler im angenommenen Atomgewicht des Chlors bei der Berechnung zurückzuführen ist. Sie bewies ferner, daß die analytische Methode mit einer gegebenen Silberprobe sehr konstante Werte erzielt (Versuch 72/76). Sie bestätigte frühere Resultate, indem sie zeigte, daß die auf verschiedene Weise geschmolzenen Substanzen nicht sehr verschieden waren, aber geringe Abänderungen je nach der Schmelzmethode aufwiesen. Ferner gab die Tabelle ein Mittel an die Hand, durch späteren Vergleich des einen oder anderen dieser Resultate mit den am reinsten Silber erhaltenen, den genauen Reinheitsgrad der verschiedenen Silberproben zu bestimmen, die bei den früheren Arbeiten aus diesem Laboratorium verwendet wurden, insbesondere ließ sich ein Vergleich durchführen mit dem bei dem ersten Teil dieser Untersuchung benutzten Silber. Schließlich gab die Tabelle noch hinreichend Anweisung für weitere Vorsichtsmaßnahmen, die zur Bereitung noch reineren Silbers einzuhalten waren.

Eine sorgfältige Prüfung dieser Tabelle führte zu dem Schlufs, daß eine reduzierende Atmosphäre erforderlich ist, um Spuren von Sauerstoff während des Schmelzens zu eliminieren, und daß Kalk beim Schmelzen eine bessere Unterlage bietet als Kohle. Die Einzelheiten hiervon sind bereits in dem Kapitel „Darstellung der Materialien“ S. 70 ff. beschrieben und brauchen hier nicht weiter erörtert zu werden. Es genügt zu sagen, daß das Silber, welches bei den Versuchen der Tabelle S. 130 benutzt wurde, frei von den so entdeckten Fehlerquellen war.

Die Endreihe umfaßt zehn Versuche mit vier verschiedenen Silberproben, die vollkommen unabhängig von drei verschiedenen Herren dargestellt wurden (Herr Dr. BAXTER war so freundlich, uns ein Stück seines reinsten Silber, das er für die Bestimmung des Atomgewichtes von Jod benutzt hatte, zu überlassen; außerdem hatte jeder von uns besonderes Material hergestellt). Die Versuche

---

Sauerstoffs das Metall in einer reduzierenden Flamme erhitzte und weil er den Sauerstoff nur durch Erhitzen auf Rotglut im Vakuum zu erhalten suchte, wobei nur der Sauerstoff aus der Oberfläche frei gemacht wird. DUMAS fand 0.008 % Sauerstoff in einem ähnlichen Silber durch Schmelzen im Vakuum (*Ann. chim. phys.* 14 (1878), 289) und MALLET fand, daß ein wie STAS' reinstes Material im Oxyhydrogengebläse geschmolzenes Silber 0.005 % Sauerstoff enthielt. (*Phil. Trans.* 171 (1880), 1020.)

wurden nach zwei ganz verschiedenen Methoden der Synthese ausgeführt.

Die erste synthetische Methode ist bereits beschrieben worden; es ist das übliche Verfahren, Silber in Salpetersäure zu lösen, mit Chlorwasserstoffsäure zu fällen und durch einen Goochtiiegel zu filtrieren. Natürlich wurden alle Vorsichtsmafsregeln eingehalten und alle Korrekturen, wie bereits besprochen, angebracht, wobei wir mit der größten Sorgfalt verfahren. Alle Gefäfsse wurden nach der Benutzung mit etwas Ammoniak ausgewaschen und diese Flüssigkeiten nephelometrisch geprüft, um die Sicherheit zu gewinnen, dafs kein Silber durch Absorption an den Gefäfsen verloren ging. Nach diesem Verfahren wurden die Versuche 69, 77, 78, 80, 81, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ausgeführt. Weitere Wiederholungen des Verfahrens ohne Abänderungen schienen nicht geeignet, die Sachlage weiter zu klären.

Obwohl diese Methode wenig oder nichts in bezug auf Genauigkeit zu wünschen übrig zu lassen schien, hielten wir es doch für ratsam, sie durch einige Synthesen nach einem ganz anderen Verfahren zu prüfen, bei dem alle Gefäfsse, die mit dem Niederschlag in Berührung kamen, gewogen werden konnten. Dementsprechend wurde eine neue Methode benutzt, die eine Modifikation einer der Stasschen Methode darstellt, bei der an Stelle von Glas Quarzgefäfsse zur Verwendung kamen. Eine Quarzschale wurde genau gewogen durch Substitution eines Gegengewichtes von demselben Material gleicher Oberfläche und gleichen Gewichtes. Das Uhrglas, welches zur Bedeckung der Schale diente, wurde nach der gleichen Methode besonders gewogen. Ein gewogenes Stück Silber wurde in die Schale gebracht, die sich in einem grofsen leeren Exsikkator befand, dessen Boden und Seiten mit reinem Wasser gut befeuchtet waren. Das Silber übergossen wir mit frisch destillierter Salpetersäure gewöhnlicher Konzentration und liefsen es sich langsam über Nacht unter dem Uhrglase an einem warmen Platze auflösen, wobei der Exsikkatordeckel gleichfalls aufgesetzt war. Am nächsten Tage wurde die Feuchtigkeit vom Glasdeckel mit grofser Sorgfalt in die Quarzschale übergeführt, um auch die geringsten Verluste durch Spritzen zu verhindern. Wenn irgend welches Spritzen stattgefunden hatte, so mufsen die entstehenden Bläschen in dem grofsen Exsikkator zurückgehalten werden, der dicht bedeckt war und demnach alle Partikeln, die aus der Silberlösung etwa herauskamen, auffing. Bei zwei Versuchen betrug das aus dem Wasser des Exsikkator erhaltene Silber nur 0.02 mg nach der nephelometrischen Bestimmung

und bei einem Versuch wurde im Exsikkator überhaupt kein Silber gefunden.

Sodann ließen wir Salzsäuregas auf die Oberfläche der Silbernitratlösung in der Quarzschale treten und brachten das entstehende Chlorid zum Untersinken mit einem sehr kleinen Glasrührer, welcher nachher sorgfältig abgespült wurde. Die verbleibende Lösung von Salpetersäure und Salzsäure wurde sodann auf einem Wasserbade unter einer geeigneten Bedeckung (VICTOR MEYER-Trichter) verdampft. Während des Verdampfens, das gewöhnlich nachts stattfand, wurde die Atmosphäre nach Möglichkeit rein gehalten. Schliesslich wurde das Silberchlorid in der Quarzschale geschmolzen, die sich innerhalb eines grossen Porzellantiegels befand, von dem die Verbrennungsprodukte der Gasflamme in geeigneter Weise fern gehalten wurden. Der gewogene Deckel fing die wenigen kleinen Tröpfchen auf, die während des Schmelzens aufwärtsgeschleudert wurden. Hierauf wurde ein Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so daß jede etwa noch vorhandene Spur von Silbernitrat ganz in Silberchlorid überging. Die auf S. 122 beschriebene vorsichtige Abkühlungsmethode gestattete uns, die Quarzschale bei den Analysen unverletzt zu erhalten, trotz der außerordentlich grossen Zerbrechlichkeit von dünnem, geschmolzenem Quarz. Bei drei Versuchen behielt sie ihr Gewicht innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Wägung. Die Versuche 83, 84 und 85 wurden nach diesem Verfahren ausgeführt. Einer von diesen (No. 84) soll mit den Einzelheiten angeführt werden.

Korrigiertes Gewicht des Silbers in Luft . . . . .	6.25336 g
Vakuumkorrektion . . . . .	0.00018 g
Gewicht des Silbers im Vakuum . . . . .	6.25318 g
Übergewicht der Quarzschale über das Gegengewicht .	0.21510 g
Übergewicht der Schale mit geschmolzenem AgCl über das Gegengewicht . . . . .	8.52279 g
Gewicht des Silberchlorids in Luft . . . . .	8.30769 g
Übergewicht des Uhrglases über das Gegengewicht .	0.09972 g
Übergewicht des Uhrglases und des verspritzten AgCl	0.09974 g
Am Uhrglas hängendes AgCl . . . . .	0.00002 g
AgCl im Exsikkator durch Nephelometer gefunden . .	0.00002 g
Vakuumkorrektion . . . . .	0.00061 g
Gesamtgewicht des Silberchlorids im Vakuum . . . . .	8.30834 g

$$\text{Ag} : \text{AgCl} = 6.25318 : 8.30834 = 100.000 : 132.866.$$



Diese zweite Methode, bei der jegliche Überführung von Material vermieden wird, ist eine ungewöhnlich scharfe Kontrolle auf die Methode mit dem Goochtiiegel; und die Tatsache, daß die beiden Methoden einander bis auf die Grenzen der Wägungsfehler bestätigten, ist für beide ein sehr zufriedenstellendes Kriterium, das auch die frühere ähnliche Untersuchung am Natriumchlorid zu stützen geeignet ist.

Die folgende Tabelle ist vollständig und schließt alle Versuche ein, die mit dem reinsten Material und allen Vorsichtsmaßregeln angestellt wurden. Sowohl die Versuche als auch die Präparate rühren von mehreren Experimentatoren her. Der ältere der Verfasser führte vom Anfang bis zum Ende die Synthesen  $R_2$  und  $R_3$  (sowie auch  $R_1$  der ersten Reihe) aus.<sup>1</sup> Der jüngere der Verfasser hat alle anderen Versuche ausgeführt. Die beiden Analytiker benutzten verschiedene Wagen, verschiedene, getrennt geeichte Gewichtssätze und verschiedene Präparate, um die Sicherheit noch zu vergrößern.

(S. Tabelle, S. 130.)

Dies Ergebnis, nämlich 132.867 Teile Chlorid aus 100.000 Teilen Silber hat einen „wahrscheinlichen Fehler“, der sich nach der Methode der kleinsten Quadrate auf etwa 0.0005 beläuft. Dieser sogenannte wahrscheinliche Fehler gibt natürlich keinen Aufschluß über möglicherweise vorhandene konstante Fehler. Eine bessere Vorstellung von der chemischen Zuverlässigkeit der Ergebnisse erhält man durch Vergleich der nach den zwei verschiedenen synthetischen Methoden erhaltenen Daten. Das Mittel von sieben Bestimmungen nach der Filtrationsmethode beträgt 132.8666, während der Mittelwert der drei Versuche (83, 84, 85), bei denen keine Überführung von Material stattfand, 132.8673 beträgt. Beide Werte liegen in den Grenzen, die um den Mittelwert 132.8668 durch den wahrscheinlichen Fehler der Mittelwerte zu ziehen sind, und deswegen können die Ergebnisse als identisch betrachtet werden.

Stellt man den Vergleich an nach der Umgebung des Silbers beim Schmelzen, so erhält man ein ähnliches Resultat. Das in Wasserstoff geschmolzene Silber gibt einen Mittelwert von 132.8667, während das im Vakuum geschmolzene Silber die Zahl 132.8668 ergibt, also wieder zwei vollkommen identische Werte.

<sup>1</sup> Die bei diesen Versuchen benutzte Chlorwasserstoffsäure war dreimal mit kleinen Mengen Permanganat zur Entfernung von Brom gekocht, und dann jedesmal destilliert.

Synthese von Silberchlorid. (Endreihe.)

Versuchsnummer	Beschreibung des verwendeten Silbers	Beobachtet. Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Erstes ange- nährtes Ge- wicht von AgCl im Vakuum in g	Korrekturen am AgCl				Korrigiertes Gewicht von AgCl im Vakuum in g	Teile AgCl, die von 100,000 Th. Ag geliefert werden in %
				Asbestrückstand (zu addieren) in mg	Verlust beim Schmelzen (zu addieren) in mg	Zunahme an Chlor (zu addieren) in mg	Löslichkeitskorrektur (zu addieren) in mg		
69	Baxrens Ag, Kalk, H <sub>2</sub>	7.24427	9.62517	0.16	0.40	0.09	0.06	9.62508	132.865
77	T, Kalk, H <sub>2</sub>	8.30502	11.03312	1.10	0.14	0.67	0.09	11.03484	132.870
78	" "	7.29058	9.68547	1.23	0.12	0.09	0.09	9.68676	132.867
80	" "	8.58472	11.40578	0.57	0.32	0.02	0.09	11.40614	132.866
81	" "	8.01818	10.64692	0.34	0.32	0.05	0.09	10.64648	132.862
R <sub>1</sub>	" "	9.77160	12.98288	0.74	0.37	0.02	0.18	12.98335	132.868
83	" "	7.98170	10.60528	—	—	—	—	10.60528	132.870
Mittel von 7 Versuchen: 132.867									
R <sub>2</sub>	V, Kalk, Vakuum	11.48983	15.27978	0.44	0.66	0.03	0.05	15.27964	132.868
84	W, Kalk, H <sub>2</sub> , Vakuum	6.25318	8.30834	—	—	—	—	8.30834	132.866
85	" "	7.72479	10.26360	—	—	—	—	10.26360	132.866
Mittel von 8 Versuchen: 132.867									

Gesamtergebnis 82.66987

109.83951

132.867

Endgültiger Mittelwert: 132.867

Mit Rücksicht hierauf und auf die Tatsache, daß alle wahrscheinlichen Fehler dazu neigen, das Resultat zu erniedrigen, und im Hinblick auf die zahlreichen Vorsichtsmaßregeln, die aus diesen Werten die Fehler eliminierten, kann man wohl schliessen, daß 100.000 Teile reinstes Silber in Wirklichkeit 132.867 Teile Silberchlorid geben. Dieser Schluss bestätigt den Vergleich von Silber mit Silberchlorid bei der Untersuchung über Natrium und zeigt, daß dort keine wesentliche Okklusion von Natriumnitrat stattgefunden haben kann. Er gewährte überdies ein Mittel zur Bestimmung der Reinheit aller anderen Silberproben, die bei der quantitativen Synthese des Silberchlorids nach den früheren Verfahren benutzt worden waren, durch Vergleich. Z. B. zeigt sich, daß das bei der Untersuchung des Natriums benutzte Silber, welches 132.862<sup>1</sup> Teile Chlorid ergab,  $\frac{6}{132867} = \frac{1}{27000} = 0.0037\%$  Verunreinigung enthalten haben muß.

### Das neue Atomgewicht des Natriums und des Chlors und ihr Einfluß auf andere Atomgewichte.

Aus der vorstehenden Beschreibung der Synthese des Silberchlorids ergibt sich, daß 100.000 g des reinsten Metalles 132.867 g Chlorid geben. Nimmt man dann das Atomgewicht des Silbers zu 107.920 g an<sup>2</sup> (ein Wert, der zur vorläufigen Berechnung geeignet ist), so erhält man das Molekulargewicht des Silberchlorids nach einer einfachen Proportion zu 143.390 und daraus durch Differenz das Atomgewicht des Chlors 35.470 g.<sup>3</sup> Dieser Wert ist ungefähr 0.05% größer, als die von STAS gefundene Zahl, und dieser Unterschied bedingt eine erhebliche Wirkung auf eine Anzahl von Atomgewichten. Es ist natürlich unmöglich, vollkommen sicher über

<sup>1</sup> Vergl. Synthesen 65, 66 und 70 auf Tabelle S. 125. Das Silber bei diesen Synthesen war dasselbe wie bei der Untersuchung des Natriums. Ist STAS' Synthesemethode mit der unserigen vergleichbar, so muß sein Silber enthalten haben (132867—132848):  $132867 = 0.014\%$  Verunreinigungen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob die synthetischen Methoden direkt vergleichbar sind.

<sup>2</sup> F. W. CLARKE hat lange Zeit diesen Wert angenommen; er wird hier benutzt, weil er dem wahren Wert wahrscheinlich näher liegt als 107.93.

<sup>3</sup> In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß LEDUC darauf aufmerksam gemacht hat, daß Cl = 35.47 werden würde, wenn STAS' Silber tatsächlich so viel Sauerstoff enthielt, wie DUMAS angibt, *Compt. rend.* 1901. — Der gelegentlich als Resultat der vorliegenden Untersuchung angegebene etwas niedrigere Wert 35.467 wurde aus einigen etwas fehlerhaften vorläufigen Versuchen (S. 125) berechnet.

die Genauigkeit des neuen Wertes zu sein, weil er in sich noch ganz unerwartete Fehlerquellen enthalten kann. Wenigstens aber ist er frei von den tatsächlichen Irrtümern früherer Untersuchungen. Es war ziemlich sicher, daß wenigstens zehn weitere Synthesen erforderlich sein würden, um den Wert um eine Einheit der dritten Dezimale zu beeinflussen, wenn die anderen Resultate nicht mehr variierten als die Zahlen der Erdenreihe. Demnach ist es unwahrscheinlich, daß Chlor höher als 35.47 oder niedriger als 35.469 ist, wenn Silber zu 107.920 angenommen wird.

Welches ist nun der Einfluß dieses neuen Wertes auf das Atomgewicht des Natriums? In der Tabelle S. 104 ist gezeigt, daß 100.000 g Silberchlorid aus 40.780 g Natriumchlorid erhalten werden können. Wenn nun Silberchlorid zu 143.390 g angenommen wird, so wird Natriumchlorid 58.474 und durch Abziehen des neuen Chlorwertes erhält man als neuen Wert für Natrium 23.004 g.

Dies ist jedoch nicht der einzige Wert für Natrium, den man aus unseren Resultaten berechnen kann. Auf S. 113 ist eine Tabelle von zehn Resultaten über den direkten Vergleich von Natriumchlorid mit Silber gegeben und auf S. 116 finden sich zwei weitere Resultate. Diese Bestimmungen wurden ausgeführt, bevor wir die beste Methode zur Herstellung von reinem Silber gefunden hatten. Jedoch ist die spurweise vorhandene Verunreinigung in diesen Tabellen berücksichtigt und man kann mit Sicherheit schließen, daß 100.000 Teile des reinsten Silber 54.185 Teilen Natriumchlorid äquivalent sind. Nimmt man dann Silber zu 107.920 und Chlor zu 35.470, so wird Natrium 23.007.

So ergeben die zwei aus zwei vollständig verschiedenen Versuchsreihen berechneten ganz unabhängigen Werte die Zahlen 23.004 und 23.007 für das Atomgewicht des Natriums. Von diesen ist die letztere etwas vertrauenswürdiger, weil, wie gesagt, die Okklusion des Natriumnitrats durch den Niederschlag sie nicht beeinflussen kann; als Mittelwert wurde deswegen genommen 23.006. Wahrscheinlich weist diese Zahl keinen größeren Fehler auf als zwei Einheiten der dritten Dezimale, wenn Silber zu 107.920 angenommen wird, obgleich natürlich für diese Zahl dieselbe Bemerkung gilt, die für den möglichen Fehler des Chlorwertes gemacht wurde. Nimmt man Silber zu 107.930 an, so wird Natrium 23.008 und Chlor 35.473.

Demnach sind die neuen Werte die folgenden:

	(Ag = 107.920)	(Ag = 107.930)
Atomgewicht des Natriums	23.006	23.008
Atomgewicht des Chlors	35.470	35.473

Der neue Wert für Natrium ist fast 0.2 % niedriger als der von STAS gefundene, ein prozentischer Fehler, der noch viel größer ist, als der beim Jod begangene. Zu bemerken ist, daß der wahrscheinliche Fehler des neuen Resultates nur  $\frac{1}{20}$  der Differenz zwischen diesem und dem Werte von Stas beträgt. Vielleicht wird mancher der Tatsache Bedeutung beimessen, daß die beiden neuen Werte die Elemente den Forderungen der PROUTSchen Hypothese näher bringen. Diese neuen Werte beeinflussen in hohem Maße die Zahlen der zweiten Dezimale aller anderen Atomgewichte, die direkt oder indirekt von Chlor, Natrium oder Silber abhängen. Die Zahl der Elemente ist so groß und die Beziehungen sind so kompliziert, daß eine Neuberechnung aller Atomgewichte unbedingt notwendig wird. Der Wert für Stickstoff, berechnet aus Ammoniumchlorid, wird besonders beeinflusst; der neue Wert nähert sich dem nach AVOGADROS Regel verlangten mehr als der alte. Wahrscheinlich jedoch ist es zweckmäßig, diese neue Berechnung aufzuschieben, bis einige andere neue Daten erlangt sind, im besonderen neue Analysen von Kaliumchlorid, Silberchlorat, den Bromiden, den Sulfiden und ähnlichen wichtigen Verbindungen. Einige von diesen werden bereits jetzt in Harvard ausgeführt und andere werden bald begonnen werden.

Zum Schluß fühlen wir uns verpflichtet, der Carnegie Institution of Washington unseren verbindlichsten Dank auszusprechen, ohne deren liberale Unterstützung die vorliegende Untersuchung ihre jetzige Genauigkeit und Durcharbeitung nicht hätte erreichen können.

### Zusammenfassung.

Die Untersuchung bestand aus einem sehr sorgfältigen quantitativen Studium dreier Verhältnisse, nämlich AgCl zu NaCl, Ag zu NaCl und Ag zu AgCl. Es wurde der Versuch gemacht, jede Operation, die bei der Ausführung der Versuche notwendig war, zu prüfen. Im Laufe der Untersuchung ergaben sich die folgenden Punkte:

1. Natriumchlorid aus vielen Quellen und in sehr verschiedener Weise gereinigt, gab immer dasselbe Äquivalentgewicht.

2. Schmelzen des bereits in Luft geschmolzenen Salzes im Vakuum bedingte keine Veränderung des Äquivalentgewichtes.

3. Das aus wässerigen Lösungen gefällte Silberchlorid okkludiert immer Spuren anderer vorhandener Substanzen, welche nicht immer entfernt werden können. Bei der Fällung müssen demnach sehr verdünnte Lösungen benutzt werden.

4. Die Bedingungen, die die Okklusion und die Abgabe dieser Verunreinigungen beherrschen, wurden sorgfältig studiert, wobei sich zeigte, daß STAS' Methode, festes Salz in eine Silberlösung zu werfen, Okklusion des Salzes bedingt. Viele wichtige Überlegungen für alle genauen chemischen Untersuchungen wurden angeführt.

5. Ein sorgfältiges Studium der Löslichkeit des Silberchlorids wurde ausgeführt und die bei der Benutzung des Nephelometers zur Bestimmung von Spuren von Chlor und Silber erforderlichen Vorsichtsmaßregeln festgestellt.

6. Geschmolzenes Silberchlorid enthält wahrscheinlich Spuren von gelöster Luft, jedoch nicht so viel, daß dadurch das Gewicht beeinflusst werden könnte, denn beim Schmelzen im Vakuum findet kein merklicher Gewichtsverlust statt.

7. Die schwierigste Frage bei der Reinigung des Silbers ergab sich bei den Versuchen zur Entfernung der eingeschlossenen Mutterlauge ohne gleichzeitige Einführung anderer Verunreinigungen. Schmelzen auf reinem Kalk zuerst in reinem Wasserstoff und dann im Vakuum ist die sicherste Methode. STAS' Silber muß wenigstens so viel Sauerstoff enthalten haben, wie DUMAS angibt.

8. Bei 10 Versuchen gaben 44.5274 g Natriumchlorid 109.1897 g Silberchlorid.

9. Bei 12 anderen, von diesen ganz abweichenden Versuchen zeigte sich, daß 49.5007 g Natriumchlorid 91.3543 g reinstem Silber äquivalent waren.

10. Bei 10 anderen, von den vorhergehenden ganz verschiedenen Versuchen gaben 82.6689 g des reinsten Silbers 109.8395 g Silberchlorid. Bei dieser Reihe wurden 2 ganz verschiedene Synthesemethoden benutzt und das Silber entstammte sehr verschiedenen Quellen; diese Unterschiede jedoch hatten keinen Einfluß auf das Resultat.

11. Nimmt man das Atomgewicht des Silbers zu 107.920 an, so hat das Natrium nach den angeführten Versuchen das Atomgewicht 23.006 und Chlor das Atomgewicht 35.470.

12. Durch diese Änderungen wird die zweite Dezimale vieler anderer Atomgewichte beeinflusst, insbesondere werden einige kleine Anomalien, die man früher bei Untersuchungen in Harvard festgestellt hatte, durch sie erklärt und das aus Ammoniak berechnete Atomgewicht des Stickstoffes wird dem von AVOGADROS Regeln geforderten näher gebracht. An anderen Stellen jedoch erscheinen andere Anomalien und es ist klar, daß viele neue Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt werden müssen, um sie zu erklären, wobei besondere Aufmerksamkeit auf bisher nicht beachtete Fehlerquellen, besonders auf die Okklusion, gerichtet werden muß.

*Cambridge, Mass., Chem. Laboratory of Harvard College.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1905.

---

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

XVI.

**Über Mangan-Eisenlegierungen.**

Von

M. LEVIN und G. TAMMANN.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Im folgenden ist der Versuch unternommen, das Schmelzdiagramm der Mangan-Eisenlegierungen zu entwerfen. Über die Schmelzpunkte der Mangan-Eisenlegierungen finden sich in der Literatur keinerlei Angaben. Es war bis vor kurzem nicht einmal der Schmelzpunkt des Mangans genau festgestellt worden. Nach einer Angabe von DEVILLE aus dem Jahre 1856 schmilzt das Mangan bei einer höheren Temperatur als Eisen und nach CARNELLEY<sup>1</sup> bei 1900°. Eine zuverlässige Schmelzpunktsbestimmung ist erst im Jahre 1902 von HERAEUS<sup>2</sup> ausgeführt, der den Schmelzpunkt des Mangans zu 1245° bestimmt hat.

Der Ausführung der Schmelzversuche stellten sich einige Schwierigkeiten entgegen, auf die teilweise bereits HERAEUS aufmerksam gemacht hat. Das geschmolzene Mangan wirkt stark zerstörend auf Porzellan ein, so daß die Porzellantiegel, in denen nach dem von GUERTLER und TAMMANN<sup>3</sup> angewandten Verfahren unter Benutzung des elektrisch geheizten Kohlerohres gearbeitet wurde, oft durchgefressen wurden.

Besonders unangenehm war aber die Wirkung des Mangans auf das Porzellanschutzhrohr des Thermoelements und damit auch

---

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1879, 441.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902).

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 205.



auf dieses. Es wurde, um dem Angriff auf das Thermoelement vorzubeugen, eine weitere Sicherung des Thermoelements angebracht. Magnesia wird von Mangan nur wenig angegriffen und empfahl sich daher für unsere Zwecke. Auf das Porzellan kann jedoch die Magnesia nicht direkt aufgetragen werden, weil sie bei hohen Temperaturen eine leichtflüssige Verbindung mit dem Porzellan eingeht. Deshalb wurde das Schutzrohr des Thermoelements zunächst mit einer Hülle von Nickel oder Platin umgeben und hierauf die Magnesiamasse aufgetragen. Auf diese Weise geschützt, hält das Rohr einen oder mehrere Versuche aus; der erschwerte Wärmeaustausch zwischen Schmelze und Thermoelement bedingt allerdings eine Undeutlichkeit der Knicke und Haltepunkte auf den Abkühlungskurven. Auch während der Kristallisation der reinen Metalle erhält sich die Temperatur des Thermoelementes nicht konstant, sondern sinkt beständig, weil infolge des erschwerten Wärmeaustausches mit der Schmelze von der Lötstelle des Elementes mehr Wärme ab-, als aus der Schmelze zuströmt. Die abgelesenen Temperaturen wurden durch Vergleich mit den Schmelzpunkten des Goldes und Nickels auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

Eine weitere Schwierigkeit ergab sich daraus, daß die Schmelzen durch Wirkung auf das Porzellan verunreinigt und in ihrer Zusammensetzung durch Abbrand des Mangans geändert wurden. Glühendes Mangan geht im Stickstoffstrom eine Nitridverbindung ein, HERAEUS hat deshalb bei seinen Versuchen einen Strom von Wasserstoff verwandt, um das Mangan vor Angriff durch die Atmosphäre zu schützen. Der Wasserstoff greift jedoch bei hohen Temperaturen das Thermoelement an, welches durch Aufnahme von Wasserstoff brüchig und sehr unzuverlässig in seinen Angaben wird. Für die Ausführung einer größeren Versuchsreihe ist es daher nicht zweckmäÙig, eine Wasserstoffatmosphäre zu benutzen. Außerdem geht die Aufnahme von Stickstoff durch das geschmolzene Mangan nur so langsam vor sich, daß dem Arbeiten im Stickstoffstrom keine wesentlichen Schwierigkeiten entgegenstehen. Die Oberfläche der Reguli fand sich zwar stets mit einer bis zu 2 mm starken braunen Schicht bedeckt, doch entwickelte diese bei der Behandlung mit Säuren kein Ammoniak. Diese Schicht besteht wohl im wesentlichen aus Oxyd und Kieselsäure. Daß die Aufnahme von Stickstoff oder die von Silicium aus dem Porzellanrohr den Schmelzpunkt kaum beeinflusst, kann aus der guten Überein-

stimmung der Angaben von HERÆUS mit unserem Befunde geschlossen werden. Während HERÆUS, wie oben erwähnt, 1245° als Schmelzpunkt des Mangans gefunden hat, finden wir als Mittel aus fünf Beobachtungen, die unter sich um maximal 12 Grade differieren, 1247°.

HERÆUS hat das Niederschmelzen eines etwa erbsengroßen Stückes mit Hilfe eines Fernrohres beobachtet; für diese Methode ist es natürlich unbedingt erforderlich, die Bildung einer vielleicht höher schmelzenden Oberflächenschicht, die das Niederfallen des Tropfens verhindern könnte, zu vermeiden, während unsere Arbeitsweise, den Schmelzpunkt aus den Abkühlungs- und Erhitzungskurven zu bestimmen, einen oberflächlichen Angriff zu vernachlässigen gestattet.

Als Ausgangsmaterialien wurde reinstes Eisen, das wir Herrn Direktor Dr. Ehrensberger von der Firma Alfred Krupp verdanken, und Mangan, das nach der Methode von H. Goldschmidt dargestellt war, verwandt. Ihre Zusammensetzung ist durch folgende Analysen bestimmt:

Eisen von A. KRUPP:		Mangan von H. GOLDSCHMIDT:	
C	0.07 %	Mn	99.4 %
Li	0.06	Fe	0.13
Mn	0.10	Cu	0.01
P	<0.01	SiO <sub>2</sub>	0.43
S	0.019		<hr/>
Cu	0.015		99.97

Für Reguli, die 10 bzw. 60% Eisen, entsprechend den eingewogenen Mengen, hätten enthalten sollen, ergab sich nach der Schmelzung folgende Zusammensetzung:

Fe	11.59 %	Fe	62.93 %
Mn	85.37	Mn	35.71
SiO <sub>2</sub>	3.14	SiO <sub>2</sub>	1.31
	<hr/>		<hr/>
	100.10 %		99.95 %

Die erstere Probe war mehrere Male geschmolzen, woraus sich der hohe Manganverlust und der starke Gehalt an Kieselsäure erklärt. Da die Gegenwart von Schlacke auf die Kristallisation der Mangan-Eisenschmelzen ohne Wirkung ist, so kann man den Einfluß der Konzentrationsänderung der Schmelzen auf die Temperatur des Beginns der Kristallisation angeben. Die Konzentrationsänderung beträgt bei den Reguli mit 0 bis 40% Eisen, wie aus jener Ana-

lyse folgt, nicht mehr als + 2% Eisen, durch eine solche Konzentrationsänderung kann jene Temperatur nur um 2° steigen. Etwas größer ist der Einfluss der Konzentrationsänderung auf den Verlauf der Schmelzkurve zwischen 40 und etwa 75% Eisen, hier wächst der Eisengehalt während der Schmelzung um 4%, wodurch die Temperatur des Beginns der Kristallisation um 16° steigen würde. Bei den eisenreichen Schmelzen ist der Abbrand jedenfalls erheblich geringer und dürfte wohl die durch denselben bedingte Änderung der Temperatur des Beginns der Kristallisation den Betrag von + 5° nicht übersteigen.

Die Korrekturen wegen Abbrandes sind nicht angebracht worden, weder an den Werten,  $t_0$  korrigiert, noch an der in Fig. 1 gezeichneten Schmelzkurve.

Die Resultate der Schmelzversuche sind in Tabelle I wiedergegeben. Es wurden sowohl Abkühlungs- wie Erhitzungskurven aufgenommen. Haltepunkte fanden sich bei keiner Konzentration, sondern stets nur Kristallisationsintervalle. Während der Beginn der Kristallisation bzw. das Ende des Schmelzprozesses gut erkennbar war, waren die unteren Knicke auf den Abkühlungs- wie Erhitzungskurven stets sehr undeutlich. Eine gute Annäherung an diese Werte erhält man aus einer Bestimmung der Temperaturen, bei denen die Maxima der Abkühlungsgeschwindigkeiten, welche den Wendepunkten auf den Abkühlungskurven entsprechen, liegen. Auf graphischem Wege sind diese ausgewertet und in den Rubriken „Ende der Kristallisation  $t_a'$ “ wiedergegeben.<sup>1</sup> Aus den Werten  $t_a$ ,  $t_a'$ , die aus den Abkühlungskurven und den Werten  $t_e$ ,  $t_e'$ , die den Erhitzungskurven entstammen, sind für jede Konzentration nach der Gleichung:

$$t_0 = t_a + \frac{a}{a + e} (t_e - t_a) \quad ^2$$

die Temperaturen  $t_0$  (interpoliert) berechnet und als Mittelwerte aus mehreren Versuchen in der Tabelle wiedergegeben. Die Beziehung dieser Zahlen auf das Luftthermometer hat die „korrigierten“ Temperaturen geliefert.

Die Tabelle I enthält ferner noch unter  $\Delta t_{\text{beob.}}$ , die Kristallisationsintervalle in Graden und unter  $\Delta t_{\text{ber.}}$  eine Korrektur, die

<sup>1</sup> In ganz analoger Weise wurde bei der Bestimmung der Temperatur des Beginns der Schmelzung auf einer Erhitzungskurve verfahren.

<sup>2</sup> Vergl. *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 207.

Tabelle I.

Eisengehalt in Gewichts- prozenten	Beginn der Kristalli- sation $t_a$	Ende der Kristalli- sation $t'_a$	Ende des Schmelzens $t_s$	Beginn des Schmelzens $t'_s$	Abkühlungs- geschwindig- keit $a$	Erhitzungs- geschwindig- keit $e$	Beginn der Kristallisat. (interpoliert) $t_0$	Ende der Kristallisat. (interpoliert) $t'_0$	$t_0$ korrigiert	$t'_0$ korrigiert	$\Delta t$ beob.	$\Delta t$ ber.	$\Delta t$ beob. - $\Delta t$ ber.
0	1190	—	1192	—	1.05	1.80	1191	1151	1247	1207	40	40	0
	1185	—	1188	—	1.85	2.10							
	1183	1150	1190	1162	2.15	1.95							
	1189												
	1181	1145	1198	1148	1.95	1.40							
5	1175	1130	1196	1155	1.95	1.70	1186	1142	1242	1198	44	39.5	4.5
	1186	1135	1205	1165	1.85	1.55							
10	1201	1125	1200	1145	1.35	3.30	1196	1150	1252	1206	46	38.9	7.1
	1197	1125	1205	1175	1.80	3.20							
15	1220	1185	1207	1157	2.45	1.40	1205	1150	1261	1206	55	38.4	16.6
	1200	—	1198	1160	0.40	0.70							
20	1200	1110	1190	1150	1.00	1.80	1204	1154	1260	1210	50	37.8	12.2
	1195	1138	1208	1170	1.55	1.85							
30	1215	1155	1220	1180	1.25	2.40	1215	1162	1271	1218	53	36.7	17.3
	1208	1160	—	—	2.20	—							
40	1225	1170	—	—	1.30	—	1225	1170	1285	1228	55	35.6	19.4
50	1280	1200	1275	1235	0.90	1.70	1277	1218	1343	1280	63	34.5	19.5
60	1809	1260	—	—	2.45	—							
	1808	1260	—	—	0.80	1.30	1913	1262	1398	1318	65	33.4	21.6
	1813	1260	1814	1265	0.80	1.30							
65	1817	1267	1866	1315	2.70	1.50	1842	1291	1419	1361	58	32.9	25.1
70	1856	1300	1870	1330	2.10	3.35	1865	1315	1443	1385	58	32.3	26.7
80	1885	1335	1415	1368	2.65	2.00	1400	1351	1484	1428	56	31.2	25.8
90	1455	1360	—	1405	2.25	3.70	1436	1385	1525	1467	58	30.1	27.9
100	1458	1430	1461	1440	1.00	1.40	1460	1435	1551	1522	29	29	0

sich aus der Gleichung  $\Delta t_{\text{ber.}} = (100 - x) \Delta t_{\text{Mn}} + \Delta t_{\text{Fe}}$  ergibt, worin  $x$  den Eisengehalt,  $\Delta t_{\text{Mn}}$  und  $\Delta t_{\text{Fe}}$  die Kristallisationsintervalle bedeuten, die für reines Mangan und reines Eisen beobachtet sind.

Subtrahiert man  $\Delta t_{\text{ber.}}$  von  $\Delta t_{\text{beob.}}$ , so werden die beobachteten Intervalle auf diejenige Größe zurückgeführt, die sie haben würden, wenn während der Kristallisation der reinen Stoffe die Temperatur des Thermoelementes sich konstant erhalten hätte. In dem Schmelzdiagramm Fig. 1 sind die Temperaturen des Kristallisationsbe-

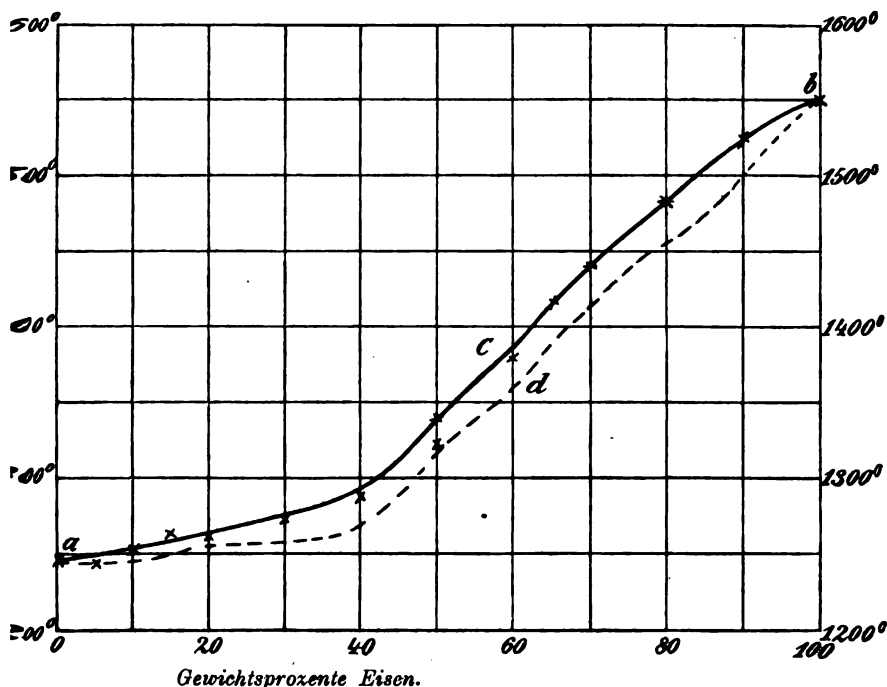


Fig. 1. Schmelzkurve der Eisen-Manganlegierungen.

gines ( $t_0$  korrigiert, Tabelle I) und die Kristallisationsintervalle  $\Delta t_{\text{beob.}} - \Delta t_{\text{ber.}}$  eingetragen.

Nach dem Schmelzdiagramm kristallisierte aus den Schmelzen keine Manganeisenverbindung. Die beiden Metalle bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

Die Schiffe der Metallreguli boten zunächst ein Aussehen, das nicht mit den Folgerungen, die bezüglich der Struktur aus dem Diagramm zu ziehen sind, übereinzustimmen schien. Alle Schiffe weisen in gleicher Weise nach Behandlung mit gesättigter Pikrinsäurelösung oder auch einer alkoholischen Lösung von Salzsäure

deutlich zwei Strukturelemente auf; und zwar ein in überwiegender Menge vorhandenes, ungeätztes und um dieses gelagert ein zweites, durch Ätzung dunkelgefärbtes.

Auf den Photogrammen der Schliche mit 40, 50 und 70 % Eisengehalt (Tab. I, Fig. 1, 3, 2) sind die beiden Strukturelemente deutlich sichtbar. Diese Struktur kann darauf zurückgeführt werden, daß das Gleichgewicht zwischen Schmelze und Mischkristall sich während der schnelleren Abkühlung nicht sofort herstellt. Wenn das der Fall ist, so wird der Stoff mit dem niedrigeren Schmelzpunkt in den zuerst ausgeschiedenen Mischkristall nicht in genügender Menge hineindiffundieren, man erhält also primär ausgeschiedene Kristalle, welche reicher an Eisen sind, umgeben von manganreicheren. In der Tat findet man in allen Reguli, deren Abkühlungskurven bestimmt wurden, zwei Strukturelemente, die man auf den Photogrammen Fig. 1, 2 und 3 Tafel I deutlich voneinander unterscheiden kann. Die hellen, nicht geätzten Kristalle sind offenbar eisenreicher als die dunkeln, sekundär ausgeschiedenen Massen. Da die Grenze zwischen den hellen und dunkeln Strukturelementen eine sehr scharfe ist, so ist anzunehmen, daß die Änderung der Konzentration an der Grenze der beiden Strukturelemente eine unstetige ist.

Diese nicht homogene Struktur der Manganstahle ist jedoch lediglich auf eine zu schnelle Abkühlung während der Kristallisation zurückzuführen, wie ein Vergleich der Photogramme 1, 2, 3 mit dem Photogramm 4 ergibt. Die Kristallisation der Reguli, deren Struktur (Fig. 1, 2, 3) wiedergeben, vollzog sich in etwa (30 Sek.), während Fig. 4 die Struktur eines Konglomerats gibt, welches erst im Verlauf einer Stunde sein Kristallisationsintervall durchlief. Vergleicht man die Strukturen des langsam und schnell gekühlten Regulus Nr. 3 und 4 mit gleichem Eisengehalt (50 % Fe), so sieht man, daß nach langsamer Kühlung die Struktur fast völlig homogen geworden ist. Das Konglomerat besteht aus großen Kristallen, welche nur durch feine Linien voneinander getrennt sind. Die Flächen der Kristalle werden sehr gleichmäßig angeätzt. (Die schwarzen, langgestreckten, ovalen Flecke auf Fig. 5 entsprechen Luftblasen.)

Hiernach ist die Kurve *adb* in Fig. 1 keine Gleichgewichtskurve, sie gibt also auch nicht die Zusammensetzung des Mischkristalles an, der mit der Schmelze korrespondiert, sondern nur die Temperaturen, bei denen die Kristallisation für eine bestimmte Ab-

kühlungsgeschwindigkeit beendet ist. Die eigentliche Gleichgewichtskurve muß zwischen den Kurven *acb* und *adb* liegen. Der Unterschied zwischen der Zusammensetzung des Mischkristalles und der der Schmelze, die miteinander im Gleichgewicht sind, kann also nur ein sehr kleiner sein.

Es lag nahe, aus den Abkühlungskurven die Zeitdauer der Kristallisation für die ganze Reihe der Manganeisenschmelzen zu ermitteln. Da diese Werte, multipliziert mit den Abkühlungsgeschwindigkeiten, den Schmelzwärmen proportional sind, so hätte man auf diesem Wege der Frage nach der Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Zusammensetzung in einer Reihe isomorpher Mischkristalle näher treten können. Es ergab sich aber, daß die Bedingungen, unter denen die Abkühlungs- und Erhitzungskurven der Manganeisenschmelzen bestimmt waren, doch nicht genügend konstant erhalten waren. Bei Anwendung des mit einer Magnesia-schicht geschützten Schutzrohres des Thermoelementes beträgt die Dicke des ringförmigen Raumes zwischen diesem und der Wand des Porzellanrohres, der mit Schmelze gefüllt ist, nur 4 mm. Der innere Durchmesser des Porzellanrohres betrug 14 mm, die Dicke des Schutzrohres 6 mm, und die Menge der Schmelze je 20 g. Eine geringe Abweichung des Schutzrohres von seiner zentrischen Stellung mußte also einen erheblichen Einfluß auf die Gestalt jenes ringförmigen Raumes, also auch auf die Verteilung der Schmelze um das Thermoelement ausüben, wodurch naturgemäß die Zeitdauer der Kristallisation stark beeinflusst wurde. Um diese Unregelmäßigkeiten zu beseitigen, mußten die Versuche bei Anwendung des dicken Schutzrohres in weiteren Schmelzröhren mit etwas größeren Substanzmengen ausgeführt werden.

Der Einfluß des Mangangehaltes auf die beiden Umwandlungstemperaturen des Eisens wurde auf thermischem Wege nicht untersucht. Über die Abhängigkeit der magnetischen Permeabilität von der Temperatur wurden mit Hilfe einer Magnethadel einige orientierende Versuche angestellt. Die Permeabilität des Eisens nimmt durch Manganzusatz stark ab.<sup>1</sup> Eine sehr empfindliche Nadel wurde durch alle Reguli, (je 20 g) und auch das reine Mangan abgelenkt; eine weniger empfindliche Nadel wirkte nur auf die Reguli mit 100° 90% und 80% Eisen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit übt wahrscheinlich auch auf diese Eigenschaft einen Einfluß aus. Zur

---

<sup>1</sup> BARRET, BROWN u. HADFIELD, *Transact. Royal Dubl. Loc.* [2] 7 (1899).

Feststellung der Temperatur, bei der die magnetische Permeabilität sich sprunghaft ändert, bedient man sich zweckmäßig einer unempfindlicheren Nadel, um nicht durch die kleinen Reste der Permeabilität, welche oberhalb der Umwandlungstemperatur übrig bleiben, irreführt zu werden. Bei den eisenreichen Manganstählen verschwindet die Permeabilität und kehrt wieder bei folgenden Temperaturen.

% Fe	100	90	80
verschwindet	950°	820	750
kehrt wieder	750°	715	720

HADFIELD fand, wie GUILLAUME<sup>1</sup> angibt, eine nicht reversible Umwandlung der Manganstähle, und zwar verschwindet nach HADFIELD die Magnetisierbarkeit eines 10% igen Manganstahles bei etwa 600° und kehrt bei etwa 0° wieder. Der Widerspruch zwischen diesen Angaben und unseren Beobachtungen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß wegen verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation der Stähle Konglomerate von verschiedener Homogenität entstanden waren. Auf den gleichen Grund lassen sich auch wohl manche Differenzen in den Angaben über andere physikalische Eigenschaften der Manganstähle zurückführen.

<sup>1</sup> GUILLAUME, *Revue générale des Sciences* 1908, 756.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1905.



## Revision des Atomgewichtes von Strontium.

Zweite Mitteilung: Die Analyse von Strontiumchlorid.

Von

THEODOR WILLIAM RICHARDS.<sup>1</sup>

Ungefähr vor 10 Jahren wurde in der ersten Mitteilung aus diesem Laboratorium über das Atomgewicht des Strontiums<sup>2</sup> gezeigt, daß der gewöhnlich angenommene Wert 87.5 wahrscheinlich um 0.2 zu niedrig ist. Dies Ergebnis war nicht überraschend, denn der Fehler war vorhergesagt worden auf der Basis einer Diskussion der von verschiedenen früheren Forschern benutzten falschen Methoden. Die neuen Ergebnisse schienen zuverlässig zu sein und, soweit dies nach einer einzigen Versuchsreihe möglich ist, den wahren Wert der gesuchten Konstanten darzustellen.

Die Bestimmung eines Atomgewichtes nach einer einzigen Methode ist jedoch niemals zufriedenstellend, einerlei wie ausgezeichnet die Methode auch sei. Natürlich wird die Aussage einer guten Methode und einer Reihe guter Analysen sehr verstärkt durch einen experimentellen Beweis der Fehler in anderen abweichenden Daten. Aber die größte Sicherheit kann nur erlangt werden, wenn man sich dem Gegenstand von zwei ganz verschiedenen Standpunkten genähert hat. Mit dieser Absicht wurde daher die Analyse des Strontiumchlorids begonnen — je nachdem — zur Bestätigung oder zur Widerlegung der Ergebnisse der Analyse von Strontiumbromid aus dem Jahre 1894. Die Untersuchung wurde im Jahre 1895—96 ausgeführt, jedoch nicht veröffentlicht wegen eines unverständlichen Widerspruches, der jetzt seine Aufklärung gefunden hat.

---

<sup>1</sup> Aus den *Proc. Am. Acad.* 40, Nr. 17, Febr. 1905 ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> *Proc. Am. Acad.* 30 (1894), 369.

Wagen und Gewichte waren die bei den früheren Untersuchungen benutzten, auf welche für alle Einzelheiten verwiesen sei. Alle Gewichte wurden, wie gewöhnlich, auf das Vakuum bezogen. Als spezifisches Gewicht des Strontiumchlorids wurde für diesen Zweck die Zahl von SCHRÖDER 3.05 angenommen, die wir als korrekt betrachteten, weil seine Bestimmung für Baryumchlorid unter ähnlichen Verhältnissen oft bestätigt worden ist. Alle Sorgfalt, die wir bei früheren Untersuchungen in diesem Laboratorium aufwandten, ist auch in diesem Falle beobachtet worden und es ist überflüssig, die verschiedenen Einzelheiten zu wiederholen.

Die zur Analyse benutzte Strontiumchloridprobe war aus einer Portion des Strontiumkarbonats hergestellt worden, das von dem dritten Präparate des Strontiumbromids<sup>1</sup> übrig war und deswegen nicht weniger rein war als diese Substanz. Das Karbonat war in der folgenden Weise dargestellt worden: Das sogenannte „reine“ Strontiumchlorid des Handels wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniumhydroxyd und etwas Karbonat verhandelt und von dem Niederschlag, der Eisen, Aluminium und ähnliches enthielt, abfiltriert. Zum Filtrat wurde ein Überschuss von Schwefelsäure gesetzt und das gefällte Strontiumsulfat sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit reinem Wasser gewaschen, in der Hoffnung, es so von Magnesium und Calcium befreien zu können. Nachdem das Waschwasser gegen Methylorange neutral geworden war, wurde der Niederschlag mit so viel Ammoniumkarbonatlösung behandelt, daß er zur Hälfte in Karbonat übergehen konnte, und dann wurde der gemischte Niederschlag durch Dekantation mit Wasser gewaschen, bis nur eine sehr geringe konstante Spur von Schwefelsäure (die dem Strontiumsulfat entstammte) in der abdekantierten Flüssigkeit sich zeigte. Hierauf wurde das Karbonat mit reiner Salzsäure zersetzt und die Lösung blieb 9 Monate über dem nicht zersetzten Sulfat unter gelegentlichem Schütteln stehen.<sup>2</sup> Auf diese Weise war alles Baryum bis auf eine geringe Spur entfernt. Das Strontiumchlorid wurde abgegossen, das Sulfat einmal mit Wasser gewaschen und die filtrierte dekantierte Flüssigkeit in einer Platinschale abgedampft, bis die meiste freie Salzsäure entfernt war. Der gelöste Rückstand wurde mit Ammoniak neutralisiert, dann mit wenig Ammoniumkarbonat geschüttelt und filtriert. Die sehr verdünnte filtrierte Flüssigkeit

<sup>1</sup> *Proc. Am. Acad.* 30 (1894), 377.

<sup>2</sup> BARTHE und FALIÈRES, *Journ. Chem. Soc.*, Abstr. 1892, 1277. — *Bull. soc. chim.* [3] 7, 104.

rde mit einem Überschuss von Ammoniumkarbonat versetzt und : Niederschlag ausgewaschen, bis das Waschwasser chlorfrei war. Darauf lösten wir das Strontiumkarbonat in einer zweimal aus Platin destillierten Salpetersäure und krystallisierten das Nitrat einmal aus einer Platinschale. Beide Kristallansätze wurden mit geringen Mengen Wasser und dann drei- oder viermal mit Alkohol gewaschen. Die erste Mutterlauge zeigte bei der fraktionierten Fällung mit Alkohol deutliche Spuren von Calcium in der letzten Fällung; demnach war BARTHE und FALIERES Methode nicht imstande, die Substanz ganz von Calcium zu befreien. Die zweite Mutterlauge zeigte keine Spur Calcium bei der sorgfältigsten mikroskopischen Untersuchung, obgleich die Probe von der allerhöchsten Empfindlichkeit ist. Demnach konnten die Kristalle auch kein Metall nicht enthalten.<sup>1</sup> Diese wirksame Entfernung des Calciums beruht ohne Zweifel auf die Unterschiede der Kristallform zwischen Calcium und Strontiumsalzen zurückzuführen.

200 g der reinsten Kristalle wurden nach dem Trocknen bei 139° ungefähr einem Liter des reinsten Wassers gelöst und in eine Platinschale hineinfiltriert, in die zuerst reines Ammoniak und dann reines Kohlendioxyd aus einem Platinrohr eingeleitet wurde. Das reine Strontiumkarbonat wurde durch Dekantation acht- oder neunmal gewaschen, auf dem Dampfbad getrocknet und über einem Bunsenbrenner in einem doppelten Platintiegel geglüht. So wurden alle vorhandenen Spuren von Nitrat zersetzt.

Das in dieser Weise erhaltene Gemisch von Oxyd und Karbonat wurde in reiner Chlorwasserstoffsäure gelöst, die aus Platin destilliert war. Das Chlorid wurde trocken gedampft, in einer Platinschale geglüht, um Kieselsäure unlöslich zu machen, in reinstem Wasser gelöst, stehen gelassen, filtriert, angesäuert, kristallisiert und getrocknet. Das Material für Analyse 1 war nur einmal kristallisiert das Material für Analyse 4 dagegen dreimal, während für Analyse 2 und 3 die Substanz aus den eingedampften Mutterlauge der letzten Kristallisation dienten. Die wesentliche Übereinstimmung der Ergebnisse dieser drei Fraktionen zeigt, dass, in irgend welches Baryum sich der Abscheidung als Sulfat zogen hätte, es durch die erste Kristallisation als Chlorid entzogen worden wäre. Dies ist nicht überraschend, da Baryumchlorid isomorph mit dem Strontiumsalz ist, indem bei gewöhnlicher

<sup>1</sup> RICHARDS, *Proc. Am. Acad.* 28 (1893), 7.

Temperatur das erstere mit 2 Molen Wasser, das letztere dagegen mit 6 Molen kristallisiert. Die frühere doppelte Kristallisation als Nitrat konnte Baryum nicht eliminiert haben, da Strontium und Baryumnitrat in den gleichen wasserfreien Formen kristallisieren.

Das benutzte Silber war dem in der Arbeit über Magnesiumchlorid<sup>1</sup> verwendeten gleich. Es wurde schliesslich zur Wägung vorbereitet durch Schmelzen der elektrolytischen Kristalle in einem Kalkschiffchen im Vakuum. Spätere Untersuchung hat gezeigt, dass dieses Silber  $\frac{1}{30000}$  seines Gewichtes an Sauerstoff enthalten haben kann, der sich durch Zersetzung des eingeschlossenen Silbernitrats, aus dessen Lösung die Kristalle sich abschieden, gebildet haben konnte; für diese spurenweise Verunreinigung ist jedoch eine Korrektur nicht angebracht, weil ihr Betrag unsicher ist und die Analyse kaum bis auf  $\frac{1}{30000}$  ihres Wertes genau sein kann. Vor der Analyse wurde das Strontiumchlorid in einem Strom von Chlorwasserstoffgas und Stickstoff geschmolzen, in reinem trockenem Stickstoff abgekühlt und in seinem Platinschiffchen in das verschlossene Wägegglas in reine trockene Luft gebracht. Bei der ersten Bestimmung kam der für das Bromid verwendete Apparat hierbei zur Benutzung, bei den letzten drei Analysen jedoch wurde die verbesserte Form, die für die Untersuchung des Magnesiumchlorids geschaffen war, verwendet.<sup>2</sup>

Diese letzten drei Bestimmungen wurden freundlichst von Herrn Dr. H. G. PARKER unmittelbar nach der Beendigung der Arbeit über Magnesium ausgeführt und alle Vorsichtsmaassregeln, die dort diskutiert sind, wurden eingehalten. Es ist mir ein Vergnügen, Herrn Dr. PARKER für seine Hilfe meinen Dank auszusprechen.

Die Analyse der drei Fraktionen des kristallisierten Salzes wurden durch Vergleich mit Silber ausgeführt, wobei Lösungen benutzt wurden, die wenigstens  $\frac{1}{10}$  n. verdünnt waren. Die Bestimmung des Endpunktes erfolgte durch Beobachtung mit dem Nephelometer und zwar wurde der Punkt bestimmt, wo die Mutterlauge an Silber und Chlor gleiche Konzentration besaß.

Der vorläufige Versuch mit einem Salz geringerer Reinheit braucht nicht wiedergegeben zu werden. Die folgende Tabelle enthält die wesentlichen Daten und Ergebnisse der vier folgenden Endbestimmungen, die allein ausgeführt wurden.

---

<sup>1</sup> RICHARDS und PARKER, *Proc. Am. Acad.* 32 (1896), 62.

<sup>2</sup> *Proc. Am. Acad.* 32 (1896), 58.

Das Verhältnis von Strontiumchlorid zu Silber.

Nr. der Bestimmung	Gewicht des geschmolz. wasserfreien SrCl <sub>2</sub> (im Vakuum) in g	Gewicht des geschmolz. Silbers im Vakuum in g	Verhältnis 2 Ag: SrCl <sub>2</sub> = 100.000: x x =
1	4.2516	5.7864	73.476
2	2.4019	3.2688	73.480
3	3.5184	4.7886	73.475
4	3.0264	4.1189	73.476
			73.477

Wird das Atomgewicht des Silbers zu 107.93 und das des Chlors zu 35.455 nach den gewöhnlich gebräuchlichen Zahlen angenommen, so berechnet sich das Atomgewicht des Strontiums aus diesen Zahlen zu 87.697. Dieser Wert, welcher um 0.033 größer ist als der beim Bromid gefundene, zeigte das Vorhandensein irgend einer unbekanntes Fehlerquelle an, so daß die Ergebnisse 10 Jahre lang nicht veröffentlicht wurden wegen des Zweifels, der ihnen anhaftete.

Dieser Zweifel ist nun vollkommen beseitigt durch die Auffindung eines Fehlers in dem angenommenen Atomgewicht des Chlors. Es zeigt sich jetzt, daß mit einem Werte für Silber von 107.93 das Atomgewicht des Chlors 35.473 wird.<sup>1</sup> Mit dieser Basis ergibt sich das Atomgewicht des Strontiums zu 87.661, ein Wert, der im wesentlichen identisch ist mit der Zahl 87.663, die sich beim Bromid ergeben hatte.

Es muß berücksichtigt werden, daß die Grundlage Ag = 107,930 wahrscheinlich nicht genau ist, wenn man Sauerstoff zu 16.000 annimmt. Die soeben zitierte Untersuchung hat gezeigt, daß das Stassche Silber wägbare Spuren von Verunreinigungen enthalten haben muß und daß demnach das Atomgewicht des Silbers niedriger ist als 107.93. Da jedoch der genaue Wert noch unsicher ist, wird die Zahl 107.930 benutzt, um nicht eine weitere Unsicherheit beim Übergang von einer willkürlichen Grundlage zu einer andern zu schaffen. Eine Änderung in dem angenommenen Werte für Silber beeinflusst den für Strontium in direktem Verhältnis und kann deswegen jederzeit angebracht werden.

<sup>1</sup> RICHARDS und WELLS, vergl. die vorstehende Abhandlung. Der früher als Resultat dieser Untersuchung angegebene etwas niedrigere Wert 35.467 war das Ergebnis vorläufiger Versuche.

### Zusammenfassung.

In dieser Mitteilung sind vier Bestimmungen des Atomgewichtes von Strontium mitgeteilt, die sich auf Vergleich von Strontiumchlorid mit Silber gründen. Berechnet man diese Resultate auf der alten falschen Basis für Chlor, so bekommt man einen höheren Wert als aus den Analysen des Strontiumbromides; benutzt man jedoch den neugefundenen Wert für Chlor 35.473 (Silber = 107.930), so ergeben die beiden verschiedenen Reihen fast identische Resultate. Demnach wird der neue Wert für Chlor durch diese Untersuchung bestätigt. Das Atomgewicht des Strontiums wurde also folgendermaßen gefunden (Ag = 107.930)

$$\begin{array}{r} \text{Aus SrBr}_2 : \text{Sr} = 87.663 \\ \text{,, SrCl}_2 : \text{Sr} = 87.661 \\ \hline \text{Mittelwert: Sr} = 87.662. \end{array}$$

*Cambridge, Mass. Chem. Laboratory of Harvard University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1905.

## Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen“ bei zersetzten Gesteinen.

Von

M. DITTRICH.

Gelegentlich der Untersuchung der Quellen und Gesteine des Neckartales bei Heidelberg<sup>1</sup> hatte es sich herausgestellt, daß in den Quellen im Vergleich zu dem Gestein, aus dem sie entspringen, eine Umkehrung der Verhältnisse von Calcium, Magnesium einer- und von Kalium und Natrium andererseits auftritt. Während in den Gesteinen gleichviel oder weniger Calcium wie Magnesium enthalten ist, übertrifft in den Wässern das Calcium das Magnesium zum Teil ganz bedeutend, und während in den untersuchten Gesteinen das Kalium vor dem Natrium vorherrscht oder in gleichen Mengen wie dieses vorhanden ist, übersteigt in den Quellen der Natriumgehalt den des Kaliums um ein Beträchtliches.

Besonders auffällig traten diese Erscheinungen zutage an einer Quelle bei Grofsachsen im Odenwald, welche in einem Hornblende-granit ihren Ursprung hat, der durch die Einwirkung des Wassers stark verwittert ist. Dieser Fall bietet gleichzeitig ein treffliches Beispiel für die Einwirkung von Wasser auf Gesteine, da die Quelle ziemlich reich an festen Bestandteilen ist, während die Neckartal-quellen, aus Buntsandstein entspringend, nur geringen Rückstand beim Verdampfen hinterlassen.

---

<sup>1</sup> M. DITTRICH, Die Quellen des Neckartales bei Heidelberg in geologischer Beziehung, (Mitteilungen der Gr. Bad. Geolog. Landesanstalt, 4. Bd., 1. Heft, 1900, S. 63—81), Über die chemischen Beziehungen zwischen den Quellwässern und ihren Ursprungsgesteinen, (ebendas. 4. Bd., 2. Heft, 1901, S. 197 bis 207), Chemisch-geologische Untersuchungen über „Absorptionsercheinungen“ bei zersetzten Gesteinen I, (ebenda 4. Bd., Heft 3, 1901, S. 339—366) und II (ebenda 5. Bd., Heft 1, 1905, S. 1—23).

Stellt man die Analysen des frischen sowie des verwitterten Hornblendegranits von Grofssachsen und des Quellwassers nebeneinander:

	Hornblendegranit		Quellwasser in 100 l
	frisch	verwittert	
SiO <sub>2</sub>	63.57 %	63.24 %	1.977 g
TiO <sub>2</sub>	0.55	—	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.69	16.63	} 0.070
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.79	4.45	
FeO	3.11	0.40	
CaO	3.84	0.90	
MgO	2.82	1.50	4.912
K <sub>2</sub> O	4.07	7.73	1.390
Na <sub>2</sub> O	4.26	1.72	0.136
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24	0.30	0.613
H <sub>2</sub> O	0.95	3.24	
CO <sub>2</sub>	—	0.28	
	99.89 %	100.39 %	

so ersieht man, dafs sich alle drei Analysen gegenseitig ergänzen. Was dem Gestein durch Wasser leicht entzogen werden konnte, wie Calcium und Natrium, ist im Quellwasser in gröfserer Menge wiederzufinden; die durch Wasser nur schwer angreifbaren Bestandteile, wie Magnesium und Kalium, sind in geringerer Menge im Wasser enthalten und haben sich im Gestein sogar angereichert.

Diese Erscheinungen ähneln aufserordentlich der Absorption von Salzen durch die Ackererde, welche nach der jetzt fast allgemeinen Anschauung auf chemische Vorgänge zurückzuführen ist.

Es erschien daher von Interesse zu untersuchen, ob in dem vorliegenden Falle insbesondere das Kalium sich in fester oder in lockerer Bindung befand. Zu diesem Zweck wurde versucht, das aufgenommene Kalium dem verwitterten Gestein durch Wasser und durch verschiedene verdünnte Säuren zu entziehen.

Wasser zog aus 100 g des verwitterten Gesteins aus:

0.0048 g CaO, 0.0008 g MgO und 0.0100 g Alkalichloride = 0.016 %.

Verdünnte Essigsäure wirkte etwas kräftiger:

0.1280 g CaO, 0.0168 g MgO und 0.0544 g Alkalichloride = 0.2 %.

Nicht unwesentlich stärker wirkte dagegen warme 10 % ige Salzsäure; es wurden ausgezogen:



0.42 g  $\text{SiO}_2$ , 3.61 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3.88 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.90 g  $\text{CaO}$ , 1.20 g  $\text{MgO}$ , 1.05 g  $\text{K}_2\text{O}$  und 0.45 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , also im ganzen 11.51 % des Gesteins.

Es vermochte also weder Wasser noch Essigsäure, noch selbst die ziemlich starke Salzsäure das Kalium in erheblichem Masse löslich zu machen; daher ist es wohl unzweifelhaft, daß sich dasselbe in dem verwitterten Gestein in ganz besonders fester Bindung befinden muß.

Es lag nahe zu vermuten, daß das Kalium in Form von hellem Glimmer festgehalten wird, welcher in der Tat nur schwer von Reagenzien angegriffen wird; jedoch liefs sich dieser in dem total verwitterten Gestein mikroskopisch nicht nachweisen. Dagegen erschien es aussichtsvoll, um Aufschluß über die Bindung des Kaliums zu erhalten, die Einwirkung von verschiedenen Salzlösungen auf das Gestein zu prüfen. Wenngleich derartige Versuche in ähnlicher Weise von anderen Seiten<sup>1</sup> bereits für den Ackerboden angestellt und interessante Erscheinungen dabei beobachtet worden waren, so ist jedoch dabei zu berücksichtigen, daß der Ackerboden nicht für ein reines und ohne fremde Zutaten gebliebenes Naturprodukt zu betrachten ist, während in dem vorliegenden Falle das Gestein ausschliesslich durch Einwirkung des atmosphärischen Wassers verwittert und zum Teil in einen dem Ackerboden äußerlich ähnlichen Zustand übergegangen war.

Gleichzeitig wurden auch einige weitere Gesteine von anderer Zusammensetzung als der Großsachsener Hornblendegranit in gleicher Weise wie dieser der Einwirkung von Salzlösungen unterworfen.

Es waren dies der Amphibolperidotit von Schriesheim an der Bergstrasse, der sogenannte Schriesheimit, welcher stärker basisch ist und wesentlich mehr Calcium und Magnesium als der Hornblendegranit enthält, und der Granit von Eisenbach im südlichen Schwarzwald; beide Gesteine standen im frischen wie im verwitterten Zustande, in dem einen Falle sogar in verschiedenen Stadien der Zersetzung, zur Verfügung.

(S. Tabelle, S. 154.)

Wie es entsprechend den früheren Beobachtungen nicht anders zu erwarten war, sinkt der Kalkgehalt mit zunehmender Verwitterung infolge der Auslaugung durch die in den Gesteinen zirkulierenden Wässer, während die Magnesia trotz der sehr reichlich

---

<sup>1</sup> B. WAT, J. of the royal agr. Soc., Vol. I, p. 313 u. f. — PETERS, Laudan, Versuchsstatium, Bd. 2, S. 113 f., u. andere.

Amphibolperidotit von Schriesheim (Bergstrafse).

	frisch	verwittert	verlehmt
SiO <sub>2</sub>	43.17 %	46.16 %	47.10 %
TiO <sub>2</sub>	0.38	0.38	0.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.79	5.88	7.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.82	10.96	11.28
FeO	4.90	2.27	1.14
MnO	0.15	0.16	0.17
CaO	8.53	6.73	3.39
MgO	23.15	21.10	19.64
K <sub>2</sub> O	0.96	0.68	0.70
Na <sub>2</sub> O	1.20	0.84	0.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Spur	Spur	Spur
Glühverlust	5.12	4.79	8.50
	100.17 %	99.90 %	100.13 %

vorhandenen Mengen nur in ganz geringem Mafse abgenommen hat. Alkalien sind im Amphibolperidotit nur wenig (2 %) vorhanden, bei der Verwitterung bleibt der Gehalt an Kali fast derselbe oder vermindert sich nur unbedeutend, während der Natrongehalt wesentlich mehr, bis fast auf den dritten Teil herabgeht.

Granit von Eisenbach (Schwarzwald).

	I (frisch) (bei 110° getrocknet)	II (verwittert) (bei 110° getrocknet)
SiO <sub>2</sub>	73.52 %	74.66 %
TiO <sub>2</sub>	Spur	Spur
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.03	14.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	1.49
FeO	1.00	0.24
CaO	0.39	0.12
MgO	0.17	Spur
K <sub>2</sub> O	5.59	5.89
Na <sub>2</sub> O	4.00	1.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24	Spur
Glühverlust	0.75	1.96
	100.00 %	99.85 %

Hier sind die geringen Calcium- und Magnesiummengen bei der Verwitterung beinahe vollständig verschwunden; der Kaliumgehalt ist um einige Zehntel Prozent gestiegen, die Natriummenge dagegen ganz erheblich, fast um drei Viertel heruntergegangen.

**Einwirkung von Salzlösungen auf die verwitterten Gesteine.**

Auf diese verschiedenen verwitterten Gesteine wurden verdünnte Salzlösungen, insbesondere Chloride von Natrium und Kalium, einwirken gelassen; und zwar wurden jedesmal 25 g Gestein mit 100 ccm einer Zehntelnormallösung davon in einem Erlenmeyerkölbchen von Jenenser Glas bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht und das Kölbchen, wenn nicht besonders angegeben, 2 Tage verschlossen stehen gelassen, so daß keine Verdunstung eintreten konnte.

Da eine Änderung der durch die Einwirkung der Salzlösungen hervorgerufenen Zusammensetzung des Gesteins durch die chemische Analyse nicht gut nachzuweisen war, wurde nur das Filtrat untersucht und aus den darin vorhandenen Bestandteilen weitere Schlüsse auf den stattgehabten Umsetzungsvorgang gezogen.

Dabei wurden die Resultate auf Oxyde berechnet angegeben, da diese Berechnungsweise den Geologen und Mineralogen, für welche diese Untersuchungen einiges Interesse haben könnten, geläufiger sind als die Ionenschreibweise.

**Einwirkung von  $\frac{1}{10}$  Natriumchloridlösung.**

(0.5806 g NaCl bzw. 0.3082 g  $\text{Na}_2\text{O}$  in 100 ccm enthalten.)

Die Filtrate der 2 Tage mit  $\frac{1}{10}$  Clornatriumlösung behandelten Gesteinspulver hatten folgende Zusammensetzung:

	Hornblendegranit von Großsachsen	Amphibolperidotit		Eisenbacher Granit
		verwittert	verlehmt	
CaO	0.0356 g	0.0354 g	0.0564 g	0.0014 g
MgO	0.0050 g	0.0172 g	0.0119 g	Spur
K <sub>2</sub> O	Spur	0.0044 g	0.0036 g	0
Na <sub>2</sub> O	0.2698 g	0.2420 g	0.2056 g	0.3078 g

Das Resultat dieser Analysen dürfte im ersten Augenblick ziemliche Verwunderung erregen. Es war vielleicht zu erwarten, daß das Natrium imstande gewesen wäre, das Kalium aus dem Gestein wenigstens teilweise zu verdrängen. Statt dessen sind nur Spuren von Kalium in die Flüssigkeit übergegangen; dagegen ist eine nicht unerhebliche Menge Calcium und Magnesium löslich geworden, wofür ungefähr die äquivalente Menge Natrium aus der Lösung verschwunden und an das Gestein gegangen ist.

Eine längere Behandlung der Gesteine mit der Salzlösung ergab ungefähr das gleiche Resultat.

Die Einwirkung erfolgt ungemein rasch; schüttelt man das Pulver mit der Lösung einige Augenblicke und filtriert sofort, so beträgt der Calciumgehalt des Filtrats z. B. beim Grofsachsener Hornblendegranit 0.0195 g CaO, also bereits mehr als die Hälfte der nach zweitägiger Einwirkung ausgesetzten Menge.

Einwirkung von  $\frac{1}{10}$  Kaliumchloridlösung.  
(0.7804 g KCl bzw. 0.4680 g  $K_2O$  in 100 ccm enthaltend.)

Weit überraschender noch verläuft die Einwirkung von Kaliumchloridlösungen.

Filtriert man sofort, nachdem man das Gesteinspulver mit der Salzlösung übergossen und kurz umgeschüttelt hatte, wieder ab, so waren bereits nicht unerhebliche Mengen Calcium und Magnesium in das Filtrat übergegangen:

	Hornblendegranit von Grofsachsen	Amphibolperidotit verwittert	verlehmt	Eisenbacher Granit
CaO	0.0476 g	0.0480 g	0.0768 g	Spuren
MgO	0.0063 g	0.0130 g	0.0228 g	„

Wesentlich energischer wirkt zweitägige Behandlung des Gesteinspulvers mit Salzlösung:

	Hornblendegranit von Grofsachsen	Amphibolperidotit verwittert	verlehmt	Eisenbacher Granit
CaO	0.0640 g	0.0554 g	0.0990 g	0.0018 g
MgO	0.0056 g	0.0185 g	0.0339 g	Spur
$K_2O$	0.3339 g	0.2689 g	0.2094 g	—
$Na_2O$	0.0169 g	0.0252 g	0.0072 g	Spur

In allen Fällen sind die in Lösung gegangenen Ca-Mengen recht erhebliche und entsprechen offenbar dem Verwitterungszustande des betreffenden Gesteins; sogar in dem Eisenbacher Granit ist das noch vorhandenen Calcium in Reaktion getreten. Der Mg-Gehalt ist in den Amphibolperidotitlösungen wesentlich höher als beim Hornblendegranit, jedoch nicht entsprechend der Mg-Menge in dem verwitterten bzw. verlehnten Gestein, der Hornblendegranit erweist sich auch dadurch wieder als das zersetzbare Gestein. Nicht unbeträchtlich sind auch die in Lösung gegangenen Na-Mengen.

In allen Fällen ist an Stelle der in Lösung gegangenen Ca-, Mg- und Na-Mengen eine entsprechende Menge K an das Gestein gegangen.

Etwas andere Resultate erhält man, wenn man den nach zweitägiger Behandlung mit Kaliumchloridlösung erhaltenen Gesteins-

rückstand mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion auswäscht:

	Hornblendegranit	Amphibolperidotit	
		verwittert	verlehmt
CaO	0.0548 g	0.0495 g	0.0898 g
MgO	0.0048 g	0.0221 g	0.0329 g
K <sub>2</sub> O	0.3558 g	0.3246 g	0.2333 g
Na <sub>2</sub> O	0.0140 g	0.0201 g	0.0074 g

Offenbar haben die leicht durch Kaliumchloridlösung entfernbaren Substanzen, wenn ihnen infolge Störung des Gleichgewichtes durch das hineingebrachte reine Wasser Gelegenheit geboten ist, sich zum Teil wieder angelagert.

Durch den Einfluß des Wassers sind geringe Mengen des an das Gestein aus der Salzlösung angelagerten Kaliums wieder löslich gemacht worden und in die Lösung übergegangen. Eine Wiederentfernung des ganzen aufgenommenen Kaliums durch Wasser war aber nicht möglich.

Ersetzte man nach zwei Tagen die zuerst zu dem Gesteinspulver gegebene Salzlösung durch frische und fuhr damit so lange fort, bis in dem ablaufenden Filtrat kein Calcium mehr nachzuweisen war, dann konnten noch größere Mengen Ca und Mg den Gesteinen entzogen werden:

	Hornblendegranit	Amphibolperidotit	
		verwittert	verlehmt
CaO	0.0870 g	0.0981 g	0.2400 g
MgO	0.0125 g	0.0392 g	0.0680 g

Offenbar wird der nach zweitägiger Behandlung eintretende Gleichgewichtszustand beim Aufbringen neuer Salzlösung beseitigt, und die letztere kann von neuem wirken.

Erhitzte man die Gesteinspulver vor der Behandlung mit den Salzlösungen, so sind dieselben bei weitem nicht mehr so umsetzungsfähig:

	Hornblendegranit	Amphibolperidotit	
		verwittert	verlehmt
CaO	0.0038 g	0.0078 g	0.0106 g
MgO	Spur	0.0133 g	0.0108 g

Durch das Glühen wird aus den Gesteinspulvern Wasser entfernt, welches offenbar von vorhandenen Hydraten herrührt; es ist nun nicht unwahrscheinlich, daß gerade diese hydratischen Körper — vielleicht wasserhaltige Calcium- und Magnesium-Aluminate oder

Calcium - Magnesium - Alumosilikate — grofse Neigung haben, mit Salzlösungen zu reagieren und einzelne ihrer Bestandteile, z. B. Calcium und Magnesium gegen Kalium oder Natrium auszutauschen, während sie in wasserarmem oder wasserfreiem Zustand es nur noch wenig oder gar nicht mehr vermögen. Ganz ähnlich wie diese verwitterten Gesteine verhält sich die Ackererde; durch Glühen derselben wird ihre Absorptionskraft für Kali fast ganz vernichtet. LEMBERG<sup>1</sup> erklärt dies auf Grund von Versuchen mit künstlich hergestellten Kalium-Alumosilikaten dadurch, dafs bei der Umsetzung eine teilweise Rückbildung zersetzter Silikate, ein Ersatz basischen Wassers durch fixe Basis stattfindet; ein durch schwaches Glühen seines basischen Wassers beraubter Boden weist eine starke Einbuse auf, freies Kali zu absorbieren, und nimmt wohl erst nach längerer Zeit, vielleicht auch gar nicht, wieder so viel Kali wie vor dem Glühen auf.

#### Bodenzeolithe.

Als Körper, welche solche Absorptionserscheinungen im Boden hervorrufen, hatte man, ohne sie jedoch jemals isoliert zu haben, wasserhaltige Aluminiumdoppelsilikate angenommen und als Bodenzeolithe bezeichnet; darunter sind mineralogisch keineswegs genau definierte Körper zu verstehen, sondern nur solche Alumosilikate usw., welche ähnlich wie die Zeolithe, wasserhaltige Silikate, leicht durch Salzsäure zersetzbar sind und die Fähigkeit zu derartigen Umsetzungen und vollständigen Umwandlungen wie diese besitzen. Sonst haben sie mit den Zeolithen nicht viel Gemeinsames mehr, denn während bei den Bodenzeolithen die Neigung zur Bildung von stark kalihaltigen Substanzen vorhanden ist, sind unter den natürlichen Zeolithen hauptsächlich nur solche mit geringem Kaligehalt bekannt. Umgekehrt sind unter den natürlichen Zeolithen die calcium- und magnesiumhaltigen die verbreitetsten; wären solche im Boden vorhanden, so dürften diese längst in Kalizeolithe umgewandelt sein.

Das Kali, welches von solchen Bodenzeolithen bezw. der Erde selbst aus den im Boden zirkulierenden Lösungen aufgenommen wird, hat man als „zeolithisches“ bezeichnet. Von den Agrikulturchemikern wird es als dasjenige betrachtet, welches das eigentlich pflanzenernährende ist; dieses Kali läfst sich durch Ausziehen des Bodens mit kalifreien Salzlösungen bestimmen,<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Zeitschr. d. D. geolog. Ges.* 28 (1876), 579.

<sup>2</sup> Nach KELLNER, *Landw. Versuchsstationen* 33 (1887), 369, durch Digerieren mit immer erneuter Ammoniumchloridlösung, nach RÜMLER, *Die Deutsche*

während andere Lösungsmittel, wie Wasser oder verdünnte und konzentrierte Säuren, zu schwach oder zu stark auf den Boden wirken und dabei zu wenig oder auch zu viel Kalium ausziehen.

### Untersuchung der verwitterten Gesteine auf zeolithisches Kali.

#### a) Der unveränderten Gesteine.

Oben<sup>1</sup> war für den Grofsachsener Hornblendegranit gezeigt worden, dafs Wasser, verdünnte Essigsäure oder Salzsäure dem verwitterten Gesteinpulver nur wenig Kalium zu entziehen vermögen, trotzdem nachgewiesen war, dafs bei der Verwitterung eine ganz erhebliche Anreicherung des Kalis stattgefunden hatte. Es lag daher nahe, um über die Natur des aufgenommenen Kalis Aufschluß zu erhalten und zu sehen, ob hier vielleicht auch solch „zeolithisches“ Kali anzunehmen war, die Kaliauslaugungsmethoden von KELLNER und von RÜMPLEB auf die verwitterten Gesteine anzuwenden. In erster Linie erschien hierzu der Grofsachsener Hornblendegranit infolge seines Kalireichtums geeignet, während die verwitterten Amphibolperidotite und der Eisenbacher Granit nur geringe Veränderungen des Kaligehaltes bei der Verwitterung erlitten hatten. Zu diesem Zweck wurden die Gesteinspulver, je 25 g, zunächst nach den Angaben KELLNERS in der Wärme 12—15mal mit je 50 ccm einer konzentrierten Chlorammoniumlösung behandelt und in den vereinigten Filtraten nach dem Verjagen der Ammoniumsalze, Ca, Mg, K und Na, in der üblichen Weise bestimmt.

	Grofsachsener Granit	Amphibolperidotit verwittert	verlehmt	Eisenbacher Granit
CaO	0.0910 g	0.1074 g	0.2280 g	0.0028 g
MgO	0.0077 g	0.0447 g	0.0875 g	0.0025 g
K <sub>2</sub> O	Spur	0.0090 g	0.0131 g	0.0054 g
Na <sub>2</sub> O	0.0135 g	0.0046 g	0.0069 g	0.0032 g

Die Wirkung der Salzlösung auf das Kalium ist eine auffallend verschiedene. In Prozenten ausgerechnet, betragen die ausgelaugten Kalimengen im

*Zuckerindustrie* 26 (1901), 585—589 u. 625—630 durch Auswaschen mit Kalkwasser oder Calciumchloridlösung.

<sup>1</sup> S. 152 u. 153.

Hornblendegranit . . . . .	Spur	K <sub>2</sub> O
Amphibolperidotit, verwittert . . .	0.0360 %	K <sub>2</sub> O
„ verlehmt . . . . .	0.0524 %	K <sub>2</sub> O
Eisenbacher Granit . . . . .	0.0216 %	K <sub>2</sub> O.

Das sind aber äußerst kleine Mengen, wenn man bedenkt, daß der Hornblendegranit von Großsachsen ca. 7 % Kali enthält, von denen 3 % bei der Verwitterung hinzugekommen sind; die aus dem Eisenbacher Granit gewonnene Menge ist ebenfalls nicht groß, obgleich auch dieser fast 6 % K<sub>2</sub>O enthält. Um so mehr fällt es auf, daß aus den Amphibolperidotiten bei ihrem sehr geringen Kaligehalt (0.7 % K<sub>2</sub>O) fast die doppelte bzw. zweiundeinhalbfache Menge erhalten wurde wie aus dem Eisenbacher Granit.

In zweiter Linie wurde die Einwirkung von Kalkwasser und von Calciumchloridlösung versucht, jedoch wurde hierfür nur verwitterter Granit von Großsachsen verwendet. Dem Vorgange von RÜMPLER folgend, wurde das mit einer kleinen Menge einer dieser beiden Lösungen zu einem Brei angerührte Gesteinspulver auf einen mit Watte verstopften Trichter gegeben, der Rest mit etwas Lösung nachgespült und jedesmal, wenn die Flüssigkeit abgelaufen war, so lange neue Lösung aufgegeben, bis in dem Filtrat kein Kalium mehr nachzuweisen war. Auf diese Weise ist der Auslaugungsprozess noch intensiver als wie bei der Behandlung mit Ammoniumchloridlösung zu gestalten.

25 g Gesteinspulver wurden in der eben beschriebenen Weise mit 625 ccm 2 % iger Calciumchloridlösung behandelt und in den vereinigten Filtraten nach Entfernung des Calciums und des Magnesiums 0.0480 g Alkalichloride bestimmt. Durch Platinchlorid konnte darin nur ein ganz minimaler Niederschlag erhalten werden, Kalium war also nur in Spuren vorhanden. Ein ebensolcher Auszug mit gesättigtem Kalkwasser ergab einen Rückstand von nur 0.0205 g Chloralkalien, in denen ebenfalls nur Spuren Kalium nachgewiesen werden konnten. Von dem bei der Verwitterung in reichlicher Menge aufgenommenen Kalium konnten also auf diese Weise nur ganz unwesentliche Mengen ausgezogen werden.

RÜMPLER gelang es durch analoge Auszüge aus Erden, welche von holländischem Acker- und Weideland stammten, auszuziehen:

- |           |           |                               |            |           |
|-----------|-----------|-------------------------------|------------|-----------|
| 1. 0.0235 | 2. 0.0257 | 3. 0.0286                     | 4. 0.08245 | 5. 0.0427 |
|           | 0.0252    |                               |            | 0.0417    |
|           |           | 6. 0.0184 % K <sub>2</sub> O. |            |           |
|           |           | 0.0203                        |            |           |



Aber auch dieses sind nur äußerst geringe Mengen, welche wohl noch nicht dazu berechtigen dürften, diesem Kali einen besonderen Namen zu geben und es als „zeolithisches“ zu bezeichnen, zumal da die untersuchten Böden manchmal mehr als tausend Jahre als Weideland gedient hatten und wohl mannigfaltiger Zufuhr verschiedenartigster Substanzen (Düngemittel usw.) ausgesetzt waren.

b) Der mit Kali künstlich angereicherten Gesteine.

Ganz anders gestaltete sich die Sache, wenn man dem verwitterten Gestein, wie es bereits öfters geschehen war, Kalium aus Lösungen zuführte, welches dann von dem Gestein äußerst festgehalten wird.

Es erschien daher aussichtsvoll, einen Aufschluss über die Beschaffenheit dieses so feststehenden Kalis zu gewinnen, wenn man derartig vorbereitete Gesteinspulver mit den oben erwähnten Extraktionsmitteln für „zeolithisches“ Kali behandelte.

Es wurden deshalb je 25 g eines in der angegebenen Weise mit Kali angereicherten und wieder ausgewaschenen Gesteinspulvers (verwitterter Hornblendegranit von Großsachsen) viermal hintereinander mit ca. 2%iger Chlorcalciumlösung und eine andere Probe ebenso oft mit ca.  $\frac{1}{10}$  CaCl<sub>2</sub>-Lösung behandelt. Nach jedesmaligem Auszug wurde mit Wasser vollständig ausgewaschen und nach Entfernung des Calciums das Kalium bestimmt.

Auszug mit 2%iger CaCl<sub>2</sub>-Lösung.

1. 250 ccm zogen aus	0.0618 g K <sub>2</sub> O entspr.	0.0970 g KCl
2. Weitere 250 ccm zogen aus	0.0135 g „ „	0.0214 g „
3. „ 100 ccm „ „	0.0072 g „ „	0.0114 g „
4. „ 100 ccm „ „	0.0039 g „ „	0.0062 g „
	0.0859 g K <sub>2</sub> O entspr.	0.1360 g KCl

Auszug mit  $\frac{1}{10}$  CaCl<sub>2</sub>-Lösung (0.5694 g CaCl<sub>2</sub> in 100 ccm statt 0.5503 g für  $\frac{1}{10}$ ).

1. 250 ccm zogen aus	0.0575 g K <sub>2</sub> O entspr.	0.0910 g KCl
2. Weitere 250 ccm zogen aus	0.0132 g „ „	0.0208 g „
3. „ 100 ccm „ „	0.0076 g „ „	0.0120 g „
4. „ 100 ccm „ „	0.0045 g „ „	0.0064 g „
	0.0828 g K <sub>2</sub> O entspr.	0.1312 g KCl

Beide Lösungen wirken, obwohl die erstere viermal so stark wie die letztere war, fast in gleicher Weise ein. Von den anfäng-

lich (s. o.) aufgenommenen 0.1120 g  $K_2O$ , entsprechend 0.1772 g KCl, konnte also auch durch Calciumchloridlösung nicht alles wieder entfernt werden, nämlich nur 0.0860 bzw. 0.0829 g  $K_2O$ , entsprechend 0.1360 bzw. 0.1312 g KCl, es blieb demnach noch am Gestein etwa ein Viertel der ursprünglich angelagerten Menge zurück. Immerhin zeigt dieser Versuch deutlich, daß die Einwirkung der neutralen Chlorcalciumlösung eine wesentlich stärkere als die von Essigsäure (s. o.) ist.

Viel leichter und vollständiger als das aufgenommene Kalium kann das bei den letzten Versuchen aus der Calciumchloridlösung an das Gestein gegangene Calcium entfernt werden, ein Zeichen, daß die Affinität des Calciums zu den chemischen Komponenten der das Gestein bildenden Mineralien eine viel geringere als die des Kaliums ist, was sich ebenso aus der leichteren Zersetzlichkeit der calciumhaltigen Gesteine erkennen läßt.

Liefs man auf den oben ausgewaschenen Rückstand von neuem 100 ccm  $\frac{1}{10}$  KCl-Lösung wirken, so entzogen diese dem Gesteinspulver 0.0512 g CaO = 0.1014 g  $CaCl_2$ , entsprechend 0.1358 g KCl; es war also bei nur einmaliger Behandlung genau die gleiche Menge Calcium wieder in Lösung gebracht worden.

In gleicher Weise nimmt auch das Gestein, welches durch konzentrierte Chlorammoniumlösung vollständig ausgelaugt war, wieder Calcium, Kalium oder Natrium auf.

Verwitterter und verlehmtter Amphibolperidotit, welcher mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung ausgelaugt war, nahmen aus  $\frac{1}{10}$   $CaCl_2$ -Lösung auf: 0.0788 g bzw. 0.1357 g CaO, aus  $\frac{1}{10}$  KCl-Lösung auf: 0.1326 g bzw. 0.2091 g  $K_2O$ , und behielten noch davon nach dem Auswaschen 0.1069 g bzw. 0.1995 g  $K_2O$ .

Das ausgewaschene Gesteinspulver nahm aus  $\frac{1}{10}$   $CaCl_2$ -Lösung auf: 0.0750 bzw. 0.1358 g CaO, also fast dieselbe Menge wie oben, und gab ab 0.1021 bzw. 0.1416 g  $K_2O$ .

Es ist aus diesen beiden Fällen deutlich zu erkennen, daß infolge der reichlich aufgenommenen Mengen Calcium ein großer Teil des Kaliums, dem zeolithischen Kali entsprechend, wieder fortgeführt wird, daß aber ein kleinerer Teil davon nicht mehr entfernbar ist, welcher offenbar in festere Bindung mit dem Gestein getreten ist.

*Heidelberg, Privatlaboratorium des Verfassers.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1905.

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

XVII.

**Über die Verbindungen des Eisens mit Silicium.**

Von

W. GUERTLER und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Siliciumeisenlegierungen sind wiederholt Gegenstand der Untersuchungen gewesen, und von verschiedenen Autoren ist die Existenz folgender Eisensiliciumverbindungen, deren Zusammensetzung den Formeln  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{FeSi}$  und  $\text{FeSi}_2$  entsprechen soll, behauptet worden.

Beim Behandeln von siliciumhaltigem Eisen mit verschiedenen Lösungsmitteln hinterbleibt ein Rückstand, welcher wiederholt näher untersucht wurde.

HAHN<sup>1</sup> schmolz Eisen mit 12 % Silicium, 60 % Natrium, ferner Flußspat, Salmiak und Kochsalz zusammen, behandelte die Schmelze mit verdünnter Salzsäure und erhielt so einen Rückstand von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . Denselben Körper erhielt GIN<sup>2</sup> durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Alkalisilikaten und Auslaugen der erkalteten Schmelze, OSMOND<sup>3</sup> durch Einwirkung von Sublimatlösung auf ein 12 % Si enthaltendes Eisen, ferner MOISSAN<sup>4</sup> und LEBEAU<sup>5</sup>, welche bis 20 % iges Siliciumeisen mit verdünnter Salpetersäure behandelten, und endlich CARNOT und GOUTAL<sup>6</sup> als Rückstand bei der Einwirkung von kalter 5 % iger Schwefelsäure auf siliciumhaltiges

<sup>1</sup> *Liebigs Ann.* 129 (1864), 57.

<sup>2</sup> Patentblatt. Klasse 18, Nr. 143506.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 113 (1891), 474.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 121 (1895), 621. — *Ann. chim. phys.* [7] 9 (1896), 289.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* 131 (1900), 583.

<sup>6</sup> *Compt. rend.* 126 (1898), 1240. — *Ann. des Mines* [9] 18, 268.

Eisen. Außerdem hat LEBEAU l. c. durch Zusammenschmelzen von 300 g Kupfersilicium mit 150 g Eisen und nachheriges Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure einen Rückstand erhalten, dessen Zusammensetzung ebenfalls der Formel  $\text{Fe}_2\text{Si}$  entsprach.

Es sind danach aus Siliciumeisen von verschiedenem Siliciumgehalt, bis zu 20%, durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln Rückstände von ein und derselben Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Si}$  erhalten worden.

Über eine zweite Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Si}$  liegen folgende Angaben vor: FREMY<sup>1</sup> erhielt dieselbe durch Einwirkung von Chlorsiliciumdampf auf erhitztes Eisen in kleinen regulären Oktaedern, unlöslich in Königswasser.

LEBEAU<sup>2</sup> erhielt diese Verbindung als Rückstand bei der Einwirkung von 20%iger Salpetersäure auf eine Schmelze von Eisen mit viel überschüssigem Kupfersilicium.

HAHN (l. c.) erhielt beim Behandeln von  $\text{Fe}_2\text{Si}$  mit verdünnter Flußsäure einen Rückstand von der Zusammensetzung  $\text{FeSi}$ . Die Homogenität dieses Rückstandes ist nicht bewiesen worden. Dasselbe gilt von einem Rückstande, den CARNOT und GOUTAL (l. c.) durch Eintragen von Eisensilicium mit 10—14% Si in 7%ige Salzsäure, Kochen bis zum Aufhören der Gasentwicklung und Entfernung der magnetischen Teile des Rückstandes durch einen Magneten erhielten. Auch dieser Rückstand besaß die Zusammensetzung  $\text{FeSi}$ .

LEBEAU<sup>3</sup> gibt an, daß durch Schmelzen von  $\text{FeSi}$  mit Silber beim Abkühlen der Schmelze Si und die Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Si}$  aus der silberreichen Schmelze kristallisieren.

Die Angaben von FREMY und LEBEAU sprechen wohl mit ziemlicher Entschiedenheit für die Existenz der Verbindung  $\text{FeSi}$ .

Außer diesen beiden Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{Si}$  und  $\text{FeSi}$  ist noch die Existenz der Verbindungen  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  und  $\text{FeSi}_2$  behauptet worden.

DE CHALMOT<sup>4</sup> erhielt aus 25 bis 50% Si-haltigem Eisen Rückstände, deren Zusammensetzung den Formeln  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  und  $\text{FeSi}_2$  entsprach, und LEBEAU<sup>3</sup> glaubte die Verbindung  $\text{FeSi}_2$  erhalten zu

<sup>1</sup> WURTZ, Dictionnaire de Chimie I. 2, S. 1417. 1418.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 128 (1899), 933.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 133 (1901), 1008.

<sup>4</sup> *Am. Chem. Journ.* 18, 118.

haben. Gründe für die Homogenität dieser Rückstände sind nicht angegeben worden.

Da somit unsere Kenntnis der Eisensiliciumverbindungen sich durchweg auf eine Reihe von Rückstandsanalysen gründet, war es wünschenswert, dieselbe durch Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes der Eisensiliciumlegierungen sicherer zu fundieren.

#### Das Versuchsverfahren.

Die Eisensiliciumlegierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Flufs-Eisen, welchen wir nebst den Angaben über seine Zusammensetzung Herrn Direktor Dr. E. EHRENSBERGER von der Firma Krupp verdanken, mit Silicium, welches von dem Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg bezogen wurde, hergestellt.

Das Eisen enthielt:

C	0.07 %
Si	0.06 „
Mn	0.10 „
P	<0.01 „
S	0.019 „
Cu	0.015 „

Die Analyse des käuflichen Siliciums wurde in folgender Weise ausgeführt: Das feingepulverte Silicium wurde in geschmolzenes Natronhydrat, das sich in einem Silbertiegel befand, vorsichtig eingetragen. Nach fünfstündiger Einwirkung wurde die Schmelze mit Wasser behandelt und von einem Rückstande, der 2.86 % betrug, abfiltriert. Die Menge desselben verringerte sich durch Abrauchen mit Flufssäure auf 1.27 %. Diese Gewichtsabnahme wurde als  $\text{SiO}_2$  in Abrechnung gebracht. Im Filtrat wurden nach den bekannten Methoden Silicium, Eisen und Aluminium bestimmt. Es ergab sich so folgende Zusammenstellung des angewandten Siliciums:

Si	98.07 %
Fe	0.95 „
Al	0.39 „
Rückstand	1.27 „

Zur Herstellung der Legierungen wurden abgewogene unregelmäßig geformte Stücke des Siliciums und Eisenzyylinder in ein Probierrohr aus Porzellan von 14 mm innerem Durchmesser, 10 cm

Länge und 1.5 mm Wandstärke gebracht, so daß keine Verklemmung der im Rohr geschichteten Stücke eintreten konnte, dann durch Erhitzen des Probierrohres im elektrisch geheizten Kohlerohr zusammengeschmolzen und mit dem Schutzrohr des Thermoelementes sorgsam verrührt.

Das flüssige Silicium und die siliciumreichsten Schmelzen durchfressen in wenigen Minuten das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes, worauf die leichtflüssige Schmelze zu den Drähten dringt. Infolgedessen mußte zur Aufnahme der Abkühlungskurven der Schmelzen mit über 75 % Si das Porzellanrohr des Thermoelementes durch eine Schicht Platinblech und Magnesiumoxyd wie bei der Untersuchung der Manganeisenschmelzen (siehe die vorstehende Arbeit von LEVIN und TAMMANN) geschützt werden.

Obwohl die Schmelzungen in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen wurden, so findet doch, besonders bei den siliciumreicheren Schmelzen eine nicht unerhebliche Änderung der Konzentration dadurch statt, daß einerseits das Silicium sich in der Stickstoffatmosphäre oberflächlich mit einem weißen Anflug<sup>1</sup> überzieht, andererseits die Schmelzen, je siliciumreicher sie sind, desto stärker auf das Porzellan wirken, indem sich offenbar ein Teil des Siliciums auf Kosten des Porzellans oxydiert und mit diesem eine mit dem Metall sich nicht mischende Schlacke liefert. Es war deutlich zu beobachten, daß durch Einwirkung der siliciumreichen Schmelzen die Wände des Porzellanrohres, die mit der Schlacke in Berührung kamen, dünner geworden und mit einer grauen Schlacke bedeckt waren.

Um die durch diese Nebenreaktionen bedingten Gewichtsverluste der einzelnen Schmelzen zu bestimmen, wurden nach beendetem Versuch die erhaltenen Reguli, von denen die anhaftende Schlacke und der weiße Anflug leicht entfernt werden konnten, abermals gewogen. In nachfolgender Tab. 1 finden sich die Gewichtsprocente Si, wie sie weiter unten nach Einführung der Korrekturen festgelegt wurden, die eingewogenen Mengen und unter der Rubrik „Abbrand“ der gefundene Gewichtsverlust während des Versuches.

Um festzustellen, ob die Gewichtsabnahme ganz auf Rechnung des Verlustes an Silicium zu setzen sei, wurden die Reguli mit

<sup>1</sup> Nach DEVILLE und WÖHLER, *Ann. d. Pharm.* 110, 248, und nach SCHÜTZENBERGER und COLSON, *Compt. rend.* 92, 1508, bedeckt sich glühendes Silicium im Stickstoff oberflächlich mit einem weißen flockigen Siliciumnitrid.

Tabelle 1.

Gewichtsprozent Si	Eingewogene Menge in g	Abbrand in g	Volumina der Schmelzen in ccm
0.06	19.93	0.1	2.57
5.58	18.17	0.05	2.73
11.3	17.95	0.02	2.87
14.6	17.11	0.08	2.96
18.8	16.75	0.0	3.03
24.4	16.15	0.1	3.13
27.3	16.10	0.2	3.19
31.6	15.64	0.3	3.27
41.5	14.38	0.25	3.41
52.8	13.32	0.4	3.57
64.6	12.09	0.55	3.70
73.2	11.67	0.6	3.79
79.8	11.19	0.5	3.85
98.1	10.03	0.7	3.97

17.5, 33.0 und 66.2 eingewogenen Gewichtsprozenten Silicium analysiert. Hierzu wurden die Legierungen fein gepulvert und 5 Stunden im Silbertiegel mit Natron geschmolzen. Darauf wurden das Silicium und das Eisen wie oben bestimmt.

In Tab. 2 sind in der Rubrik „gefunden“ die Resultate der Analysen verzeichnet. In der Rubrik „abgewogen“ ist die Zusammensetzung der Gemenge vor der Schmelzung angegeben. In der Rubrik „berechnet“ finden sich die Konzentrationen, welche sich bei Berücksichtigung der weiter oben gegebenen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und des Abbrandes unter der Annahme, daß nur Silicium in die Schlacke geht, ergeben. Man ersieht, daß merkliche Abweichungen zwischen den so berechneten und den richtigen Konzentrationen erst bei höherem Siliciumgehalt auftreten.

Tabelle 2.

Gewichtsprocente Silicium.

Abgewogen	Berechnet	Gefunden
17.5	17.4	17.43
33.0	31.6	31.51
66.2	64.6	64.00

Bei den Schmelzversuchen wurde stets die Abkühlungs- und Erhitzungskurve doppelt aufgenommen, indem nach der ersten Abkühlung sogleich wieder erhitzt, dann abermals abgekühlt und erhitzt wurde. In Übereinstimmung mit dem eben Gesagten fielen trotz der geringen Konzentrationsverschiebungen während der Versuche die beiden Abkühlungs- und die beiden Erhitzungskurven innerhalb der Versuchsfehler zusammen. Nur wenn infolge ungenügenden Rührens die Homogenität der Schmelze nicht erreicht war, wichen die Kurven voneinander ab, und die Bestimmungen wurden dann nach erneuter Durchmischung der Schmelze fortgesetzt, bis die letzten vier von den bestimmten Kurven in befriedigender Weise miteinander übereinstimmten. Nachdem dies erreicht war, war auch die Struktur der erkalteten Reguli an allen Stellen dieselbe.

Aus je zwei Abkühlungs- und zwei Erhitzungskurven wurden die Temperaturen des Beginns und des Endes der Kristallisation resp. Schmelzung entnommen und in den folgenden Tabellen 3, 4 und 5 zusammengestellt. Die Temperaturen sind sämtlich mittels des von HOLBORN, WIEN und DAY<sup>1</sup> bestimmten Schmelzpunktes von Nickel = 1484° und Gold = 1064° auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

Bei den Schmelzen des reinen Eisens und der Legierungen mit einem Siliciumgehalt bis zu 34.7 Atomproz. Silicium zeigen die Abkühlungs- und Erhitzungskurven nur eine einmalige Verzögerung der Abkühlungs- resp. Erhitzungsgeschwindigkeit. Die Daten für diese Legierungen finden sich in Tabelle 3 zusammengestellt.

(S. Tabelle 3, S. 169.)

Mit Hilfe der Abkühlungsgeschwindigkeit  $a$  und der Erhitzungsgeschwindigkeit  $e$ , ausgedrückt in Graden pro Sekunde, sind aus den Temperaturen  $t_a$  und  $t_e$  die wahren Temperaturen der Schmelzen  $t_o$  zu Beginn der Kristallisation und ebenso die wahren Temperaturen  $t'_o$  bei Beendigung der Kristallisation aus  $t'_a$  und  $t'_e$  nach der Formel:

$$t_o = t_a + \frac{a}{a + e} (t_e - t_a)$$

berechnet, wie in Bd. 45, 207 dieser Zeitschrift ausgeführt wurde. Die Temperaturintervalle  $\Delta t$ , innerhalb deren die Kristallisation der

<sup>1</sup> *Wied. Ann.* 56 (1895), 360. — *Drudes Ann.* 2 (1900), 535.



Tabelle 3.  
Kristallisation der Mischkristalle.

Gehalt an Si in Atomprozenten	in Gewichtsproz.	Geschwindigkeit der		Temperaturen						Temperaturintervalle			Kristallisationszeiten					
		Abkühlung <i>a</i>	Erhitzung <i>e</i>	des ersten Knick- punktes bei der Ab- kühlung (Beginn d. Kristallisation) <i>t<sub>k</sub></i>	des Wendepunktes bei der Erhitzung (Ende der Schmel- zung) <i>t<sub>w</sub></i>	<i>t<sub>0</sub></i> (im Diagramm eingetragen)	des Wendepunktes bei der Abkühlung (Ende der Kristalli- sation) <i>t<sub>a</sub></i>	des ersten Knick- punktes bei d. Er- hitzung (Beginn d. Schmelzung) <i>t<sub>s</sub></i>	<i>t<sub>0</sub></i>	<i>t<sub>a</sub> - t<sub>a</sub></i>	Mittel <i>t<sub>a</sub> - t<sub>s</sub></i>	$\Delta t$	<i>t<sub>0</sub> - \Delta t</i> untere Temp. des Intervalles (ins Diagramm ein- getragen)	$\Delta x_a$	$\Delta x_s$	Mittel von $\Delta x_a$ und $\Delta x_s$	Mittelwert pro 1 g	
0.06	0.06	1.00	1.40	1537	1543	1540	1500	1520	1507	37	23	30	0	1540	115	80	115	5.7
10.4	5.58	2.00	1.30	1480	1480	1480	1420	1420	1420	60	60	60	30	1450	65	85	110	6.0
14.8	8.1	1.15	1.25	1425	1435	1429	1345	1375	1358	90	50	70	40	1389	95	90	105	5.9
20.0	11.8	1.20	2.15	1350	1360	1354	1280	1290	1284	80	60	70	40	1314	95	80	108	6.0
25.1	14.6	1.90	2.10	1275	1285	1279	1235	1235	1235	40	50	45	15	1264	60	45	105	6.2
29.1	17.4	1.90	1.65	1250	1270	1262	1220	1235	1228	30	35	32	2	1260	65	75	110	6.4
31.2	18.8	1.75	1.30	1245	1255	1251	1200	1220	1212	45	35	40	10	1241	70	70	110	6.5

Mischkristalle sich vollzog, sind aus den Temperaturen  $t_0$  und  $t'_0$  (Tabelle 3) in derselben Weise wie in der vorstehenden Arbeit von LEVIN und TAMMANN (S. 170) abgeleitet worden.

Außerdem findet sich noch die Zeitdauer der Kristallisation bei der Abkühlung ( $\Delta x_c$ ) und bei der Erhitzung ( $\Delta x_e$ ) in Sekunden angegeben. Reduziert man diese auf gleiche Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten, so erhält man die Werte  $\Delta x_c \cdot a$  und  $\Delta x_e \cdot e$ , deren Mittel in der Tabelle verzeichnet sind. Um aus diesen Werte abzuleiten, welche den Schmelzwärmen der Mischkristalle proportional sind, wurden dieselben durch die Gewichtsmengen der Schmelzen (Tabelle 1) dividiert und in der Kolonne „Mittelwert pro g“ (Tabelle 3) verzeichnet. Man sieht, daß die den Schmelzwärmen proportionalen Werte angenähert linear mit wachsendem Siliciumgehalt ansteigen.

Bei Schmelzen mit höherem Siliciumgehalt tritt in den Abkühlungs- und Erhitzungskurven eine zweimalige Verzögerung der Abkühlungs- resp. Erhitzungsgeschwindigkeit auf. Die erhaltenen Daten sind in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben. Tabelle 4 beschreibt die primäre Kristallisation im Konzentrationsintervall von 34.7 bis zu 98 Atomproz. Silicium, Tabelle 5 die sekundäre. Dem-

Tabelle 4.

Primäre Kristallausscheidung.

Gehalt an Si		Geschwindigkeit der		Temperaturen		
in Atomprozenten	in Gewichtsprozenten	Abkühlung $a$	Erhitzung $e$	d. Beginns d. Ausscheidg. bei der Abkühlung $t_a$	des Endes d. Schmelzg. bei der Erhitzung $t_e$	$t_0$
34.7	21.3	1.65	1.65	—	—	—
38.6	24.4	1.80	1.50	1365	1370	1368
42.4	27.3	1.75	2.50	>1350	1420	1400
47.5	31.6	2.00	0.70	1425	1445	1435
50.0	33.7	1.75	1.40	1430	1455	1443
Verbindung FeSi						
54.9	38.3	2.00	1.20	1435	1450	1442
58.1	41.5	2.50		1405		1415
68.7	52.8	1.20	1.50	1340	1365	1352
78.1	64.6	2.00	2.40	1275	1285	1279
84.2	73.2	1.65	1.05	1350	1370	1360
88.6	79.8	1.75	1.70	1375	1400	1388
98	98	1.80	1.75	1420	1430	1425



gemäß enthält Tabelle 4 nur die Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit,  $a$  und  $e$ , und die Temperaturen der Knicke,  $t_a$ ,  $t_b$ , und  $t_o$ .

Die Kristallisationszeiten in der Kolonne „Mittelwert pro g“ (Tabelle 5) sind den Mengen, die bei den eutektischen Temperaturen  $1235^\circ$  und  $1245^\circ$  kristallisieren, angenähert proportional. Es würde sich empfehlen, in Fällen, wo die spezifischen Volumina der beiden Komponenten sehr verschieden sind, die eingewogenen Mengen so zu bemessen, daß man immer gleiche Volumina der verschiedenen Schmelzen in Tiegelu gleicher Form bei gleicher Länge des Thermoelementes hat.

#### Das Zustandsdiagramm.

In Figur 1 sind die Temperaturen des Beginnes und des Endes der Kristallisation aus den Tabellen 3, 4 und 5 eingetragen. Mit steigendem Siliciumgehalt wächst bis zu etwa 15 Atomproz. Si das Kristallisationsintervall und nimmt dann bis etwa 30 Atomproz. ab. Der Beginn der Kristallisation ist durch die Kurve  $adb$  und das Ende durch die Kurve  $acb$  beschrieben. Die Abkühlungskurve einer Schmelze mit 33 Atomproz. Silicium hat dieselbe Form wie die des reinen Eisens. Es verhält sich jene Schmelze also in dieser Beziehung wie eine chemische Verbindung. Außerdem entspricht ihre Zusammensetzung dem Gesetz der multiplen Proportionen, nämlich der Formel  $Fe_2Si$ . Man kann den Kristall von der Zusammensetzung  $Fe_2Si$  als einen gesättigten Mischkristall oder als eine chemische Verbindung ansprechen. Zugunsten der letzteren Auffassung spricht vor allen Dingen die Tatsache, daß alle Mischkristalle dieser Reihe, von 30—0 % Si, beim Behandeln mit Säuren nach den Angaben von HAHN, GIN, OSMOND, MOISSAN, LEBEAU, CARNOT und GOUTAL (l. c.) Rückstände derselben Zusammensetzung, die der Formel  $Fe_2Si$  entsprechen, hinterlassen. Wären diese Mischkristalle als Mischungen von Eisen und Silicium, oder von Fe mit einer siliciumreicheren Verbindung aufzufassen, so wäre zu erwarten, daß die beim Behandeln mit Säuren hinterbleibenden Rückstände entweder aus Silicium oder einer siliciumreicheren Verbindung bestehen. Der aus den Abkühlungskurven gezogene Schluss, daß die Schmelzen von 0—33 % Silicium als eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen erstarren, wird durch die Struktur der Reguli bestätigt. Beim Zerschlagen zerspringen dieselben zu Würfeln von 1—4 mm Kantenlänge. Die Schliffflächen dieser Reguli werden von

verdünnter Salzsäure gleichmäßig angegriffen und bestehen offenbar aus einem einzigen Strukturelement. Trotz verhältnismäßig schneller Abkühlung treten hier nicht wie bei den Manganstählen zwei Strukturelemente auf, sondern die Reguli bestehen aus einer einzigen Kristall-

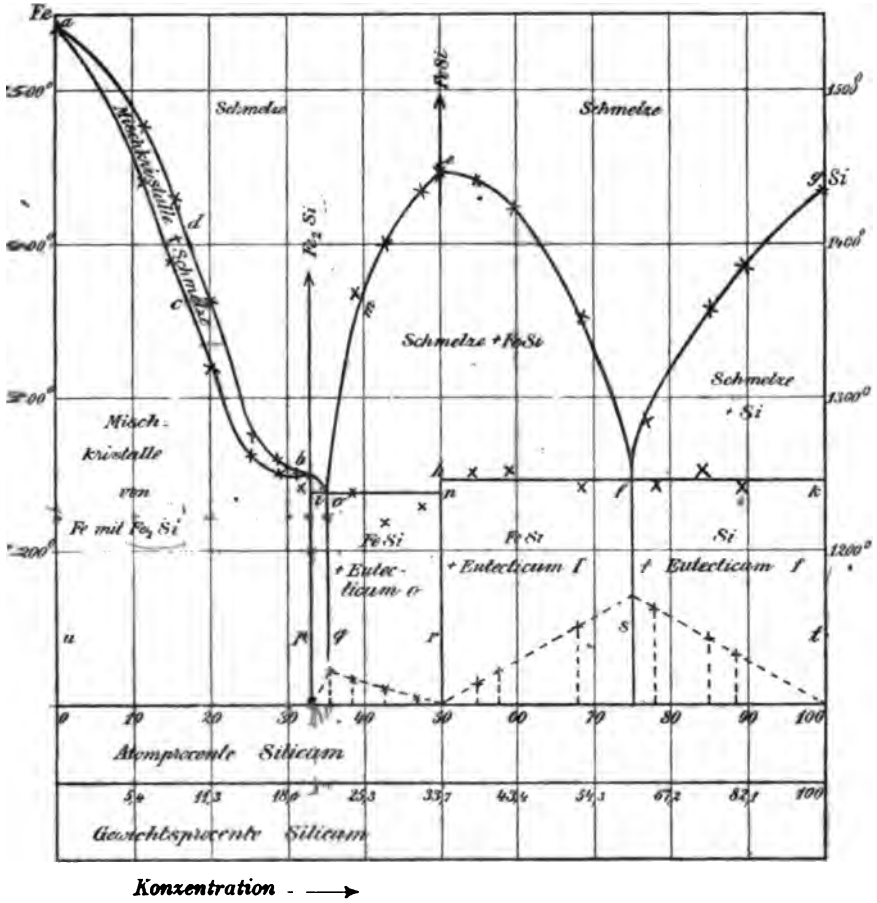


Fig. 1. Zustandsdiagramm.

art. Zwischen 20 und 33% Si finden sich in den Reguli zahlreiche kleine Hohlräume, welche die einzelnen Kristallpolyeder voneinander trennen, wie in Figur 1 Tafel II deutlich zu sehen ist.

Die Kurve *mef* gibt die Temperaturen der Ausscheidung einer neuen Kristallart an. Bei 1443° und zwischen 47.5 und 54.9 Atomproz. hat dieselbe ein Maximum. Durch Interpolation findet man dasselbe zwischen 49.3 und 52.6 Atomproz. Si. Die

Formel  $\text{FeSi}$  verlangt 50.0 Atomproz. Benutzt man die Zeitdauern der Kristallisation, bezogen auf gleiche Gewichtsmengen Substanz, zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung (in Fig. 1 sind die Ordinaten der gestrichelten Linien proportional jenen Werten) und extrapoliert man aus je zwei Werten der Kristallisationsdauer, bei der diese Zeitdauer null wird, so findet man folgende Werte für die Zusammensetzung der Verbindung:

Aus der Kristallisationsdauer

	5.0	Sekunden	für	38.6	Atomproz.	Si	}	zu	49.8	Atomproz.
und	1.0	"	"	47.5	"	Si				
	3.1	"	"	42.4	"	Si	}	"	50.0	"
und	1.0	"	"	47.5	"	Si				
im Mittel zu 49.9 Atomproz.										

	4.8	Sekunden	für	54.9	Atomproz.	Si	}	zu	51.1	Atomproz.
und	9.0	"	"	58.1	"	Si				
	4.8	"	"	54.9	"	Si	}	"	50.1	"
und	18.5	"	"	68.7	"	Si				
im Mittel zu 50.6 Atomproz.										

Aus diesen beiden Mittelwerten würde also die Zusammensetzung der Verbindung zu 50.2 Atomproz. Si folgen. Man darf wohl auf Grund dieser Bestimmungen annehmen, daß die Zusammensetzung der zweiten Verbindung der Formel  $\text{Fe}_2\text{Si}$  mit 50.0 Atomproz. gleich 33.7 Gewichtsproz. Silicium entspricht. Diese Annahme wird durch die Gestalt der Abkühlungskurve einer Schmelze mit 50.0 Atomproz. Si bestätigt. Auf dieser Kurve findet sich bei  $1430^\circ$  ein Haltepunkt, während jede Andeutung eines solchen bei den Temperaturen der eutektischen Horizontalen *in* und *hfk* fehlt. Fügt man zu dieser Schmelze entweder Si oder Fe, so wird, wie den Abkühlungskurven zu entnehmen ist, die Temperatur des Beginnes der Kristallisation erniedrigt und die Menge, welche sich bei dieser Temperatur ausscheidet, verkleinert. Dafür wachsen die Mengen, welche bei den eutektischen Temperaturen *in* und *hfk* kristallisieren. Durch Extrapolation findet man, daß dieselben etwa bei 76 Atomproz. Si ein Maximum erreichen und von da an wieder zum reinen Silicium hin abnehmen.

Entsprechend dem Verlauf der Kurve *mef* und der Existenz der Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Si}$  war zu erwarten, daß die Reguli von 33.3

is 50.0 Atomproz. Silicium aus primär ausgeschiedenen Kristallen der Verbindung FeSi, umgeben von den Kristallen der Verbindung  $Fe_2Si$ , bestehen würden. Es war also zu erwarten, daß die Kristalle der Verbindung FeSi von einem homogenen Strukturelement umgeben wären. Nun ergab sich aber, wie in Fig. 3 und 4 (Tafel II) deutlich zu sehen ist, daß das Strukturelement, welches die primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung FeSi umgibt, nach dem Nätzen mit Salzsäure deutlich eine eutektische Struktur zeigt. Fig. 2 (Tafel II) stellt die Struktur dieses Eutektikums in einem Regulus mit 34.7 Atomproz. Si in 200facher Vergrößerung dar.

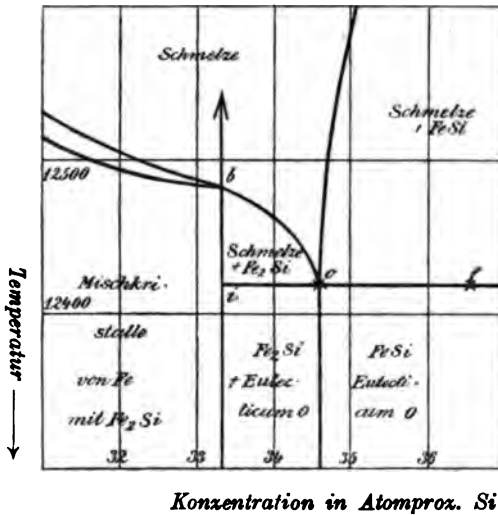


Fig. 2.

dieser Regulus besteht ausschließlich aus dem Eutektikum, dessen Länge mit steigendem Si-Gehalt abnimmt und bei 50 Atomproz. Silicium verschwindet. Diese Tatsachen führen zur Annahme der Existenz eines sehr kurzen Schmelzkurvenastes  $bo$ . Der Punkt  $o$  ist nahe bei 34.7 Atomproz. Si anzunehmen, weil der Regulus dieser Zusammensetzung nur aus dem Eutektikum besteht, während im Regulus mit 38.6 Atomproz. Si (Fig. 3 auf Tafel II) schon eine erhebliche Menge der Verbindung FeSi vorhanden ist. In der Spezialfigur 2 erkennt man deutlicher den Kurvenast  $bo$  und die unterhalb desselben anzunehmende eutektische Gerade  $io$ . Da sich die Kurve  $o$  nur über ein Konzentrationsintervall von etwa 2% und über in Temperaturgebiet von höchstens 8° erstrecken kann, so ist es

natürlich nicht möglich, die Existenz dieses Kurvenastes auf Grundlage von Schmelzpunktsbestimmungen zu erweisen.

Die Kurve *gf* Fig. 1 ist die Löslichkeitskurve des kristallisierten Siliciums, welche den Kurvenast *ef* im eutektischen Punkte *f* bei 76 Atomproz. Si trifft. Bei der Abkühlung scheidet sich auf dieser Kurve das Silicium primär aus, und wird dann von einem Eutektikum, welches aus Si + SiFe besteht, umgeben, wie in Fig. 6 Tafel 1, in der die langen Siliciumkristalle, umgeben von Eutektikum, zu sehen sind. Beim Schleifen dieser Reguli bröckelt das Eutektikum außerordentlich leicht aus, wodurch die vielen schwarzen Löcher in Fig. 6 entstanden sind.

Fig. 5 Tafel 1 gibt die Struktur eines Regulus, der etwa 49% Si enthält, nach dem Ätzen mit Natronlauge. Die Verbindung FeSi ist angegriffen worden, während das Eutektikum, ausser dieser die Verbindung Fe<sub>2</sub>Si enthaltend, viel weniger angegriffen ist.

Im folgenden sind die Zustandsfelder der verschiedenen Eisen-siliciumlegierungen zusammengestellt. Die polymorphen Umwandlungen des Eisens und seiner Mischkristalle sind hierbei nicht berücksichtigt worden. In diesem Punkte ist noch eine ergänzende Untersuchung auszuführen.

Die Zustandsfelder oberhalb 1100° sind:

- I. Das Zustandsfeld der Schmelze oberhalb des Kurvenzuges *adboefg*.
- II. Die Zustandsfelder, in denen eine Kristallart mit der Schmelze im Gleichgewicht ist:
  1. Mischkristalle von Fe und Fe<sub>2</sub>Si  
innerhalb des Feldes *adbeca* von 0—33.3 Atomproz. Si
  2. die Verbindung Fe<sub>2</sub>Si  
innerhalb des Feldes *boi* von 33.3—35 „ „
  3. die Verbindung FeSi  
innerhalb des Feldes *oefhno* von 35—76 „ „
  4. reines Si innerhalb des Feldes *gfk* von 76—100 „ „
- III. Die Zustandsfelder mit einer Kristallart:
 

Mischkristalle von Fe mit Fe<sub>2</sub>Si innerhalb des Feldes *uabp* von 0—33.3 Atomproz. Si.
- IV. Die Zustandsfelder mit zwei Kristallarten:
  1. Fe<sub>2</sub>Si mit Eutektikum *o*  
innerhalb des Feldes *pioq* von 33.3—35 Atomproz. Si



2. FeSi mit Eutektikum *o*  
innerhalb des Feldes *9 onr* von 35—50 Atomproz. Si
3. FeSi mit Eutektikum *f*  
innerhalb des Feldes *r hfs* von 50—76 " "
4. Si mit Eutektikum *f*  
innerhalb des Feldes *sfkt* von 76—100 " "

Das Verhalten der hier vorkommenden Kristallarten gegen Mineralsäuren und Alkalien ist folgendes: Silicium wird von heißer Kalilauge schnell angegriffen, die Verbindung FeSi viel langsamer, kaum merklich die Verbindung Fe<sub>3</sub>Si und Fe. Umgekehrt ist das Verhalten der Salzsäure, welche Eisen schnell, Fe<sub>3</sub>Si erheblich langsamer, FeSi und Si nicht merklich angreift. Das Verhalten von Si und der Verbindung FeSi zu Natronlauge kann man zur Isolierung der letzteren aus den Reguli mit mehr als 50 Atomproz. Si benutzen. Ein Regulus mit 80 Atomproz. Si wurde mit kalter Natronlauge behandelt, wobei derselbe in zwei Tagen zu einem Pulver zerfiel, in dem 50.1 Atomproz. Fe und 50.7 Atomproz. Si gefunden wurden.

Betreffs der Härte der verschiedenen Kristallkonglomerate ergab sich, daß dieselbe mit wachsendem Eisengehalt abnimmt. Am härtesten ist das Silicium (etwas härter als Quarz), nur wenig weicher die Verbindung FeSi. Während die Verbindung Fe<sub>3</sub>Si etwa Apatithärte hat, nimmt die Härte der Mischkristalle mit steigendem Eisengehalt stark bis zur Flußspathärte ab.

In Tabelle 6 sind die auf gleiche Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit reduzierten Zeiten der Kristallisation für die bei konstanter Temperatur kristallisierenden Schmelzen zusammengestellt. Die auf gleiche Gewichtsmengen bezogenen Mittelwerte sind den Schmelzwärmen pro Masseneinheit angenähert proportional. Man

Tabelle 6.

	Schmelzpunkte	$\Delta x_{\cdot a}$	$\Delta x_{\cdot e}$	Mittel	Verhältniszahlen für Fe = 1	Auf gleiche Gewichtsmenge umgerechnet
Fe	1540	115	110	112	1	1
Fe <sub>3</sub> Si	1251	120	100	110	1.04	1.15
Eutektikum <i>o</i>	1235	130	130	130	1.16	1.25
FeSi	1448	255	245	250	2.2	2.9
Eutektikum <i>f</i>	1245	graphisch extrapol.		320	2.8	4.5
Si	1425	380	—	380	3.3	6.6

ersieht, daß die Schmelzwärme vom Silicium bis zum Eisen sehr erheblich abnimmt.

Bei den Reguli von 0 bis 47.5 Atomproz. Silicium war auf eine empfindliche Magnetnadel eine starke Wirkung, deren Stärke mit dem Siliciumgehalt deutlich abnahm, zu beobachten, während Reguli mit mehr als 50 Atomproz. Silicium auch auf eine empfindliche Magnetnadel keine Wirkung ausübten. Dieses Verhalten stimmt mit den Angaben von JOUVÉ<sup>1</sup>, welcher die Kräfte, mit denen gleiche Massen dieser Legierungen von einem starken Elektromagneten angezogen wurden, bestimmte, überein. JOUVÉ fand, daß die magnetische Permeabilität mit steigendem Siliciumgehalt abnimmt und zwar nicht kontinuierlich. Bei 33.3 und bei 50.0 Atomproz. Silicium finden sich Diskontinuitäten.

Bekanntlich vermindert sich die magnetische Permeabilität bei der Umwandlung des  $\alpha$ -Eisens in  $\beta$ -Eisen (bei 760°) ganz außerordentlich. Ein Rest der Permeabilität bleibt aber auch bei höheren Temperaturen zurück. Läßt man ein Stück Eisen in der Nähe einer nicht zu empfindlichen Magnetnadel abkühlen, so findet man, daß bei 760° die magnetische Permeabilität plötzlich auftritt, daß also die Magnetnadel auf das Eisen plötzlich zu wirken beginnt. Nun ergab sich bei der Feststellung der Temperatur des Verlustes der Permeabilität der Siliciumeisenlegierungen, daß derselbe sehr angenähert, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist, bei derselben Temperatur eintrat. Es wäre daraus zu schließen, daß die Gegenwart von Si die Umwandlungstemperatur des  $\beta$ -Eisens in  $\alpha$ -Eisen nicht merklich beeinflusst.

Tabelle 7.

Atomprozent Si	Umwandlungstemperatur
0.06	760 ± 5
10.4	750 ± 10
20.0	745 ± 10
29.1	735 ± 10
38.6	770 ± 10
47.5	720 ± 20

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 134 (1902), 1577.

Die thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation der Eisensiliciumschmelzen stimmen also sowohl mit der Struktur der Legierungen als auch mit den physikalischen Eigenschaften befriedigend überein. Dieselben werden bedingt durch die Bildung zweier Verbindungen  $\text{FeSi}$  und  $\text{Fe}_2\text{Si}$ , von denen die letztere in dem Zustandsdiagramm der Eisensiliciumlegierungen eine ganz besondere, beispiellose Stellung als Endglied einer Reihe von Mischkristallen einnimmt.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1905.

## Über Silikatanalyse II.

Von

EDUARD JORDIS und W. LUDEWIG.

Der eine von uns wies kürzlich nach<sup>1</sup>, daß beim fortgesetzten Auswaschen von Kieselgel, das mit Salzsäure aus Alkalisilikaten abgeschieden wurde, besonders bei Verwendung heißen Wassers, bei bestimmtem Reinheitsgrade auffallend große Mengen Kieselsäure löslich werden. Diese Erscheinung wird hervorgerufen durch die solbildende Fähigkeit kleiner Elektrolytmengen. Ferner war festgestellt worden<sup>2</sup>, daß bei Silikatanalysen konstante Fehler vorliegen, die trotz eintretender Fehlerkompensation kleine Verluste ergeben. Da nun bei diesen Analysen die Kieselsäure ebenfalls durch Salzsäure abgeschieden wird und schließlich als Gel erscheint, mußte die Art des Auswaschens von wesentlichem Einfluß sein.

Bei den Untersuchungen des anderen von uns<sup>3</sup> über Darstellung reiner kristallisierter Erdalkalisilikate und deren Verhalten gegen Alkalilaugen, über die später berichtet werden wird, wurde deshalb bei den rund 300 Analysen diesem Punkt besondere Aufmerksamkeit gewidmet und ein wertvolles Tatsachenmaterial gesammelt.

Der frühere Analysengang<sup>4</sup>, welcher dem üblichen entsprach, wurde dazu in einigen Punkten abgeändert. Die Vorbereitung der Proben, die Bestimmung des Wassergehaltes und die Abscheidung der Basen blieb dieselbe, dagegen wurde die Kieselsäure anders behandelt, wie im folgenden eingehend beschrieben wird.

<sup>1</sup> JORDIS, Kieselsäure III, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 200—208.

<sup>2</sup> JORDIS, Silikatanalyse I, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 362—367.

<sup>3</sup> W. LUDEWIG, Dissertation, Erlangen 1905.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 420.

1. Die 3 mal mit konzentrierter Salzsäure abgerauchten Proben wurden diesmal noch 2 mal mit reinem Wasser aufgenommen und zur Trockne gebracht, um alle Mineralsäure<sup>1</sup> möglichst zu entfernen.

2. Die Platinschalen, in denen diesmal ausschließlich gearbeitet werden konnte, blieben dann 2 Stunden lang bei 140°, statt 1 Stunde bei 110° im Trockenschrank, doch nicht zur stärkeren Entwässerung, sondern weil dann die Silikate vollständiger aus den Schalen entfernt werden konnten. An die Zeretzungsgefäße setzt sich ja<sup>2</sup> beim Abdampfen in konzentrischen Schichten entsprechend dem abnehmenden Flüssigkeitsstand ein Körper an, der nur mit starker Alkalilauge gelöst, nicht aber mechanisch entfernt werden kann. Diese Schichten blättern bei der höheren Temperatur reichlicher ab, so daß nur Mengen zurückbleiben, die Bruchteile von Milligrammen wiegen.

Die abgekühlte Masse wurde dann nicht mit Salzsäure, sondern mit lauwarmem Wasser aufgenommen, was hier beim Mangel basischer Salze unbedenklich ist.

Dies „Aufnehmen“ mit Säure und Wasser bildet nun eine scheinbar bisher unbeachtete, aber unter Umständen ausgiebige Fehlerquelle. Dem einen von uns und seinen früheren Mitarbeitern war es schon aufgefallen, daß abgerauchte oder geglühte Silikate oder auch pulverige Kieselsäure beim Benetzen mit Wasser, noch mehr mit starker Salzsäure im ersten Moment „rauchen“ oder „stauben“; doch kann die Erscheinung leicht übersehen werden, da sie nur kurz auftritt. Nunmehr wurde vor Zugabe von Flüssigkeiten stets ein Uhrglas aufgelegt, an dem in der Tat nachher stets sehr feine Tröpfchen zu sehen waren, um so reichlicher, je schneller der Zusatz erfolgte und je konzentrierter die Säure oder je wärmer die Flüssigkeit z. B. auch reines Wasser war. Bei der Säure bemerkt man zuweilen ein richtiges Aufbrausen. Aber auch mit destilliertem Wasser tritt es ein, wenn man dieses, wie einige Lehrbücher vorschreiben, heiß zu den Silikaten hinzugibt. Natürlich sind die Erscheinungen noch heftiger, wenn auch die Silikatmasse heiß ist, z. B. auf dem kochenden Wasserbad steht.

Wir ließen daher immer Schale samt Inhalt vollkommen erkalten, durchfeuchteten dann mit einigen unter dem Uhrglase am

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 20; **45** (1905), 366.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **42** (1905), 420.

Rand der Schale einlaufenden Tropfen höchstens lauwarmen Wassers und gaben dann erst Säure oder weiteres Wasser zu. Auch darf man die so behandelte Schale nicht sogleich auf ein siedendes Wasserbad setzen, weil sonst, besonders leicht bei Salzsäure, wohl infolge Siedeverzuges ein Aufschäumen eintritt. Vielmehr soll das Wasserbad durch Wegnahme der Flamme etwas ausgekühlt sein, so daß bei erneutem Anheizen eine allmähliche Erwärmung des Schaleninhaltes eintritt. Bei Beobachtung dieser Vorschriften wird das Spritzen fast ganz vermieden.

Die Ursache der Erscheinung liegt in der allgemein beobachteten Temperatursteigerung beim Benetzen feiner Pulver, die hier noch unterstützt werden kann durch das von VAN BEMMELN beobachtete Zerspringen getrockneter Gelteilchen, die mit Wasser wieder in Berührung kommen.

Daß dies Aufschäumen Verluste bedingen kann, ist augenscheinlich. Bedenkt man nun, daß Herr FLÜRSCHNEIN bei seinen Versuchen, aus denen Herr KEHRMANN<sup>1</sup> die Flüchtigkeit von Kieselsäure ableitete, bis zu 16 mal mit Salzsäure abgeraucht hat, so hat man hier schon eine seiner Fehlerquellen vor sich.

Für die praktische Analyse ergeben sich also die Regeln:

- a) Man decke auf die Gefäße mit Silikaten Uhrgläser, ehe man irgend eine Flüssigkeit zugibt;
- b) Man lasse vorher die Gefäße erkalten;
- c) Man gebe nie heiße Flüssigkeiten, auch nicht Wasser zu, und durchfeuchte die trockenen kalten Silikate zuerst vorsichtig mit einigen Tropfen kalten Wassers, besonders ehe man Salzsäure zusetzt.
- d) Man stelle die Gefäße nie auf schon siedende Wasserbäder, sondern lasse diese zuerst etwas auskühlen.

4. Früher stand die dem Trockenschrank entnommene Probe  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Salzsäure, wurde dann mit Wasser aufgenommen, 6 mal dekantiert und 6 mal mit heißem Wasser ausgewaschen. Jetzt wurde sie also nur mit Wasser aufgenommen, einige Zeit digeriert und 4 mal nach dem Absetzen dekantiert. Die aufs Filter gespülte Kieselsäure wurde mit heißem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit keine Chlorreaktion mehr gab. Wie sich herausstellte, ist das nach 10—12 maligem Auswaschen sicher der

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 105—107; vergl. dazu 42 (1904), 418 Anmerkung; 45 (1905), 367.

Fall, so dafs später immer 12 mal nachgewaschen wurde, mit der Vorsicht, stets vollkommen abtropfen zu lassen.

Die Kieselsäure mußte nach dem neuen Verfahren viel chlorfreier sein, als die früher erhaltene, weil ja zuletzt noch 2 mal mit Wasser abgeraucht und dann nur mit Wasser aufgenommen wurde. Infolgedessen sollte nun eine gröfsere Menge „durchgelaufen“ sein, wenn die Beobachtungen an reinem Gel auf die Analysenkieselsäure übertragen werden können. In der Tat traf die Voraussetzung auch ein!

Neu war dagegen die Feststellung, dafs für die durchgelaufene Menge die Basis des Silikates maßgebend ist und dafs Alkalien selbst in kleinen Mengen die Löslichkeit außerordentlich steigern. Die Rolle der Alkalien ist ja für die Silikattechnik von großer Bedeutung, ohne dafs man aber viel Sicheres darüber weiß. Daher muß man ihrer Wirkung besonders nachgehen. Hier sei nur betont, dafs unsere Beobachtung die Meinung von der stark „aufschließenden“ Wirkung der Alkalien bestätigt.

Die Kieselsäure in den Filtraten wurde sorgfältig bestimmt und gefunden, dafs sie:

bei reinen Baryumsilikaten meist unbestimmbar gering war;  
bei Strontiumsilikaten bis zu 0.5 % (1.0 %)  $\text{SiO}_2$  betrug;  
bei Calciumsilikaten bis zu 12.0 % (15 %)  $\text{SiO}_2$  anstieg.

In Gegenwart von Alkalien erreichte ihr Betrag bei:

Baryumsilikaten	7 % (20 %) $\text{SiO}_2$
Strontiumsilikaten	7 % (18 %) $\text{SiO}_2$
Calciumsilikaten	9 % (22.5 %) $\text{SiO}_2$

Die eingeklammerten Werte sind auf die Menge der  $\text{SiO}_2$ , die anderen aufs angewandte Silikat bezogen. Ausdrücklich sei daran erinnert, dafs diese Zahlen nur für unseren Analysengang gelten, der angelegt war das Maximum an Löslichkeit zu erreichen. Doch geben die analytischen Handbücher Beträge bis zu 5 %  $\text{SiO}_2$  in den Filtraten an.

Unsere Beobachtungen sind wichtig für die Theorie der Hydrosole! Läßt man Salzsäure in der Kieselsäure, wie bei dem früheren Analysengang, oder wäscht man mit saurem Wasser, wie es die Herren C. FRIEDHEIM und A. PINAGEL<sup>1</sup> tun, so ist die Löslichkeit

---

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 410 f.

von  $\text{SiO}_2$  beschränkt, auch bei Gegenwart von Alkalisalzen. Entfernt man aber die Säure so weit als möglich, wobei die Alkalien ja als Chloride, wie im anderen Fall, vorhanden bleiben, so steigt die Löslichkeit so ungemein, trotzdem die Elektrolyte dies doch eigentlich verhindern sollten, weil man die Kieselsäure doch als Hydrosol in der Flüssigkeit vermutet. Die Filtrate sind aber ganz klar, folglich versagt hier die koagulierende Wirkung, die nach der alten Theorie eintreten sollte, oder man hat kein Hydrosol.

Man muß sich also nach neuen Vorstellungen umsehen, um den merkwürdigen Einfluß der Basen zu verstehen, der bei der nahen Verwandtschaft von Baryum, Strontium und Calcium kein spezifischer sein kann. Nun unterscheiden sich die entsprechenden Silikate aber dadurch, daß  $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  leicht gut kristallisiert erhalten werden kann,  $\text{SrSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nur schwierig,  $\text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aber nur auf einem Umwege<sup>1</sup>, und daß sie von Wasser in gleicher Reihenfolge zunehmend leichter zersetzt werden. Dabei entstehen, wie schon das Mikroskop zeigt, amorphe Massen. Daher wird beim  $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SrSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiertes Silikat, bei den anderen, besonders den mit Alkali behandelten, aber wesentlich amorphes Material von Salzsäure zerlegt und der nächste Schluf muß also dahin lauten, daß aus kristallisierten Stoffen ein  $\text{SiO}_2$  mit anderen Eigenschaften entsteht, als aus amorphen. Dies muß natürlich weiter untersucht und geprüft werden, findet aber eine Stütze darin, daß alle Stoffe, aus denen man bisher  $\text{SiO}_2$ -Gel u.s.w. abschied und es event. zuerst als Sol bekam, nicht kristallisiert waren. Das gilt von den stark hydrolysierten Alkalisilikaten ebenso, wie von den Halogenen ( $\text{SiCl}_4$ ), Estern [ $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ] u. a. Derivaten ( $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ ), die ja zuerst verseift, d. h. hydrolysiert werden müssen. Die verschiedenen Zustände, in denen man die Kieselsäure in der Natur vorfindet, würden danach in anderem Lichte erscheinen.

Jedenfalls ist aber die Angabe des Herrn FLÜRSCHMIDT, seine Filtrate seien frei von Kieselsäure gewesen, weder nach dem neuen noch nach dem alten Analysengang wahrscheinlich und widerspricht unseren Erfahrungen durchaus. Die Herren FRIEDHEIM und PINAGEL haben ja auch inzwischen analytische Belege dagegen geliefert.

5. Die ausgewaschene Kieselsäure wurde wie früher zur Wägung vorbereitet und gebracht. In den Filtraten wurden die Basen ge-

---

<sup>1</sup> Darüber wird in späteren Mitteilungen berichtet werden.



lt und ebenfalls wie früher bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen zeigen, daß höchstens Spuren von  $\text{SiO}_2$  von ihnen eingelassen worden sein können. Eine Prüfung mit Flußsäure unterhalb aus Gesundheitsrücksichten, soll aber gelegentlich nachgeholt werden.

Die Gewinnung der Basen aus den Filtraten führte zu einigen neuen Beobachtungen.  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{SiSO}_4$  wurden natürlich aus schwefelsaurer Lösung gewonnen. Weder beim Ansäuern noch beim Erwärmen oder Versetzen mit Alkohol fiel  $\text{SiO}_2$  aus, die Flüssigkeiten blieben ganz klar. Sollte dagegen Kalk aus ammoniakalischer Lösung als Oxalat gefällt werden, so trübten sich die schwach ammoniakalisch gemachten Flüssigkeiten beim Erwärmen, indem ein fein verteilter Körper entstand, der kurz vor dem Sieden unter starkem Aufschäumen gallertig wurde. Er stellt sicher irgend ein Silikat vor, ist aber nicht isoliert und untersucht worden. Beim Zusatz von Salzsäure löste er sich sofort, ohne bei genügender Ueberschussmenge wieder zu erscheinen, wenn man aufs neue ammoniakalisch machte. Setzte man gleich anfangs viel Salzsäure oder hinreichend Chlorammonium, so entstand keine Trübung, weder beim Versetzen mit Ammoniak, noch beim Erwärmen; die Lösung blieb klar und der Kalk konnte als Oxalat gefällt werden.

Auch hier versagt die Theorie der Kolloide, die Ausfällung durch Zusatz so vieler Elektrolyte verlangt! Dagegen erinnert diese Erscheinung des Chlorammoniums an die von mir schon einmal hervorzuheben alte Beobachtung von C. J. B. KARSTEN.<sup>1</sup> Den „Schutzkolloiden“ muß man also „Schutzelektrolyte“ an die Seite stellen.

6. In den von den Basen erhaltenen Filtraten war also neben den Alkalien und Salzen noch die durchgelaufene Kieselsäure. In ihrem Nachweis dampft man am besten in breiten Bechergläsern über dem Sandbad ein, weil man so die Vorgänge beobachten kann, während in Porzellanschalen geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  der Beobachtung leicht entgehen. Nach genügender Einengung, bei unseren Mengenhältnissen etwa bis zur Hälfte des Volumens, beginnt an der Oberfläche eine Trübung einzutreten, die nach unten fortschreitet, die ganze Flüssigkeit mit feinen Kieselsäureflockchen erfüllt ist. Man dampft völlig zur Trockne, verjagt Säuren und Ammonsalze, wäscht dreimal mit Salzsäure ab und verfährt wie beschrieben.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 6 (1828), 351—361.

Dann erhält man die durchgelaufene  $\text{SiO}_2$ , bis auf den Rest natürlich, der auch jetzt wieder durchläuft, der aber unterhalb der Fehlergrenze liegt.

Dampfte man die neuen Filtrate nochmals ein, so wurde nur in Ausnahmefällen bei sehr viel Alkalisalzen nochmals eine geringe Menge  $\text{SiO}_2$  bemerkt, sonst aber nicht. Schliesslich bestimmt man dann die Alkalien als Sulfate.

7. Die Resultate von 286 nach diesem Gange ausgeführten Analysen sind in folgender Tabelle vereinigt. Die Berechnung entspricht der früher angewandten. Die Einzelheiten der Darstellung der Präparate usw. werden erst in späteren Arbeiten besprochen werden, sind auch für den Erfolg der Analysen erst in zweiter Linie maßgebend, denn die Fehlerzahlen sind alle nur klein. Die Differenzen der Mittelwerte gegen 100 % sind auch hier immer negativ, aber geringer als früher und zum Teil so gering, als man

Nr.	Mittelwert in %	Differenz gegen 100 %	Analysen- fehler ± %	Mittlerer Fehler ± %	Bestimmt wurde
1—8	99.92	0.08	0.050	0.018	$\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9—22	99.92	0.08	0.254	0.068	Ba, Na, $\text{SiO}_2$
23—34	99.77	0.23	0.198	0.044	„
35—46	99.95	0.05	0.045	0.013	„
47—58	99.96	0.04	0.060	0.017	„
59—70	99.85	0.15	0.196	0.056	Ba, K, $\text{SiO}_2$
71—82	99.93	0.07	0.030	0.009	„
83—94	99.87	0.13	0.043	0.012	„
95—106	99.92	0.08	0.028	0.008	„
107—126	99.82	0.18	0.116	0.026	$\text{SrSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
127—138	99.87	0.13	0.056	0.002	Sr, Na, $\text{SiO}_2$
139—150	99.92	0.08	0.104	0.030	„
151—162	99.90	0.10	0.058	0.018	„
163—174	99.90	0.10	0.040	0.012	Sr, K, $\text{SiO}_2$
175—186	99.86	0.14	0.052	0.018	„
187—198	99.89	0.11	0.027	0.008	„
199—214	99.81	0.19	0.179	0.085	$\text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
215—226	99.88	0.12	0.062	0.018	Ca, Na, $\text{SiO}_2$
227—238	99.85	0.15	0.030	0.017	„
239—250	99.86	0.14	0.044	0.013	„
251—262	99.88	0.12	0.044	0.013	Ca, K, $\text{SiO}_2$
263—274	99.83	0.17	0.037	0.009	„
275—286	99.88	0.12	0.022	0.006	„

es nur immer wünschen kann, bei einer Methode, der ein konstanter Fehler anhaftet.

Unsere Untersuchung beweist wieder, daß die Verhältnisse bei Silikaten viel verwickelter sind, als man gewöhnlich annimmt, und daß auch auf scheinbar so wohlbekanntem Gebiete noch manch Unerklärliches vorgeht. Sie zeigt aber auch wieder, daß man sehr genaue Resultate erzielen kann, wenn man sorgfältig arbeitet und alle Kleinigkeiten nach den Regeln der analytischen Kunst beachtet. Die üblichen empirischen Vorschriften wurden in Einzelheiten ergänzt; ihre Forderung, mit saurem Wasser auszuwaschen, sichert nicht nur die Befreiung der Analysenkieselsäure von basischen Salzen, sondern vermindert auch ihre Löslichkeit, was bisher vielleicht nicht so sicher erwiesen war.

Wenn dabei auch Chlor oder Salzsäure in der Kieselsäure bleibt, so wirkt das als Fehlerkompensation<sup>1</sup> gegen die Löslichkeit. Dennoch ist es in allen Fällen nötig, die Filtrate genau und mit Sorgfalt zu prüfen, will man sich vor beträchtlichen Irrtümern bewahren.

7. Schliesslich haben wir noch besondere Versuche angestellt, um die Behauptung des Herrn KEHRMANN zu widerlegen, daß die Verluste des Herrn FLÜRSCHHEIM, für die wir mehrere Gründe schon anführten, auf Flüchtigkeit der Kieselsäure beruhen.

a) Reines Kieselgel wurde im Platintiegel vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht, fünfmal mit Salzsäure unter den beschriebenen Vorsichtsmaßregeln durchfeuchtet und nach dem Abrauchen geglüht:

Tiegel + SiO <sub>2</sub>	= 24.0409 g
mit HCl behandelt 1 mal	= 24.0409 g
2 „	= 24.0407 g
3 „	= 24.0405 g
4 „	= 24.0405 g
5 „	= 24.0405 g
angewandt:	0.2439 g SiO <sub>2</sub>
Verlust:	0.0004 g = 0.16 ‰.

Die geringe Abnahme von 0.4 mg rührt wohl von ein wenig Alkali oder Eisen her, die beide von SiO<sub>2</sub>-Gelen so hartnäckig fest-

<sup>1</sup> FRIEDHEIM und PINAGEL finden (l. c. 411) bei Analyse 2 nach 15-maligem Eindampfen 1.2 mg Zunahme.

gehalten werden und allmählich als Chlorid fortgehen. Eine bestimmte Aussage läßt sich auf so geringe Differenzen nicht gründen.

b) Bis zur Gewichtskonstanz geglühtes Kieselgel wurde in einer Platinschale mit Natron- und Kalilauge (1 Na : 1 K) gelöst, mit Salzsäure zersetzt und wie beschrieben behandelt. Die Lauge wurde statt  $\text{NaKCO}_3$  genommen, um das Spritzen bei Zugabe der Salzsäure zu vermeiden.

$\alpha$ ) 0.2625 g  $\text{SiO}_2$  lösen sich in ca. 4 Stunden auf dem Wasserbade in:

8.99 ccm KOH (1 ccm = 0.0502 g KOH)  
 und 3.82 ccm NaOH (1 ccm = 0.0857 g NaOH)

gefunden: Rückstand = 0.2585 g  $\text{SiO}_2$   
 im Filtrat = 0.0087 g  $\text{SiO}_2$  = 1.41 %  
Sa. = 0.2622 g  $\text{SiO}_2$   
 Differenz = 0.0003 g  $\text{SiO}_2$  = 0.11 %

$\beta$ ) 0.2550 g  $\text{SiO}_2$  in gleicher Weise gelöst:

gefunden: Rückstand = 0.2497 g  $\text{SiO}_2$   
 im Filtrat = 0.0050 g  $\text{SiO}_2$  = 1.96 %  
Sa. = 0.2547 g  $\text{SiO}_2$   
 Differenz = 0.0003 g  $\text{SiO}_2$  = 0.12 %

in bester Übereinstimmung mit dem vorigen Befund.

Bei diesen Analysen waren die Filtrate nur zu  $\frac{3}{4}$  abgedampft und die Kieselsäureflocken dann abfiltriert worden, weil wir wußten, daß damit nur ein sehr geringer Fehler entsteht. Um aber allen Einreden die Spitze abzurechen, wurde auch noch genau nach FLÜRSCHHEIM mit  $\text{NaKCO}_3$  geschmolzen und die  $\text{SiO}_2$  im Filtrat mit aller Sorgfalt nach völliger Verdampfung bestimmt. Die Resultate sind folgende:

c)  $\alpha$ ) 0.2108 g  $\text{SiO}_2$  geschmolzen mit ca. 1 g  $\text{NaKCO}_3$

gefunden: Rückstand = 0.2063 g  $\text{SiO}_2$   
 im Filtrat = 0.0044 g  $\text{SiO}_2$  = 2.09 %  
Sa. = 0.2107 g  $\text{SiO}_2$   
 ab Filterasche = 0.0001 g  
0.2106 g  $\text{SiO}_2$   
 Differenz = 0.0002 g  $\text{SiO}_2$  = 0.09 %

β) 0.2416 g  $\text{SiO}_2$  und ca. 1 g  $\text{NaKCO}_3$  geschmolzen

gefunden: Rückstand = 0.2342 g  $\text{SiO}_2$   
im Filtrat = 0.0073 g  $\text{SiO}_2$  = 3.02 %  

---

Sa. = 0.2415 g  $\text{SiO}_2$   
ab Filterasche = 0.0001 g  

---

0.2414 g  $\text{SiO}_2$   
Differenz = 0.0002 g  $\text{SiO}_2$  = 0.08 %

Wir glauben, daß nach diesen Resultaten und denen von FRIEDHEIM und PINAGEL niemand mehr von der Flüchtigkeit der Kieselsäure überzeugt sein wird. Gleichzeitig zeigen sie aber auch, daß man mit einem Verlust von rund 0.1 %, berechnet auf Kieselsäure, auch bei sorgfältigster Arbeit rechnen muß.<sup>1</sup> Denn die beiden letzten Analysen bringt überhaupt nur der zustande, der sich vorher an mehreren Hundert Silikatanalysen eingeübt hat.

<sup>1</sup> Nimmt man größere Mengen zur Analyse, so kann der Fehler natürlich relativ verkleinert werden.

*Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1905.

## Über das Nitrosylfluorid (NOF).

Von

OTTO RUFF und KURT STÄUBER.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Veröffentlichungen von MOISSAN und LEBEAU über die Wirkung des Fluors auf die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs<sup>1</sup> und über die Darstellung und die Eigenschaften des Nitrylfluorids<sup>2</sup> (NO<sub>2</sub>F) veranlassen uns, von einer seit längerer Zeit bearbeiteten Versuchsreihe zu berichten, welche ähnlichen Zielen galt, auf anderen Wegen jedoch zu einer anderen als der von MOISSAN beschriebenen Fluorstickstoffverbindung, nämlich zu dem Nitrosylfluorid NOF geführt hat.

Der eine von uns hat gemeinschaftlich mit E. GEISEL<sup>3</sup> Mitteilungen gemacht über Versuche zur Darstellung eines Fluorstickstoffs, welche ergebnislos verlaufen waren; sie waren gleichwohl für uns die Ursache, der Frage näher zu treten, ob nicht andere Fluorstickstoffverbindungen existenzfähig sein würden und zwar insbesondere solche, welche dem Nitrosylchlorid und dem (nicht mit Sicherheit bekannten) Nitrylchlorid entsprechen würden. Frühere Versuche in ähnlicher Richtung waren bei Beginn unserer Arbeit, soweit sich übersehen liefs, nur von GORE<sup>4</sup> und von MOISSAN<sup>5</sup> angestellt worden. GORE hatte wasserfreie Flußsäure auf konzentrierte Salpetersäure wirken lassen, ohne eine Reaktion zu bemerken, dagegen bei der Destillation von Natriumfluorid mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure eine Flüssigkeit erhalten, deren Beschreibung den Eindruck erwecken mufs, als ob es sich um eine neue chemische Verbindung handelte.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> MOISSAN und LEBEAU, *Compt. rend.* 140 (1905), 24. 1573.

<sup>2</sup> Ebendas. 140 (1905), 25. 1621.

<sup>3</sup> RUFF und GEISEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2677.

<sup>4</sup> GORE, *Journ. Chem. Soc.* 22 (1869), 391. 393.

<sup>5</sup> MOISSAN, *Das Fluor*, S. 134.

<sup>6</sup> DAMMER, Bd. II 1, S. 71.

MOISSAN hatte eine lebhaftere Reaktion zwischen Fluor und Salpetersäure beobachtet, deren Reaktionsprodukte jedoch nicht weiter untersucht. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit, daß MOISSAN seine Versuche mit elementarem Fluor früher oder später auch bezüglich der übrigen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen ergänzen würde — was inzwischen eingetreten ist — haben wir diesen Weg nicht ins Auge gefaßt, sondern uns auf eine Wiederholung und Erweiterung der Versuche GORES beschränkt und dann den Ersatz des Chlors im Nitrosylchlorid durch Fluor mittels Fluorsilber versucht. Dieses ist uns nach mancherlei mühevollen Versuchen schließlich auch gelungen und hat uns das dem Fluor wie auch dem Nitrylfluorid in seinen Eigenschaften so überaus ähnliche Nitrosylfluorid geliefert.

### Experimentelles:

#### Wiederholung und Erweiterung der Versuche von Gore.

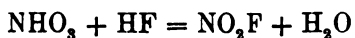
1. Ca. 45 ccm wasserfreie Flußsäure<sup>1</sup> wurden in einer Platinretorte auf etwa 25 ccm wasserfreier Salpetersäure (im Vakuum über Schwefelsäure destilliert) verdichtet, längere Zeit in einer Kältemischung von Eis und Salz sich selbst überlassen und dann mittels des von dem einen von uns früher beschriebenen Platinapparates<sup>2</sup> fraktioniert. Dabei ging, während die Siedetemperatur andauernd gleichmäßig bis 80° stieg, erst fast reine Flußsäure, dann zwischen 40 bis 50° Flußsäure mit etwa 10% Salpetersäure über. Die mittleren Fraktionen mit etwa 10% Salpetersäure machten die Hauptmenge aus; diese wurden wiederholt weiter fraktioniert, in ihren einzelnen Fraktionen auch analysiert und erwiesen sich dabei in jeder Hinsicht als einfache Gemische von wasserfreier Flußsäure und Salpetersäure; Fraktionen von konstantem Siedepunkt waren nicht zu erhalten. Die flußsäurereicheren verloren durchweg schon in der Kälte Flußsäure. Das Auftreten von gasförmigen Produkten wurde nicht beobachtet. Die Bildung einer chemischen Verbindung aus beiden Substanzen liefs sich zwischen 0° bis 80° also nicht feststellen.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Über die Darstellung der wasserfreien Flußsäure, siehe RUFF u. PLATO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 675.

<sup>2</sup> RUFF und PLATO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 677.

<sup>3</sup> Eine stärkere Erwärmung, welche auf eine solche gleichfalls hätte hindeuten können, trat beim Vermischen von Flußsäure mit Salzsäure nicht ein.

2. Die Destillation von Natriumfluorid und Kaliumnitrat mit konzentrierter Schwefelsäure aus einem Ölbad wurde genau in der von GORE angegebenen Weise ausgeführt. Die Substanz wurde in den angegebenen Mengenverhältnissen in einer Platinretorte unter guter Kühlung gemischt und die Destillation so geleitet, daß die Badtemperatur allmählich 232° erreichte. Das Destillat bildete eine durch Stickoxyde gelblich gefärbte Flüssigkeit mit den von GORE angegebenen Eigenschaften. Sie liefs aber bei der Fraktionierung keine festen Siedepunkte erkennen und die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen änderte sich stetig mit der Temperatur. Es lag auch hier ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure vor, das sich von dem vorigen nur durch einen größeren Wassergehalt unterschied (dieser stammte aus der Schwefelsäure, welcher wasserfreie Flußsäure Wasser entzieht); durch das Wasser wurde der Endsiedepunkt von 80° auf 120° erhöht. Das Auftreten anderer gasförmiger Produkte als von Stickoxyden wurde nicht beobachtet; man hätte event. die Bildung von Nitrylfluorid nach der Gleichung:



erwarten können.<sup>1</sup>

3. Ähnlich wie bei der Darstellung des Nitrosylchlorides versuchten wir, durch Erhitzen von Nitrosylschwefelsäure mit Natriumfluorid ein Nitrosylfluorid zu gewinnen und wandten hierbei ebenso, wie dies weiter unten beschrieben werden wird, der Untersuchung der dabei entstandenen in gewöhnlicher Kältemischung nicht kondensierbaren Gase unsere besondere Aufmerksamkeit zu. Diese enthielten aber nur Stickoxyde und unter den leichter kondensierbaren Anteilen auch Flußsäure.

#### Umsetzung von Nitrosylchlorid<sup>2</sup> mit Silberfluorid<sup>3</sup>.

Wurde Fluorsilber mit Nitrosylchlorid zusammen in einem trockenen Glasrohr eingeschmolzen, so waren nach einiger Zeit die

<sup>1</sup> Auch die theoretisch mögliche Bildung von Fluorsulfonsäure wurde nicht beobachtet.

<sup>2</sup> Die Darstellung des Nitrosylchlorids geschah durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Natriumchlorid bei 85°. TILDEN, *Soc.* [2] 12, 630. — GIRARD und PABST, *Bl.* [2] 30, 531.

Es wurde stets in zugeschmolzener Flasche aufbewahrt, welche mit längerem Ansatzrohr versehen war, und dieser nach dem Öffnen in der Weise entnommen, daß das Ansatzrohr mit der übrigen Apparatur verschmolzen wurde, sodaß das NOCl dann eindestilliert werden konnte.

<sup>3</sup> MOISSAN, „Das Fluor“, S. 189.



Wandungen des Rohres angeätzt. Beim Öffnen entwichen Siliciumtetrafluorid und Stickoxyde, während das angewandte Fluorsilber zum großen Teil in Silberchlorid übergegangen war. In dieser Beobachtung war die erste Andeutung für die Möglichkeit der Bildung eines Nitrosylfluorids gegeben.

Im Hinblick darauf, daß ein Erfolg auf diesem Gebiet im wesentlichen von der Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten abhängt, welche bei Fluorverbindungen vor allem durch die Unbrauchbarkeit der dem Chemiker sonst geläufigen Apparate bedingt werden, sollen die Bemühungen, welche zur endlichen Reindarstellung des Nitrosylfluorids führten, in ihren Hauptzügen nachstehend kurz skizziert werden.

Vorversuche: Abgewogene Mengen von Fluorsilber und Nitrosylchlorid wurden in einem sorgfältig getrockneten Glasrohr eingeschmolzen und mehr oder weniger lange Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Röhre wurde alsdann in flüssiger Luft gekühlt, geöffnet und mit einem gläsernen Zueihahnkolben (s. Fig. A) verbunden. Die beim allmählichen Auftauen des Inhaltes der Schiefsröhre auftretenden Gase wurden in diesem Kolben mittels flüssiger Luft wieder kondensiert. Das erhaltene Gas wurde an der Quecksilberpumpe einer fraktionierten Destillation unterworfen;<sup>1</sup> die einzelnen Fraktionen wurden über erhitztes Natrium geleitet, um event. die Gegenwart gasförmiger Fluoride festzustellen. Solche ließen sich aber nur in der ersten im Vakuum unter  $-100^{\circ}$  abgehenden Fraktion beobachten, welche sich unter Kieselsäureabscheidung mit Wasser zersetzte und dementsprechend Siliciumtetrafluorid enthielt. Die Bildung anderer fluorhaltiger Gase war nicht nachzuweisen.

Die gleichen Versuche wurden in der Form wiederholt, daß die Glasröhren zuvor in ihrem unteren Teil stark paraffiniert wurden. Unter solchen Umständen wurde das Glas an dem oben nicht paraffinierten Teil der Röhre stark angeätzt, offenbar infolge der Bildung eines leichtflüchtigen, glasätzenden Fluorids. Die beim Öffnen der Röhre entweichenden Gase enthielten neben Stickoxyden und Nitrosylchlorid wieder nur Siliciumtetrafluorid; dagegen befand sich an der Spitze der Glasröhre eine Kruste, die salpetrig-saure Salze enthielt. Diese Beobachtung ließ sich nur durch die Bildung eines gasförmigen Stickstoffsauerstofffluorids erklären, welches sich mit dem Glase umgesetzt hatte.

<sup>1</sup> Die Versuchsanordnung entsprach im allgemeinen der von uns sonst auch für Dampfdichtebestimmungen benutzten. RUFF und ALBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 57.

Der Versuch hatte gleichzeitig gezeigt, daß Paraffin im Gegensatz zu Glas von den gebildeten Gasen nur wenig angegriffen wurde. Leider ließen sich paraffinierte Gefäße trotzdem nicht weiter verwenden, da das Paraffin bei starker Abkühlung der Gefäße rissig wurde und absprang und diese Schwierigkeit sich trotz mancher Abänderungen nicht beheben liefs.

Um die Verwendung von Glas und Paraffin zu umgehen, liefsen wir uns eine mit Platin ausgefütterte Stahlbombe (Fig. C) anfertigen, ferner einen Zweihahnkolben aus Platin (Fig. A) und einen Einhahn-

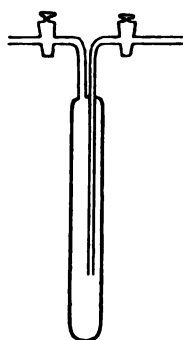


Fig. A.



Fig. B.

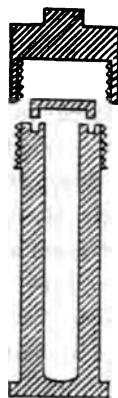


Fig. C.

kolben (Fig. B). Deren Größenverhältnisse und Form sind aus beistehend abgebildeter Zeichnung zu entnehmen, in der die Maße im Verhältnis 1 : 5 gegeben sind.

In diese Bombe kamen wechselnde Mengen von Fluorsilber. Zur Beschickung mit Nitrosylchlorid unter Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit wurde sie in einem, mit völlig getrockneter Kohlensäure erfüllten Glaszylinder mit fester Kohlensäure gekühlt; dann wurde das abgewogene Nitrosylchlorid eindestilliert. Die fertig beschickte Bombe wurde während 5 bis 6 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Dann wurde ihr Inhalt mit Hilfe von flüssiger Luft verdichtet, die Bombe selbst geöffnet und dem Platinkolben (Figur A) mit Paraffin angedichtet. Die während des Auftauens entweichenden Gase wurden wie früher kondensiert. In diesen Gasen, welche noch viel Nitrosylchlorid enthielten, liefs sich bei den zwischen ca.  $-40^{\circ}$  und  $-14^{\circ}$  übergehenden Fraktionen ein Fluorid nachweisen. Die Mengen des gebildeten neuen Fluorids waren aber zu gering, um eine Trennung von dem mitübergangenen Nitrosylchlorid zu

gestatten; auch war die Fernhaltung jeder Spur von Feuchtigkeit beim Beschicken, wie beim Öffnen der stark gekühlten Bombe trotz aller Vorsichtsmafsregeln nur mit grofser Schwierigkeit erreichbar; es traten daher meist auch Stickoxyde auf, die die Reindarstellung unseres neuen Gases auf diesem Wege fast unmöglich machten. Die Platindichtungen des Deckels der Bombe hielten nur wenigen Versuchen stand, so dafs z. B. bei dem letzten Versuch überhaupt kein fluorhaltiges Gas mehr zu beobachten war: dafür war das Eisen unterhalb des Platinbelages der Dichtung in Ferrifluorid verwandelt worden. Endlich lag noch eine besondere Schwierigkeit darin, dafs sich während des Beschickens der Bombe deren Inhalt mit Kohlensäure füllte, welche sich den bei der Reaktion entstandenen Gasen gleichfalls beimischte, und deren Entfernung bei der Fraktionierung grofse Verluste an dem neuen Gase zur Folge hatte.

War es uns bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Apparat nicht möglich gewesen, das neue Fluorid in reiner Form und fafsbaren Mengen zu erhalten, so gelang uns dies schliesslich doch bei höherer Temperatur im offenen Platinrohr. Der nach mancherlei Versuchen endgültig verwendete

#### **Apparat und die Darstellungsweise**

waren folgende:

Ein Glaskolben, der das Nitrosylchlorid enthielt, war vermittelt eines rechtwinkligen Glasrohres durch einen Paraffinstopfen mit einem 60 cm langen und 1 cm weiten Platinrohr verbunden; der Glaskolben selbst befand sich in einem WEINHOLDSchen Gefäfs, umspült von einem Alkoholbad von  $-5^{\circ}$ . Das Platinrohr war mit sorgfältig getrocknetem Fluorsilber beschickt und wurde in einem 45 cm langen Asbestkasten auf  $200^{\circ}$  bis  $250^{\circ}$  erhitzt; am anderen Ende des Platinrohres war der Zweihahnkolben aus Platin (A) vermittelt eines Paraffinstopfens eingedichtet, zum Schutz der Paraffinstopfen wurden die Enden des Platinrohres durch Kühlschlangen aus Bleirohr gekühlt. Ein Chlorcalciumrohr am Ausgang des Zweihahnkolbens schlofs die ganze Apparatur gegen Luftfeuchtigkeit ab.

Bei der Temperatur von  $-5^{\circ}$  destillierte das Nitrosylchlorid aus dem Vorratsgefäfs mit genügend geringer Geschwindigkeit durch das Platinrohr über das Fluorsilber weg, um dabei zum gröfsten Teil in Nitrosylfluorid überzugehen, welches in dem durch flüssige Luft gekühlten, vorgelegten Platinkolben A kondensiert wurde. Die Destillation von etwa 10 bis 15 g Nitrosylchlorid nahm unter diesen Be-

dingungen etwa 3 Stunden in Anspruch. Um das in die Vorlage unverändert übergegangene Nitrosylchlorid zu entfernen, wurde die Operation wiederholt. Zu dem Zweck verbanden wir den Kolben A mit einem zweiten Kolben aus Platin B mittelst eines stark paraffinierten Glasrohres, evakuierten beide Kolben an der Luftpumpe, während der das Gas enthaltende gleichzeitig durch flüssige Luft gekühlt wurde. Dann wurde die flüssige Luft vom Platinkolben A zum Kolben B gebracht, so daß sich der erste erwärmen mußte, wobei die darin vorhandenen Gase zum zweiten überdestillierten. Kolben B wurde nun anstatt des Glasgefäßes an der einen Seite des Platinrohres mittelst eines gut paraffinierten Glasrohres angeschlossen, während an der anderen wieder Zweihahnkolben A befestigt wurde; dann wurde die Destillation nochmals in der Weise wiederholt, daß die Temperatur des zweiten Kolbens mittelst eines Alkoholbades von  $-65^{\circ}$  durch Einblasen von Luft langsam auf ungefähr  $+5^{\circ}$  gebracht wurde.

Zur völligen Reinigung des auf diese Weise gewonnenen, noch immer Nitrosylchlorid enthaltenden Nitrosylfluorids mußte es schließlich einer weiteren fraktionierten Destillation unterworfen werden.

Es wurde deshalb von neuem in derselben Weise wie oben aus dem Zweihahnkolben A in den Einhahnkolben B zurückdestilliert und dann wieder aus dem letzteren in den ersteren, derart, daß der Einhahnkolben B in ein auf  $-70^{\circ}$  bis  $-63^{\circ}$  gekühltes Alkoholbad eingesetzt wurde, dessen Temperatur durch einen Kohlensäurestrom allmählich auf  $-50^{\circ}$  gebracht wurde, während der Kolben A gleichzeitig durch flüssige Luft gekühlt blieb, jedoch mit der Atmosphäre mittelst eines Chlorcalciumrohres in dauernder Verbindung stand. Mit dem so gereinigten Gas wurden die nachstehend beschriebenen Versuche und Analysen angestellt. Es erwies sich danach als reines Nitrosylfluorid.

#### Eigenschaften:

Zur Erkennung von dessen Farbe, Schmelzpunkt und Siedepunkt wurde es durch eine Reihe von Glaskugeln geleitet, deren erste von etwa 5 ccm Inhalt in flüssiger Luft gekühlt wurde, während die übrigen zwei durch ein Phosphorperoxydrohr mit der Atmosphäre in Verbindung standen. Die Glaskugeln waren mit Schwefel an den Platinkolben angedichtet und auf das Sorgfältigste von jeder Spur Feuchtigkeit befreit worden. Beim Erwärmen des Vorratsgefäßes auf ca.  $-60^{\circ}$  begann das Gas lebhafter in die erste Kugel

einzutreten. Es verdichtete sich in der flüssigen Luft zu einer farblosen Masse<sup>1</sup>. Die erste Kugel wurde dann in eine Petroläther-kältemischung von  $-145^{\circ}$  gebracht. Letztere wurde durch Einleiten von Kohlensäure allmählich erwärmt; bei ca.  $-134^{\circ}$  schmolz dann die weiße Masse zu einer fast farblosen Flüssigkeit<sup>2</sup>, welche bei ca.  $-56^{\circ}$  siedete.

Die Temperatur wurde auf thermoelektrischem Wege gemessen. Die Fixpunkte unseres Thermoelementes waren bei  $0^{\circ} = 0$  Millivolt,  $-79^{\circ} = 2.61$  Millivolt und  $-191^{\circ} = 5.18$  Millivolt. Beobachtet wurden für den Schmelzpunkt 3.90 bis 3.84 Millivolt, für den Siedepunkt 1.80 bis 1.85 Millivolt.

Das verdampfende Gas war farblos und griff das trockene Glas der vorgelegten Kugeln nur soweit an, daß sich eine leicht irisierende Haut auf ihm bildete. Dagegen reagierte es heftig und unter starker Wärmeentwicklung mit feuchtem Glas und dem vorgelegten Phosphorpentoxyd; gleichzeitig traten die tiefbraunen Dämpfe von Stickstofftrioxyd auf.

Um das Verhalten des neuen Gases gegen verschiedene Reagentien zu prüfen, wurden diese in trockenen Glasröhren, die an das Vorratsgefäß mit Paraffin angedichtet wurden, dessen Einwirkung ausgesetzt.

Silicium, Bor und roter Phosphor reagierten schnell in der Kälte unter Feuererscheinung, ähnlich auch Antimon und Arsen unter starker Wärmeentwicklung. Dagegen reagierten Jod, Schwefel und Kohlenstoff weder in der Kälte, noch beim Erwärmen. Natrium verwandelte sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung in Natriumfluorid; Zinn in Form von Staniol erwies sich kalt ziemlich indifferent, verflüchtigte sich aber beim Erwärmen unter lebhafter Reaktion und Bildung weißer Dämpfe.

Die Reaktion mit Blei, Aluminium, Wismut und Kupfer war nur schwach.

Organische Substanzen, wie Stärke, Kautschuk und Fließpapier, wurden unter Bildung von Flußsäure, ähnlich wie bei der Wirkung von salpetriger Säure angegriffen.

In allen Fällen, wo es sich um Reaktionen mit Metallen und Metalloiden handelte, trat als Reaktionsprodukt das farblose Stick-

<sup>1</sup> Bei Gegenwart von Stickoxyden ist sie blau gefärbt.

<sup>2</sup> Sie ist bei Gegenwart von geringen Mengen Nitrosylchlorid gelblich und von Stickstofftrioxyd blau gefärbt.

oxyd auf; wo aber doppelte Umsetzung vorlag, bildeten sich die braunen Dämpfe des Stickstofftrioxyds.

Bringt man das Gas, welches in den oben beschriebenen Glas-  
kugeln gesammelt wurde, mit Wasser oder Natronlauge in Berührung,  
so wird es unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbiert; man be-  
obachtet dabei ähnliche Erscheinungen wie bei der Absorption von  
salpetriger Säure. Es bildet sich erst eine blaue Lösung, die sich  
infolge der dabei auftretenden Wärmetönung zum Teil rasch wieder  
zersetzt, unter Bildung von Stickoxyd und Salpetersäure. Diese  
Umsetzung mit Wasser ist auch der Grund, weshalb das an und  
für sich fast farblose Gas beim Austritt in die freie Luft tiefbraune  
Wolken bildet, die einen heller gefärbten Kern umhüllen.

Die bisher beschriebenen Eigenschaften lassen eine außerordent-  
lich große Ähnlichkeit des neuen Gases mit dem von MOISSAN be-  
schriebenen Nitrilfluorid erkennen. Schmelzpunkt und Siedepunkt  
liegen demjenigen jenes Gases ganz nahe und die einzigen Eigen-  
schaften, welche es auch äußerlich von jenem scharf unterscheiden,  
sind dessen Verhalten gegen Jod und dessen Reaktion mit Wasser  
und mit Natronlauge. Das Nitrilfluorid reagiert mit Jod nicht,  
während das Nitrosylfluorid mit demselben dichte weiße Dämpfe  
von Jodpentafluorid bildet. Das Nitrosylfluorid bildet mit Wasser  
salpetrige Säure und Flußsäure; dementsprechend reduziert dessen  
wässerige Lösung Kaliumpermanganat und gibt beim Kochen Stick-  
oxyd ab; das Nitrylfluorid löst sich in Wasser glatt zu Salpeter-  
säure und Flußsäure.

Dafs unser Gas aber von dem MOISSANSchen verschieden und  
zwar Nitrosylfluorid ist, beweisen endgültig unsere

#### Dichtebestimmungen und Analysen.

Zur Dichtebestimmung verfahren wir ähnlich, wie dies der eine  
von uns gelegentlich der Dichtebestimmung des Siliciumfluoroforms<sup>1</sup>  
beschrieben hatte; nur konnten wir an Stelle der Glasgefäße die oben  
beschriebenen Platingefäße verwenden, auch mußten die mit dem  
Gas in Berührung kommenden Teile der Pumpe auf das Sorgfältigste  
paraffiniert werden.

Die Verwendung der Platinkolben, deren Hähne nicht absolut  
gasdicht zu bekommen waren, machte einige Schwierigkeiten, indem  
das Eindringen von Luft durch dieselben in vertikaler Richtung bei

<sup>1</sup> RUFF und ALBERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 57.

erheblicher Druckdifferenz, besonders wenn die Hähne bewegt werden mußten, nicht zu vermeiden war. Die Kolben wurden deshalb mit den Gasen auch nicht bei 0°, sondern bei Zimmertemperatur gefüllt. Das Paraffinieren der mit dem Gase in Berührung kommenden Pumpenteile bedingte das Auftreten geringer Mengen von Stickoxyd, welche die Dichte des Gases herunterdrückten, jedoch um so weniger, je länger die paraffinierten Röhren der Einwirkung des Gases ausgesetzt waren. So beobachteten wir bei 3 hintereinander folgenden Dichtebestimmungen aus ein und derselben Gasfraktion folgende Zahlen:

1. barm. 760.1 mm	2. barm. 758.9 mm	3. barm. 758.9
$t = 23^{\circ} \text{ V} = 63.2 \text{ ccm}$	$t = 23.5^{\circ} \text{ V} = 63.2 \text{ ccm}$	$t = 23^{\circ} \text{ V.} = 63.2 \text{ ccm}$
Substanz = 0.1268	0.1276 g Substanz	0.1295 g Substanz
Dichte = 1.683	D. = 1.699	D. = 1.721
Mol. Gew. = 47.25	M. = 47.7	M. = 48.25
	(Theor. = 49.09.)	

Für das Nitrilfluorid fand MOISSAN die Dichte 2.24 und das Molekulargewicht 63 (theor. 65.).

Die Analyse des Gases, bei der es nach dem bereits Gesagten vor allem auf die Bestimmung der Oxydationsstufe des Stickstoffes ankam, machte durch die nur schwer ganz zu vermeidende Verunreinigung mit etwas Luft und durch die teilweise Zersetzung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyde, besondere Schwierigkeiten. Sie gelang schliesslich in der Weise, daß der mit dem Gas gefüllte Platinkolben nach sorgfältiger Dichtung seines Hahnes in flüssiger Luft gekühlt wurde, worauf wir durch Auskochen von Luft befreite und gut gekühlte Natronlauge in ihn einsteigen ließen. Dann wurden die unabsorbiert gebliebenen Gase (Stickoxyd u. ev. Luftstickstoff) an der Luftpumpe herausgepumpt und analysiert, der Salpetrig-Säuregehalt der Natronlauge durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt und schliesslich der Gesamtgehalt der Natronlauge an Stickoxyden nach der SCHLÖSING'schen Methode durch Austreiben mit einer salzsauren Ferrochloridlösung ermittelt. Um dabei das der Bestimmung vorhergehende notwendige Auskochen der Ferrochloridlösung zur Entfernung der Luft zu vermeiden, wurde letztere durch Evakuieren an der Quecksilberluftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur entfernt.

Wir geben nachstehend, um den Gang unserer Analyse anschaulich darzustellen, die Hauptdaten einer solchen wieder:

Gasinhalt des Kolbens B = 63.6 ccm ( $t = 22.5^{\circ}$ ;  $b = 761.9$  mm);  
Gasinhalt des Kolbens B = 58.9 ccm ( $t = 0^{\circ}$ ;  $b = 760$  mm).

Nach der Absorption mit Natronlauge blieben unabsorbiert:

7,89 ccm Gas ( $t = 0^{\circ}$ ;  $b = 760$  mm).

Hiervon waren:

Sauerstoff 0 ccm.

Stickoxyd 6.18 ccm ( $t = 0^{\circ}$ ;  $b = 760$  mm) u.

Stickstoff 1.71 ccm ( $t = 0^{\circ}$ ;  $b = 760$  mm).

Die in der Natronlauge enthaltene Gesamtmenge an Stickoxyd ergab bei der direkten Bestimmung nach SCHLÖSING:

46.77 ccm Stickoxyd ( $t = 0^{\circ}$ ;  $b = 760$  mm).

Werden diesen obige 6.18 ccm Stickoxyd zugezählt und der Gesamtbetrag auf Nitrosylfluorid umgerechnet, so ergeben sich

0.1158 g Nitrosylfluorid.

Um die Oxydationsstufe des Stickstoffs quantitativ festzulegen, wurde der Salpetrig-Säuregehalt der Natronlauge titrimetrisch bestimmt. Es wurden insgesamt 37.4 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Kaliumpermanganatlösung entsprechend 0.0929 g Nitrosylfluorid verbraucht. Diese Menge Nitrosylfluorid kann den wahren Verhältnissen nicht entsprechen, da der Kolben vor dem Versuch nicht luftleer gewesen war. Berücksichtigt man den durch die Gegenwart von Luft bedingten Fehler, wie wir es in den folgenden Zeilen angeben werden, so kommt man wieder auf den oben gefundenen Wert für Nitrosylfluorid:

Dem im ausgepumpten Gase gefundenen Stickstoff entsprechen 2.15 ccm Luft, die zunächst vom Gasinhalt des Kolbens in Abzug zu bringen sind. Danach ist dessen corr. Gasinhalt

$58.9 - 2.15 = 56.75$  ccm ( $t = 0^{\circ}$ ;  $b = 760$  mm).

Die in der Luft enthalten gewesenen 0.57 ccm Sauerstoff veranlafsten einen Verlust von 0.76 ccm gasförmigen Stickoxyds, so dafs an letzterem insgesamt gebildet wurden:

$6.18 + 0.76 = 6.94$  ccm ( $t = 0^{\circ}$ ;  $b = 760$  mm).

Nun entsprechen auf Grund der Gleichung:





2 Vol. Stickoxyd im Gasraum 3 Vol. zersetztem Nitrosylfluorid,  
also: 6.94 ccm NO = 10.41 ccm NO, entsprechend

0.0227 g Nitrosylfluorid.

Addiert man zu diesem Wert den aus der Titration gefundenen,  
so ergibt sich:

$$0.0227 + 0.0929 = 0.1156 \text{ g NOF.}$$

Aus der Stickoxydbestimmung nach der SCHLÖSING'schen Methode,  
vermehrt um die in dem ausgepumpten Gas gefundene Stickoxyd-  
menge berechnen sich 0.1158 g NOF, welche Zahl mit dem Werte  
0.1156 übereinstimmt. — Der gesamte Stickstoff unseres Gases ist  
also in dreiwertiger Form vorhanden.

Zur Bestimmung des Stickoxyd-Fluorverhältnisses in unserem  
Gase verfahren wir in der Weise, dafs in den mit Gas gefüllten  
und in flüssiger Luft gekühlten Kolben erst etwas Natronlauge ein-  
gelassen wurde und dann hinreichend Luft, um alles Stickoxyd zur  
Absorption zu bringen. In der nun alles Stickoxyd teils als salpetrige  
Säure, teils als Salpetersäure und alles Fluor enthaltenden Lösung  
wurde dann einerseits wie oben das Stickoxyd, anderseits in der  
üblichen Weise durch Fällen mit Chlorcalcium das Fluor bestimmt.

Gefunden in der Natronlauge (nach SCHLÖSING):

$$\text{Stickoxyd} = 55 \text{ ccm } (t = 22.5^\circ; b = 761.5 \text{ mm}),$$

$$\text{das sind} = 0.0665 \text{ g NO.}$$

Gefunden als Fluorcalcium:

$$= 0.04204 \text{ g F.}$$

Das Molekularverhältnis NO:F berechnet sich hiernach:

$$\text{NO:F} = 1:1.0004.$$

#### Zusammenfassung.

Der vorliegenden Arbeit lag der Gedanke zugrunde, die Mög-  
lichkeit der Bildung einer Verbindung von Fluor mit Stickstoff fest-  
zustellen. Zu diesem Zweck wurden die Versuche GORES wieder-  
holt und erweitert; es ergab sich, dafs solche Verbindungen dabei  
nicht entstehen. Es gelang schliesslich, bei der Umsetzung von

Fluorsilber mit Nitrosylchlorid das Auftreten einer Stickstofffluorverbindung zu beobachten und diese rein darzustellen. Sie war der Analyse zufolge Nitrosylfluorid NOF.

Das Nitrosylfluorid ist ein farbloses Gas, welches bei ungefähr  $-134^{\circ}$  schmilzt und bei  $-56^{\circ}$  siedet. Es ist dem freien Fluor und dem jüngst von MOISSAN dargestellten Nitrylfluorid in seiner Reaktionsfähigkeit ähnlich, unterscheidet sich jedoch von letzterem durch seine Dichte und sein Verhalten gegen Jod und Wasser.

*Langfuhr-Danzig, Anorg. und elektrochem. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1905.

# Untersuchungen über das System: Brom und Jod.

Von

P. C. E. MERRUM TERWOGT.<sup>1</sup>

Mit 15 Figuren im Text.

## Einleitung.

Von einer systematischen Behandlung des gegenseitigen Verhaltens der Halogene bei einer Kombination von je zwei und zwei ist nicht eher die Rede, bevor im Jahre 1888<sup>2</sup> STORTENBEKER ausführliche Untersuchungen über das System der zwei Komponenten Jod und Chlor anstellte. Auf Veranlassung von Professor BAKHUIS ROOZEBOOM habe ich daher das System Brom und Jod einer systematischen Untersuchung unterworfen.

Mit dem Bromjod beschäftigten sich namentlich BALARD<sup>3</sup> und LÖWIG.<sup>4</sup> Die ersten Angaben datieren aus dem Jahre 1826, als der erstgenannte das Brom entdeckte; allein seine Mitteilungen darüber sind außerordentlich kurz gefasst.

Über die Verhältnisse, worin er die Elemente mischte, wird nichts gesagt. Man liest nur: „L'iode paraît susceptible de former avec le brome deux composés differens. Si l'on fait agir l'un sur l'autre ces deux corps dans de certaines proportions, on obtient un composé solide, susceptible de produire, quand on le chauffe, des vapeurs brunes-rougeâtres, qui se condensent en petits cristaux de

---

<sup>1</sup> Auszug aus der Dissertation des Verf., Amsterdam 1904.

<sup>2</sup> *Rec.* 7, 152.

<sup>3</sup> *Ann. Chem.* 32, 337.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* 14, 485.

la même couleur, et dont la forme rappelle celle des feuilles de fougère. Une nouvelle addition de brome transforme ces cristaux en un composé liquide d'un aspect semblable à l'acide hydriodique fortement ioduré.“

Wie man sieht, unterscheidet BALARD zwei Verbindungen von Brom und Jod, eine bromreichere und eine bromärmere, welche letztere die Verbindung JBr repräsentieren soll.

Auch LÖWIG unterscheidet, wie BALARD, zwei Verbindungen, welche er dadurch andeutet, daß er von einem Bromjod in minimum (JBr) und einem Bromjod in maximum (JBr<sub>3</sub>) redet.

Keiner der beiden Autoren bringt aber eine einzige Analyse zum Beweise.

Weiter finden wir eine kurze Bemerkung von LAGERMARK<sup>1</sup> über das Bromjod; er mischte die beiden Elemente im Verhältnisse ihrer Äquivalentgewichte, wodurch er eine kristallinische Masse erhielt, welche er aber nicht weiter untersuchte.

Auch BORNEMANN<sup>2</sup> beschäftigte sich mit dem Bromjod. Er liefs zur Bereitung der Verbindung JBr Brom zu Jod fliefsen, das sich in einer Retorte befand, und zwar wie er angibt: „etwas mehr Brom, als dem Verhältnisse JBr entspricht.“

Da die Masse teilweise erstarrte, und da er glaubte, daß sie ganz erstarren würde, wenn das überflüssige Brom entfernt worden wäre, leitete er bei ungefähr 50° C. einen Kohlensäurestrom darüber.

Beim Abkühlen erstarrte jetzt wirklich die rotbraune Flüssigkeit zu einer sehr harten Masse von der Farbe des Jods.

Die Analyse lieferte; in Äquivalentgewichten ausgedrückt, ein Jod auf 1.05 Brom. Als Schmelzpunkt dieser Verbindung wird ungefähr 36° C. angegeben. Weiter schreibt er:

„Bromjod ist ein kristallinischer Körper von der Farbe des Jods, läfst sich unter teilweiser Zersetzung destillieren, sublimiert in farrenwedelähnlichen Kristallaggregaten und löst sich in Wasser unter viel geringerer Jodausscheidung als das Chloriod.

Beim Erhitzen des Bromjods in einer Retorte geht zwischen 80° und 100° C. eine braunrote Flüssigkeit über, welche beim Abkühlen nicht erstarrt, während in der Retorte ein Gemenge von Bromjod und Jod zurückbleibt.“ Ein Versuch, JBr<sub>3</sub> zu bereiten,

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 907.

<sup>2</sup> Ann. Chem. 189, 182.

gelang ihm nicht, da, wie er mitteilt, „die rotbraune Flüssigkeit beim Abkühlen Bromjod neben dem überschüssigen Brom ausschied.“

Ähnliche Daten und Bemerkungen haben heutzutage nur insofern Wert, als wir dieselben zur Kontrolle bei mehr systematischen Versuchen anwenden können. Ist doch gerade die Frage: „Welche Verbindungen bilden Brom und Jod miteinander“, bis heute noch nicht beantwortet worden. STORTENBEKERS Studium über die Halogene Chlor und Jod kann als erster systematischer Versuch in Betracht kommen, da uns hierdurch nach dem Gesichtspunkte der Phasenlehre ein richtiger Blick in das gegenseitige Verhalten dieser beiden Elemente gegeben ist. Die gleiche Frage für das System Brom und Jod zu lösen, ist der Zweck meiner Untersuchungen gewesen. Dieselben zerfallen in fünf Abschnitte:

- I. Reinigung der Materialien.
- II. Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der festen Phase.
- III. Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase.
- IV. Densitätsbestimmungen.
- V. Schlussbetrachtungen.

### I. Reinigung der Materialien.

Das Jodium resublimatum des Handels wurde, nachdem es mit KJ fein gerieben worden war, aufs neue umsublimiert und dann während längerer Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

Das Brom, welches ich benutzte, war von MERCK bezogen und wurde mit kleinen Abänderungen nach der von VAN DER PLAATS<sup>1</sup> ausgearbeiteten Methode gereinigt.

Die Flüssigkeit wurde während 3 Stunden mit destilliertem Wasser geschüttelt und hiervon mittels eines Scheidetrichters getrennt. Hierdurch sollte der größte Teil von Chlor und Jod verschwinden.

Darauf wurde das Brom nach Zugabe einer starken Auflösung von KBr überdestilliert, welcher ein paar Gramm reines ZnO zugefügt worden war, um eventuelle Spuren Jod als Jodat zu binden.

Diese Operation geschah in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben, an welchem ein Kühler angeschmolzen war, der mit einem

---

<sup>1</sup> Remarques sur le brome et l'acide bromhydrique Rec., Tome V, 1886.

eingeschliffenen gläsernen Stöpsel mit einem gläsernen, zum Aufhängen des Thermometers geeigneten Häkchen abgeschlossen wurde.

Das Destillat wurde unter destilliertem Wasser gesammelt, wieder davon getrennt und aufs neue destilliert.

Darauf wurde  $P_2O_5$  hinzugefügt und das Ganze während einiger Tage sich selbst überlassen, wonach aufs neue vom  $P_2O_5$  abdestilliert wurde.

Das auf diese Weise gereinigte Brom zeigte genau als Schmelzpunkt  $7.3^\circ C.$ , als Siedepunkt fand ich  $58.7^\circ C.$  beim Druck von 771.2 mm.

Von Anfang bis zu Ende der Destillation blieb der Siedepunkt konstant, und auch nachdem ich das Brom in der oben erwähnten Weise wiederholt gereinigt hatte, bekam ich dieselbe Ziffer.

Die Ursache, daß man in der Literatur für den Schmelzpunkt des Broms so verschiedene Werte findet, liegt an der Unterkühlung desselben. Viele der früheren Autoren sprechen von einem „point de congélation“, worunter sie denjenigen Punkt verstehen, bis zu welchem man die Flüssigkeit abkühlen kann, bevor sie freiwillig erstarrt. Es leuchtet ein, daß für diesen Punkt allerlei Temperaturen gefunden werden können.

Auch die Daten über den Siedepunkt weichen noch ziemlich weit voneinander ab. VAN DER PLAATS fand  $63.05^\circ C.$  bei einem Barometerstand von 760 mm, was mir zu hoch erscheint.

Ich habe mich noch durch einige Versuche von der Reinheit des Broms versichert. Daß Chlor anwesend wäre, ist, nach Destillation durch eine starke Auflösung von  $KBr$ , nicht wahrscheinlich. Daß es völlig frei von Jod war, davon überzeugte ich mich dadurch, daß ich eine kleine Quantität mit destilliertem Wasser übergoss; dieses Bromwasser wurde auf eine hinreichende Quantität Eisenpulver gegossen und damit geschüttelt, die farblose Flüssigkeit wurde vom Eisen abgegossen. Dieser farblosen Flüssigkeit wurde eine Auflösung von Stärkekleister zugefügt und auf diese Auflösung liefs ich sehr vorsichtig einige Tropfen Bromwasser fließen. Wenn Jodeisen anwesend gewesen wäre, hätte sich unter der höherstehenden Schicht sofort eine blaue Zone von Jodstärke gebildet. Einige Gramme des gereinigten Broms liefsen bei der Verdampfung an der Luft kein Residuum zurück. Auch beim Übergießen des Broms mit wässrigem Ammoniak bekam ich eine klare Flüssigkeit; ölige Tropfen hatten sich nicht abgeschieden.

## II. Das Gleichgewicht flüssig-fest.

### 1. Bestimmung der Schmelz- oder Erstarrungskurven.

An erster Stelle habe ich jetzt die Erstarrungstemperaturen verschiedener Mischungen von Brom und Jod von 100 Atomproz. Br bis 100 Atomproz. J beobachtet, d. h. die Temperaturen, wobei die ersten Kristalle sich auszuscheiden anfangen, und dann habe ich den Temperaturabfall beobachtet, bis alles erstarrt war, mit anderen Worten, den Lauf der sogenannten „Abkühlungskurven“ studiert.

In einem gläsernen Gefäfs (Fig. 1), das mit einem gut eingeschliffenen gläsernen Stöpsel abgeschlossen werden konnte, wog ich eine Quantität Brom ab und berechnete dann jedesmal die zur Erhaltung einer bestimmten Konzentration hinzuzufügende Quantität Jod.

Diese Quantität Jod wurde sorgfältig in einem Wäggläschen gewogen und dann, nachdem das Gefäfs mit Brom in Eiswasser gestellt war, möglichst schnell in dieses gebracht.

Durch die unbedeutende Verdampfung, welche während des Öffnens des Gefäfses und während des Hineinbringens des Jods unvermeidlich war, fand zwar ein sehr geringer Gewichtsverlust statt, allein dieser rief keine erhebliche Änderung in der Konzentration hervor.

Um dies zu zeigen, will ich für eine bestimmte Konzentration, 45 Atomproz. Jod,<sup>1</sup> die Zahlen folgen lassen.

Gewicht vom Gefäfs mit eingeschliffenem Stöpsel und Brom	44.5685 g
" " " " " "	38.4272 g
Gewicht vom Brom	6.1413 g

Hieran mußte zur Erhaltung oben genannter Konzentration 7.971 g Jod hinzugefügt werden. Diese Quantität wurde abgewogen und eingefüllt. Nach der Hinzufügung hätte das Gefäfs also  $44.5685 \text{ g} + 7.971 \text{ g} = 52.5395 \text{ g}$  wiegen sollen. Es wog jedoch  $52.507 \text{ g}$ , also hatte ein Gewichtsverlust von  $0.0325 \text{ g}$  stattgefunden, welcher Betrag, mit Rücksicht auf die Quantitäten Br und J äußerst klein genannt werden kann.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Atomgew. J = 126.85. Atomgew. Br = 79.96.

<sup>2</sup> Setzen wir voraus, daß das Verdampfende ausschließlich Brom war, so ruft dieser Gewichtsverlust in der Konzentration nur eine Änderung von 0.2 Atomproz. hervor. In Wirklichkeit ist also die Konzentrationsänderung geringer.



Fig. 1.

Die Verengung des Gefäßes bei *a* liefs gerade ein Anschützthermometer durch, wodurch, so viel wie möglich, Dampfverlust beim Experimentieren vermieden wurde.

In der Tat war dieser so unbedeutend, dafs oberhalb der Verengung das Gefäß kaum durch den Dampf gefärbt wurde. Nachdem die Mischung aufgeschmolzen war, wurde das Gefäß in ein Bad hineingestellt, das auf konstante niedrige Temperatur gehalten wurde, und so konnte der Anfang und der weitere Verlauf der Erstarrung beobachtet werden.

Wenn der Erstarrungspunkt bei niedrigeren Temperaturen lag, so benutzte ich als Außenbad ein Gemisch von  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Eis, lag der Erstarrungspunkt bei höheren Temperaturen, so genügte Wasser.

Bei Mischungen mit geringem Jodgehalt konnte ich leicht Überschmelzung beobachten, bei denen mit höherem Gehalt als 30% J nicht.

Folgende Tabelle gibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration und den Anfangs- und Enderstarrungstemperaturen. Da, wo ein Fragezeichen steht, war es mir nicht möglich, den Enderstarrungspunkt auch nur einigermaßen genau anzugeben; die eingeklammerten Zahlen deuten diesen nur annähernd an:

Atomproz. J	Anfang der Erstarrung in °	Ende der Erstarrung in °
0	-7.3	-7.3
2	-6.9	-7.2
5	-6.1	-6.7
10	-2.8	(-6.2)
15	(2.5)	(-5)
25	13.8	?
40	31	(25 bis 27)
45	35.2	(31 bis 33)
50	41	40
52	42.8	42
58	43.5	42.5
60	52	46.9
70	69	?
80	83.7	?
90	99	94
100	110.6	110.6

Eine Übersicht gibt die graphische Darstellung, bei der die Konzentration auf der horizontalen, die Temperatur auf der vertikalen Achse angegeben ist und die obere Linie die Anfangs-, die untere die Enderstarrungspunkte andeutet.



Wenn man die Erstarrungskurven dabei zu Rate zieht, zeigt sich, daß nur die Anfangs- und Enderstarrungspunkte der Mischung,

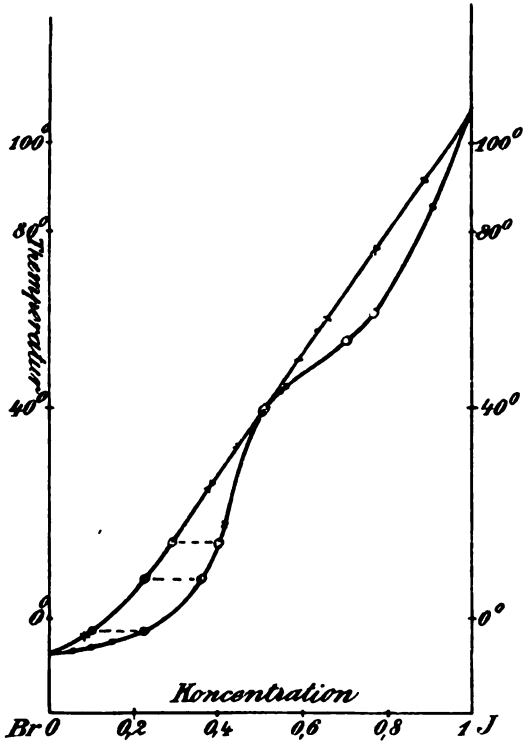


Fig. 2.

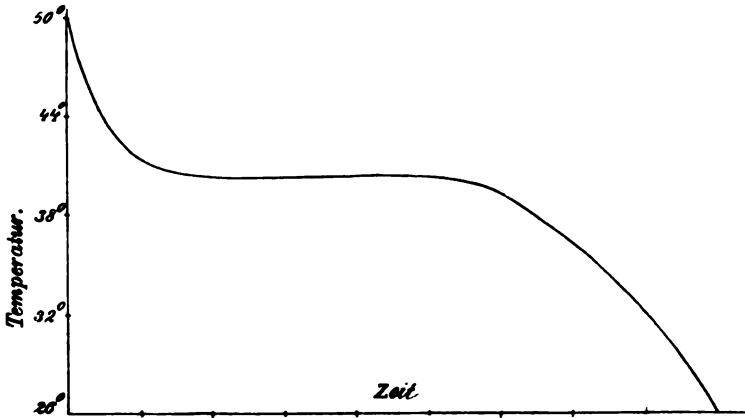


Fig. 3.

Abkühlungskurve der Mischung mit 50% J.

welche 50 Atomproz. J enthält, beinahe gleich sind, so daß die Abkühlungskurve einen horizontalen Teil zeigt. (Fig. 3).

Von Mischungen, deren Zusammensetzung zwischen 0—50 und zwischen 50—100 Atomproz. J liegt, zeigen die Abkühlungskurven den Typus von Fig. 4, welche die Abkühlungskurve einer Mischung von 40 Atomproz. J darstellt.

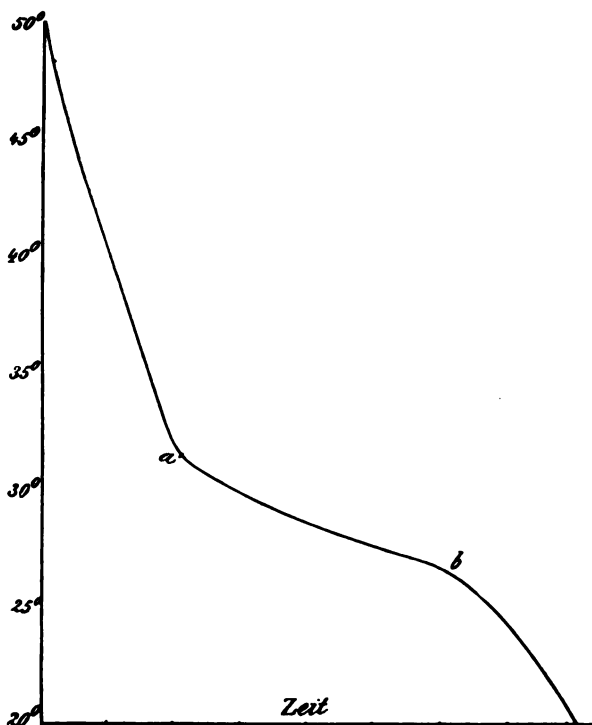


Fig. 4.

Abkühlungskurve der Mischung mit 0.4 J.

Hierin gibt Punkt *a* die Anfangs-, Punkt *b* die Enderstarrungstemperatur an.

Je nachdem jedoch  $t_a - t_b$  größer wird, was nach Fig. 2 bei Mischungen in der Mitte zwischen 0—50 und zwischen 50—100 Atomproz. J der Fall ist, werden auch Punkt *a* oder Punkt *b* oder beide viel weniger scharf; dennoch bleibt auch für diese Mischungen der Charakter von Fig. 4 bestehen.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß alle Mischungen, ausgenommen diejenige von 50 Atomproz. J, ein Erstarrungsintervall

und einen wechselnden Endpunkt zeigen, was nach der jetzigen Lage unserer Kenntnis darauf hinweist, daß sich Mischkristalle bilden.

Erst später wünsche ich die Bedeutung des konstanten Erstarrungspunktes der Mischung JBr zu besprechen.

## 2. Bestimmung der Zusammensetzung koexistenter Phasen bei verschiedenen Temperaturen.

Ogleich der Verlauf der Erstarrungskurven ziemlich genau zutage getreten ist, war es doch wünschenswert, denselben auf analytischem Wege zu bestätigen. Es war also zu bestimmen, welche Kristalle sich anfangs aus einer Flüssigkeit von gegebener Zusammensetzung ausscheiden oder mit anderen Worten die Lage zweier zu derselben Temperatur gehörenden Punkte der beiden Kurven in Figur 2 zu studieren.

In ein zuvor gewogenes Gefäß (Fig. 5) brachte ich eine Quantität Brom und bestimmte das Gewicht. Während der Abwägung war das Gefäß bei *a* durch einen kleinen Kork geschlossen. Darauf fügte ich die berechnete Quantität Jod hinzu, um eine Mutterlauge von bestimmter Zusammensetzung zu bekommen und schmolz das Gefäß bei *c* zu.

Wie sich bald aus den Zahlen herausstellen wird, war der Verlust an Brom und Jod, der während der Füllung unvermeidlich war, minimal.

Das Gefäß wurde dann, nachdem man es zuerst recht gut geschüttelt hatte, wodurch Brom und Jod sich mischten, was von Wärmeentwicklung<sup>1</sup> begleitet ist, in ein warmes Bad gestellt, um die Masse homogen aufzuschmelzen und dann wurde die ganze Flüssigkeit nach einer Seite hin zentrifugiert.

Darauf wurde das Gefäß während etwa 2 Stunden in ein Bad von konstanter Temperatur gestellt, und zwar bei einer solchen, daß sich aus dem flüssigen Gemisch eine kleine Quantität Kristalle ausscheiden konnte.

Darauf wurde die Mutterlauge von der Kristallmasse so schnell wie möglich weggeschleudert. Um die Temperatur während des Zentrifugierens möglichst wenig ändern zu lassen, und einer Änderung



Fig. 5.

<sup>1</sup> BERTHELOT, *Compt. rend.* 90, 841 und 91, 695.

der Kristallmasse vorzubeugen, wurde die Röhre der Zentrifuge mit Wasser von einer Temperatur gefüllt, die etwas höher war als die des Bades.

Nach dieser Operation wurde der Apparat sofort bei *b* durchbrochen und der Teil mit der Kristallmasse umgekehrt in ein im voraus zur Abwägung gebrachtes Wägegläschen mit JK-Auflösung gestellt.

Darauf wurde das Gläschen, Auflösung und Apparat mit den Kristallen aufs neue gewogen und nachdem durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen mittels der KJ-Auflösung und nachher mit Wasser die Kristallmasse aus dem Apparat entfernt war, wog ich das Glas zurück und bestimmte auf diese Weise die Quantität der Kristallmasse. Die Zusammensetzung derselben wurde dann durch Titration der Jodlösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gefunden.

Beispiel: Wie ich ungefähr aus der thermischen Bestimmung der Erstarrungskurve herleiten konnte, würde sich aus einer Schmelze von der Zusammensetzung von 27 Atomproz. J eine Kristallmasse von der Zusammensetzung von 35 Atomproz. J abscheiden.

Ich bestimmte im voraus, wieviel Flüssigkeit und Kristalle ich ungefähr nebeneinander zu haben wünschte, und berechnete danach die Quantität der beiden Elemente, welche zueinander gefügt werden mußten.

Um z. B. eine Quantität von 0.600 g Brom in den Kristallen zu bekommen, soll 0.5126 g Jod hinzugefügt werden, wenn diese oben erwähnte Zusammensetzung haben sollen. Da die ganze Quantität Brom 14.424 g betrug, bliebe also eine Quantität von 13.824 g für die Lösung übrig, der 8.1112 g Jod hinzugefügt werden muß, wenn dieselbe 27 Atomproz. enthalten soll.

Daher wurden den 14.424 g Brom im ganzen 8.6238 g Jod hinzugefügt. Der Gewichtsverlust an Brom und Jod bei dieser Operation betrug nur 0.0122 g. Nachdem der Apparat während gut zwei Stunden in einem Bade von  $13.8^\circ \text{C}$ . gestanden hatte, der Temperatur, wobei sich nach wiederholtem Versuch eine zur Analyse geeignete Quantität Kristalle aus der Mutterlauge abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge durch Zentrifugieren entfernt.

Gewicht von Wägegläschen + KJaq + Kristalle + Glas	46.200
Gewicht von Wägegläschen + KJaq	34.3775
Gewicht von Kristallen + Glas	11.8225
Gewicht von Glas	8.128
Gewicht von Kristallen	3.6945

Das Gewicht der Kristalle, das ich bekam, war demnach größer, als ich gewünscht hatte und es für eine genaue Analyse nötig war. Es stellte sich im allgemeinen heraus, daß es sehr schwierig war, die Abkühlung derartig zu regeln, daß diese Quantität klein genug war.

Nachdem ich die Kristallmasse in der beschriebenen Weise gelöst hatte, verdünnte ich dieselbe bis zu 500 ccm, wovon ich 50 zur Titration abpipettierte. Diese 50 ccm Jodlösung verbrauchten 37.84 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  von  $\frac{1}{10}$  n., welche Quantität 0.480 g Jod entspricht. In der 500 ccm befanden sich also 4.800 g Jod. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem der Kristalle beträgt also  $4.800 - 3.6945 = 1.1055$  g woraus sich berechnen läßt, daß die Kristalle 37.69 Atomproz. Jod enthielten.

Auch wurde sogleich nach dem Durchbrechen des Apparates bei *b* mittels einer kleinen Pipette mit Kapillare eine Quantität Mutterlauge in eine 250 ccm-Jodauflösung hineingebracht und ebenfalls titriert.

Ich pipettierte hier 0.528 g Mutterlauge und fand durch Titration 0.7286 g Jod. Aus der Differenz berechnete ich, daß die Mutterlauge 25.60 Atomproz. Jod enthielt.

Folgende Tabelle gibt nun eine Übersicht der verschiedenen Analysen.

Temp., wobei sich die Kristalle aus der Schmelze ausgeschieden haben	Atomproz. J in der Mutterlauge	Atomproz. J in den Kristallen
-1.2	12.24	22.17
+13.8	25.60	37.69
+22.8	32.89	40.53
+38	49.32	50.62
+58.6	— <sup>1</sup>	70.54
+68.2	— <sup>1</sup>	75.75

In der *CT*-Vorstellung (siehe Fig. 2) habe ich *oo* bei den Punkten gesetzt, die analytisch bestimmt wurden, während *xx* die Punkte bezeichnen, welche auf thermischem Wege erhalten wurden.

Die neuen Punkte (*oo*) fallen mit den früher gefundenen sehr gut zu einer Kurve zusammen. Die Genauigkeit der neuen Punkte

<sup>1</sup> Diese Bestimmungen wurden unterlassen, da das Auspipettieren der Mutterlauge bei diesen hohen Temperaturen nicht ohne Bromverlust möglich war.

hängt von der Quantität Mutterlauge ab, die noch zwischen zentrifugierten Kristallen zurückblieb.

Da sehr kräftig zentrifugiert wurde und die Kristalle verhältnismäßig grob waren, meine ich, daß die Quantität Mutterlauge äußerst gering war. Eine Methode, diese zu bestimmen, wurde umsonst gesucht.<sup>1</sup>

Aus den sämtlichen Versuchen stellt sich also heraus, daß wir zwei Kurven finden, die bei 50 Atomproz. Jod sich nähern oder zusammenfallen, während die zwei Teile beider Kurven nach beiden Seiten dieser Konzentration kontinuierlich aneinander zu schließeln scheinen.

### III. Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf.

In letzterer Zeit hat Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM die Aufmerksamkeit auf die Nützlichkeit gelenkt, Dampfdruckkurven und Siedepunktskurven bei denjenigen Systemen zweier flüchtigen Komponenten zu studieren, welche zur Bildung einer oder mehrerer Verbindungen in gasförmiger oder in flüssiger Phase veranlassen können, um zu sehen, welche Veränderung in die normale Gestalt derselben, im Zusammenhang mit der größeren oder geringeren Beständigkeit dieser Verbindungen angebracht wird.

In dieser Hinsicht wurde nun auch das System Br + J untersucht.

#### 1. Die Siedepunktskurven von Brom bis Jod.

Um den Lauf der Siedepunktskurven experimentell zu verfolgen, benutzte ich einen Apparat, welcher im Prinzip demjenigen von ZAWIDZKI<sup>2</sup> und HOLLMANN<sup>3</sup> ähnlich war, und ausführlich von ATEN in seiner Dissertation<sup>4</sup> beschrieben worden ist.

Meine Methode von Operieren war folgende:

In das Siedegefäß A<sup>5</sup> (Fig. 6), welches zuvor gewogen war,

<sup>1</sup> Ich versuchte mittels hinzugefügten Schwefels zu bestimmen, wieviel Mutterlauge noch zwischen den zentrifugierten Kristallen eingeschlossen war. Wegen der vielen mit dieser Bestimmung verbundenen Beschwerden, wie unter anderen starke Depression des Anfangserstarrungspunktes wurde diese Methode jedoch verlassen.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 35.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 43.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 53.

<sup>5</sup> Der untere Teil des Siedegefäßes war verengt um Brom und Jod zu sparen.

wurde eine Quantität Brom gebracht und durch Wiederwägung das Gewicht davon festgestellt. Darauf wurde, zur Erhaltung einer bestimmten Konzentration, die berechnete Quantität Jod hinzugefügt.

Hier gilt, mit Rücksicht auf den Gewichtsverlust an Brom und Jod bei Füllung, dasselbe was ich bei der Besprechung der Schmelzkurven bemerkt habe.

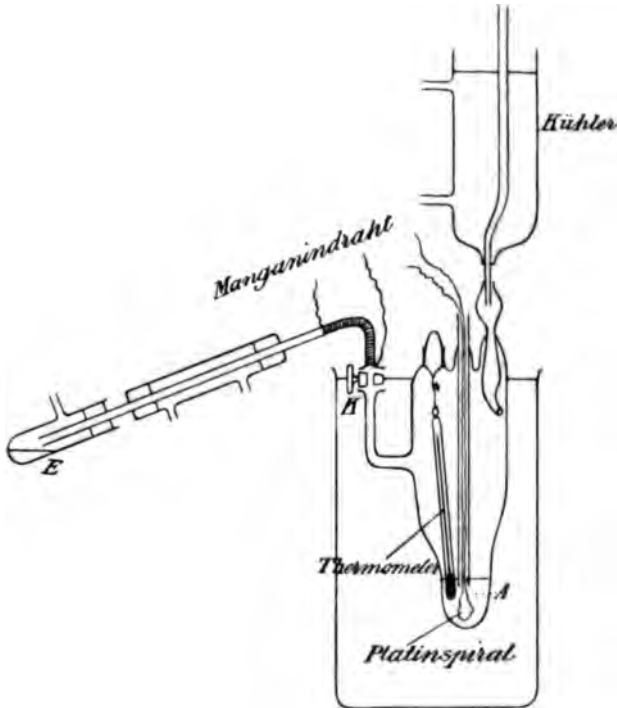


Fig. 6.

Darauf wurde das Gefäß bis zu den Halsen in ein Flüssigkeitsbad gestellt und der Rückflusskühler mit Eis oder Wasser je nach dem Siedepunkt gefüllt.

Darauf wurde das Außenbad erwärmt und wenn dies beinahe die Temperatur des Siedepunktes der Flüssigkeit erreicht hatte, wurde diese mittels einer Platinspirale innerlich zum Sieden erhitzt. Wenn die Flüssigkeit im Innenbad siedete, regelte ich die Temperatur des Außenbades derart, dass dieses etwa 1 bis 2 Grade über den Siedepunkt blieb und wenn dieser konstant geworden war, so destillierte ich ein wenig Dampf ab.

Dazu wurde gleichfalls der Manganindraht um die Bucht der Seitenröhre erwärmt und nachher der Hahn *k* geöffnet.

Das Destillat sammelte sich in einem Rezipient von derselben Gestalt, wie ATEN benutzte (Fig. 6 Röhre *E*). Dieser Rezipient war zuvor mit einer Lösung von JK gefüllt und gewogen. Nach der Destillation wurde er zur Bestimmung der Quantität der überdestillierten Flüssigkeit aufs neue gewogen und darauf mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert, um aus der verbrauchten Anzahl ccm auf die gewöhnliche Weise die Zusammenstellung zu ermitteln.

Deutlichkeitshalber will ich eine Bestimmung in Einzelheiten beschreiben.

In das Siedegefäß *A* brachte ich 33.05 g Brom und fügte daran 13.107 g Jod hinzu, so daß das Gemisch 20 Atomproz. Jod enthielt. Nachdem das Siedegefäß in das Flüssigkeitsbad gestellt und mit Rückflusskühler versehen war, wurde das Flüssigkeitsbad und auch die Platinspirale erwärmt bis die Flüssigkeit siedete.

Als Siedepunkt fand ich  $72.7^\circ \text{C}$ . bei einem Barometerstande von 759.3, während die Stromstärke durch die Platinspirale 0.8 Amp. betrug und ich die Temperatur des Außenbades auf  $74^\circ \text{C}$ . gebracht hatte.

Als die Flüssigkeit während einiger Minuten konstant gesiedet hatte, wurde sie überdestilliert.

Gewicht des Rezipienten + KJaq + Dampf	18.811 g
Gewicht des Rezipienten + KJaq	18.101 g
Gewicht des Dampfes	<u>0.710 g</u>

Den Inhalt des Rezipienten brachte ich in einen Maßkolben von 100 ccm über und verbrauchte 87.96 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zur Titration, woraus sich berechnen läßt, daß der Dampf 2.08 Atomproz. Jod enthält.

Bei der folgenden Bestimmung mit einer Flüssigkeit von 47.17 Atomproz. Jod zeigte sich der Übelstand, daß das Gefäß durch den Dampf so dunkel gefärbt wurde, daß man das Thermometer, das sich, wie die Abbildung zeigt, im Siedegefäß befand, weniger deutlich sehen konnte.

Für Flüssigkeiten mit höherem Gehalt an Jod benutzte ich deshalb einen neuen Apparat (Fig. 7) zur Bestimmung des Initialsiedepunktes. *A* ist ein kugelförmiges Gefäß, in das bei *B* eine Seitenröhre angebracht ist, an deren oberem Teil bei *C* der Rück-



fluschkühler befestigt wird. Der Hals *D* des Gefäßes endigt in eine Röhre *E*; welche so eng ist, daß sie gerade ein Anschließthermometer durchläßt, das mittels einer Kautschukröhre luftdicht darauf befestigt wird, und dessen Skale derartig eingerichtet war, daß nun darauf die Temperatur des Siedepunktes der Flüssigkeit außerhalb des Innenbades abgelesen werden konnte.

Das enge Anschließen des Thermometers an den Wänden der Röhre *E* hatte zugleich das Resultat, daß die Bromjoddämpfe nicht mit der Kautschukröhre in Berührung kommen konnten.

Der ganze Apparat wurde in ein Luftbad, das mit Mikascheiben versehen war, gestellt. Oben war das Luftbad abgeschlossen durch einen Deckel von Asbestpapier mit zwei Öffnungen, eine für den Rückfluschkühler, und eine zweite für das Thermometer des Luftbades (bei *H*). Es wurde mit einem Ringbrenner erhitzt.

Mit Hilfe dieses Apparates bestimmte ich der Reihe nach die Initialsiedepunkte von Flüssigkeiten, die 52. 55. 60. 70. 80 und 90 Atomproz. Jod enthielten.

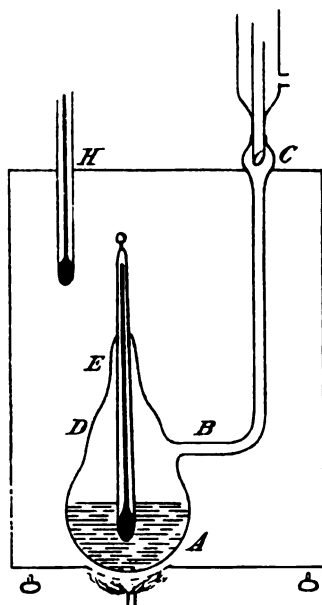


Fig. 7.

Die Veränderungen, die der Siedepunkt der Flüssigkeiten sogar bei ziemlich bedeutenden Temperaturänderungen des Bades erlitt, waren gering. Dieses zeigt sich am deutlichsten aus den folgenden Beobachtungen an einem Flüssigkeitsgemisch, das 60 Atomproz. Jod enthielt.

Dieses siedete bei  $145.4^{\circ}$  C., während die Temperatur des Bades  $146^{\circ}$  C. betrug. Ließ ich die Temperatur des Bades nun  $16^{\circ}$  C. steigen, so stieg der Siedepunkt nicht höher als  $146^{\circ}$  C.; bei Temperaturen des Bades von  $125^{\circ}$  und  $108^{\circ}$  sank der Siedepunkt auf  $145.2^{\circ}$  und  $144.8^{\circ}$ . Da nun bei den definitiven Bestimmungen die Temperatur höchstens  $2^{\circ}$  wechselte, kann dies keinen nennenswerten Einfluß auf den Siedepunkt gehabt haben.

Hatte ich auf diese Weise jetzt den Initialsiedepunkt bestimmt, so konnte ich wieder mit Hilfe des Apparates (Fig. 6) die Zusammenstellung des Dampfes bestimmen.

Auch habe ich den Siedepunkt des reinen Jods bestimmt für in der Literatur verschiedene Angaben zu finden sind.

Ich habe dazu den oben beschriebenen Apparat etwas ändert, indem ich die Seitenröhre mit Rückflusskühler

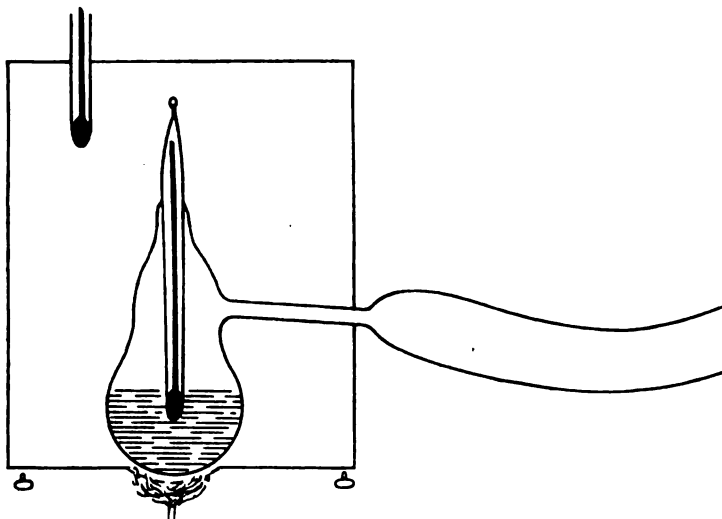


Fig. 8.

eine kurze Seitenröhre ersetzte, welche in eine sehr weite er wie die Fig. 8 zeigt.

Der kurze engere Teil der Seitenröhre befand sich ne dem Luftbade, wodurch vorgebeugt wurde, daß das Jod bei Destillation schon darin sublimierte. Als Siedepunkt fand ich bis  $188^{\circ}\text{C}$ .

In folgender Tabelle habe ich nun die Beobachtungen Siedepunkten, Dampf- und Flüssigkeitszusammenstellungen einigt.

In Fig. 9 sind die beiden Siedekurven in Zeichnung ge

Die untere Linie deutet die Initialsiedepunkte der Reih Flüssigkeitsgemischen von 100 Atomproz. Brom bis 100 Atompro an, die obere die von diesen Flüssigkeiten gelieferten Dämpf

Die korrespondierenden Punkte liegen auf horizontalen bindungslinien. Die eigentümliche Gestalt der beiden Kurven auf eine Annäherung in der Nähe von  $x = \frac{1}{2}$  und weist auf das Dasein einer Verbindung der Formel  $\text{JBr}$ , welche als Dampf sehr beträchtlich dissoziiert ist, da sich sonst die  $\text{K}$  bei  $x = \frac{1}{2}$  begegnen müßten.

Atomproz. Jod in der Flüssigkeit	Anfangsiedepunkt und Barometerstand		Zusammensetzung in Atomproz. Jod des korresp. Dampfes
	Barometerstand	Siedepunkt in °	
0	771.2	58.7	0
5	—	61.2	—
20	759.3	72.7	2.08
47.17	756.3	104.3	8.25
52	750	126	27.06
55	772.6	134.8 & 135	—
60	768.8	145.4	42.90
70	770.1	151	48.47
80	757.8	159.4	50.32
90	760.5	173 & 174	65.21
100	771.7	187 & 188	100

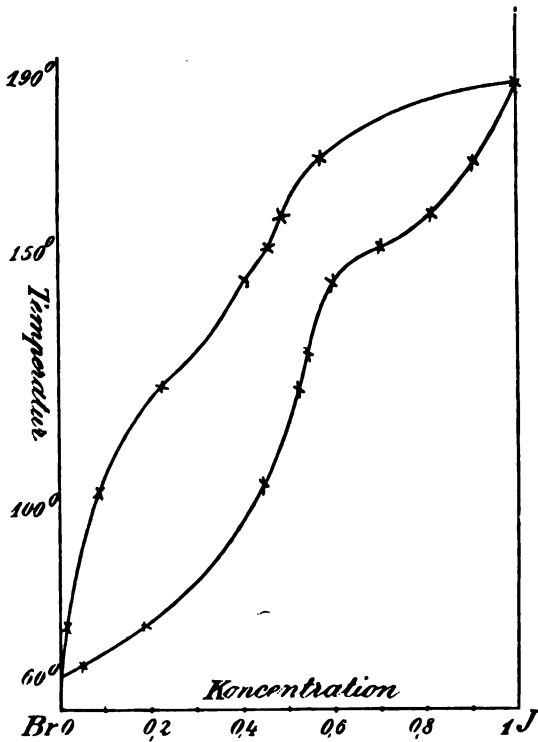


Fig. 9.

ATEN fand bei  $S_2Cl_2$  eine viel grössere Annäherung der beiden Kurven, übereinstimmend mit der Tatsache, dass diese Verbindung nur sehr wenig in Dampfzustand dissoziiert ist.

## 2. Bestimmung der Dampfdruckkurven des Systems Brom und Jod.

Zur Bestimmung der Dampfdrucke wurde die statische Methode gewählt, d. h. bestimmt, bei welchem Druck eine Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung bei gegebener Temperatur in Gleichgewicht mit ihrem Dampf steht. Stellt  $x$  die Zusammensetzung der flüssigen Phase vor und  $P$  den Gleichgewichtsdruck, so wurde also  $P = f(x)$  bestimmt.

Um die Übersicht des  $p, x$  Diagrammes zu vervollständigen, mußte der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und derjenigen des mit dieser koexistierenden Dampfes studiert werden.

Nennen wir diese letztere  $x'$ , dann mußte also bestimmt werden  $x' = f(x)$ , woraus dann zugleich der Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdruck  $P$  und der Dampfzusammensetzung  $x'$  hervorgeht, mit anderen Worten die Kurve  $P = f(x')$ .

Ich habe die Bestimmung einer Dampfzusammensetzung mit einer statischen Dampfspannsbestimmung zu kombinieren versucht, was mir, wie aus folgendem hervorgehen wird, nach einigen Versuchen gelungen ist.

Nachdem verschiedene Abänderungen angebracht worden waren, nahm der Apparat, mit welchem ich die Bestimmungen ausgeführt habe, schliesslich die in Fig. 10 abgebildete Gestalt an.

In dem gläsernen Kolben  $A$  befindet sich ein gläsernes Gefäß, in welches das zu untersuchende Gemisch gebracht wird. Warum dies nicht in  $A$  selbst gebracht wurde, wird sich bald zeigen. An  $A$  ist weiter eine U-Röhre  $B$  verbunden, welche mit starker Schwefelsäure von bekanntem spezifischem Gewichte gefüllt ist. Das Gefäß  $A$  hat weiter einen etwas langen Hals  $H$  und eine Seitenröhre  $K$ , welche zur Höhe von  $L$  eine Verengung hat.

An dem Kolben ist weiter eine gläserne Röhre  $M$  verbunden, welche bei  $P$  umgebogen ist und sich bei  $T$  in zwei Teile teilt; jeder Zweig endigt in eine gläserne Kugel ( $R$  und  $R'$ ). Weiter zeigt diese gläserne Röhre resp. an den Stellen  $r, s$  und  $q$  Verengungen.

Ich operierte nun auf folgende Weise:

Der Apparat  $a$  wurde, nachdem die U-Röhre mit Schwefelsäure gefüllt war, auf einer Wage gewogen, welche bis auf etwa 5 mg genau das Gewicht zeigte.

Danach brachte ich in das Gefäß  $A'$  eine Mischung von Brom

und Jod in bekannter Zusammensetzung. Zu diesem Zweck wurde dieses an erster Stelle mit Brom gefüllt, das mittels eines gläsernen

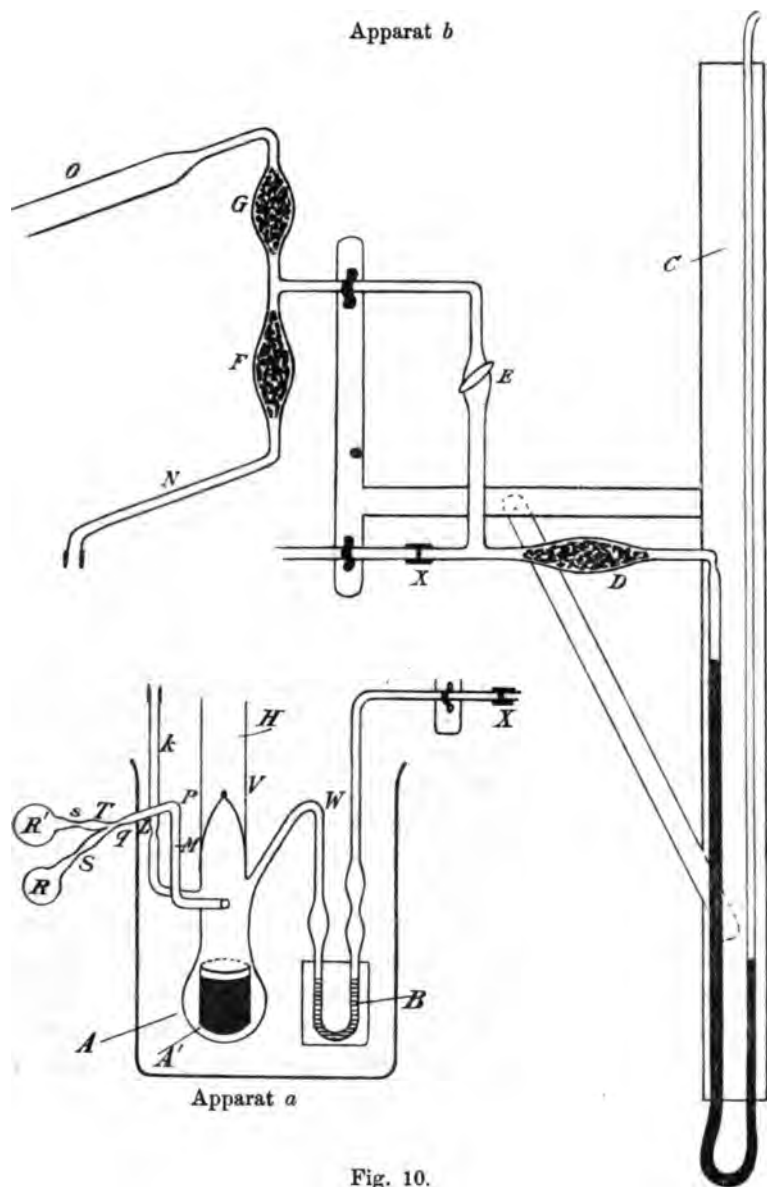


Fig. 10.

Trichters mit langem gläsernen Stiel, langend bis in das Gefäß *A'*, durch den langen Hals *K* darin gebracht wurde.

Darauf wog ich den Apparat aufs neue und bestimmte so die Quantität Brom. Weiter wurde die berechnete Quantität Jod abgewogen, welche notwendig ist um eine bestimmte Zusammensetzung zu erhalten und mittels eines gläsernen Trichters hinzugefügt, welchen ich mit Hilfe eines Kautschukschlauches auf den langen Hals *H* befestigte. Wie sich später aus einem einzigen Beispiel zeigen wird, war auch hier der Gewichtsverlust zu gering, um dadurch eine bemerkbare Änderung in der Zusammensetzung hervorzurufen. War der Apparat auf diese Weise mit der Mischung gefüllt, dann wurde der Hals zur Höhe von *V* abgeschmolzen, so daß die Spitze mit der Bucht *W* der U-Röhre auf gleiches Niveau kam.

Nun wurde der Apparat *a* mit dem Apparat *b* verbunden. Darin ist das Manometer *C* mit einer Röhre *D* versehen, gefüllt mit Natronkalk und  $\text{CaCl}_2$ . Die Röhre *D* hat eine Seitenröhre, worin sich ein Hahn *E* befindet, dessen Verlängerung in zwei mit  $\text{CaCl}_2$  gefüllten Röhren *F* und *G* endigt. Der Apparat *a* wird nun derart mit dem Manometer verbunden, daß die U-Röhre mittels eines dickwandigen Gummischlauches an die Röhre *D* (in der Figur bei *X*) befestigt wird; die mit  $\text{CaCl}_2$  gefüllte Röhre *F* wird durch Vermittlung der gläsernen Röhre *N* mit der Seitenröhre *K* verbunden.

Nachdem der Apparat auf diese Weise ineinander gesetzt war, wurde der Kolben *A* in ein Bad von  $\text{CO}_2$  und Alkohol ( $-80^\circ \text{C}$ ) gestellt; die Röhre *G* wurde mit der Quecksilberluftpumpe verbunden, welche, um das Quecksilber nicht durch Brom- und Joddämpfe zu verunreinigen, mit einem Absorptionsapparat versehen war, aus einer langen Röhre bestehend, die mit kleinen Stangen *KOH* gefüllt (*o*) war.

Der Apparat wurde nun, während der Hahn *E* geöffnet war, wodurch die Luft an beiden Seiten der Flüssigkeit in der U-Röhre zugleich entfernt werden konnte, luftleer gesogen. Der Nutzen des gläsernen Gefäßes *A'* ist nun dieser: durch die starke Abkühlung, durchaus erforderlich, um beim Evakuieren Verlust an Brom und Jod zu vermeiden, erstarrte natürlich die Mischung. Nun hatte ich bei den Densitätsbestimmungen der Gemische von Brom und Jod in festem Zustande, welche ich später beschreiben werde, bereits beobachtet, daß die Kristalle, welche sich aus der Schmelze absetzen, stark an die Glaswand heften und dieselbe öfters zersprengen. Befände sich das Gemisch also in dem Kolben *A'* und

würde sich dann diese Erscheinung zeigen (was wirklich einige Male geschah), so blieb jedenfalls *A* unversehrt.

War der Apparat auf diese Art evakuiert, so wurde der Hahn *E* geschlossen und die Seitenröhre *K* bei der Verengung *L* abgeschmolzen. Die Temperatur des Kühlgefäßes liefs ich danach allmählich bis zur Zimmertemperatur steigen, und war diese erreicht, dann wurde das Kühlgefäß entfernt.

Je nachdem durch Temperatursteigerung die Dampftension zunahm, stieg selbstverständlich die Flüssigkeit im rechten Schenkel der U-Röhre und indem ich dann den Hahn *E* vorsichtig öffnete, konnte Luft zugelassen werden, so dafs dadurch die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln der U-Röhre wiederum ungefähr auf gleiche Höhe kam. Darauf wurde der Kolben mit Schwefelsäuremanometer in einen Thermostaten gestellt, welcher nach und nach auf die richtige Temperatur gebracht wurde, wodurch natürlich jedesmal oben erwähnte Manipulation wiederholt werden mußte.

Während dieser Operation wurde nun dafür gesorgt, dafs die beiden Kugeln *R* und *R'*, welche später als Rezipienten für den überdestillierten Dampf dienen sollten, stets eine höhere Temperatur hatten, als die des Thermostaten, so dafs sich kein Dampf aus dem Apparat kondensieren konnte, bevor diejenige Temperatur erreicht war, wobei die Dampftension gemessen werden sollte.

War schliesslich der Thermostat auf diese Temperatur gebracht und nahm die Tension nicht mehr zu, so wurde die Temperatur der Kugeln *R* und *R'* vorsichtig erniedrigt und einige Grade unter diejenige des Thermostaten gebracht, wodurch der Dampf Gelegenheit hatte überzudestillieren und sich zu kondensieren.

Diese Destillation forderte einige Übung. Oft geschah es, dafs bei derselben das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit, das durch die Kondensation ein wenig zerstört wurde, sich nicht schnell genug wieder herstellte, wodurch die Schwefelsäure in dem linken Schenkel stieg. Indem Hahn *E* vorsichtig geöffnet und wiederum etwas Luft weggesogen wurde, konnte in diesem Falle die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln der U-Röhre wieder auf gleiche Höhe gebracht werden.

War einmal eine zur Analyse genügende Quantität Dampf überdestilliert, dann wurden die Kugeln bei *q* abgeschmolzen. Der Kolben *A* wurde darauf so weit unter das Flüssigkeitsniveau des Thermostaten gestellt, dafs jetzt auch die abgeschmolzene Seitenröhre *M p q*

darunter kam und nachdem das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, wurde die Dampftension gemessen.

Sie ist dem Barometerstande gleich minus der Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in dem Manometer, falls das Flüssigkeitsniveau in den U-Röhren gleich ist. Ist dies nicht der Fall, so wird hierfür eine kleine Korrektion in Rechnung gebracht.

Zur Erläuterung beschreibe ich hier eine Bestimmung der Dampftension und Dampfzusammensetzung einer Flüssigkeit, welche 60 Atomproz. Jod enthielt.

Die Bestimmung wurde ausgeführt bei einer Temperatur von 92.8° C.

Gewicht des Apparates	120.860 g
Gewicht des Apparates + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	123.500 g
Gewicht des Apparates + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Br	137.875 g

In dem Kolben *A* war also 14.375 g Brom vorhanden. Um eine Mischung von 60 Atomproz. Jod zu erhalten, mußten 34.207 g Jod hinzugefügt werden. Der mit dieser Mischung gefüllte Apparat hätte also 172.082 g wiegen müssen, doch wog er durch unvermeidlichen Verlust bei der Füllung 172.050 g, so daß der Verlust an Brom + Jod nur 0.032 g betrug.

Der Apparat wurde nun auf oben beschriebene Weise, nachdem der Hals *H* zugeschmolzen war, mit dem Manometer verbunden und nach Evakuierung auf oben erwähnte Temperatur gebracht, wobei alle genannten Vorsichtsmaßregeln beachtet wurden.

Als das Gleichgewicht erreicht war, wurde der Dampf überdestilliert, die Kugeln danach abgeschmolzen und die Dampftension abgelesen.

Da die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln der U-Röhre auf gleichem Niveau stand, bedurfte es hier keiner Korrektion.

Der Barometerstand war 765. Die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen betrug 558.3, so daß die Dampftension:

$$765 - 558.3 = 206.7 \text{ mm war.}$$

Die beiden Kugeln wurden an den Stellen der Verengungen *r* und *s* abgeschmolzen und, gefüllt mit dem überdestillierten Dampf, gewogen. Dieser wurde darauf in eine JK-Auflösung gebracht und mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert; die Kugeln wurden, nach dem Trocknen, wiederum zur Bestimmung der Quantität des überdestillierten Dampfes gewogen.



In der einen Kugel fing ich 0.202 g, in der anderen 0.355 g auf. Durch Titration fand ich den Jodgehalt 19.1 und 18.5, ausgedrückt in Atomproz.

Wie wenig Brom und Jod beim Evakuieren des Apparates, verloren ging geht aus folgendem hervor:

Bei dieser Bestimmung geschah es, dafs irgendwo in dem Apparat ein Leck entstanden war, so dafs ich gezwungen war,

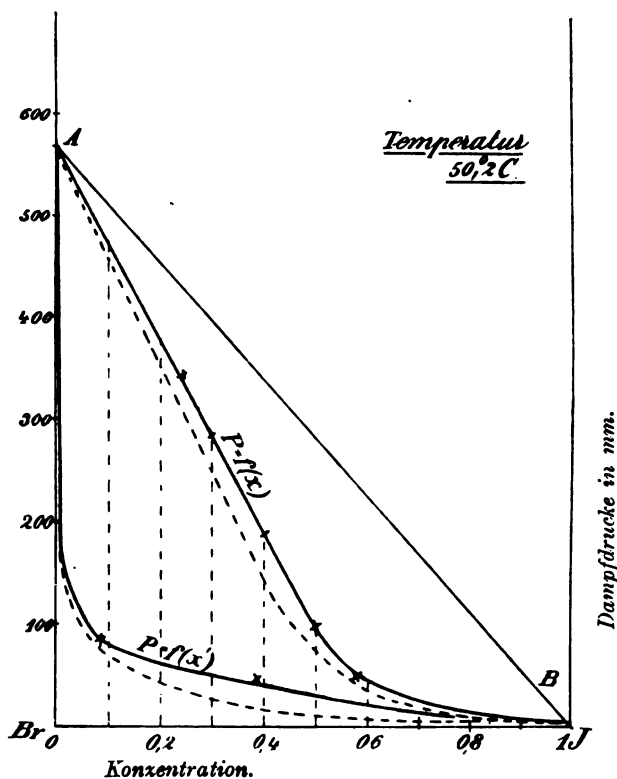


Fig. 11.

nachdem derselbe gefunden, den Apparat wiederum leer zu saugen. Der Verlust, den ich nun in diesem Falle an Brom und Jod hatte, war also noch einmal so groß als unter normalen Umständen.

Ich hatte resp. überdestilliert total:

$$0.355 + 0.202 = 0.557 \text{ g Brom} + \text{Jod.}$$

Als nun die Bestimmung ganz vollendet war, wog ich den

Kolben (jetzt ohne die Kugeln) mit dem Gemisch von Brom + Jod gefüllt und während die Schwefelsäure sich noch in der U-Röhre befand, wieder und fand:

Gewicht des Kolbens + Brom + Jod + $H_2SO_4$	=	123.900 g
Gewicht der Schwefelsäure	=	2.640 g
Gewicht des Kolbens + Brom + Jod	=	<u>121.260 g</u>

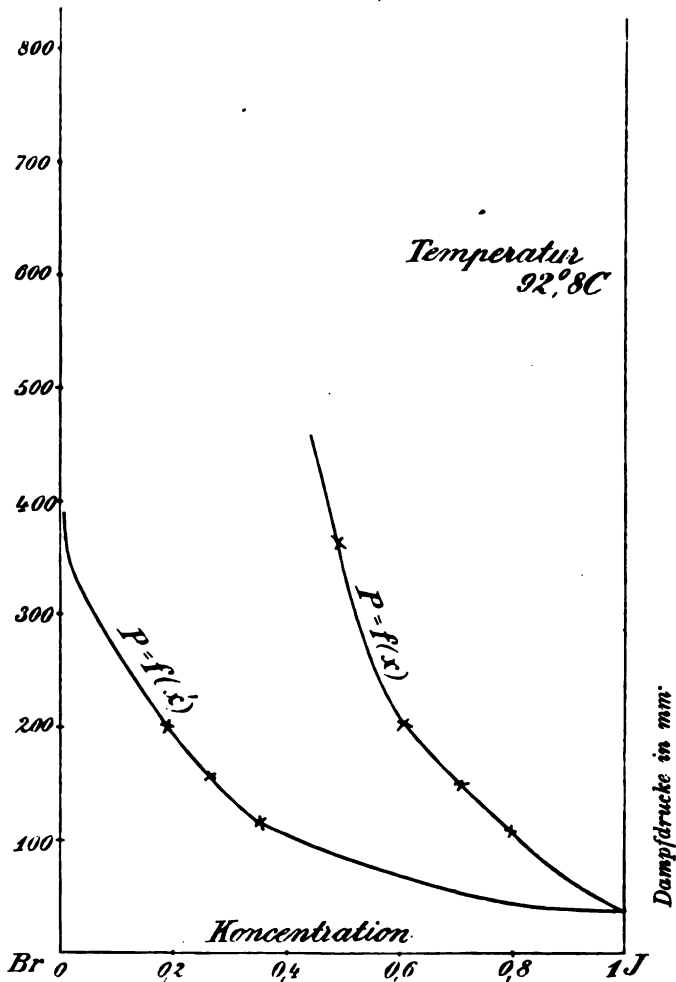


Fig. 12.

Nachdem der Apparat geleert worden war, zeigte dieser ein Gewicht von 73.300 g, woraus für das Gewicht an Brom und

Jod 47.960 g folgt. Hierzu die überdestillierte Quantität addiert, gibt 48.517 g. Ursprünglich war hineingefüllt 48.550 g, so dafs 0.033 g bei zweimaliger Evakuation verdampft waren.

Unter normalen Umständen werden also nicht mehr als ungefähr 15 mg Dampf weggesogen, eine Quautität, welche man, mit Rücksicht auf die Quantitäten Brom und Jod, ganz bestimmt vernachlässigen darf.

In folgenden Tabellen habe ich die Beobachtungen der Dampftensionen und Dampfzusammensetzungen, welche zu Flüssigkeiten der angegebenen Konzentration gehören, vereinigt, während in den Figuren 11 (gezogene Kurven) und 12 die Dampftensionen als Funktion der Zusammensetzungen ausgesetzt sind.

1. Dampfdruckkurve bei 50.2° C.

Zusammensetzung der Lösung in Atomproz. J	Dampfdruck in cm Hg	Dampfzusammensetzung in Atomproz. J		im Durch- schnitt
		1. Bestim- mung	2. Bestim- mung	
25	331	praktisch 0	0	0
40	191.7	„	0	0
50	86.1	—	—	8.23
58	45.7	37.38	38.48	37.93
100	3.5 <sup>1</sup>	—	—	100

2. Dampfdruckkurve bei 92.8° C.

Zusammensetzung der Lösung in Atomproz. J	Dampfdruck in cm Hg	Dampfzusammensetzung in Atomproz. J		im Durch- schnitt
		1. Bestim- mung	2. Bestim- mung	
50	372.0	praktisch 0	0	0
60	206.7	19.1	18.5	18.8
70	160.5	26.84	27.58	27.71
80	113.0	35.41	36.01	35.71
100	30.7 <sup>1</sup>	—	—	100

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, konnte wegen des Auftretens der Mischkristalle kein Dampfdruck flüssiger Gemische mit höherem Gehalt an J als 58 Atomproz. bei 50° und 80 Atomproz. bei 90° C bestimmt werden.

<sup>1</sup> Diese Zahlen sind den Versuchen von RAMSAY und YOUNG entnommen, *Journ. Chem. Soc.* 49 (1886), 453. Sie gelten aber für festes Jod.

### 3. Betrachtungen über die Dampfdruckkurven.

Nach der Beschreibung der Art und Weise, in welcher ich oben erwähnte Daten, welche mir erlaubten die Gestalt der Dampfdruckkurven in Zeichnung zu bringen, erhalten habe, will ich versuchen, aus der Gestalt dieser Linien herzuleiten, wie es mit der Stabilität einer eventuellen Verbindung JBr steht, wenn wir die Abweichung, welche die Kurve  $P = f(x)$  Fig. 11 von der Geraden  $A B$  zeigt, gänzlich auf Rechnung der Bildung einer Verbindung BrJ schieben.

Diese Frage ist hier von desto größerer Bedeutung, da es nicht möglich ist, aus der Dampfdichte den Grad der Dissoziation von JBr im Dampfzustand zu bestimmen.

Bei diesem Versuch werde ich die Formeln und Gleichungen benutzen, welche in einer Abhandlung von VAN LAAR<sup>1</sup> über: „Die Dampftension von flüssigen Gemischen, z. B. von Brom und Jod, bei Annahme einer teilweisen (im Grenzfall nicht — oder total —) dissoziierten Verbindung“ vorkommen, während ich für die Herleitung dieser Beziehungen darauf hinweise.

Ich bezwecke durch diese kurzgefaßte theoretische Untersuchung einigermaßen eine Vorstellung zu geben

1. Von der eigenen Dampftension der Verbindung BrJ;
2. Von der Größe ihrer Dissoziation in Flüssigkeit und Dampf.

Als Ausgangspunkt mögen folgende Gleichungen<sup>2</sup> dienen:

$$P = (1 - 2x + y)p_1 + yp_2 + 2(x - y)p_3 \quad (\text{I})$$

$$x' = \frac{yp_3 + (x - y)p_3}{P} \quad (\text{II})$$

$$K = \frac{(1 - 2x + y)y}{(x - y)^2} \quad (\text{III})$$

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 129.

<sup>2</sup> Diese Beziehungen sind nur gültig für Werte von  $x < 1/2$ . Bezieht sich  $x$  auf Jod, so werden die Gleichungen im Falle  $x > 1/2$ :

$$P = (1 - 2x + y)p_2 + yp_1 + 2(x - y)p_3 \quad (\text{I})$$

$$x' = \frac{yp_1 + (x - y)p_3}{P} \quad (\text{II})$$

$$k = \frac{(1 - 2x + y)y}{(x - y)^2} \quad (\text{III})$$

in welchen Gleichungen wir nun für  $x$  und  $x'$  die Werte von  $1 - x$  und  $1 - x'$  zu substituieren haben, welche sich jetzt beziehen auf Brom.

Hierin sind:

- $p_1$  = Dampfdruck von flüssigem Brom.  
 $p_2$  = „ „ „ „ Jod.  
 $p_3$  = „ „ der flüssigen Verbindung JBr in undissoziiertem Zustande.  
 $P$  = Totaldruck (Druck des Gemisches).  
 $\alpha$  = Zusammensetzung der flüssigen Phase.  
 $\alpha'$  = „ „ „ Dampfphase.  
 $K = 4K'$  ( $K'$  = Dissoziationskonstante von flüssigem JBr).  
 $y$  = Gröfse, andeutend, wieviel g-Mol von  $\alpha$  g-Mol der flüssigen Verbindung dissoziiert sind.

Wenn nun bei gegebener Temperatur die Dampftensionen resp. von Brom ( $p_1$ ) und Jod ( $p_2$ ) bekannt sind, so machen oben stehende Gleichungen es uns möglich, bei Substitution von einer Reihe zusammengehöriger experimentell gefundener Werte für  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $P$  die Dampftension der Verbindung ( $p_3$ ), so wie die Dissoziationskonstante ( $K'$ ) derselben zu berechnen. Denkt man sich *n. l.* die Gröfse  $y$  aus Gleichung III gelöst, so bekommt man sie als Funktion von  $\alpha$  und  $K$ , also:

$$y = f(\alpha, K).$$

Bei Substitution dieses Wertes für  $y$  in die Gleichungen I und II entstehen bei Kenntnis von  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $P$  zwei neue Beziehungen daraus, nämlich:

$$P = f(\alpha, K, p_3) \quad (\text{Ia})$$

$$\alpha' = f(\alpha, K, p_3, P) \quad (\text{II a})$$

mit den zwei Unbekannten  $p_3$  und  $K$ , welche also hierdurch vollkommen bestimmt sind.

Auf diese Weise lieferten resp. die zwei Reihen Werte (siehe Tabelle 1).

für $\alpha$	$\alpha'$	$P$
0.5	0.0823	86.1
und 0.58	0.38	45.7

für  $p_3$  resp. 17.8 mm und 42.8 mm  
 für  $K$  resp. 0.11 und 0.0173,

so dafs hier von Übereinstimmung absolut nicht die Rede ist. Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung kann teilweise daran liegen,

dafs die Bedingungen<sup>1</sup>, unter denen die Gleichungen hergeleitet sind, nicht erfüllt sind, teilweise an einer Unsicherheit in den Werten für  $p_1$  und  $p_2$ . Speziell der letztere ist sehr unsicher, da wegen Unkenntnis des Dampfdruckes des flüssigen Jods derjenige des festen genommen ist.

Anstatt zu versuchen, ob mit anderen Werten für  $p_1$  und  $p_2$  die Werte für  $p_3$  und  $K$  mit Hilfe der beiden Reihen Beobachtungen berechnet, wohl zu harmonieren sind, will ich versuchen aus den zwei Reihen Beobachtungen ohne Hilfe von Gleichung I den Wert für  $p_3$  und  $K$  herzuleiten, um darauf zu kontrollieren, ob die lineare Beziehung I hier gültig ist.

Zu diesem Zweck eliminiere ich aus den Gleichungen II und III die Gröfse  $y$ , wodurch eine Beziehung entsteht, welche bei Substitution der ersten Reihe von Werten für  $x$ ,  $x'$  und  $P$  eine Gleichung mit den beiden Unbekannten  $p_3$  und  $K$  liefert, woraus wir, indem wir diese letzte Gröfse auflösen, sie als Funktion der ersten bekommen, also:

$$K = f(p_3).$$

Bei Substitution der zweiten Reihe von Werten für  $x$ ,  $x'$  und  $P$  entsteht auf gleiche Weise eine zweite Beziehung *n. l.*

$$K = f'(p_3).$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt sofort:

$$f(p_3) = f'(p_3),$$

aus welcher Beziehung  $p_3$  aufzulösen ist, wonach  $K$  aus einer von beiden berechnet werden kann.

Auf diese Weise fand ich für  $p_3$  den Wert 16.6 mm, für  $K \pm \frac{2}{97}$ , also  $K'_{\text{flüssig}} = \pm \frac{1}{74}$ .

<sup>1</sup> Siehe darüber die Abhandlung von VAN LAAR:

„§ 6. Die im obenstehenden erörterten Verhältnisse beziehen sich selbstverständlich nur auf Idealfälle. Denn erstens ist die Voraussetzung gemacht, dafs in der flüssigen Phase die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten gerade so ist, dafs der Dampfdruck  $P$  sich linear mit den Mengen der Bestandteile ändert (Gleichung I). Es findet sich dieses oft in grosser Annäherung vor, aber doch nicht immer.

Weiter wird die Dissoziationskonstante der Verbindung nicht immer von  $x = 0$  bis zu  $x = 1$  unabhängig von  $x$  sein.

§ 3. Wenn die Dampfphase als ein ideales Gas angesehen werden darf, wird man die darin sich befindenden Mengen  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  und  $\text{JBr}$  den Partialdrucken proportional setzen dürfen usw.“

Mit Hilfe von diesen Werten für  $p_3$  und  $K$  und mit den schon erwähnten Werten für  $p_1$  und  $p_2$  habe ich nun mittels der Gleichungen I bis III die Kurven  $P = f(x)$  und  $P = f(x')$  konstruiert. Untenstehende Tabelle gibt die korrespondierenden Werte an:

$x$	$y$	$P$	$x'$
0.1	ganz klein	451	ganz klein
0.2	0.0035	342	0.009
0.3	0.011	239.8	0.020
0.4	0.031	142.9	0.040
0.5	0.094	69.65	0.101
0.6	0.232	30.0	0.238
0.7	0.411	16.86	0.374
0.8	0.604	10.88	0.513
0.9	0.8	6.12	0.729

Aus der graphischen Vorstellung in den punktierten Kurven der Fig. 11 ist eine annähernde Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Kurven ersichtlich, doch sind die Abweichungen nicht unbedeutend.

Dies kann teilweise an der Ungenauigkeit der gebrauchten Daten liegen, teilweise auch daran, daß die lineare Beziehung für die Dampfdrucke nicht erfüllt ist.

Man könnte sogar fragen, ob der ganze Lauf der Dampftensionskurven nicht durch physikalische Beeinflussung zu erklären wäre, ohne auch nur eine Spur von JBr in der flüssigen und dampfförmigen Phase anzunehmen. Allein hierfür erscheint mir die Abweichung der Kurve  $p = f(x)$  von der Geraden zu beträchtlich.

Mit dem für  $K$  gefundenen Werte sind wir imstande den Dissoziationsgrad der Verbindung JBr zu berechnen, falls kein Überschufs von Brom und Jod anwesend ist.

Aus der Beziehung  $(1 - 2x + y)y = K(x - y)^2$  folgt für  $x = \frac{1}{2}$  und bei Substitution von  $K = \frac{2}{37}$  für  $y$  der Wert  $\pm \frac{1}{10}$ , so daß wir für  $\alpha$ , Dissoziationsgrad einer Flüssigkeit JBr, finden:

$$\alpha = \frac{y}{x} = \pm \frac{1}{5}.$$

Natürlich muß dieser Wert nur als eine grobe Annäherung aufgefaßt werden. Wenn also JBr als chemisches Individuum in den Flüssigkeiten vorkommt, ist es höchstwahrscheinlich, daß diese Verbindung für einen ziemlich beträchtlichen Anteil dissoziiert ist.

Dürfen wir die Dampfphase als ein ideales Gas ansehen und also die darin sich befindenden Mengen  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  und  $\text{BrJ}$  den Partialdrucken proportional setzen, so sind wir auch imstande, die Dissoziationskonstante für den Dampf zu berechnen.

Sie wird gegeben durch die Beziehung:

$$K'_{\text{Dampf}} = \frac{y p_2 \cdot (1 - 2x + y) p_1}{\{2(x - y) p_3\}^2}$$

Für  $x = 1/2$  findet man daraus (da  $y = 0.094$ )

$$K'_{\text{Dampf}} = \pm \frac{1}{10}$$

Es stellt sich also heraus, daß die Dissoziationskonstante von  $\text{JBr}$  im Dampfzustande etwa 7.5 Mol größer wäre als in der Flüssigkeit.

#### IV. Densitätsbestimmungen.

##### 1. Allgemeine Betrachtungen.

Nachdem die Beziehungen sowohl zwischen flüssigen und festen Phasen als auch zwischen flüssigen und dampfförmigen, Material geliefert hatten für die Diskussion der Frage, ob man in allen drei Zuständen eine Verbindung  $\text{JBr}$  annehmen soll, so wurde in dritter Linie noch versucht, dazu einen Beitrag zu liefern aus der Bestimmung der Densität der flüssigen und festen Gemische.

Ob hieraus jedoch scharfe Schlußfolgerungen abzuleiten sein werden, läßt sich im voraus nicht sagen, da von der Volumänderung bei Bildung von Mischkristallen bis heute fast nichts bekannt ist und in flüssigem Zustande im allgemeinen auch ohne Bildung von Verbindungen bereits Volumänderungen bis zu größerem oder kleinerem Betrage auftreten. Vor kurzem<sup>1</sup> haben wir davon ein deutliches Beispiel gesehen bei Mischungen von Schwefel und Chlor. Beim Mischen nämlich von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  findet Verbindung statt; außer dem Volum verbundener Flüssigkeiten konnte zufälligerweise auch das Volum von Gemischen ohne Verbindung gemessen werden. ATEN fand nun, daß die Linie  $V = f(x)$  für die verbundenen Flüssigkeiten eben so viel von derjenigen der bloßen

<sup>1</sup> ATEN, Dissertation, Amsterdam 1903 und *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905).



Gemische abweicht als diese von der Geraden, ein Beweis also, daß die totale Kontraktion, welche eingetreten ist, wenn das Gleichgewicht in der Flüssigkeit erreicht ist, hier eine kombinierte Ursache hat. Es tritt hier nacheinander die Kontraktion als Folge von physikalischer Beeinflussung und als Folge von chemischer Einwirkung zum Vorschein.

Wird nun eine Verbindung  $JBr$  gebildet und wäre sie gar nicht dissoziiert, so müßten wir für die Linie  $V = f(x)$  zwei Linien finden, die, wenn auch nicht ganz gerade, jedenfalls einander bei dem  $x$ -Werte der Verbindung scharf begegnen müßten.

Ist die Verbindung wohl dissoziiert, so gehen sie dort sicher kontinuierlich ineinander über.

Ist nun aber die Kontraktion gering, so kann es sehr schwierig werden, die beiden Fälle voneinander oder von dem Falle zu unterscheiden, worin auch ohne das Auftreten einer Verbindung eine kontinuierlich verlaufende Linie gebildet wird.

Eine Folgerung über das Auftreten und die Zusammensetzung verbundener Molekeln im Flüssigkeitszustande wird dann höchst unsicher.

## 2. Versuche.

Das Messen der Densitäten von Gemischen von  $Br$  und  $J$  war im Anfang mit eigentümlichen Schwierigkeiten verbunden. Wie aus dem Verlaufe der Schmelzkurve deutlich geworden ist, werden die Mischungen von Brom und Jod bei zunehmendem Jodgehalt bei gewöhnlicher Temperatur schon bald fest.

Um also die Densität dieser Mischungen bei niedriger Temperatur zu bestimmen, mußte das Pyknometer bei einer derartig hohen Temperatur, wobei die gegebene Mischung flüssig ist, mit dieser gefüllt und nach Abkühlung gewogen werden.

Nun zeigte sich hierbei, daß beim Erstarren ein Pyknometer, dessen Reservoir eine länglich runde Gestalt hatte, jedesmal wegen der Volumkontraktion beim Erstarren zersprang.

Ein mehr kugelförmiges Reservoir erwies sich geeigneter. Der Apparat, den ich schließlichs benutzte, ist in Fig. 13 abgebildet. Zuerst wurde in dem Füllgefäß  $D$  das Gemisch von bestimmter Konzentration bereitet. Zu diesem Zwecke wurde dieses Gefäß, mit eingeschliffenen gläsernen Stöpseln ( $a$  und  $b$ ) versehen, gewogen. Darauf wurde es mit einer bestimmten Quantität Brom gefüllt und aufs neue gewogen und ferner wurde die berechnete Quantität

Jod mittels eines kleinen gläsernen Trichters, welcher auf den Hals *C* gesetzt wurde, hinzugefügt.

Um beim Öffnen und Füllen mit Jod so viel wie möglich dem Verlust an Brom und Jod vorzubeugen, wurde bei dieser Operation das Gefäß durch Eiswasser abgekühlt. Wie ich für einen einzigen Fall aus den Zahlen berechnete, war der Gewichtsverlust hier weniger als 0.2 %.

Nachdem das Gemisch im geschlossenen Füllgefäß homogen aufgeschmolzen war, wurde schnell der Teil *p* des zweimal recht-

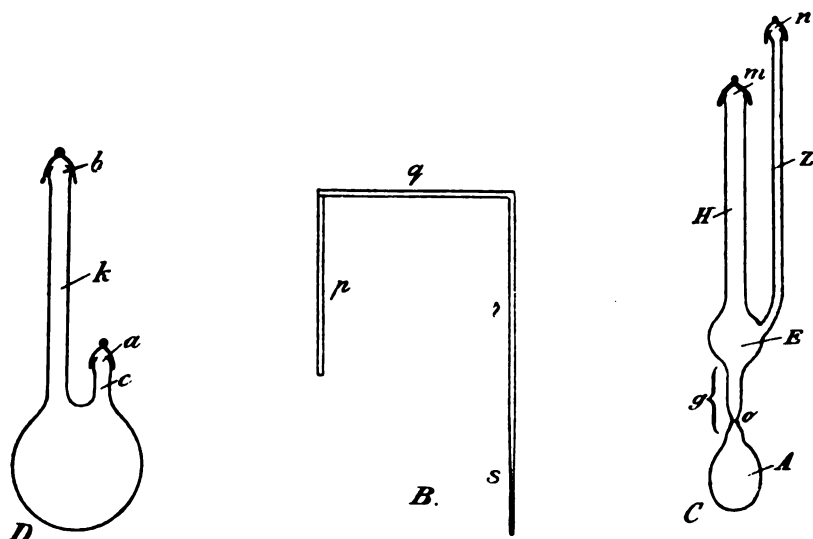


Fig. 13.

winklig umgebogenen dickwandigen Kapillarrohres *B* durch den Hals *c* des Füllgefäßes darin gebracht und mittels eines kleinen Kautschukschlauches, welcher gerade in dem etwas weiteren Teile des Halses paßte, luftdicht daran befestigt. Der untere Teil des Halses *c* lief gerade das Kapillarrohr durch.

Der Teil *r* des Kapillarrohres, welcher unten zu einem dünnwandigen Teile *s* ausgezogen war, wurde auf gleiche Weise an das Pyknometer *C* befestigt.

Dieses Pyknometer bestand aus einem fast runden Reservoir *A*, welches durch die Röhre *g*, mit einer Verengung bei *o*, mit der Kugel *E* korrespondierte.

An *E* befand sich ein langer Hals *H* und eine Seitenröhre *Z*, beide mit eingeschliffenen gläsernen Stöpseln *m* und *n* versehen.

Der Teil  $r$  des Kapillarrohres  $B$  ging nun durch den Hals, während die Verengung  $o$  gerade den dünnwandigen ausgezogenen Teil  $s$  des Kapillarrohres durchlief.

Fig. 14 gibt hiervon eine Vorstellung. Der ganze Apparat wurde nun derart in einen Thermostat gebracht, daß auch der Teil

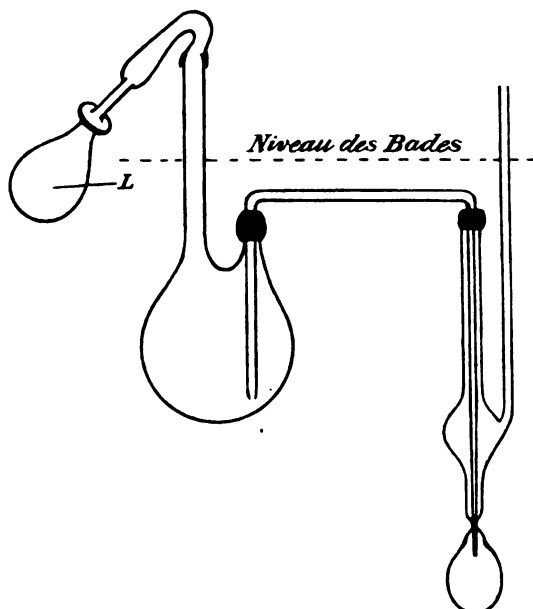


Fig. 14.

des dickwandigen Kapillarrohres sich unter dem Flüssigkeitsniveau befand, während die Röhren  $Z$  (des Pyknometers) und  $K$  (des Füllgefäßes) sich teils aus der Flüssigkeit des Thermostaten erhoben, wie in der Abbildung zu sehen ist.

War die Mischung recht flüssig, dann wurde durch die Röhre  $K$ , mittels einer Kautschukugel  $L$  Luft geprefst und auf diese Weise wurde die Mischung durch das Kapillarrohr in das Reservoir  $A$  des Pyknometers gebracht. Ich füllte das Reservoir bis über den Punkt  $o$ , hob darauf den Apparat so weit aus dem Thermostaten empor, daß das Reservoir  $A$  noch unter dem Flüssigkeitsniveau blieb, und entfernte danach das Füllgefäß und das Kapillarrohr.

Nachdem ich das Pyknometer wieder so tief wie möglich hatte einsinken lassen, entfernte ich das überschüssige Gemisch mittelst eines Streifchens Filtrierpapier und sorgte auf diese Weise dafür, daß  $A$  gerade bei der bestimmten Temperatur bis an den Teilstrich

bei  $0$  gefüllt war. Nach Abkühlung wurde das Pyknometer gewogen. Deutlichkeitshalber will ich eine Bestimmung ausführlich beschreiben und zugleich dabei die Besprechung der Art und Weise anknüpfen, in welcher ich die Densitäten der Gemische in festem Zustande mit demselben Apparat bestimmt habe.

Beispiel. Mischung, 50 Atomproz. Jod enthaltend.

In das Füllgefäß brachte ich eine Mischung der Zusammensetzung JBr und füllte damit auf oben erwähnte Weise das Pyknometer, welches in einen Thermostaten von  $42^{\circ}$  C. gebracht wurde, eine Temperatur, wobei die Mischung JBr gerade noch flüssig ist.

Nach der Abkühlung wurde das Pyknometer, welches selbstverständlich zuvor gewogen worden war, mit dem Inhalt aufs neue gewogen:

Gewicht des Pyknometers + JBr	= 34.519 g
Gewicht des Pyknometers	= <u>13.4431 g</u>
Gewicht des JBr	= 21.0759 g

Das Pyknometer hatte einen Inhalt von  $5.5981 \text{ ccm}^1$  bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$ , während ich den kubischen Ausdehnungskoeffizient des Glases auf 0.00002 annahm.

Hieraus ergibt sich, daß der Inhalt des Pyknometers bei  $42^{\circ}$  C.  $5.6028 \text{ ccm}$  beträgt, woraus für die Densität der Wert 3.7616 hervorgeht. Für das spezifische Volum finden wir dann  $0.2658 \text{ ccm}$ .

Nach dieser Bestimmung bei  $42^{\circ}$  C. wurde der Thermostat auf  $50^{\circ}$  gebracht und nun bei dieser Temperatur die Dichte bestimmt.

Gewicht des Pyknometers + BrJ	34.369 g
Gewicht des Pyknometers	<u>13.4431 g</u>
Gewicht des BrJ	20.9259 g

Für die Densität finden wir hier 3.7343, für das spezifische Volum  $0.2677 \text{ ccm}$ .

Um weiter die Densität von JBr bei einer Temperatur zu bestimmen, bei der dieses Gemisch in festem Zustande sich befindet, z. B. bei  $\pm 10^{\circ}$  C., operierte ich wie folgt:

Während das Gemisch erstarrte, wobei, wie schon bemerkt wurde, starke Kontraktion stattfindet, liefs ich konzentrierte Schwefel-

<sup>1</sup> Bei der Berechnung des Inhaltes des Reservoirs wurde  $1 \text{ ccm}$  Wasser von  $4^{\circ}$  C. als Einheit angenommen.

säure von bekanntem spezifischem Gewichte (welches ich zuvor bestimmt hatte) mittels eines Scheidetrichters, dessen Stiel in ein Kapillarrohr ausgezogen war, das gleichfalls durch die Öffnung *o* gehen konnte, zutropfen und füllte auf diese Weise den durch die Kontraktion entstandenen Raum des Reservoirs *A* fortwährend an.

Durch Wiederwägung konnte natürlich genau das Gewicht der hinzugefügten Schwefelsäure berechnet werden und daraus, mit Rücksichtnahme auf die Densität und den Ausdehnungskoeffizienten der Säure, das Volum, welches sie einnahm. Dieses Volum, subtrahiert von dem des Reservoirs *A*, macht uns dann das Volum kennen von einem bestimmten Gewichte der festen Mischung *JBr* bei gegebener Temperatur.

Die Möglichkeit, daß beim Anfüllen mit konzentrierter Schwefelsäure noch kleine Mengen Luft eingeschlossen wurden, war keineswegs ausgeschlossen, doch dieser Fehler konnte auf folgende Weise leicht eliminiert werden. Nach der Anfüllung wurde das Gemisch aufs neue aufgeschmolzen, wodurch die obenschwimmende Schwefelsäure in der Röhre *g* emporstieg bis in die Kugel *E*.

Bei diesem Aufschmelzen entwich die eingeschlossene Luft und war dies geschehen, so wurde wiederum abgekühlt bis zur gewünschten Temperatur und der Raum aufs neue bis an das Zeichen *o* mit Schwefelsäure angefüllt.

Hier folgen wiederum die Zahlen:

Temperatur des Thermostaten + 10° C.

Gewicht des Pyknometers + <i>JBr</i> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= 35.8302 g
Gewicht des Pyknometers + <i>JBr</i>	= 34.369 g
Gewicht der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= 1.4612 g

Beim Aufschmelzen entwichen bei dieser Bestimmung noch sieben Luftblasen.

Nachdem die Mischung wiederum bis + 10° C abgekühlt und erstarrt war, wurde aufs neue Schwefelsäure hinzugefügt:

Gewicht des Pyknometers + <i>JBr</i> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= 35.9494 g
Gewicht des Pyknometers + <i>JBr</i>	= 34.369 g
Gewicht der total hinzugefügten Schwefelsäure	= 1.5804 g <sup>1</sup>

Aus diesen Angaben kann man auf die bekannte Weise die Densität und das spezifische Volum berechnen.

<sup>1</sup> Aus diesen beiden Wägungen ergibt sich, daß das Volum der eingeschlossenen Luft zu groß ist, um vernachlässigt zu werden.

Ich fand in diesem Falle:

Densität 4.4135 Spez. Vol. 0.2266.

Als Hilfsflüssigkeit wählte ich Schwefelsäure, da sich hierin nur minimale Mengen des Gemisches auflösen.

In untenstehender Tabelle vereinige ich die Bestimmungen der Densitäten verschiedener Gemische bei verschiedenen Temperaturen und die daraus berechneten spezifischen Volumina.

1. Temperatur 50° C.

Konzentr. in Atomproz. J	Spez. Gew.	Spez. Vol.
30	3.4502	0.2898
40	3.5787	0.2794
50	3.7343	0.2677
58	3.8239	0.2615

2. Temperatur 42° C.

Konzentr. in Atomproz. J	Spez. Gew.	Spez. Vol.
30	3.4779	0.2875
40	3.6060	0.2773
50	3.7618	0.2658
58	4.4464	0.2249

3. Temperatur 10° C.

Konzentr. in Atomproz. J	Spez. Gew.	Spez. Vol.
40	4.2501	0.2353
50	4.4135	0.2266

4. Temperatur 0° C.

Konzentr. in Atomproz. J	Spez. Gew.	Spez. Vol.
30	4.1348	0.2418
40	4.2818	0.2335
50	4.4157	0.2264
58	— <sup>1</sup>	— <sup>1</sup>

In Fig. 15 ist auf der horizontalen Achse die Zusammensetzung in Atomproz. ausgesetzt, auf der vertikalen das spezifische Volum.

Durch die Kurve *ALB* werden die spezifischen Volumina der

<sup>1</sup> Auf diese Bestimmung wurde verzichtet, da das Pykrometer jedesmal beim Erstarren der Mischung zersprang.

unterschiedenen flüssigen Mischungen dargestellt.<sup>1</sup> ( $LB$  = spez. Vol. metastabiler Flüssigkeiten).

Sie weicht ziemlich stark von der Geraden  $AB$  ab, zeigt demnach beträchtliche Kontraktion bei der Bildung der Flüssigkeitsgemische an und scheint vollkommen kontinuierlich.

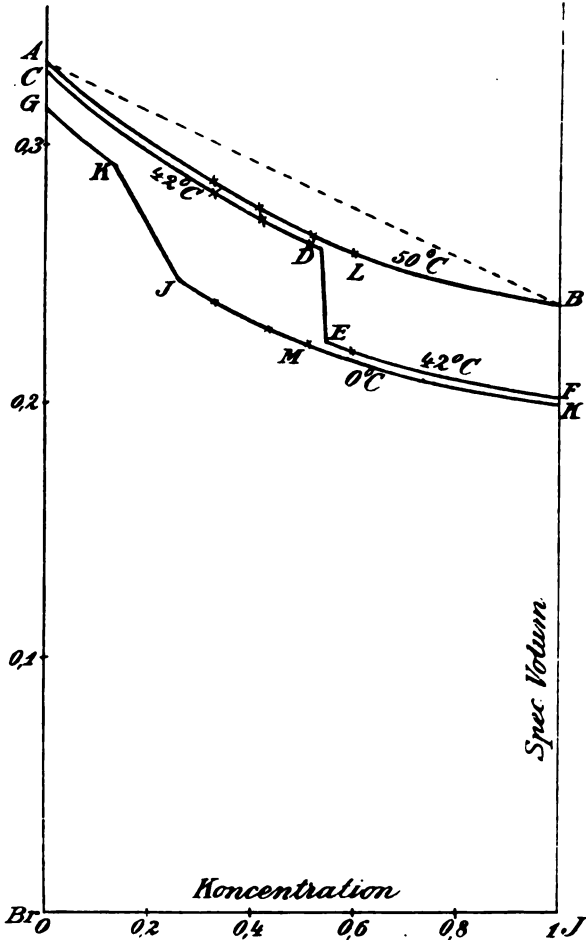


Fig. 15.

Die Gestalt der Linie ist durchaus nicht im Widerspruch mit der Annahme einer teilweise dissoziierten Verbindung  $JBr$ , die

<sup>1</sup> Die spez. Gew. des flüssigen Broms sind THORPES Untersuchung, *Journ. Chem. Soc.* 37 (1880), 172 entnommen; diejenigen für flüssiges und festes Jod der Dissertation von BILLET, Paris 1845.

Größe der Kontraktion macht das Auftreten der Verbindung wohl wahrscheinlich.

Die bei  $42^{\circ}$  C. gefundenen Werte geben Veranlassung zu den beiden Linien  $CD$  und  $EF$ , welche resp. für die flüssigen und festen Gemische gelten. Die Gerade  $DE$  gibt selbstverständlich spezifische Volumina von Mischungen an, welche teilweise flüssig, teilweise fest sind.

Bei  $0^{\circ}$  C ist das Bild dasselbe, nur ist hier die Linie  $GH$  für die flüssigen Mischungen viel kleiner,  $JK$  für die festen viel größer gefunden. Die beiden Punkte bei  $10^{\circ}$  C. (feste Mischungen) fallen auf eine Linie, die sehr wenig oberhalb der Kurve für  $0^{\circ}$  C. liegen und darum aus der Figur fortgelassen sind.

Es ist sehr zu bedauern, daß Bestimmungen spezifischer Volumina von Gemischen mit höherem Gehalt als 58 Atomproz. jedesmal mißlangen, wodurch der Lauf der Linie  $EF$  (bei  $42^{\circ}$  C.) sehr unsicher ist, da hier nur zwei Punkte (bei 58 und bei 100 Atomproz. Jod) bekannt sind.

Bei  $0^{\circ}$  C. ist dieser Teil gleichfalls unsicher, der Teil links von 50 Atomproz. Jod hingegen besser bekannt. Die Kurve  $IK$  ist deutlich konvex nach unten; es bleibt dagegen unsicher, ob  $IK$  eine kontinuierlich verlaufende Kurve ist, oder aus zwei Teilen besteht, die sich bei  $M(50\%)$  begegnen. Ersteres ist wohl am wenigsten gezwungen.

## V. Schlußbetrachtung.

Die Resultate der beschriebenen Untersuchungen laden nun zu einem Rückblicke ein, hauptsächlich zur Besprechung der Frage, ob hinreichende Angaben vorhanden sind, um zwischen Jod und Brom das Auftreten einer Verbindung  $JBr$  anzunehmen, und wenn ja, wie sich diese in gasförmigem, flüssigem und festem Zustande verhält.

Für die Gasphase allein sind keine Angaben bekannt. Eine Verbindung  $JBr$  würde sich allerdings in Dichte nicht von einem Gemisch von  $J_2$  und  $Br_2$  unterscheiden.

Die Untersuchungen über Siede- und Dampfdruckkurven unterstützen dagegen die Meinung, daß verbundene Moleküle von der Zusammensetzung  $JBr$  im flüssigen und gasförmigen Zustande bestehen.

Namentlich die Gestalt der beiden Siedekurven, welche einander in der Nähe von 50 Atomproz. Jod merklich nähern, weist darauf hin.

Bei den  $p$ - $x$ -Kurven ist dies weniger deutlich ausgesprochen, wegen der beziehungsweise kleinen Dampftension von Gemischen



Mit 50—100 Atomproz. Jod. Jedoch lehrte die Berechnung darüber, daß die Gestalt jener Linien bei grober Annäherung wiedergegeben wurde unter Annahme des Auftretens einer Verbindung JBr, welche bei 50° C. in Dampfzustand stärker dissoziiert ist als in flüssigem, wie aus den Werten ersichtlich ist, welche wir resp. für die Dissoziationskonstanten der Verbindung in beiden Phasen ungefähr hergeleitet haben.

Da eine solche Berechnung jedoch nur in der Voraussetzung ausgeführt werden konnte, daß die Dampftension der Gemische von flüssigem J<sub>2</sub>, JBr und Br<sub>2</sub> eine lineare Funktion der Konzentrationen dieser drei Molekelgattungen ist, haben diese Zahlen nur Orientierenden Wert.

Die Densitätsbestimmungen flüssiger Gemische stehen der Annahme von partiell verbundenem JBr nicht im Wege, liefern aber keinen stärkeren Beweisgrund, da die Kontraktion ganz kontinuierlich verläuft, was bei der Bildung einer beziehungsweise stark dissoziierten Verbindung begreiflich ist.

Was den festen Zustand anbetrifft, zeigen an erster Stelle die Erstarrungskurven eine merkwürdige Erscheinung.

Anfang- und Endpunkt der Erstarrung fallen, ausser bei Brom und Jod, auch bei dem Verhältnisse JBr zusammen oder fast zusammen. Bei allen zwischenliegenden Verhältnissen gehen sie auseinander, und wohl auf eine Weise, welche nach der Theorie von BAKHUIS ROOZEBOOM auf eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen von 0—50 Atomproz. Jod und auf eine zweite von 50 bis 100 Atomproz. Jod schliessen läßt.

Schwer jedoch ist die Entscheidung der Frage, welchen Platz JBr selbst hierzwischen einnimmt. Wäre dieses Mischungsverhältnis auch als Mischkristall zu betrachten, so würde nach den bis jetzt bestehenden Ansichten ein konstanter Schmelzpunkt nur zu erwarten sein, wenn dieser Punkt ein Maximum oder Minimum in der Reihe von Schmelzpunkten bildete.

Ein solcher Fall liegt hier jedoch nicht vor; auch wäre es ein großer Zufall, wenn dieser Punkt genau zusammenfiel mit dem Verhältnis 1 : 1.

Eine andere Voraussetzung würde sein, daß JBr im festen Zustand eine chemische Verbindung ist und darum der konstante Schmelzpunkt auch scharf bei dem Verhältnisse 1 : 1 auftritt.

Die Schmelzpunkte der anderen Mischungsverhältnisse führen dann zur Konklusion, daß diese Verbindung Mischkristalle

in kontinuierlicher Reihe sowohl mit Br<sub>2</sub> einerseits als mit J<sub>2</sub> andererseits liefert.

Die Frage liegt nun vor: sind dies zwei isomorphe Reihen? Wenn ja, so müssen auch die beiden Hälften isomorphe Mischkristalle sein und hätten wir hier den merkwürdigen Fall, daß eine chemische Verbindung isomorph ist mit ihren beiden Komponenten, einen Fall, von dem noch stets kein unzweideutiges Beispiel gefunden ist.

Zu meinem Bedauern habe ich dies nicht durch kristallographische Untersuchung aufklären können, da die Flüchtigkeit der Kristalle es verhindert, diese mit Genauigkeit zu verrichten.

Dr. JAEGER in Zaandam war jedoch so freundlich Kristalle, aus Lösungen in CS<sub>2</sub> von Gemischen, die resp. 70, 80 und 90 Atomproz. J<sub>2</sub> enthielten, durch langsame Verdampfung erhalten, zu untersuchen und konnte dabei folgendes konstatieren:

„Die Kristalle zeigen sich unter dem Mikroskop als rautenförmige undurchsichtige Platten, oder als rautenförmig begrenzte, etwas dickere Kristalle, welche zwei Pinakoiden und ein oder zwei Pyramiden zeigen.

Sie sind wahrscheinlich rhombisch und im Habitus den Kristallen von Jod, welche durch Sublimation erhalten werden, sehr ähnlich.

Bei steigendem Gehalt der Kristalle an Jod nimmt der spitze Winkel der rautenförmigen Begrenzung kontinuierlich ab; bei denen mit kleinstem Gehalt an Jod (aus einer Mischung von 70 Atomproz. Jod erhalten), beträgt genannter Winkel zirka 53°, bei denen mit größerem Gehalt (aus einer Mischung von 80 Atomproz. Jod erhalten) 52°, bei denen mit größtem Gehalt an Jod (aus einer Mischung von 90 Atomproz. J<sub>2</sub>) zirka 51° 30' usw. Das eine und das andere macht eine Reihe von in Zusammensetzung kontinuierlich-variablen Mischkristallen zwischen JBr und J<sub>2</sub> (da nach Analyse all diese Kristalle mehr als 50 Atomproz. J<sub>2</sub> enthielten) in hohem Maße wahrscheinlich.“

Da aber keine Kristalle mit größerem Bromgehalt als JBr untersucht werden konnten, bleibt auch auf diesem Wege die Frage unentschieden, welchen Platz JBr in der ganzen Reihe einnimmt.

Auch die experimentelle Bestimmung der Anfangs- und Enderstarrungspunkte führt nicht zur Gewißheit; denn es kann experimentell nicht bestimmt werden, ob die beiden Linien bei der Zusammensetzung JBr ganz oder beinahe zusammenfallen, gleichfalls

nicht ob die beiden Hälften der Linien in diesem Punkte kontinuierlich oder diskontinuierlich mit sehr kleinem Winkel ineinander übergehen.

Obige Frage bleibt also unentschieden, was um so mehr zu bedauern ist, da die neueren Ansichten über die Kristallstruktur chemischer Verbindungen den schroffen Gegensatz zwischen Verbindung und Mischkristall, den man früher annahm, mehr und mehr fallen zu lassen geneigt sind.

---

Am Schlusse dieser Abhandlung kann ich nicht unterlassen, Herrn Professor BAKHUIS ROOZEBOOM für seine Anregung und vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

*Amsterdam, Chem. Laboratorium der Universität, August 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1905.

---

## Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.

Von

J. H. VAN'T HOFF.

Mit 17 Figuren im Text.

### Die Calciumvorkommnisse bis 25°.

#### Einleitung.

Das Problem der natürlichen Salzbildung, insoweit es sich um die Chloride, Sulfate und Borate von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium handelt, bei den extremen Temperaturen, die in Frage kommen können, läßt sich nunmehr allseitig übersehen.

Die Lösung dieses Problems wurde in ziemlicher Abrundung, unter Ausschluss der Calciumsalze und Borate, zusammenfassend dargestellt in einem neulich erschienenen kleinen Werke.<sup>1</sup> Die nunmehr in erster Linie verfolgten Calciumvorkommnisse sind, wie die obigen, zunächst möglichst eingehend bis 25° untersucht, während nachher diese Untersuchung bis 83° auszudehnen ist. Die erste Hälfte kann jetzt zusammenfassend dargestellt werden unter Verweisung auf die Detailarbeiten, die in nachfolgender Liste angegeben sind:

#### Arbeiten über Kalkvorkommnisse.

1. Mit KENRICK. IV. Existenzbedingungen des Tachhydrits. *Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss.* 1897, 508.
2. Mit DAWSON. XIV. Einfluss des Drucks auf die Tachhydritbildung, ebendas. 1899, 557.
3. Mit CHIARAVIGLIO. XV. Die Bildung von Glauberit bei 25°, ebendas. 1899, 810.
4. VATER. Versuche über die Anhydritbildung, ebendas. 1900, 269.
5. Mit ARMSTRONG. XVIII. Das Halbhydrat von schwefelsaurem Kalk, ebendas. 1900, 559.

<sup>1</sup> J. H. VAN'T HOFF, Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1905.

6. BASCH. Künstliche Darstellung von Polyhalit, ebendas. 1900, 1084.
7. Cristallisation à température constante. Congrès international de Physique, Paris 1900.
8. Mit VON EULER-CHELPIN. XIX. Die Maximaltension der konstanten Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium und 25°, *Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss.* 1900, 1018.
9. Mit WILSON. XX. Bildung von Syngenit bei 25°, ebendas. 1900, 1142.
10. Mit HINRICHSSEN u. WEIGERT. XXII. Der lösl. Anhydrit, ebendas. 1901, 570.
11. Mit WEIGERT. XXIV. Der natürliche Anhydrit, ebendas. 1901, 1140.
12. Über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, *Naturwiss. Wochenschrift*, 1901, 73.
13. Über das Kristallisieren komplexer Salzlösungen. *Zeitschr. angew. Chem.* 1901, Heft 22.
14. ARMSTRONG. Über das Halbhydrat von Calciumsulfat, Inaug.-Dissert., Berlin, 1901.
15. Formation de l'anhydrite naturelle, *Arch. Néerlandaises* 1901, 472.
16. BASCH. Künstliche Darstellung und Bildungsverhältnisse des Polyhalits, Inaug.-Dissert., Berlin, 1901.
17. Zinn, Gips und Stahl, München, Oldenbourg 1901.
18. Mit KENRICK u. DAWSON. Bildung von Tachhydrit, *Zeitschr. physik. Chem.* 39, 1902, 27.
19. Über Gips, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, April 1902.
20. Mit ARMSTRONG, HINRICHSSEN, WEIGERT und JUST. Gips und Anhydrit, *Zeitschr. physik. Chem.* 45, 1903, 257.
21. Mit FARUP. XXXIII. Das Auftreten der Kalksalze bei 25°, *Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss.* 1903, 1000.
22. Mit JUST. Der hydraulische Gips, ebendas. 1903, 249.
23. Kaliumpentacalciumsulfat. XXXVII. Ebendas. 1904, 935.
24. Mit VOERMAN. XXXVIII. Identität von Mamanit und Polyhalit, ebendas. 1904, 984.
25. GEIGER. Künstliche Darstellung des Krugits, ebendas. 1904, 1123.
26. GEIGER. Die künstliche Darstellung und die Bildungsverhältnisse des Krugits, Inaug.-Dissert., Berlin, 1904.
27. Mit LICHTENSTEIN. XL. Existenzgrenze von Tachhydrit, *Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss.* 1905, 232.
28. Mit VOERMAN u. BLASDALE. XLI. Bildungstemperatur des Kaliumpentacalciumsulfats, ebendas. 1905, 305.
29. XLII. Bildung von Glauberit, ebendas. 1905, 478.
30. Mit BLASDALE. XLIII. Calciumgehalt der konstanten Lösungen bei 25°, ebendas. 1905, 712.

Bevor zur Angabe der Einteilung geschritten wird, seien die Calciumverbindungen, um die es sich handelt, zusammengestellt:

Von den Chloriden kommen in Frage:

1. Calciumchloridhexahydrat,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
2. Calciumchloridtetrahydrat,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
3. Tachhydrit,  $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Letzteres gehört bekanntlich zu den Salzmineralien und findet sich im dichten Anhydrit<sup>1</sup> und Carnallit<sup>2</sup>. Das einfache Chlorid ist bis jetzt nur anhydritisch als vulkanisches Produkt gefunden.

Als Sulfate sind zu erwähnen:

1. Gips,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , der in Begleitung von Steinsalz und Sylvin<sup>3</sup> auftritt.

2. Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ , der in der sogenannten Anhydritregion neben Steinsalz, dann aber wiederum in der Kieseritregion neben Steinsalz und Kieserit<sup>4</sup> vorkommt, unter Zwischengliederung der sogenannten Polyhalitregion und von Krugit.

3. Glauberit,  $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ , welcher in Begleitung von Steinsalz, Kieserit<sup>5</sup> und Anhydrit<sup>6</sup> aufgefunden wurde.

4. Syngenit,  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ , begleitet Steinsalz und Sylvin.<sup>7</sup>

5. Pentacalciumkaliumsulfat,  $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$ , wurde bisher nur künstlich erhalten, wiewohl das natürliche Vorkommen wahrscheinlich ist.

6. Polyhalit,  $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das bekanntlich in der sogenannten Polyhalitregion mit Steinsalz abwechselt.

7. Krugit,  $\text{Ca}_4\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das zwischen Anhydrit und Polyhalit vorkommt.<sup>8</sup>

Der als selbständiges Sulfat beschriebene Mamanit hat sich als Polyhalit herausgestellt,<sup>9</sup> während ein als Wattedillit beschriebenes Sulfat von Calcium, Natrium und Magnesium<sup>10</sup> sich als saures Sulfat erwies und also nicht in den Rahmen der Untersuchung gehört.

Die Einteilung ist folgende gewesen:

I. Direkte Bestimmung der Umgrenzung von Gips, Syngenit, Glauberit, Tachydit und Chlorcalcium bei 25°.

II. Indirekte Bestimmung der Umgrenzung von Anhydrit, Pentasulfat, Polyhalit und Krugit bei 25°.

III. Einfluss der Temperatur.

IV. Anwendungen.

<sup>1</sup> NAUMANN-Zirkel, 14. Aufl., S. 512.

<sup>2</sup> PFEIFFER, Handbuch der Kali-Industrie, S. 17.

<sup>3</sup> Amsterdamer Mineraliensammlung.

<sup>4</sup> Naumann Zirkel, 14. Aufl., S. 550.

<sup>5</sup> Nr. 3, S. 811.

<sup>6</sup> PFEIFFER, Handbuch der Kali-Industrie, S. 23.

<sup>7</sup> PFEIFFER, Handbuch der Kali-Industrie, S. 32.

<sup>8</sup> PRECHT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 2138.

<sup>9</sup> Nr. 24.

<sup>10</sup> SINGER, Beiträge zur Kenntnis der am Bauersberge bei Bischofsheim vor der Rhön vorkommenden Sulfate, Dissert., Würzburg, 1879.

**I. Direkte Bestimmung der Umgrenzung von Gips, Syngenit, Glauberit, Tachhydrit und Chlorcalcium bei 25°.**

Wie bei den Chloriden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium, ist auch bei den Calciumverbindungen versucht die Umgrenzung der Gebiete eines jeden Vorkommnisses zunächst für 25° festzustellen.

Dasselbe war für die Nichtcalciumverbindungen in direkter Weise möglich, indem sich alle Grenzlösungen direkt erhalten ließen. Bei den Calciumverbindungen dagegen ist die Verzögerung bei 25° mitunter eine derartige, daß auf die direkte Bestimmung der Umgrenzung von Anhydrit, Pentasalz und Krugit verzichtet werden mußte; ein indirekter Weg ließ sich indessen auch für diese Verbindungen eröffnen.

Zur Orientierung sei zunächst das Sättigungsdiagramm bei 25°, ohne Berücksichtigung des Calciums, mitgeteilt, sowie die Zusammensetzung der diesem zugrunde liegenden Lösungen:

Sättigung an Chlornatrium und:	Auf 1000 Moleküle H <sub>2</sub> O in Molekülen:				
	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
O. . . . .	55.5	—	—	—	—
A. MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O . . . . .	1	—	106	—	—
B. KCl . . . . .	44.5	19.5	—	—	—
C. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	51	—	—	—	12.5
D. MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Carnallit . . .	1	0.5	105	—	—
E. KCl, Carnallit . . . . .	2	5.5	70.5	—	—
F. KCl, Glaserit . . . . .	44	20	—	—	4.5
G. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Glaserit . . . . .	44	10.5	—	—	14.5
H. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Asrakanit . . . . .	46	—	—	16.5	3
I. MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, Astrakanit . .	26	—	7	34	—
J. MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O .	4	—	67.5	12	—
K. MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kieserit . . .	2.5	—	79	9.5	—
L. Kieserit, MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O . . .	1	—	101	5	—
M. KCl, Glaserit, Schönit . . .	23	14	21.5	14	—
N. Schönit, Leonit, KCl . . . .	19.5	14.5	25.5	14.5	—
P. KCl, Leonit, Kainit . . . . .	9.5	9.5	47	14.5	—
Q. KCl, Kainit, Carnallit . . .	2.5	6	68	5	—
R. Carnallit, Kainit, Kieserit .	1	1	85.5	8	—
S. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Glaserit, Astrakanit	42	8	—	16	6
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	27.5	10.5	16.5	18.5	—
U. Schönit, Leonit, Astrakanit .	22	10.5	23	19	—
V. Leonit, Astrak., MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	10.5	7.5	42	19	—
W. Leonit, Kainit, MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	9	7.5	45	19.5	—
X. MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kainit	3.5	4	65.5	13	—
Y. MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kainit, Kieserit	1.5	2	77	10	—
Z. Carnall., MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kieserit	1	0.5	100	5	—

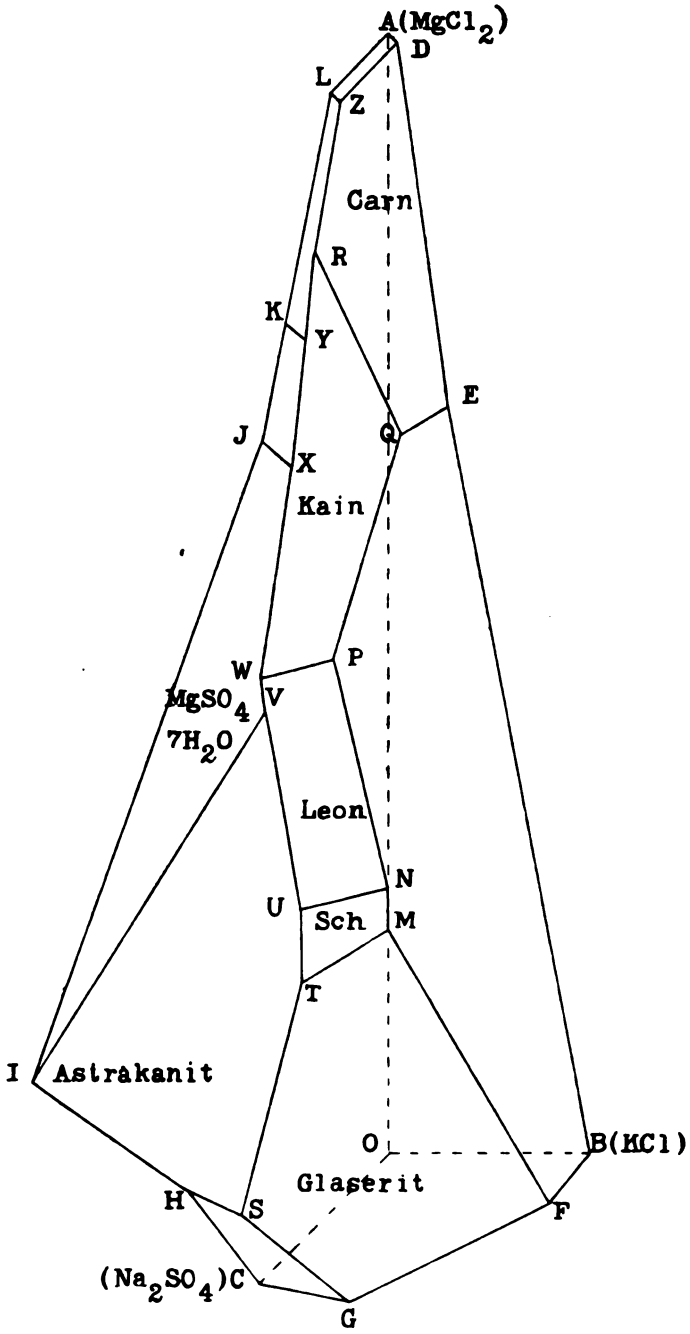


Fig. 1.



Dies Sättigungsdiagramm enthält die Lösungen, welche mit Calciumsulfat und dessen Derivaten in Gleichgewicht sein können, es ist also für Gips, Syngenit und Glauberit in Betracht. Calciumchlorid und Derivate dagegen können nur in Berührung mit Calciumsulfat-Lösungen bestehen, also im Feld *A O B*.

Um mit dem Calciumsulfat und dessen Derivaten anzufangen, wurde zunächst eines jeden Gebiet<sup>1</sup> in rohen Umzügen festgestellt, welches bei 25° ermittelt wurde, welche der drei, Gips, Syngenit oder Glauberit, in den oben angegebenen konstanten Lösungen stabil war.

Glauberit zeigte sich stabil in *C, H* und *I*.

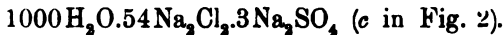
Syngenit zeigte sich stabil in *F, G, S, T, M, U, N, V, W* und *P*.

Gips war stabil in allen anderen konstanten Lösungen.

#### A. Das Glauberitgebiet.<sup>1</sup>

Durch Rührversuche konnte jetzt festgestellt werden, wo zwischen Gips-Lösungen (deren eine Glauberit ungeändert läßt) die Glauberit-Lösung liegt, und so ergab sich folgendes.

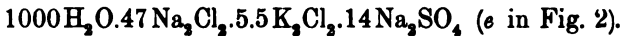
Grenze zwischen Glauberit und Gips auf *O C*:



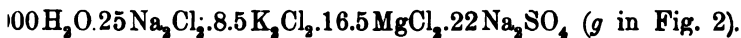
Grenze zwischen Glauberit und Gips auf *I J*:



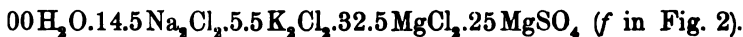
Grenze zwischen Glauberit und Syngenit auf *C G*:



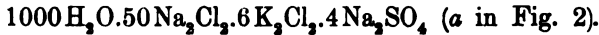
Grenze zwischen Glauberit und Syngenit auf *H S*:



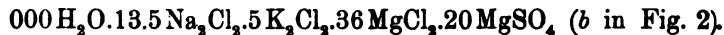
Grenze zwischen Glauberit und Syngenit auf *I V*:



Zusammentreffen von Glauberit, Syngenit und Gips in *C O B*:



Zusammentreffen von Glauberit, Syngenit und Gips in *I V W X J*:



<sup>1</sup> Nr. 3 und 21.

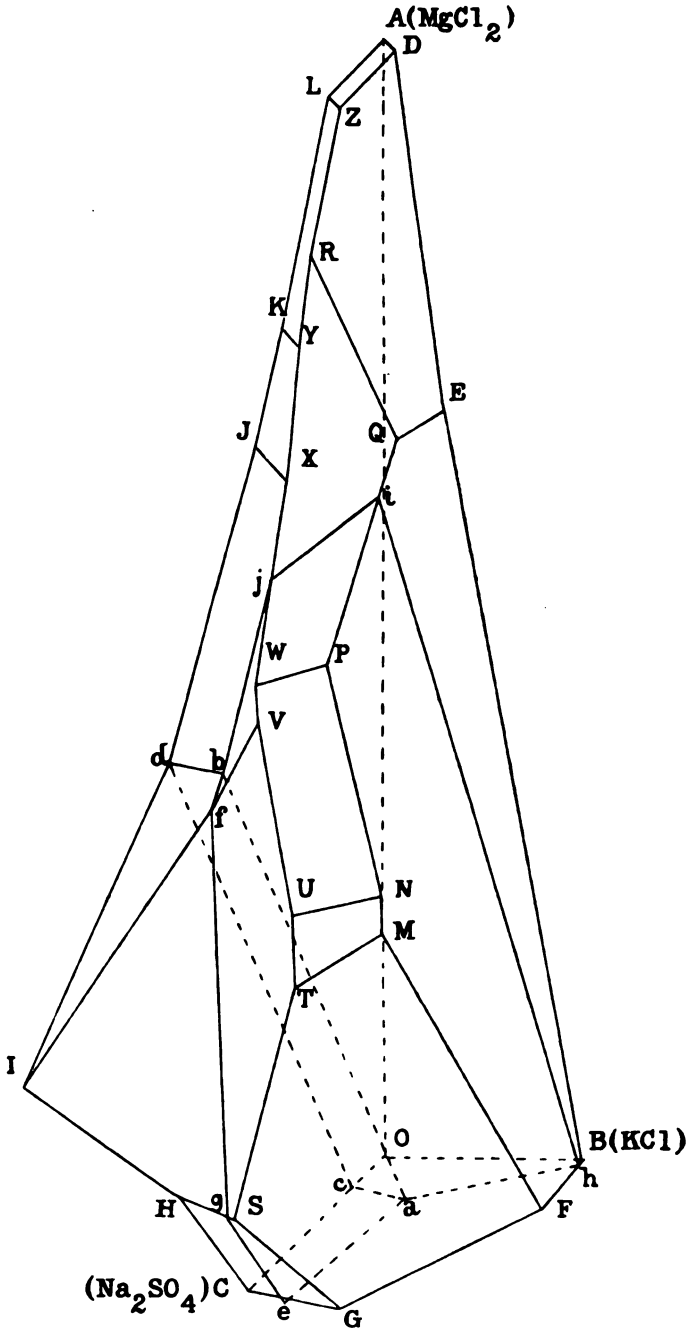


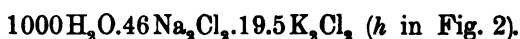
Fig. 2.

linige Verbindung der zusammengehörigen Punkte in der 1 durch diese Linien gehenden Flächen geben jetzt ein ngrenztes Glauberitgebiet, das durch  $abcd$  von Gips, und  $ge$  von Syngenit getrennt ist.

### B. Das Syngenitgebiet.<sup>1</sup>

ie Grenze zwischen Syngenit und Glauberit durch die timmungen festgelegt wurde, ist nur noch die Abgrenzung festzustellen:

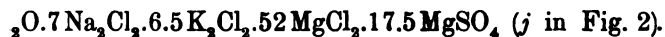
$3F$  in der unmittelbaren Nähe von  $B$ :



$3Q$ :



$3X$ :



linige Verbindung der zusammengehörigen Punkte und e  $abji h$ , durch dieselben gedacht, ergibt die vollständige

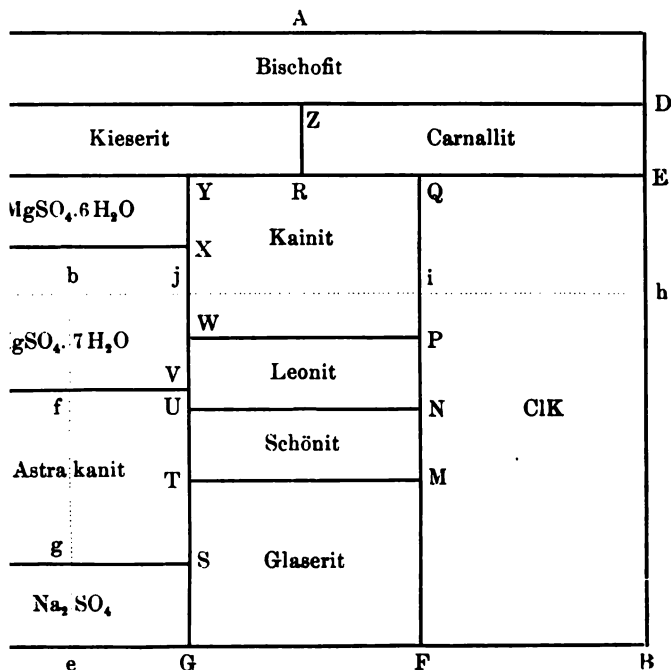


Fig. 3.

Abgrenzung von Syngenit und Gips, womit auch das Gebiet des letzteren allseitig umrahmt ist, wie Fig. 2, S. 250 zeigt.

Bedeutend einfacher gestaltet sich der Überblick, falls die Sättigungsfelder rechtwinklig gezeichnet werden unter Beibehalt der sogenannten Paragenese, d. h. der gegenseitigen Berührung verschiedener Gebiete, wie in Fig. 3 auf S. 251.

In dieser Figur entspricht:

*Cdbs* dem Glauberit,

*Bebh* dem Syngenit und *Adh* dem Gips.

### C. Das Chlorcalcium- und Tachhydritgebiet.<sup>1</sup>

Wie schon bemerkt, liegt das Gebiet von Chlorcalcium und Tachhydrit in demjenigen der sulfatfreien Lösungen, da die anderen diese Calciumverbindungen offenbar in Sulfate verwandeln.

So lag die Aufgabe vor, die sulfatfreien Lösungen zu ermitteln, welche sich aus den vier Chloriden von bez. Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium bei 25° aufbauen lassen, soweit dieselben an Natriumchlorid gesättigt sind, und die Ergebnisse in das obige Diagramm einzuschalten.

Die festen Körper, die dabei eine Rolle spielen, sind die eben erwähnten Einzelchloride (Chlorcalcium wesentlich als Hexahydrat, da das Tetrahydrat in den betreffenden Lösungen erst von 24.8° an auftritt), Tachhydrit und Carnallit.

Die konstanten Lösungen, um die es sich handelt, sind in folgender Tabelle enthalten:

Sättigung an Chlornatrium und:	Auf 1000 Moleküle H <sub>2</sub> O in Molekülen:			
	Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
<i>O.</i> Calciumchlorid . . . . .	1	—	—	133
<i>A.</i> Magnesiumchlorid . . . . .	1	—	106	—
<i>B.</i> Kaliumchlorid . . . . .	44.5	19.5	—	—
<i>D.</i> Magnesiumchlorid, Carnallit . . . . .	1	0.5	105	—
<i>E.</i> Carnallit, Chlorkalium . . . . .	2	5.5	70.5	—
<i>a.</i> Magnesiumchlorid, Tachhydrit . . . . .	1	—	51.5	90.5
<i>b.</i> Kaliumchlorid, Calciumchlorid . . . . .	1	11	—	146
<i>c.</i> Tachhydrit, Chlorcalcium . . . . .	1	—	35.5	121.5
<i>d.</i> MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Carnallit, Tachhydrit . . . . .	1	1.5	50.5	90.5 <sup>2</sup>
<i>e.</i> CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, Carnallit, Chlorkalium . . . . .	1	9.5	5	141.5
<i>f.</i> Tachhydrit, Chlorcalcium, Carnallit . . . . .	1	2	34.5	121.5

Diese Daten sind mit den entsprechenden Buchstaben in der Fig. 4 wiedergegeben, unter Fortlassung von Natrium- und Calcium-

<sup>1</sup> Nr. 1 und 27.

<sup>2</sup> Interpoliert zwischen *A*, *D*, *e* und *f*.

lorid und alleiniger Berücksichtigung von Magnesium- und Kaliumlorid in den Ordinaten.

Durch geeignete Verbindung der auf dieselben Bodenkörper sich beziehenden Punkte entstehen folgende Felder:

Chlorcalciumhexahydrat:

*O b e f c.*

Chlorcalciumtetrahydrat:

Doppelstreifen *c f.*

Chlorkalium: *B E e b.*

Carnallit: *D E e f d.*

Chlormagnesium: *A D d a.*

Tachhydrit: *a d f c.*

In der Fig. 5 auf S. 254 sind diese Ergebnisse eingetragen, indem Chlorcalcium und Tachhydrit durch die Ecken *O b f c* und *O a f c* seitwärts der Grenzlinie *A B* angedeutet werden, welche

Paragenese (des ersteren mit Chlorkalium und Carnallit, des letzteren mit Magnesiumchlorid und Carnallit) zum Ausdruck bringen.

Die Felder von Magnesiumchlorid, Carnallit und Chlorkalium sind rechts von der Grenzlinie *A D E B* verlagert, um das Gebiet anzudeuten, das Sättigung an den Punkten entspricht, bei Anwesenheit von Chlorcalcium der Lösung. Zu bemerken ist noch, daß mit all diesen Chlorcalciumhaltigen Lösungen *A B O O*, Gips, resp.

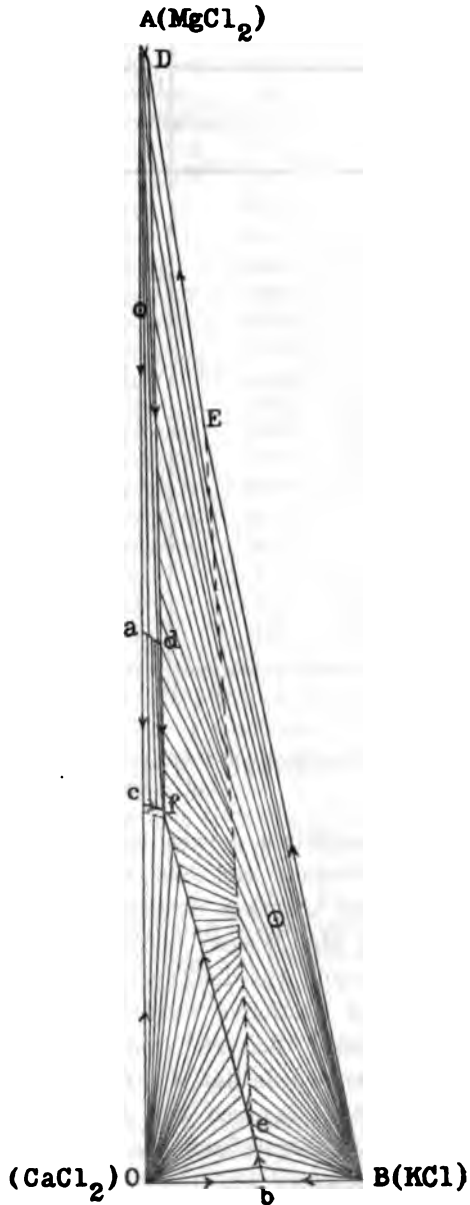


Fig. 4.

Anhydrit in Gleichgewicht ist, was die Paragenese von diesen mit Tachhydrit und Chlorcalcium bedingt.

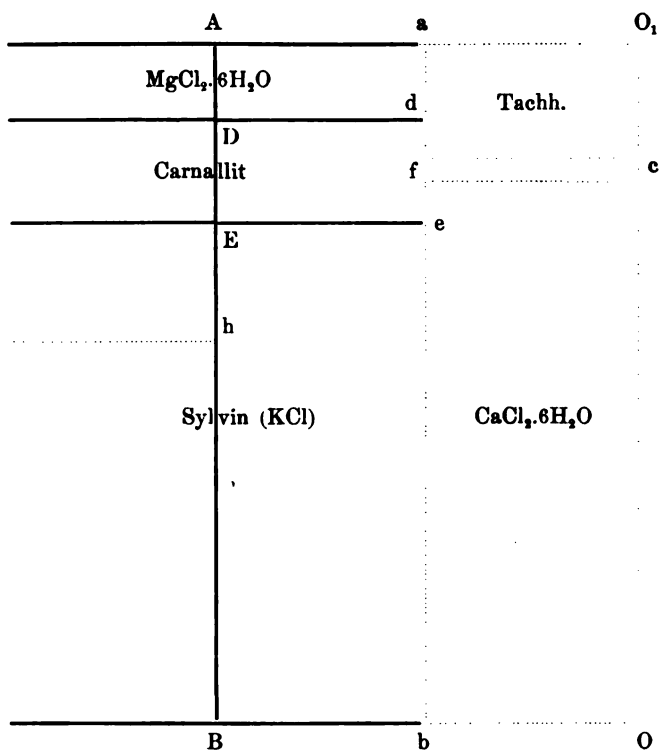


Fig. 5.

D. Calciumgehalt<sup>1</sup> und Tension der konstanten Lösung bei 25°.

Zur späteren Anwendung seien schliesslich die Daten zusammengestellt, welche sich auf die Tension und den Calciumgehalt der konstanten Lösungen beziehen, letzterer als Calciumsulfat Mol.  $\text{CaSO}_4$  auf 1000 Mol. Wasser berechnet.

In bezug auf die Tensionen ist zu bemerken, dass dieselben einer Zeit bestimmt wurden,<sup>2</sup> da noch das Auftreten von Kalk und Kieserit bei 25° unbekannt war (gerade eben durch die Messungen wurde das Auftreten dieser Körper angedeutet). Einige untersuchte Lösungen sind also möglicherweise übersättigt gewesen, worauf bei Herstellung der nachstehenden Tabelle möglichst Rücksicht genommen ist.

<sup>1</sup> Nr. 30.

<sup>2</sup> Nr. 8.

Sättigung an Chlornatrium und:	Calciumsalz	CaSO <sub>4</sub>	Tension in mm Hg
O. . . . .	Gips	0.86	17.7
1. MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O . . . . .	Gips	0.89	7.6
2. KCl . . . . .	Gips	0.94 <sup>10</sup>	16.8
C. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	Glauberit	0.05	17.5
3. MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Carnallit . . . . .	Gips	0.38	7.5
E. KCl, Carnallit . . . . .	Gips	0.26	12.7
4. KCl, Glaserit . . . . .	Syngenit	0.08	16.8
5. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Glaserit . . . . .	Syngenit	0.02	17
6. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Astrakanit . . . . .	Glauberit	0.04	17.1
I. MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, Astrakanit . . . . .	Glauberit	0.00	15.1
J. MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O . . . . .	Gips	0.19	12.2 <sup>1</sup>
K. MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kieserit . . . . .	Gips	0.12	10.8 <sup>2</sup>
L. Kieserit, MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O . . . . .	Gips	0.25	7.5 <sup>3</sup>
M. KCl, Glaserit, Schönit . . . . .	Syngenit	0.08	15.9
V. Schönit, Leonit, KCl . . . . .	Syngenit	0.09	15.7 <sup>4</sup>
7. KCl, Leonit, Kainit . . . . .	Syngenit	0.13	13.4 <sup>5</sup>
8. KCl, Kainit, Carnallit . . . . .	Gips	0.24	12.4 <sup>6</sup>
9. Carnallit, Kainit, Kieserit . . . . .	Gips	0.13	9.5 <sup>7</sup>
S. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Glaserit, Astrakanit . . . . .	Syngenit	0.06	16.6
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit . . . . .	Syngenit	0.08	16.1
U. Schönit, Leonit, Astrakanit . . . . .	Syngenit	0.08	15.7 <sup>4</sup>
V. Leonit, Astrakanit, MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O . . . . .	Syngenit	0.1	14.5
7. Leonit, Kainit, MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O . . . . .	Syngenit	0.09	13.4 <sup>5</sup>
X. MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kainit . . . . .	Gips	0.2	12.2 <sup>1</sup>
Z. MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kieserit, Kainit . . . . .	Gips	0.21	10.8 <sup>2</sup>
Z. Carnallit, MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Kieserit . . . . .	Gips	0.15	7.4 <sup>9</sup>

<sup>1</sup> FROWEIN, *Zeitschr. physik. Chem.* 1, 13. (EULER fand 12).

<sup>2</sup> EULER verwendete statt Kieserit Magnesiumsulfatpentahydrat, kann also nen zu kleinen Wert gefunden haben; deshalb ist sein Maximalwert gewählt.

<sup>3</sup> EULER nahm statt Kieserit Tetrahydrat, das sich höchstwahrscheinlich ährend der Bestimmung in Kieserit verwandelt hat.

<sup>4</sup> Einer unveröffentlichten Versuchsreihe von COTTRELL über die Tension r Leonit-Schönitmischung entnommen 25° 15.7; 33° 29.3; 37.2° 39.6; 41° 50.3; ° 72.3. Die nicht unwesentlich verschiedene Zahl von EULER erinnert an die stabile Form von Leonit, *Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss.* 1902, 277.

<sup>5</sup> EULER nahm Magnesiumsulfatheptahydrat statt Kainit; letzteres hat sich hl im Tensimeter in Kainit verwandelt. Ob dabei das Magnesiumsulfat oder s Kaliumchlorid ausgegangen ist, beeinflusst die Tension kaum. *Sitzungsber. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss.* 1904, 1420.

<sup>6</sup> EULER nahm Magnesiumsulfat statt Kainit, welches jedoch im Tensimeter hl entstanden ist.

<sup>7</sup> Interpoliert.

<sup>8</sup> Berechnet aus H, C und G unter Annahme der dort gefundenen addi- ren Beziehungen. *Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss.* 1905, 480.

<sup>9</sup> EULER nahm statt Kieserit das Fünfviertelhydrat, deren Unterschied je- ch nicht wesentlich ist. *Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wiss.* 1901, 1037.

<sup>10</sup> Höchstwahrscheinlich findet in B mit Gips eine doppelte Zersetzung

Sättigung an mehreren Calciumsalzen und NaCl:	CaSO <sub>4</sub>	Tension
a. Gips, Glauberit, Syngenit . . . . .	0.4	17.7
b. Gips, Glauberit, Syngenit, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	0.08	14.4
c. Gips, Glauberit . . . . .	0.25	17.6
d. Gips, Glauberit, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	0.1	14.4
e. Gips, Glauberit, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.03	17.8
f. Gips, Glauberit, Astrakanit, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	0.07	14.4
g. Gips, Glauberit, Astrakanit, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0.06	16.6
h. Gips, Syngenit, KCl . . . . .	0.85	16.8
i. Gips, Syngenit, KCl, Kainit . . . . .	0.21	12.7
j. Gips, Syngenit, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Kainit . . . . .	0.18	12.9

Die Zahlen sind durch Interpolation erhalten, mit Ausnahme der direkt bestimmten Calciumwerte für *a*, *c* und *h*.

## II. Indirekte Bestimmung der Umgrenzung von Anhydrit, Polyhalit, Krugit und Pentasalz bei 25°.

Die Umgrenzung der im Titel erwähnten Kalksalze liefs sich nur indirekt bestimmen, da die Bildung und Einstellung bei 25° in den an Chlornatrium gesättigten Lösungen zu langsam erfolgte.

### A. Umgrenzung von Anhydrit.

Die Umgrenzung des Anhydrits (CaSO<sub>4</sub>) bei 25° erfolgte unter Überlegung, dafs Gips sich in denjenigen Lösungen in Anhydrit verwandeln wird, welche eine kleinere Tension aufweisen als die Maximaltension des Kristallwassers in Gips bei dessen Umwandlung in Anhydrit.

Diese Tension (*p*) ist mit derjenigen des gesättigten Wasserdampfes (*p<sub>w</sub>*) verknüpft durch die Beziehung:<sup>1</sup>

$$\log p = \log p_w + 1.662 - 551/T,$$

welche für 25° führt zu:

$$p = 15.3.$$

Nun sind in der Tabelle auf S. 255 u. 256 sofort die Lösungen zu ersehen, welche den Gips ungeändert lassen werden. Es sind

---

unter Chlorcalcium und Syngenitbildung statt, wie sie mit Chlorkalium allein von DIRTE beschrieben wurde (*Compt. rend.* 126, 694). Die Calciumbestimmung entsprach nämlich in zwei Versuchen 0.94 und 0.95 Ca, die Schwefelsäurebestimmung 0.89 und 0.9 SO<sub>4</sub>. Mit Syngenit und Gips dagegen gab die B-Lösung 0.84 Ca und 0.85 SO<sub>4</sub>.

<sup>1</sup> Nr. 20 (abgeändert unter Zugrundelegung der Daten in LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOPFERS Tabellen, S. 529).



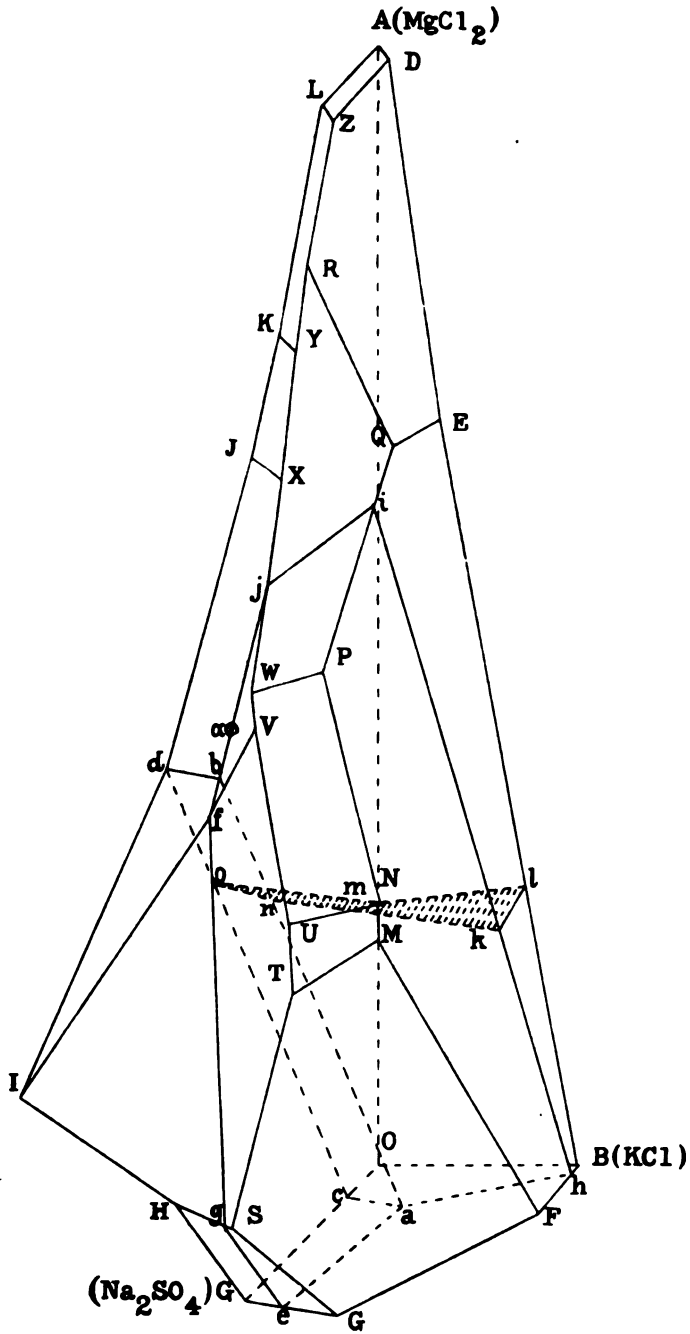


Fig. 6.

diejenigen, deren Tension 15.3 übersteigt, also *O, B, a, c, e, g* und *h*; in allen anderen wird der Gips zu Anhydrit entwässert.

Sehr annähernd läßt sich nun auch die Grenze zwischen beiden Gebieten durch eine Interpolation festlegen; man hat nur zu ermitteln, wo die Tension 15.3 beträgt. Diese Stellen sind in Fig. 6 eingetragen:

1. Zwischen *O* (17.7) und *A* (7.6) in *m*.
2. Zwischen *B* (16.8) und *E* (12.7) in *l*.
3. Zwischen *h* (16.8) und *i* (12.7) in *k*.
4. Zwischen *a* (17.7) und *b* (14.4) in *n*.
5. Zwischen *c* (17.6) und *d* (14.4) in *o*.

Durch geeignete Verbindung dieser Punkte entsteht eine Fläche *klmon*, welche das Gebiet des Gipses (unterhalb *klmon*) von demjenigen des Anhydrits abtrennt.

Hauptsache ist, daß schon bei 25° der Gips fast ganz vom Anhydrit verdrängt ist und nur noch in Begleitung von Chlornatrium und Chlorkalium auftreten kann, wie die paragenetische Tafel in Fig. 7 durch das kleine für Gips bestimmte Feld *klh* wiedergibt.

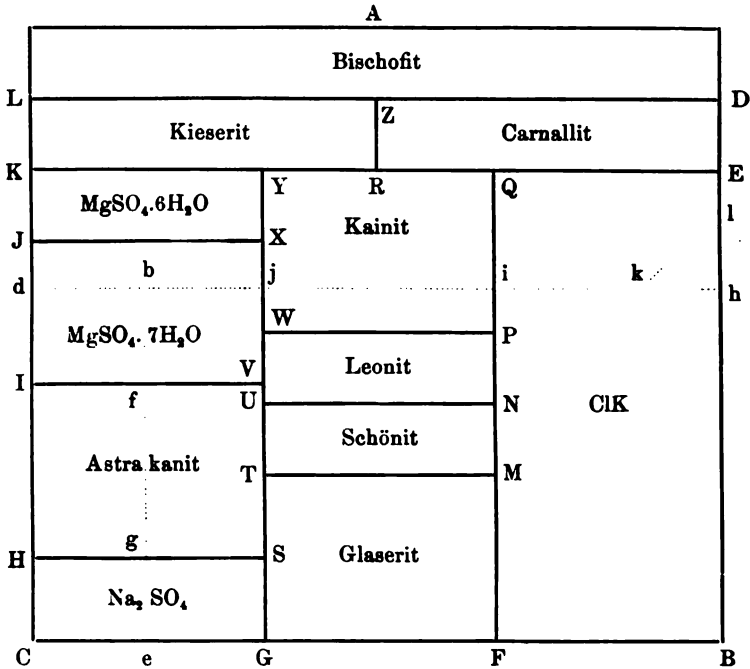


Fig. 7.

### B. Umgrenzung von Polyhalit.

Die Polyhalitbildung liefs sich bei 25° direkt verfolgen bei Einschränkung der Aufgabe auf die Sulfate von Calcium, Kalium und Magnesium,<sup>1</sup> also ohne begleitende Salzmineraleien.

Das Resultat dieser Bestimmung war die Feststellung der Zusammensetzung folgender konstanter Lösungen:

Sättigung an:	Auf 1000 Moleküle H <sub>2</sub> O in Molekülen:		
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>
A. CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0.85
B. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	12	—	—
C. MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	—	54.8	—
D. Gips, Syngenit . . . . .	8.3	—	0.25
E. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Schönit . . . . .	16	22	—
F. MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Schönit . . . . .	5.3	58.8	—
B <sub>1</sub> . K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Syngenit . . . . .	12	—	—
C <sub>1</sub> . MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Gips . . . . .	—	54.8	—
E <sub>1</sub> . K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Schönit, Syngenit . . . . .	16	22	—
F <sub>1</sub> . MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Schönit, Syngenit . . . . .	5.3	58.8	—
O <sub>1</sub> . Polyhalit, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Gips . . . . .	8.6	55.7	—
O <sub>2</sub> . Polyhalit, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Syngenit . . . . .	5.1	58.1	—
O <sub>3</sub> . Polyhalit, Syngenit, Gips . . . . .	3.5	56.7	—

Diese Daten lassen sich für unseren Zweck übersichtlich zusammenstellen, indem man auf Ordinaten die Anzahl der resp. Kalium- und Magnesiumatome aufträgt, und die betreffenden Punkte geeignet verbindet wie in Fig. 8.

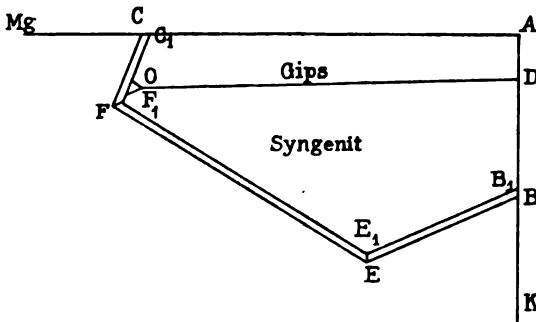


Fig. 8.

Das Gebiet vom Polyhalit kommt dann durch ein ganz kleines Dreieck (O) zum Ausdruck; dasjenige von Kalium-, Magnesiumsulfat

<sup>1</sup> Nr. 6 und 16.

und Schönit durch Doppelstreifen  $BE$ ,  $CF$  und  $EF$ ; Gips und Syngenit werden durch  $DO$  getrennt.

Klarer zeigt wiederum rechtwinklige Darstellung die gegenseitigen Beziehungen, wie sie in Fig. 9 angegeben sind.

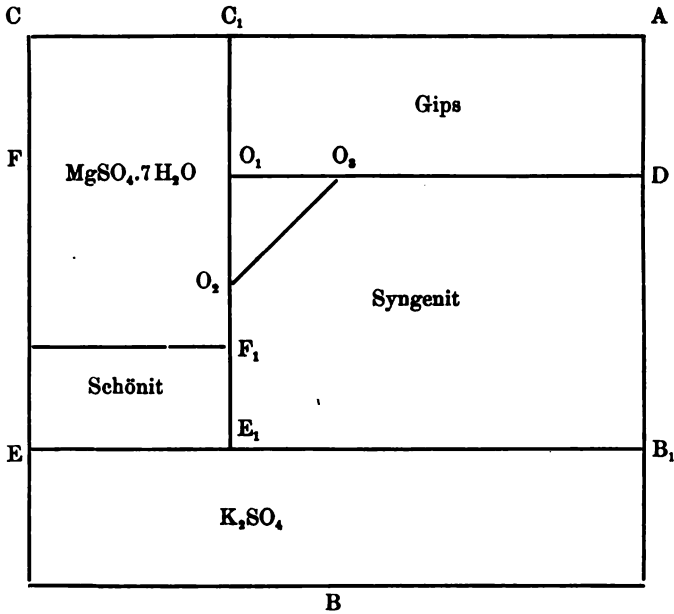
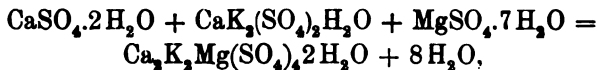


Fig. 9.

Die Übertragung auf die natürlichen Verhältnisse ist nunmehr nach einiger Überlegung möglich.

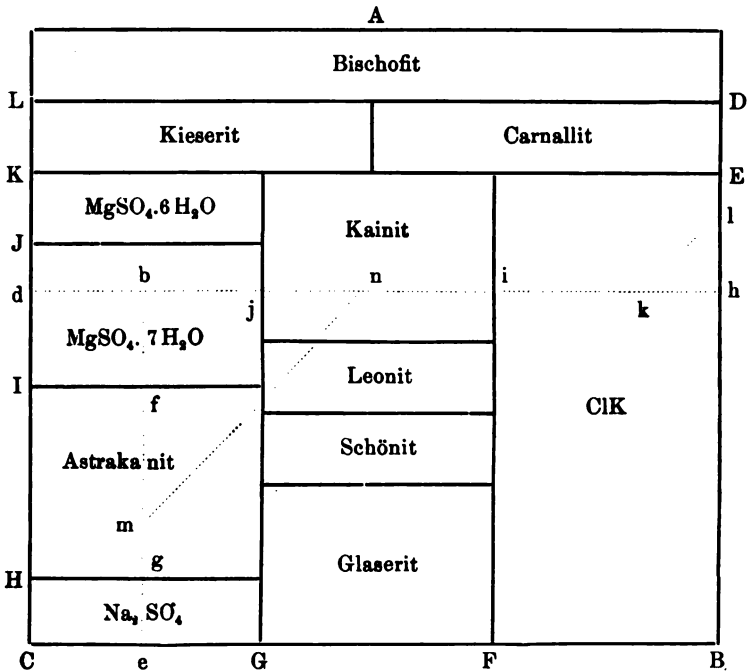
Zunächst schließt das Auftreten bei  $25^\circ$  ohne Salzbegleiter die Notwendigkeit des Auftretens in deren Anwesenheit in sich. Die Bildung von Polyhalit, nach der Gleichung:



erfolgt nämlich unter Wasserabspaltung und kann demnach von Salzbegleitern nur begünstigt werden. Überall dort also, wo in Fig. 2 und 3 auf S. 250 und 251 Gips (resp. Anhydrit), Syngenit und Magnesiumsulfat zusammentreffen (d. i. auf der Linie  $bf$ ), ist Polyhalit zu erwarten und noch etwas darüber hinaus, jedoch nur wenig, da bei  $25^\circ$  das Gebiet ein sehr beschränktes ist. Sicher greift also der Polyhalit in das Gebiet des Kainits hinüber und kaum weniger sicher in das

jenige von Astrakanit und Leonit. Damit bringt die Figur 10 die Paragenese bei Anwesenheit von Polyhalit.

Dieselbe ist von der Fig. 7 S. 258, welche die Paragenese ohne Polyhalit darstellt, nur durch Hinzufügung der Linie  $mn$  verschieden, welche für Polyhalit das Gebiet  $bmn$  abschränkt.



### C. Umgrenzung von Krugit und Pentasalz.<sup>1</sup>

Da beim Ausgehen von den Sulfaten ohne weiteres weder Krugit  $\text{Ca}_4\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  noch Pentasalz  $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{SO}_4)_6\text{H}_2\text{O}$  sich bei  $25^\circ$  bilden können, ist deren Auftreten bei  $83^\circ$  verfolgt, d. i. der oberen Temperaturgrenze, die bei dieser Untersuchung gewählt wurde. Die die Verhältnisse beherrschenden konstanten Lösungen sind in folgender Tabelle zusammengebracht, unter Vernachlässigung der unbedeutenden Calciummengen:

<sup>1</sup> Nr. 23, 25, 26.

Sättigung an:	Atome Kalium u. Magnesium auf 1000 Mol. H <sub>2</sub> O.	
	K	Mg
A. Anhydrit . . . . .	—	—
B. Kaliumsulfat . . . . .	46.5	—
C. Kieserit . . . . .	—	100.5
D. Kaliumsulfat, Leonit . . . . .	51	42.5
E. Leonit, Langbeinit . . . . .	25.5	67
F. Langbeinit, Kieserit . . . . .	6	90.5
B <sub>1</sub> . Kaliumsulfat, Syngenit . . . . .	45	—
C <sub>1</sub> . Kieserit, Anhydrit . . . . .	—	100.5
D <sub>1</sub> . Kaliumsulfat, Leonit, Polyhalit . . . . .	51	42.5
E <sub>1</sub> . Leonit, Langbeinit, Polyhalit . . . . .	25.5	67
F <sub>1</sub> . Langbeinit, Kieserit, Polyhalit . . . . .	6	90.5
G. Kaliumsulfat, Syngenit, Polyhalit . . . . .	46	33.5
b. Kieserit, Anhydrit, Krugit . . . . .	1	94
h. Pentasulfat, Anhydrit . . . . .	2.5	—
n. Pentasulfat, Anhydrit, Krugit . . . . .	7	6.5
o. Kieserit, Polyhalit, Krugit . . . . .	(1)	(94)
p. Pentasulfat, Polyhalit, Krugit . . . . .	11	8.5
q. Syngenit, Pentasulfat, Polyhalit . . . . .	18.5	4.5
r. Syngenit, Pentasulfat . . . . .	20	—

Die Zahlen sind wiederum mit Hilfe zweier Axen (für Magnesium und Kalium) durch Fig. 11 wiedergegeben, in der Kaliumsulfat, Leonit, Langbeinit, Anhydrit und Krugit durch bez.

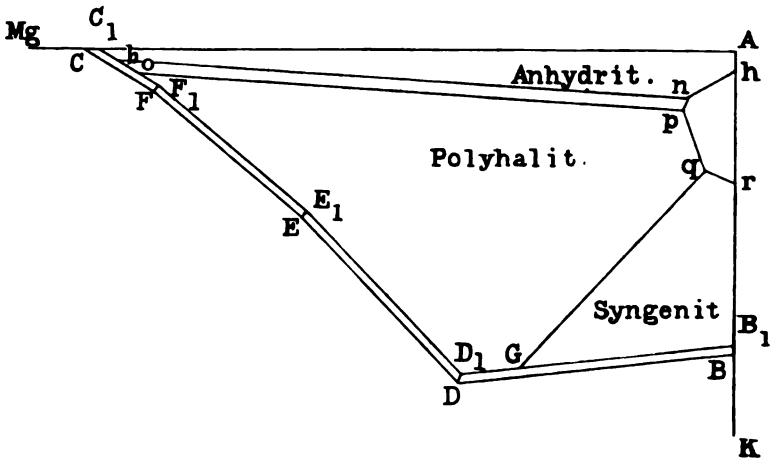


Fig. 11.

Doppelstreifen *BD*, *DE*, *EF*, *FC* und *bnpo* angedeutet sind. Die Bedeutung der anderen Felder ist ohne weiteres klar. Fig. 12 gibt dieselben rechtwinklig wieder.

Die Übertragung auf die natürlichen Verhältnisse ist auch

hier bei einiger Überlegung möglich, und zwar ohne weiteres für Krugit. Der Krugit hat ein (ganz schmales) Existenzgebiet zwischen

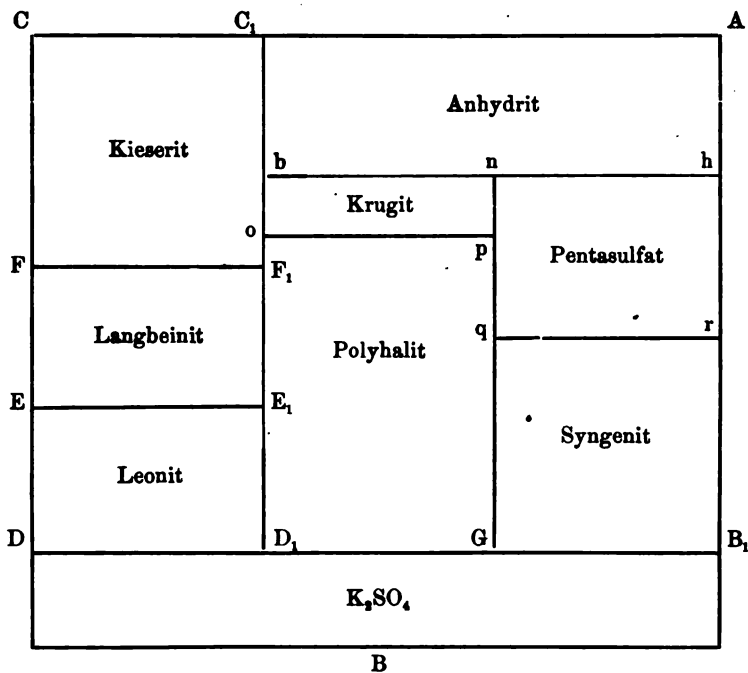


Fig. 12.

Anhydrit und Polyhalit, entsprechend dessen Aufbau aus beider Bestandteilen:



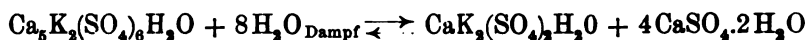
Dieses Auftreten ist also ebenfalls in den natürlichen Salz- bildungen bei 25° zu erwarten, da auch dann Anhydrit und Poly- halit einander begleiten, was in der paragenetischen Fig. 10 S. 261 durch die Grenzlinie *bn* angedeutet ist. Immerhin ist das Gebiet des Krugits ein sehr beschränktes, wie die Fig. 11 S. 262 angibt. Dementsprechend ist in Fig. 13 S. 264 das Krugitfeld durch einen Doppelstreifen *bnpo* angedeutet, derart schmal, daß keine neue Paragenese (etwa mit Leonit) auftritt.

Zum Einblick in das Gebiet vom Pentasalz war noch eine weitere Bestimmung nötig. Allerdings lagert sich dasselbe (ganz

wie Krugit) ein zwischen Anhydrit und Syngenit (in Fig. 12 S. 263), entsprechend dessen Aufbau aus beiden:



Nun treffen wiederum nach der paragenetischen Fig. 10 S. 261 in *kn* Anhydrit und Syngenit zusammen; dort ist also unbedingt für Pentasalz ein Grenzgebiet gegeben. Dann aber fragt sich, ob dasselbe sich nicht ebenfalls auf *kh* zwischen Gips und Syngenit einlagert. Die Möglichkeit dieses Einlagerns zwischen Gips und Syngenit hängt mit der Maximaltension im Gleichgewicht:

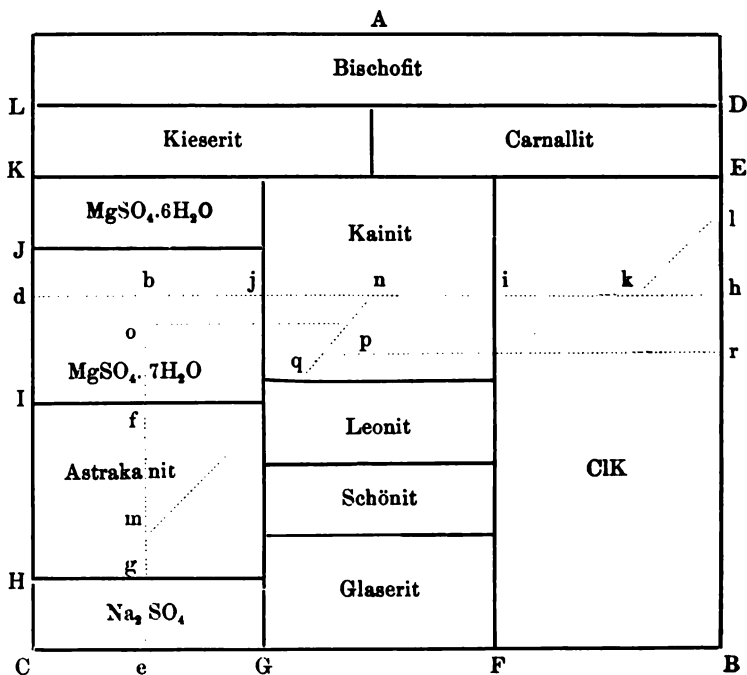


zusammen. Dieselbe (*p*) wurde also bestimmt<sup>1</sup>, und war ausdrückbar durch die Formel:

$$\log p = \log p_w + 1.0525 - 316/T$$

in der  $p_w$  die Maximaltension des Wasserdampfes bedeutet.

Für 25° geht daraus 22 mm als Gleichgewichtstension hervor,



<sup>1</sup> Nr. 28.



was aussagt, daß überall dort, wo Gips und Syngenit in Berührung mit Lösungen von kleinerer Tension als 22 mm sind, das Pentasalz sich bilden wird. Dies ist nun aber auch nach der Tabelle auf S. 256 überall der Fall und so wird auch bei 25° das Pentasalz durchgehend eine Schicht zwischen Gips und Syngenit bilden. Die Kleinheit des betreffenden Gebietes, welche auch Fig. 11 S. 262 ausdrückt und sich später in der ziemlich hohen Bildungstemperatur nochmals zeigen wird, hat veranlaßt, in Fig. 13 das Pentasalz durch ein schmales Gebiet *nhrq* anzudeuten, dessen Umfang denjenigen für Krugit etwas übertrifft, so daß Fig. 12 und 13 dieselben Paragenesen in den Kalksalzen zeigen:

In *n*: Anhydrit, Krugit und Pentasalz.

In *p*: Krugit, Pentasalz und Polyhalit.

In *q*: Polyhalit, Pentasalz und Syngenit.

### III. Einfluß der Temperatur.

Während unter den calciumfreien Salzvorkommnissen drei, Langbeinit, Loewit und Vanthoffit, erst oberhalb 25° sich bilden, treten sämtliche Calciumvorkommnisse schon bei 25° auf. In den bis 83° durchgeführten Beobachtungen ist uns auch kein neues begegnet, und, ausgenommen Gips, auch keins fortgefallen. Letzteres Fortfallen ist also die einzige Andeutung einer über 25° liegenden Temperatur; sonst beziehen sich alle derartige Bildungs- und Umwandlungserscheinungen auf tiefere Temperaturen.

#### A. Das Fortfallen des Gipses bei 35°.

Wie schon früher (S. 256) erwähnt, erfolgt Bildung von Anhydrit aus Gips, sobald die mit letzterem in Berührung befindliche Lösung eine kleinere Tension hat als diejenige des Kristallwassers in Gips bei der Anhydritbildung. Letztere (*p*) ist durch die Beziehung:

$$\log p = \log p_w + 1,662 - 551/T$$

mit der Maximaltension (*p<sub>w</sub>*) des Wasserdampfes verknüpft.

Indem früher aus dieser Beziehung der Umfang des Gipsgebietes bei 25° bestimmt wurde, sei jetzt an Hand derselben festgestellt, bei welcher Temperatur Anhydrit den Gips ganz verdrängt hat. Schon der obige Ausdruck für *p* weist daraufhin, daß von 60° an

dieser Druck denjenigen des gesättigten Wasserdampfs übersteigt. Von dort an findet also die Anhydritbildung auch ohne begleitende Salzminerale statt. Bei Anwesenheit von Steinsalz (und darauf haben wir immer die Verhältnisse bezogen) kommt der Gips schon früher zum Fortfallen, und zwar bei der Temperatur, bei der seine Kristallwassertension diejenige ( $p_1$ ) der gesättigten Chlornatriumlösung übersteigt; letztere ist <sup>1</sup>:

$$\log p_1 = \log p_w - 0.129.$$

Daraus berechnet sich für die gesuchte Temperatur 35°.

Vorübergehend sei bemerkt, daß bei dieser Temperatur, welche der natürlichen Bildungstemperatur eher entsprechen dürfte als 25°, eine ungewöhliche Vereinfachung in den Verhältnissen eintritt durch das hinzukommende Fortfallen von Schönit (bei 26°), Reichardt (bei 31°) und Hexahydrat (bei 35.5°). Die ganze Paragenese kommt dann also durch die verhältnismäßig einfache Fig. 14 zum Ausdruck.

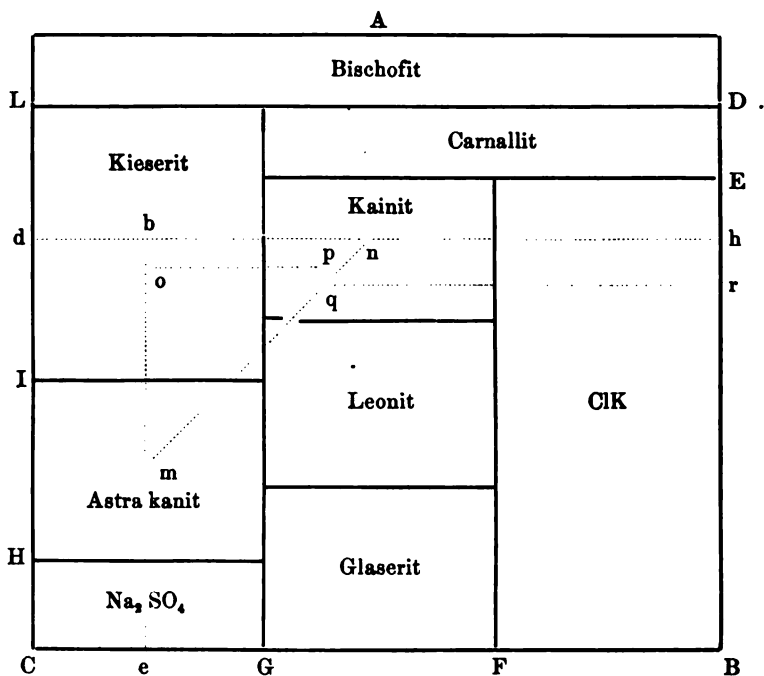


Fig. 14.

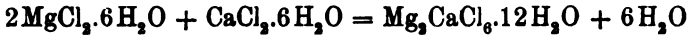
<sup>1</sup> Nr. 20, 297.

**B. Bildung von Chlorcalciumtetrahydrat bei 25°.**

Vollständigkeitshalber kann auch die Bildungstemperatur von Chlorcalciumtetrahydrat mit aufgenommen werden, die ohne weiteres bei 29.5° liegt. Durch die begleitenden Salze kann sie auf ein Minimum von 24.8° herabsinken<sup>1</sup>, bei gleichzeitiger Anwesenheit von ClNa, Tachhydrit und Carnallit.

**C. Bildung von Tachhydrit bei 22°.**

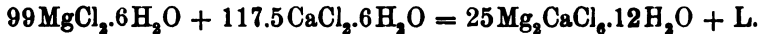
Am einfachsten gestalten sich die Bildungsverhältnisse beim Tachhydrit, da derselbe, unabhängig von den begleitenden Salzmineralien, bei 22° aus den Bestandteilen entsteht:<sup>2</sup>



oder, wenn man die Zusammensetzung der Lösung:



berücksichtigt, nach der Gleichung:



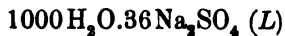
Begleitende Salzmineralien (Chloride, Sulfate, Borate von bez. Natrium oder Kalium) ändern die Bildungstemperatur kaum, weil sie von der Lösung kaum aufgenommen werden.

**D. Bildung von Glauberit bei 10°.**

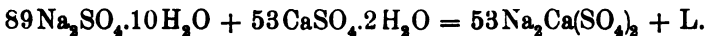
Auch für Glauberit liefs sich das Temperaturproblem vollständig lösen.<sup>3</sup> Derselbe entsteht aus den beiden Sulfaten nach der Gleichung:



bei 29°. Die entstehende Lösung ist praktisch eine für diese Temperatur gesättigte Glaubersalzlösung:



und so wird die genaue Bildungsgleichung:



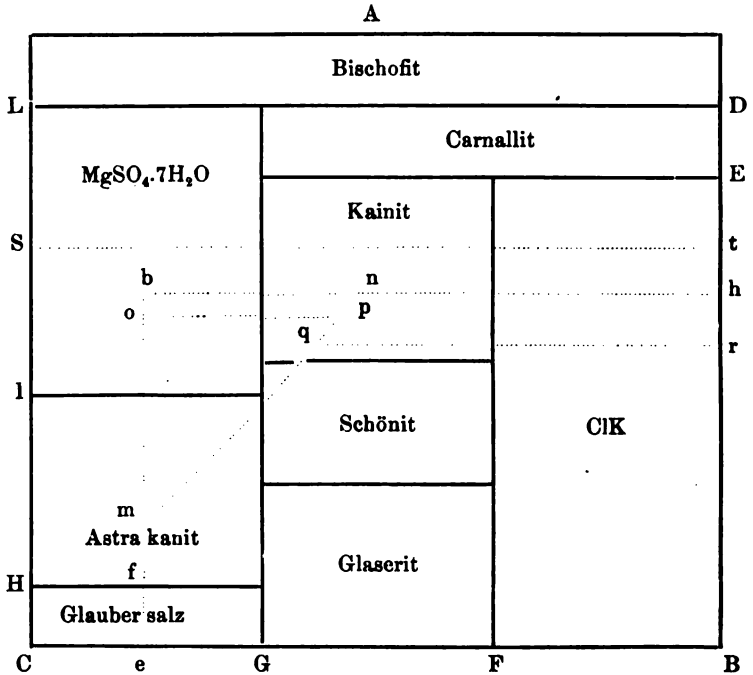
Die gleichzeitige Anwesenheit der anderen Salzmineralien erniedrigt diese Temperatur bis zu einem Minimum, das, nach der

<sup>1</sup> Nr. 27.

<sup>2</sup> Nr. 1.

<sup>3</sup> Nr. 29.

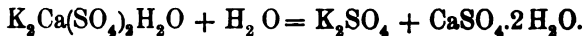
für etwa 10° geltenden paragenetischen Tafel in Fig. 15 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glaubersalz, Gips, Chlornatrium, Astrakanit und Syngenit in *f* zu suchen ist. Dieses Minimum liegt bei 10°.



**E. Bildung von Syngenit, Pentasulfat, Polyhalit, Krugit und Anhydrit unterhalb 0°.**

Während sich von den obenerwähnten Calciumverbindungen eine Temperatur oberhalb 0° angeben liefs, von der an das Auftreten in den natürlichen Salzbildungen möglich war, bilden sich die übrigen schon unterhalb 0°; die genaue Bestimmung der Bildungstemperatur ist hier deshalb, als für unseren Zweck wertlos, unterlassen.

Beim Syngenit<sup>1</sup> liegen die Verhältnisse am einfachsten. Derselbe könnte beim Abkühlen in Berührung mit einer Lösung unter Wasseraufnahme zerfallen, unter Bildung von Kaliumsulfat und Gips:



Dasselbe geschieht jedoch nicht; umgekehrt, noch bei der kryohydratischen Temperatur (also unterhalb 0°) entsteht Syngenit aus

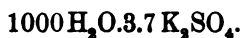
<sup>1</sup> Nr. 28.

seinen Bestandteilen, und begleitende Salzminerale können diese Temperatur nur noch herabdrücken, da sie die Wasserabgabe begünstigen.

Anders mit dem Pentasulfat.<sup>1</sup> Dasselbe entsteht aus Syngenit und Gips von 32° an, nach der Gleichung:



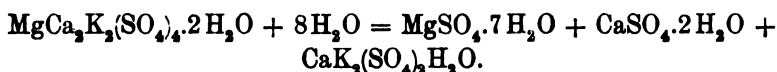
richtiger, unter Bildung einer Lösung:



Durch die begleitenden Salze wird jedoch diese Bildungstemperatur stark herabgedrückt und aus der S. 264 angeführten Gleichgewichtstension läßt sich entnehmen, daß das Minimum (bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium, Kainit und Chlorkalium) weit unterhalb 0° liegt, so daß auch das Auftreten von Pentasalz (das indessen als Mineral noch nicht beobachtet wurde) keine Temperaturandeutung enthält.

Auch der Anhydrit entsteht noch weit unterhalb 0°, was schon daraus hervorgeht, daß die gesättigte Magnesiumchloridlösung bei 0° eine Tension von 1.4 aufweist<sup>2</sup>, während diejenige des Kristallwassers im Gips über 2 beträgt.

Der Polyhalit, der bei 25°, falls nur die Sulfate in Betracht gezogen werden, nur noch ein kleines Gebiet einnimmt, kommt nicht weit unterhalb 25° unter Wasseraufnahme zum Fortfallen:



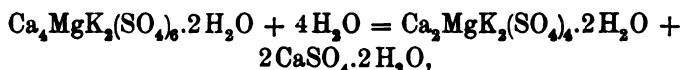
Die genaue Temperaturbestimmung ist eine ungemein schwierige. Unveröffentlichte Tensionsversuche wiesen auf 10° hin. Bei der Salzlagerbildung ist durch die begleitende, stark magnesiumhaltige Lösung, in der Polyhalit auftritt, diese Temperatur derart herabgesetzt, daß auch dieses Mineral unbedingt schon unterhalb 0° auftreten kann.

Dasselbe gilt wohl auch für Krugit. Das immerhin kleine Gebiet, das demselben nach Fig. 11 auf S. 262 bei 85° zukommt, wird bei tieferer Temperatur ziemlich ungeändert bleiben, solange noch das Calciumsulfat als Anhydrit besteht. Sobald aber unterhalb 60° der Anhydrit sich in Gips verwandelt hat, ist die Möglichkeit der

<sup>1</sup> Nr. 28.

<sup>2</sup> Nr. 5.

Spaltung von Krugit unter Wasseraufnahme gegeben, analog derjenigen des Pentasalzes:



unter Bildung von Polyhalit und Gips also. Das Pentasalz hält unter ähnlichen Verhältnissen noch bis 31° aus; der Krugit, sein schmales Gebiet in Betracht gezogen, wohl kaum so lange.

In den natürlichen Salzbildungen liegen nach den Tensionsmessungen bis etwa 10° Polyhalit und Anhydrit nebeneinander; von da an ist an der Berührungsfläche Anhydrit in Gips verwandelt, wie die Fig. 15 auf S. 268 angibt. Der Krugit kann also noch voraussichtlich bedeutend unterhalb 10° existieren, wird aber von den zuletzt erwähnten Calciummineralien (S. 268) wohl das erste sein, das zum Fortfallen kommt, nachgefolgt bei noch tieferer Temperatur vom Pentasalz.

Es entsteht also folgende Temperaturskala:

	In den Salzlagern.	Ohne weiteres.
1. Gips entsteht . . . . .	Unterhalb 35°	Unterhalb 60°
2. Chlorcalciumtetrahydrat	Oberhalb 25°	Oberhalb 29° 5'
3. Tachhydrit . . . . .	Oberhalb 22°	Oberhalb 22°
4. Glauberit . . . . .	Oberhalb 10°	Oberhalb 29°
5. Krugit . . . . .	Unterhalb 0°	31°—60°
6. Pentasalz . . . . .	Unterhalb 0°	Oberhalb 31°
7. Polyhalit . . . . .	Unterhalb 0°	Oberhalb 10°
8. Syngenit . . . . .	Unterhalb 0°	Unterhalb 0°
9. Anhydrit . . . . .	Unterhalb 0°	Oberhalb 60°

#### IV. Anwendungen.

##### A. Darstellung der verschiedenen Calciumvorkommnisse.

###### 1. Der Tachhydrit.

Der Tachhydrit wurde von DE SCHULTE künstlich erhalten<sup>1</sup> aus Magnesium- und Calciumchlorid. Die Darstellung bietet keine Schwierigkeit, da die Chloride zweiwertiger Metalle in derer Bildung nicht verzögert werden. Die hier erwähnten Bestimmungen haben die Bedingungen etwas näher präzisiert, und zwar zunächst dahin,

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 111 (1890), 928.

fs eine Temperatur oberhalb 22° nötig ist. Was dann die Zusammensetzung der Lösung betrifft, so ist (um Bildung von, resp. Verunreinigung mit, den einfachen Chloriden zu entgehen) zu beachten, daß bei 25° die Grenzlösungen, in denen die Einzelchloride nicht auszuscheiden anfangen, folgende Zusammensetzung haben:

Anfang Magnesiumchlorid:  $1000\text{H}_2\text{O}.51.5\text{MgCl}_2.90.5\text{CaCl}_2$

Anfang Calciumchlorid:  $1000\text{H}_2\text{O}.35.5\text{MgCl}_2.121.5\text{CaCl}_2$

Sicher geht man also mit der halbwegs liegenden Mutterlauge:



Werden darin die Bestandteile des Tachhydrits in der Wärme gelöst und bis oberhalb 22° (etwa 25°) abgekühlt, so entsteht Tachhydrit.

### 2. Syngenit.

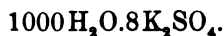
Bei den Sulfaten der zweiwertigen Metalle, also beim Calciumsulfat und dessen Derivaten, machen sich die Verzögerungserscheinungen geltend, werden jedoch durch gleichzeitige Anwesenheit von Sulfaten einwertiger Metalle und von Kristallwasser in der Verbindung abgeschwächt.

So vollzieht sich auch die Bildung von Syngenit  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  statt.<sup>1</sup> Eine besondere Temperatur ist nicht zu berücksichtigen und, nach S. 259 sind bei 25° die Grenzlösungen:

Anfang Gips:  $1000\text{H}_2\text{O}.3.3\text{K}_2\text{SO}_4$

Anfang Kaliumsulfat:  $1000\text{H}_2\text{O}.12\text{K}_2\text{SO}_4$

Sicher geht man also mit der halbwegs liegenden Mutterlauge:



Werden hierin die beiden Sulfate in molekulares Verhältnis gebracht, resp. das Kaliumsulfat zuerst gelöst, so bildet sich Syngenit leicht.

### 3. Der Glauberit.

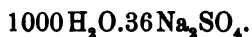
Schon etwas anders liegt es mit dem wasserfreien Glauberit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ . Derselbe wurde von FRITSCHER<sup>2</sup> erhalten; jedoch tritt er infolge der Verzögerung ein instabiles Zwischenprodukt (wahrscheinlich Natriumsyngenit) auf. Aus unseren Bestimmungen<sup>3</sup> geht

<sup>1</sup> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1850, 298.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chem. 1857, 291.

<sup>3</sup> S. 267.

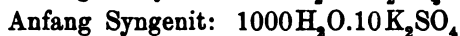
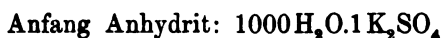
hervor, daß oberhalb 29° zu arbeiten ist und daß die für diese Temperatur gesättigte Glaubersalzlösung sich als Mutterlauge eignet:



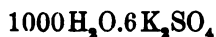
Werden darin die Sulfate in molekularem Verhältnis gebracht, resp. Natriumsulfat zuerst gelöst, und in der Wärme die Verwandlung mikroskopisch verfolgt, bis der Natriumsyngenit verschwunden ist, so wird wohlausgebildeter Glauberit erhalten.

#### 4. Das Kallumpentacalciumsulfat.

Für diese in der Natur noch nicht aufgefundene Verbindung sind nunmehr die Bildungsverhältnisse vollständig festgelegt. Oberhalb 32° ist zu arbeiten<sup>1</sup> und dann sind für 83° die Grenzlösungen:<sup>2</sup>



Die zwischenliegende Lösung:



ist also eine geeignete Mutterlauge und man hat darin nur die Sulfate, besser Syngenit und Gips, in richtigem Verhältnis hineinzugeben, um in der Wärme etwa bei 100° (allerdings langsam) das Pentasalz entstehen zu sehen.

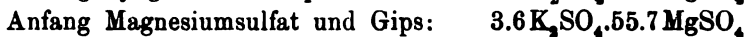
#### 5. Der Polyhalit.

Die erste künstliche Darstellung dieses Tripelsulfats<sup>3</sup> gründete sich auf das natürliche Vorkommen, welches auf:



als geeignete Mutterlauge hinwies.

Das seitherige systematische Studium hat auch diese Aufgabe vereinfacht durch Feststellung dreier Grenzflüssigkeiten bei 25°:<sup>4</sup>



Die zwischenliegende Lösung:



eignet sich also zur Darstellung und gibt Polyhalit, falls damit die Bestandteile des Polyhalits (Gips, Syngenit und Magnesiumsulfat) in

<sup>1</sup> S. 269.

<sup>2</sup> S. 262.

<sup>3</sup> Nr. 6.

<sup>4</sup> S. 259.



geeigneter Menge erwärmt (resp. das Magnesiumsulfat zunächst in der Wärme gelöst) werden.

#### 6. Der Krugit.

Der Krugit gehört zu den schwierigst darstellbaren Calciumvorkommnissen, einerseits wegen Verzögerung bei dessen Bildung, was der Anwesenheit von fünf Molekülen Sulfat zweiwertiger Metalle  $\text{Ca}_4\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegen insgesamt 3 Molekülen Kaliumsulfat und Wasser entspricht; dann aber hat der Krugit ein sehr kleines Existenzgebiet. So gelang erst die Darstellung an Hand der Andeutungen über das natürliche Vorkommen in einer Mutterlauge:<sup>1</sup>



Die systematische Untersuchung der Bildungsverhältnisse bei 83° hat dann vier Grenzlösungen kennen gelernt:<sup>2</sup>

Anfang von Pentasulfat und resp. Anhydrit oder Polyhalit:



Anfang von Kieserit und resp. Anhydrit und Polyhalit:



Der Mittelwert:



dürfte also eine geeignete Mutterlauge zur Krugitdarstellung sein.

#### 7. Der Anhydrit.

Seiner Zusammensetzung entsprechend ist Anhydrit,  $\text{CaSO}_4$ , die Verbindung, welche unter denjenigen, welche jetzt in Frage kommen, die größte Verzögerung in der Bildung zeigen muß. Als wasserfrei läßt er sich jedoch leicht bei extremen Temperaturen aus Gips erhalten, wobei dennoch ein nicht stabiles Zwischenprodukt, das je nach der Temperatur mehr oder weniger abbindefähig ist, als sogenannter hydraulischer Gips,<sup>3</sup> eine Rolle spielt.

Auf nassem Wege tritt ein zweites instabiles Zwischenprodukt, das Halbhydrat  $(\text{CaSO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  auf, das erst allmählich durch Erhitzen ohne weiteres oder mit Salzlösungen verwandelt wird.<sup>4</sup>

Durch die angeführten Bestimmungen ist nunmehr bekannt, unter welchen Umständen der Anhydrit schließlich entstehen muß. Durch Erhitzen ohne weiteres oder mit Wasser von rund 60° an; mit gesättigter Kochsalzlösung von 35° an; mit gesättigter Magnesiumchloridlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

<sup>1</sup> Nr. 25.

<sup>2</sup> S. 262.

<sup>3</sup> Nr. 22.

<sup>4</sup> Nr. 4.

### B. Die Paragenesen.

Wiewohl sämtliche 92 Paragenesen sich aus den Fig. 5 und 13 (S. 254 und 264) herauslesen lassen, seien die 26, welche sich auf die Calciumverbindungen beziehen, übersichtshalber hier noch tabellarisch zusammengestellt, unter Fortlassung des Chlornatriums, das ja mit allen in Frage kommenden Mineralien zusammen auftreten kann.<sup>1</sup>

	Anh.	Syng.	Pol.	Glaub.	Pent.	Krug.	Tachh.	Ca <sub>3</sub>	Gips	Ca <sub>4</sub>
Anhydrit . . .	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Carnallit . . .	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+
Pentasaalz . . .	+	+	+	-	+	+	-	-	+	
ClK. . . . .	+	+	-	-	+	-	-	+	+	
CaCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O . . .	+	-	-	-	-	-	+	+		
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O . . .	+	-	-	-	-	-	+			
Polyhalit . . .	-	+	+	+	+	+				
Kainit . . . .	+	+	+	-	+	+				
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O . . .	+	-	+	+	-	+				
Krugit . . . .	+	-	+	+	+					
Syngenit . . . .	-	+	+	+	+					
Astrakanit . . .	-	+	+	+						
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . .	-	+	-	+						
Leonit. . . . .	-	+	+							
Schönit . . . .	-	+								
Glaserit . . . .	-	+								
MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O . . .	+									
Kieserit . . . .	+									

Die Pluszeichen weisen auf die Möglichkeit einer Paragenese hin, welche durch die Daten auf S. 246 durchwegs bestätigt wird.

### C. Eintrocknen des Meereswassers.

#### Primäre Calciumformen.

Die Reihenfolge der Salzausscheidungen wird beim Einmengen beherrscht durch die nichtcalciumhaltigen Bestandteile, wie es Fig. 16 angibt.

In Verbindung mit der Fig. 13 S. 264 zeigt dieselbe sofort die begleitende Calciumform.

Bei Anwendung auf Meereswasser haben wir nur die dafür bezeichnenden Punkte einzutragen.

β) Anfangende Steinsalzausscheidung in einer Lösung:



<sup>1</sup> Calciumchloridhexa- und tetrahydrat sind als Ca<sub>3</sub> und Ca<sub>4</sub> bezeichnet.

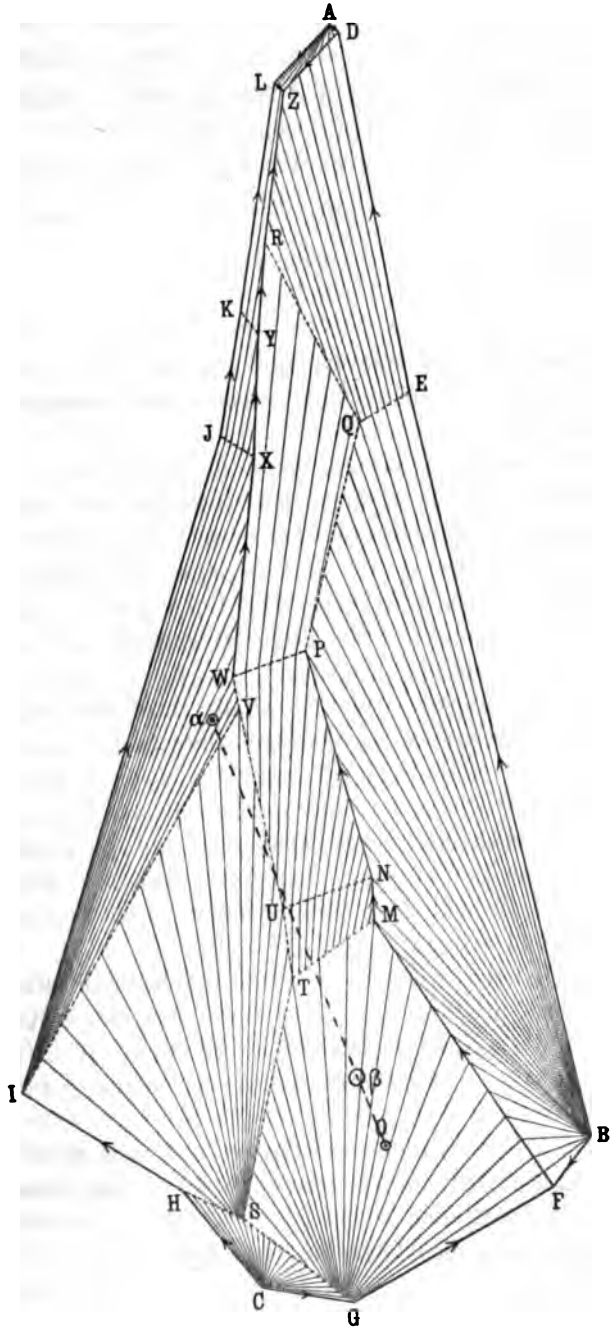


Fig. 16.

α) Anfangende Magnesiumsulfatausscheidung in einer Lösung:  
 $1000 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.12 \text{Na}_2\text{Cl}_2 \cdot 5.8 \text{K}_2\text{Cl}_2 \cdot 40.7 \text{MgCl}_2 \cdot 20 \text{MgSO}_4$ .

Die Kristallisationswege und -bahnen führen dann sofort über *W*, *X*, *Y* und *R* zum Kristallisationspunkt in *Z*.

Die Menge der sukzessiven Ausscheidungen ist nach früherem:<sup>1</sup>

	Steinsalz.	Kieserit.	Kainit.	Carnallit.	Bischofit.
1. Älteres Steinsalz . . .	95.4	—	—	—	—
2. Kieseritregion . . . .	4.42	1.05	2.02	—	—
3. Carnallitregion . . . .	0.03	0.35	—	0.1	—
4. Endlauge . . . . .	0.15	0.38	—	0.08	7.62

Was nun die Calciumverbindungen betrifft, so hängt deren erstes Auftreten von dem wohl wechselnden Calciumgehalt des Meereswassers ab.

Zwischen *O* und *β* besteht dann die Calciumausscheidung aus Gips, welche auch noch anfangs das ältere Steinsalz begleiten wird; beim Überschreiten der Grenze *klmon* in Fig. 6S. 257 tritt an Stelle des Gipses der Anhydrit auf und begleitet das Steinsalz bis kurz vor der Magnesiumsulfatbildung. Die Linie *βα* ist dann in dem sich um *bj* ausdehnenden Polyhalitgebiet getreten und so ist dieses Mineral jetzt der Steinsalzbegleiter.

Dafs Gips, Anhydrit und Polyhalit in diesem Steinsalz mit letzterem als sogenannte Jahresringe abwechseln, kann mit dem entgegengesetzten Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit zusammenhängen, welche beim Chlornatrium mit der Temperatur etwas ansteigt, beim Anhydrit etwas abnimmt, und so kann beim Abkühlen, trotz der Verdunstung, Anhydrit ausbleiben, während beim Wärmerwerden im Frühling und Sommer deren Abscheidung aus doppeltem Grund erfolgt.

Diese Polyhalitausscheidung kann die Krystallisationsrichtung etwas abändern durch das in dieser Form festgelegte Kaliumsulfat, und so würde die Kainitausscheidung in der zweiten (Kieserit)-Periode der obigen Tabelle abnehmen zugunsten derjenigen von Magnesiumsulfat resp. Kieserit.

Kurz nach Überschreiten der Grenze *bj*i** wird dann wieder der Polyhalit von Anhydrit ersetzt werden, welcher die Ausscheidungen bis zum Schluß begleitet.

Wir bekommen also folgendes Gesamtbild:

1. a) Gips.

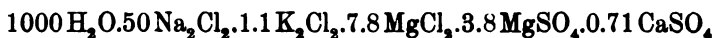
<sup>1</sup> VAN'T HOFF, Zur Bildg. d. ozeanischen Salzablagerungen. Vieweg 1905, S. 74.

1. b) Älteres Steinsalz, sukzessive begleitet von Gips, Anhydrit und Polyhalit.
2. Magnesiumsulfat, Steinsalz und Kainit, sukzessive begleitet von Polyhalit und Anhydrit.
3. Carnallit, Kieserit und Steinsalz, begleitet von Anhydrit.
4. Magnesiumchlorid, Steinsalz, Kieserit und Carnallit, begleitet von Anhydrit.

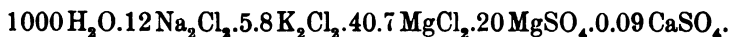
Zweimal ist hier die Gelegenheit zur Bildung von Krugit gegeben, nämlich vor der Polyhalitbildung im älteren Steinsalz, und nach derselben im Kieserit; im ersteren ist der Krugit tatsächlich gefunden<sup>1</sup> und auch das zweimalige Auftreten von Anhydrit (vor und nach Polyhalit) hat sich bestätigt.

Als primär sind also möglich: Gips, Anhydrit, Polyhalit und Krugit.

Was die Mengenverhältnisse anbelangt, so lassen sich dieselben auch übersehen. Bei anfangender Steinsalzbildung ist die Zusammensetzung nach den Daten auf S. 255:

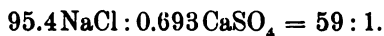


Bei anfangender Magnesiumsulfatausscheidung:



Die Hauptmenge des Calciums scheidet sich also aus. Auf  $7.8 \text{MgCl}_2$  waren  $0.71 \text{CaSO}_4$  und bleiben  $0.09 \times 7.8/40.7 = 0.017$  d. i.  $2.5\%$ .

Das Verhältnis zwischen Steinsalz und Anhydrit ist mithin:



#### D. Sekundäre Verwandlungen bei $25^\circ$ .

##### 1. Einwirkung von Wasser auf die Calciumverbindungen ohne weiteres.

Von den Einzelsalzen ist nur zu erwähnen, daß Anhydrit und Calciumchloridtetrahydrat sich mit Wasser selbstverständlich zu resp. Gips und Hexahydrat verbinden.

Bei den Doppel- und Tripelsalzen ist zu unterscheiden, je nachdem  $25^\circ$  unterhalb derer Bildungstemperatur liegt oder nicht. Im ersten Fall, also bei Glauberit, Pentasalz und Krugit findet mit Wasser eine totale Spaltung statt.

<sup>1</sup> PRECHT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1881, 2138.

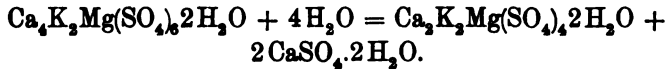
Glauberit zerfällt also in Gips und Glaubersalz:



Pentasulfat in Gips und Syngenit:



Krugit in Gips und Polyhalit:



Die Calciummineralien, die sich nicht total verwandeln, befinden sich alle in ihrem sogenannten Umwandlungsintervall und werden nach Gleichungen zerlegt, die jetzt auch vollständig bekannt sind.

Der Syngenit bildet unter Gipsausscheidung eine Lösung:



vermehrter Wasserzusatz bringt in dieser Weise schliesslich allen Syngenit unter Gipsbildung zum Verschwinden.

Tachhydrit scheidet Magnesiumchlorid aus unter Bildung der Lösung:



Polyhalit zerfällt zunächst in Gips und Syngenit, unter Bildung einer Lösung:



schliesslich entsteht Gips allein.

## 2. Einwirkung von Wasser bei Anwesenheit von anderen Salzen.

Sind die anderen Salzmineralien (also die Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium bei gleichzeitiger Sättigung an Natriumchlorid) vorhanden, so beherrschen die sekundären Verwandlungen der letzteren dasjenige, was mit den Calciumverbindungen, die sie begleiten, stattfinden wird.

Wie mit Lichtenstein festgestellt wurde, läßt sich aus der Figur, welche den Kristallisationsgang zum Ausdruck bringt (Fig. 16), auch die sekundäre Verwandlung herauslesen, indem die Kristallisationswege dabei in umgekehrtem Sinne durchlaufen werden.

Auf den Grenzlinien erfolgt die Verwandlung im Sinne einer Zunahme der Tension, und man bewegt sich den Grenzlinien entlang,

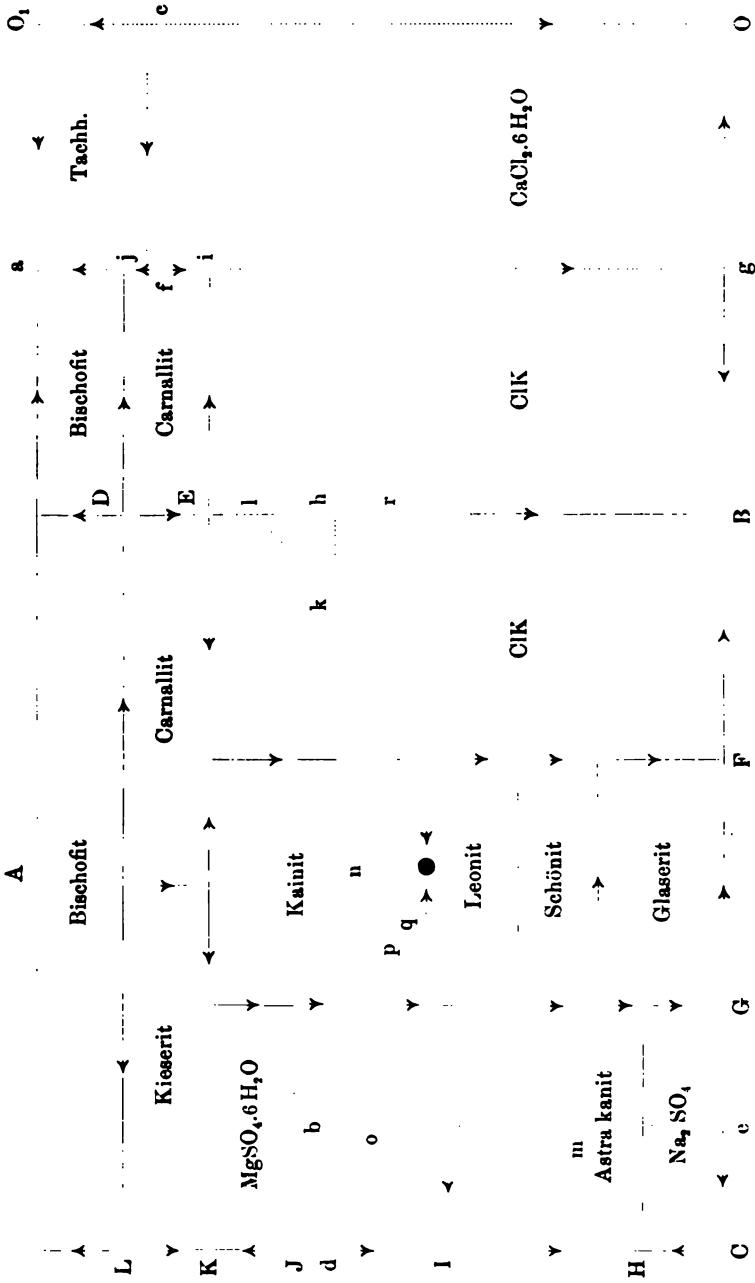


Fig. 17.

solange die in derselben zusammentreffenden Salze vorhanden sind. Dies ist also auf den Kristallisationsbahnen in entgegengesetztem

Sinne der Pfeilrichtung. Das sonstige (für die Nichtkristallisationsbahnen) läßt sich aus der Tabelle für die Tensionen (S. 255) entnehmen.

Zu berücksichtigen dabei ist, daß auf einigen Grenzlinien die Tension sich nicht ändert, weil zwei nur durch Kristallwasser voneinander verschiedene Verbindungen nebeneinander liegen. Dies ist der Fall in *KY*, *JX* und *UN*; dort kommt man durch sekundäre Verwandlung nicht von der Stelle, d. h. die Lösung behält dieselbe Zusammensetzung, bis das niedere Hydrat sich in das höhere verwandelt hat.

Schließlich ist noch auf das merkwürdige Tensionsmaximum in der unteren Kainitgrenze hinzuweisen; auch von dort entfernt man sich bei sekundärer Verwandlung offenbar nicht, bis aller Kainit sich in Leonit verwandelt hat.

Die Fig. 17 bringt nun den hieraus hervorgehenden Verwandlungsgang bei Einwirkung von Wasser. Auch Chlorcalcium und Tachhydrit sind mit aufgenommen, wie sich die Verwandlungserscheinungen der Fig. 4 S. 253, welche den Kristallisationsgang bringt, entlehnen.

Bei Anwendung zur Beantwortung der Frage, was bei sekundärer Verwandlung aus den Kalksalzen wird, hat man nur, ausgehend von dem Gebiet, die Pfeilrichtungen zu verfolgen.

Von den nicht primär vorkommenden kann sich also Glauberit aus Anhydrit, Kieserit und Chlornatrium bilden, indem man der Linie *JI* in der Pfeilrichtung entlang geht und bei *d* das Gebiet des Glauberits erreicht.

Für Syngenit ist schon oben eine Bildungsmöglichkeit erwähnt; auch könnte derselbe aus Anhydrit, Kieserit und Carnallit (resp. Kainit) entstehen, indem man der Pfeilrichtung abwärts folgt. So kann auch Polyhalit sekundär aus Anhydrit, Kieserit und Kainit entstehen usw.

Nur für Tachhydritbildung liegt in den festgestellten Verhältnissen weder primär noch sekundär eine Möglichkeit vor.<sup>1</sup> Andeutung davon enthält nur die S. 256 erwähnte doppelte Zersetzung von Gips und Chlorkalium unter Chlorcalciumbildung.

<sup>1</sup> L. Löwe, Über sekundäre Mineralbildung auf Kalisalzlagern, S. 29.

*Jugenheim*, 10. August 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1905.



## Über die Flüchtigkeit des Indiumoxyds.

Von

JULIUS MEYER.

Vor einiger Zeit hat A. THIEL<sup>1</sup> in einer Untersuchung „Studien über das Indium“ auch das Atomgewicht dieses seltenen Metalles zu bestimmen versucht. Die Werte  $115.05 \pm 0.02$  und  $114.81 \pm 0.07$ , die er aus der Analyse des Trichlorid und des Tribromids erhalten hat, stimmen nun unter sich nicht befriedigend überein, als auch liegen sie bedeutend höher, als andere Forscher gefunden haben. Da die THIELSche Methode, wie ich später in der ausführlichen Mitteilung zeigen werde, nicht absolut einwandfrei ist, und da ich mich in Gemeinschaft mit CARL RENZ schon seit zwei Jahren mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt habe, so will ich im folgenden darlegen, daß sich die Überführung des metallischen Indiums in das Sesquioxid unter gewissen Kautelen als geeignete Methode anwenden läßt.

Die Überführung des Indiums in das Oxyd war von REICH und RICHTER, von Cl. WINKLER und von BUNSEN zur Atomgewichtsbestimmung benutzt worden. Jedoch hat diese Methode einige Mängel, deren hauptsächlichster die Flüchtigkeit des Indiumoxyds bei höheren Temperaturen ist. Nachdem C. RENZ<sup>2</sup> diese Eigenschaft zweifellos festgestellt hatte, ist sie dann auch von A. THIEL gefunden worden. Da diese Methode indessen große Vorzüge hat, denn es wird z. B. das Atomgewicht direkt auf Sauerstoff bezogen, so habe ich versucht, diesen Methodenfehler zu beseitigen.

Ein sehr reines Indiumsesquioxidpräparat, das auf einer Iridiumblechunterlage durch eine Leuchtgas-Sauerstoffflamme zur

---

<sup>1</sup> A. THIEL, *Z. anorg. Chem.* 40, 280—336.

<sup>2</sup> C. RENZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 1848; Dissert., Breslau 1902.

hellsten Weißglut erhitzt und darin kristallinisch geworden war, wurde in einem offenen Platintiegel bestimmte Zeit auf bestimmte Temperaturen erhitzt. Dann wurde der Platintiegel in einem Wäagegläschen gewogen. Die erste Tabelle gibt den Gewichtsverlust an, den 1.5 g des erwähnten Indiumoxyds durch einstündiges Erhitzen erlitten haben.

Tabelle I.

Temp. in °	Gewichtsverlust in mg	Temp. in °	Gewichtsverlust in mg
500	—	1010	0.15
600	—	1115	0.3
700	—	1210	0.6
800	—	1300	1.1
900	0.05		

Daraus ergibt sich also in Übereinstimmung mit C. RENZ und A. THIEL, daß Indiumoxyd bei höheren Temperaturen verdampft. Der Beginn der Verdampfung liegt allerdings bei mir höher, wie THIEL gefunden hat.

In einer weiten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der verflüchtigten Menge von der Zeit des Erhitzens bestimmt. Es ergab sich, daß dieselbe bei 1200° der Glühzeit ungefähr proportional ist, was ja auch zu erwarten war.

Es wurden nun ganz analoge Versuche gemacht mit bedecktem Tiegel. Dabei zeigte sich, daß der Beginn der Verdampfung bei ungefähr 970° lag, also etwas höher wie oben. Wurde der Tiegel mehrere Stunden auf 900° erhitzt, so war eine Gewichtsänderung nicht mit Sicherheit zu konstatieren. Es wurde jedoch auf der Unterseite des Deckels ein minimaler Anflug bemerkt, der schwach violette Farbe hatte und die kristallinische Struktur des Platindeckels ungehindert durchscheinen liefs.

Um die Verdampfung soweit wie möglich unschädlich zu machen, benutzte ich schließlic den schon öfter von mir angewendeten Platintiegel mit Röhrendeckel, wie er bei der Atomgewichtsbestimmung des Fluors und des Siliciums<sup>2</sup> benutzt worden ist. Es ergab sich, daß das oben benutzte Indiumsesequioxyd in diesem Tiegel bis auf ungefähr 1100° erhitzt werden konnte, ohne

<sup>1</sup> JULIUS MEYER, *Z. anorg. Chem.* **36**, 313.

<sup>2</sup> JULIUS MEYER, *Z. anorg. Chem.* **43**, 251.

dafs eine Gewichtsänderung zu konstatieren war. Ich gebe zur Anschauung einen Versuch. Der Tiegel wurde ohne Patinstopfen im Heränssofen auf  $1090^{\circ}$  erhitzt. Nach einstündigem Glühen wurden die Patinstopfen aufgesetzt, der Tiegel nach dem Abkühlen eine halbe Stunde in den Exsikkator und eine Stunde in den Wagekasten gestellt. Das Gewicht war 47.6014 und am andern Tage 47.60145. Darauf wurde der Tiegel ohne Stopfen drei Stunden lang auf ungefähr dieselbe Temperatur erhitzt und in den gleichen Zeitabschnitten wie oben gewogen. Das Gewicht war 47.60142 und 47.60148. Nach erneutem siebenstündigem Glühen war das Gewicht 47.60125 und 47.60133. Demnach ist die Gewichtsabnahme bei zehnstündigem Glühen bei rund  $1100^{\circ}$  ungefähr 0.12 mg bei  $1.5 \text{ In}_2\text{O}_3$  oder 0.01  $\%$ . Demnach dürfte sich der Tiegel auch für das Ausglühen von Indiumsesquioxyd als völlig brauchbar erweisen.

Der Deckel des Tiegels hatte sich an der Innenseite wie bei der zweiten Versuchsreihe mit einem minimalen, durchscheinenden violetten Sublimat überzogen. Zu einer Analyse reichte das Sublimat nicht aus, so dafs sich noch nicht entscheiden läfst, ob hier nur sublimiertes Indiumoxyd vorliegt, das in so dünner Schicht violett schimmert, oder ein anderes Metalloxyd, das sich durch die bisher angewendeten Reinigungsmethoden nicht entfernen läfst.

Nachdem nun festgestellt worden war, dafs die Sublimation des Indiumoxyds durch geeignete Apparate unschädlich gemacht werden kann, wurden einige Vorversuche angestellt, um Indiumnitrat durch Glühen in Oxyd überzuführen. Die Reaktion geht wider Erwarten nicht ohne Schwierigkeit vor sich, denn selbst durch fünfständiges Glühen auf ungefähr  $1000^{\circ}$  konnte keine Gewichtskonstanz erzielt werden. Es wurden rund 3 g Indiumnitrat in dem Röhrentiegel auf  $800^{\circ}$  erhitzt. Nach kurzem Glühen hörte die merkliche Entwicklung von Stickoxyden auf, ohne dafs indessen das Gewicht konstant geworden war. Durch einstündiges Glühen sank vielmehr das Gewicht von 49.1383 g auf 47.5432, dann auf 47.5318, 47.5293 und 47.5272. Nun wurde die Temperatur auf  $900^{\circ}$  gesteigert. Die Gewichtsabnahme war beim ersten Glühen am stärksten und nahm bei dem folgenden Erhitzen ab: 47.5241, 47.5228, 47.5214. Bei  $1000^{\circ}$  wiederholte sich diese Erscheinung: 47.5198, 47.5188, 47.5179. Bei  $1100^{\circ}$  schliesslich wurden auch noch immer merkliche Gewichtsänderungen konstatiert. Da nun aus den vorhin angegebenen Versuchen hervorgeht, dafs das Indiumoxyd bei den benutzten Temperaturen in dem verwendeten Platintiegel leicht gewichtskonstant

gehalten werden kann, so mußte ein Methodenfehler vorliegen, und dieser besteht darin, daß das Indiumnitrat bei der Zersetzung durchaus nicht allen Stickstoff abgibt. Diese Erscheinung ist bei den Nitraten sehr verbreitet und schon früher von TH. W. RICHARDS und E. F. ROGERS<sup>1</sup> bei einigen Metallen konstatiert worden. Der absorbierte Stickstoff und seine Oxyde werden sehr hartnäckig festgehalten und bei längerem Glühen nur langsam abgegeben. Daß auch wirklich von diesem Indiumoxyd Gase absorbiert worden sind, wurde folgendermaßen nachgewiesen: Es wurden ungefähr 2 g  $\text{In}_2\text{O}_3$ , das aus Indiumnitrat durch zweistündiges Erhitzen auf  $900^\circ$  hergestellt worden war, in den kürzeren, geschlossenen, horizontalen Schenkel einer schwer schmelzbaren, rechtwinklig gebogenen Glasröhre gebracht. Der andere, vertikale, lange Schenkel war mit Quecksilber gefüllt und stand durch einen Gummischlauch mit einer offenen Birne in Verbindung, welche stets so eingestellt wurde, daß das Niveau des Quecksilbers im Schenkelrohr und in der Birne das gleiche war. Dann wurde der kurze Schenkel mit dem Indiumoxyd, der in einer kleinen Verbrennungsröhre lag, mehrere Stunden kräftig erhitzt, und zwar stets unter etwas vermindertem Druck. Nach dem Erkalten zeigte es sich dann, daß das vom Quecksilber eingeschlossene Luftvolumen eine deutliche Vergrößerung erlitten hatte. Es war also durch das Erhitzen aus dem Oxyd ein Gas herausgedrängt worden. Die Volumenvermehrung bei 2 g Oxyd betrug ungefähr 1.5 ccm, in zwei andern Fällen 1 und 2.5 ccm. Die Natur der ausgetriebenen Gase konnte nicht ermittelt werden, da die erhaltenen Mengen zu gering waren. In einem Falle war indessen der Geruch nach Stickoxyden ganz zweifellos. Nimmt man an, daß 1 g  $\text{In}_2\text{O}_3$  1 ccm Gas absorbiert enthält, so sind die dadurch entstehenden Fehler schon recht beträchtlich. Denn 1 ccm Luft wiegt 0.0013 g und 1 ccm  $\text{NO}_2$  sogar 0.0021 g.

Es handelte sich demnach nun darum, das Indiumoxyd völlig von den absorbierten Gasen zu befreien. Dieses Ziel wurde zuerst durch sehr scharfes Glühen zu erreichen gesucht. Es wurde etwas Indiumoxyd, das aus dem Nitrat durch Erhitzen auf  $900^\circ$  hergestellt worden war, auf einer etwas konkaven Iridiumplatte (Platinblech schmolz nämlich bei den erreichten Temperaturen) von unten her mit einem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse zur hellsten Weißglut erhitzt. Das Licht, welches die Iridiumplatte hierbei ausstrahlt, ist

---

<sup>1</sup> TH. W. RICHARDS und E. F. ROGERS, *Proceed. Amer. Acad.* 1893, 200.

ein außerordentlich intensives, so daß man die Augen bei längerem Arbeiten schützen muß. Da, wie erwähnt, das Platinblech im Gebläse zu schmelzen begann, und der Schmelzpunkt des Platins nach HOLBORN und HENNING<sup>1</sup> bei ungefähr 1720° liegt, so dürften die Temperaturen, auf welche das Indiumoxyd erhitzt worden war, bei rund 1700° gelegen haben. Bei diesen hohen Temperaturen scheint das Oxyd sämtliches absorbiertes Gas abzugeben. Denn als es darauf in dem oben erwähnten Platintiegel mehrere Stunden auf 1060° erhitzt worden war, konnte kein Gewichtsverlust mehr konstatiert werden. Indessen kann das absorbierte Gas bei exakten Versuchen nicht auf diese Weise entfernt werden. Denn benutzt man Temperaturen, die höher als 1100° sind, so macht sich auch bei Benutzung meines Platintiegels die Verdampfung des Indiumoxyds bemerkbar. Es mußte also ein anderer Weg eingeschlagen werden, um die absorbierten Stickoxyde zu beseitigen. Von gutem Erfolge begleitet war mehrmaliges Behandeln des nur mäßig geglühten (800—820°) Oxyds mit reinem Wasser und darauf folgendes Eindampfen und Glühen. Es war ungefähr 1.8 g Oxyd im Platintiegel enthalten, durch Erhitzen von Indiumnitrat auf ungefähr 950° hergestellt. Diese Menge wurde dann mit 5 ccm reinem Wasser übergossen, eingedampft und wiederum eine Stunde auf 950° erhitzt. Nachdem dieser Prozeß drei Mal wiederholt worden war, wurde der Tiegel je eine Stunde auf ungefähr 1050° erhitzt und gewogen. Die Gewichtsänderungen ersieht man aus folgenden Zahlen: 47.9836, 47.9829, 47.9825 und 47.9823. Wie man sieht, sind die Änderungen des mit Wasser behandelten Oxyds relativ klein gegen die bei dem nur geglühten Indiumoxyd. Durch noch öfter fortgesetztes Eindampfen mit Wasser und darauf folgendem Glühen kann man demnach ein konstantes Gewicht erzielen.

Ein anderes Verfahren, um die Absorption von Gasen möglichst zu verhindern, besteht darin, daß das Indiumnitrat im Platintiegel in etwas Wasser aufgelöst und mit Ammoniak behandelt wird, wodurch sich Indiumhydroxyd ausscheidet. Dampft man nun vorsichtig ein, so verdampft das Wasser, das Ammoniumnitrat und das überschüssige Ammoniak. Das Indiumhydroxyd hat allerdings geringe Menge Nitrat absorbiert; aber diese werden durch energisches Glühen leichter ausgetrieben wie die oben erwähnten Gase.

---

<sup>1</sup> L. HOLBORN und F. HENNING, *Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. Berlin* 1905, 311.

Gewichtskonstanz wird bei 1070° ziemlich schnell erreicht: 47.8377, 47.8368, 47.8365, 47.8363, 47.8362. Mit diesem Verfahren wird nun aber ein kleiner Übelstand eingeführt, der bei der Behandlung des Oxyds mit Wasser leicht vermieden werden kann. Es ist nämlich ziemlich schwer, eine absolut reine Ammoniaklösung herzustellen. Abgesehen von dem auflösenden Einfluß des Ammoniaks auf Glas, scheinen auch fast regelmässig Spuren organischer Substanzen im Ammoniak enthalten zu sein, die bei der Destillation mit übergerissen werden oder selbst überdestillieren. Wahrscheinlich läßt sich aber aus Ammoniaksalzen ein für unsere Zwecke genügend reines Ammoniak gewinnen.

Über die darauf hinielenden Versuche und über gemeinschaftlich mit C. RENZ ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen des Indiums nach den dargelegten Methoden soll eine spätere Abhandlung berichten.

*Breslau, Chem. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1905.

---

## Über Palladiumdioxyhydrat.

In Antwort auf die Mitteilung von L. Wöhler und J. König.

Von

L. BELLUCCI.

Im September-Heft dieser Zeitschrift<sup>1</sup> ist eine Mitteilung von L. WÖHLER und J. KÖNIG „Über die Oxyde des Palladiums“ erschienen. Auf S. 326 berufen sich dieselben auf eine Mitteilung von mir „Sui composti solfocianici del Palladio“, in welcher ich mich zufällig mit dem Palladium-dioxyhydrat beschäftigte, und greifen mich, indem sie sich auf meine Mitteilung, in den *Atti della R. Accademia dei Lincei* veröffentlicht, beziehen, an, ohne dafs sie die später von mir über denselben Gegenstand gleichen Titels zu Ende Mai in der *Gazzetta Chimica Italiana*<sup>2</sup> gemachte, vermehrte und modifizierte definitive Mitteilung berücksichtigen. — Bei meinen Versuchen Palladisulfocyanate  $[\text{Pd}(\text{SCN})_2]\text{X}'$  zu erhalten, hatte ich Gelegenheit, ein Palladium-bioxyhydrat darzustellen, von welchem ich den Oxydations- und Hydratationsgrad feststellen wollte, um damit eine Analyse ausführen zu können, obgleich ich mich nur zufälligerweise damit beschäftigte. —

In meiner ersteren Mitteilung legte ich die Resultate meiner Analyse, die mit dem Hydrat in trockenem Zustand ausgeführt worden war, dar.

Indem ich nun meine Versuche über denselben Gegenstand fortsetzte, bemerkte ich, dafs die von mir anfangs befolgte Methode (der Sauerstoff wurde aus der Differenz berechnet) zu ungenauen

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 323.

<sup>2</sup> *Gazz. Chim. Italiana* [1] **35** (1905), 343.

Resultaten führte. Eben deshalb habe ich in meiner folgenden Mitteilung, in der *Gazzetta Chimica Italiana*, wie jedermann sehen kann, Ende Mai den experimentellen Teil einzig und allein über das modifiziert, was sich auf die Analyse des Palladium-bioxyd bezieht. Und dies gerade deshalb, weil ich bemerkt hatte, daß das Palladium-bioxyd in trockenem Zustand nicht beständig ist, und beim Erwärmen auch beträchtliche Mengen von Sauerstoff verliert. Da mir nun daran gelegen war, in jenem Oxyd die Existenz von Pd<sup>IV</sup> nachzuweisen, habe ich die Analyse nicht mehr in trockenem, sondern in feuchtem Zustand ausgeführt, sobald das Bioxyd aus PdCl<sub>2</sub>K<sub>2</sub> gefällt und gewaschen war, indem ich so in demselben das Verhältnis Pd:O = 1:1.97 feststellte. —

In dieser Weise sah ich natürlich von dem Hydratationsgrad dieses Oxydes ab, indem ich hierüber<sup>1</sup> folgenden Vorbehalt machte: „Circa il grado di idratazione che conserva questo biossido, essiccato in diverse condizioni, mi occuperò in una prossima Nota, nella quale riferirò intorno a ricerche, che tuttora sto compiendo, sulla costituzione dei palladati.“ —

Daher berührt mich die Kritik von L. WÖHLER und J. KÖNIG nicht, da ich eher als sie bemerkt hatte, daß das Palladium-dioxydhydrat beim Trocknen zugleich mit Wasser auch Sauerstoff verliert. —

Gerade deshalb habe ich in der folgenden Mitteilung den experimentellen Teil in diesem einzigen Punkt modifizieren müssen, indem ich meine Analyse auf die feuchte Verbindung beschränkte. —

Es wäre daher wohl angebracht gewesen, wenn L. WÖHLER und J. KÖNIG, ebenso wie sie meine erstere Mitteilung anführten, auch meine nachfolgende definitive Mitteilung (dieselbe ging der ihrigen mehr als ein Monat voraus) beachtet hätten.

<sup>1</sup> l. c. S. 350.

*Rom, Istituto chimico della R. Università.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1905.



## Über die Anwendung der thermischen Analyse III.

Von

G. TAMMANN.

Mit 19 Figuren im Text.

In zwei früheren<sup>1</sup> Mitteilungen wurde darauf hingewiesen, dass man die Zusammensetzung kristallisierter chemischer Verbindungen bestimmen kann, wenn man die Mengen, welche aus gleichen Mengen einer Reihe von Schmelzen verschiedener Zusammensetzung bei der Temperatur eines nonvarianten Gleichgewichts kristallisieren, also die Mengen des Eutektikums ermittelt. Jene Mengen können, wie näher begründet werden wird, aus den Abkühlungskurven der Schmelzen abgeleitet werden.

Es war früher die Anwendbarkeit der thermischen Analyse in folgenden 3 Fällen gezeigt worden:

1. Aus den Schmelzen der beiden Komponenten scheidet sich keine Verbindung derselben aus.

2. Aus den Schmelzen scheidet sich eine Verbindung ab, welche zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt und

3. aus den Schmelzen kristallisiert eine Verbindung, welche nur partiell schmilzt, indem sie in die Kristalle der einen Komponente und eine Schmelze zerfällt.

Da die thermische Analyse bei der Untersuchung der Vorgänge, welche sich bei hohen Temperaturen in Schmelzen während ihrer Abkühlung abspielen, eine sehr häufige Anwendung finden wird, so schien es erwünscht, diese Methode, welche auf der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht beruht, für einige Fälle weiter zu entwickeln. Man braucht nur die Änderung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit für eine Reihe von Schmelzen verschiedener Zusammen-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 87 (1908), 308 und 45 (1905), 24.

setzung während ihrer Abkühlung, die Abkühlungskurven, zu ermitteln, um sich dadurch die Grundlagen zur Ausführung der thermischen Analyse zu verschaffen.

1. Bestimmung der Menge des Eutektikums aus den Abkühlungskurven.

In Fig. 1 sind 3 Abkühlungskurven für gleiche Gewichtsmengen von 3 binären Schmelzen verschiedener Zusammensetzung dargestellt. Während der Abkühlung der Schmelze sinkt die Temperatur auf dem Kurvenstück *a*, *b*, dann tritt bei Ausscheidung der

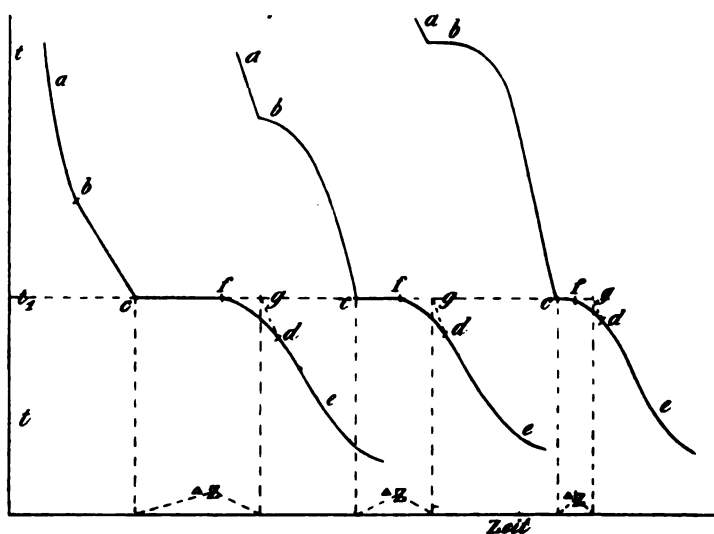


Fig. 1.

ersten Kristallart bei den Temperaturen der Punkte *b* eine Verzögerung des Abfalles der Temperatur in den Schmelzen ein. Tritt dann die Ausscheidung der zweiten Kristallart ein, so wird das Gleichgewicht zwischen 2 Kristallarten, Schmelze und Dampf, ein nonvariantes, dessen Temperatur sich während der Entziehung von Wärme konstant erhält, bis die Kristallisation beendet ist; dann beginnt die Temperatur wieder zu fallen.

Würde man zu jeder Zeit die Temperatur der Schmelze selbst kennen, so würde auf einer solchen Abkühlungskurve, welche die wahren Temperaturen der Schmelze in Abhängigkeit von der Zeit gibt, dem Zeitpunkt des Endes der Kristallisation ein sehr deutlicher Knick entsprechen. Die Zeitdauer, während der sich die

Temperatur der Schmelze konstant erhält, wäre dann leicht zu ermitteln, und da unter gleichen Abkühlungsbedingungen gleicher Mengen verschiedener Schmelzen die Zeitdauer der Kristallisation proportional ist den Mengen, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisieren, so kann durch Bestimmung der Zeitdauer der Kristallisation die Menge des Eutektikums, das sich aus den verschiedenen Schmelzen gebildet hat, bestimmt werden.

Nun findet sich aber auf allen direkt beobachteten Abkühlungskurven zur Zeit des Endes der Kristallisation nicht ein scharfer Knick, sondern die Temperatur beginnt vom Punkte  $f$  an (Fig. 1) zuerst langsam zu fallen, dann immer schneller bis zum Punkte  $d$ , dem Wendepunkt der Abkühlungskurve, um schliesslich auf dem Kurvenstück  $de$  mit abnehmender Geschwindigkeit zu fallen.

Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass zwischen der Temperatur des thermometrischen Apparates, mit dem die Abkühlungskurve aufgenommen wurde, und der Temperatur der Schmelzen sich eine Differenz herzustellen beginnt, wenn die Menge der durch diesen Apparat abgeleiteten Wärme durch die zu demselben fließenden Wärmemenge nicht mehr gedeckt wird. In der That beobachtet man, wenn die Schmelze im Tiegel  $a$  (Fig. 2) mit vertikal in dieselbe tauchendem Thermometer  $b$  abkühlt, daß sich sowohl an der Tiegelwand als auch um das Thermometer herum eine Kruste von Kristallen absetzt. Der letzte Rest der Schmelze kristallisiert also im Raume  $ccc$ , der das Thermometer umgibt. Der Abstand dieses Raumes vom Thermometer hängt von dem Verhältnis der durch das Thermometer und die Tiegelwände strömenden Wärme ab. Behindert man den Wärmeabfluß durch das Thermometer, indem man den oberen Teil desselben erhitzt, so rückt der Raum  $ccc$  näher zum Thermometer, und die Abrundung der scharfen Ecke  $fgd$  (Fig. 1) auf die Abkühlungskurve nimmt ebenfalls ab. Je mehr Wärme durch das Thermometer abfließt und je schlechter das Leitvermögen der Schmelze ist, um so früher wird die Temperatur zu sinken beginnen, um so mehr verschiebt sich der Punkt  $f$  auf der Abkühlungskurve Fig. 1 nach links. Trotzdem die Kristallisation bei konstanter Temperatur mit einer Geschwindigkeit, welche nur durch den Wärmeabfluß reguliert wird, vor sich geht, so ergibt die Beobachtung der Temperatur des Thermometers ein

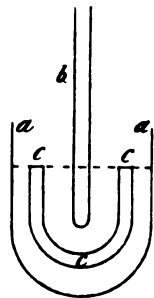


Fig. 2.

langsames Fallen gegen Ende der Kristallisation. Es fragt sich nun, in welcher Weise im realen Falle zu verfahren ist, um die Zeitdauer der Kristallisation zu ermitteln.

Auf den Abkühlungskurven findet sich ein gut definierter Punkt, der Wendepunkt  $d$ . Oberhalb dieses Wendepunktes ist die Abkühlungskurve konkav, unterhalb desselben konvex zur Zeitachse. Dementsprechend wächst von  $f$  bis zum Punkte  $d$  die Abkühlungsgeschwindigkeit und nimmt dann vom Punkte  $d$  an langsam ab. Das Anwachsen der Abkühlungsgeschwindigkeit hat seinen Grund in dem Umstande, daß die Wärmemenge, welche zum Thermometer strömt, immer kleiner wird, während die abströmende Wärmemenge konstant ist. Die dann folgende Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit wird dadurch bedingt, daß die Temperaturdifferenz zwischen der sich abkühlenden Masse und der Umgebung beständig abnimmt.

Wenn durch das Thermometer keine Wärme abströmen würde, so würde sich die Temperatur desselben konstant erhalten, bis der letzte Rest von Schmelze kristallisiert ist. Dieser letzte Rest würde dann nicht in einem gewissen Abstände, sondern in unmittelbarer Nähe des Thermometers kristallisieren. Um den Zeitpunkt, in dem der letzte Rest der Schmelze kristallisiert, zu bestimmen, braucht man nur die Kurve  $de$  nach  $g$  hin zu verlängern und den Schnittpunkt dieser Verlängerung mit der Verlängerung der Horizontalen  $of$ , also den Punkt  $g$  aufzusuchen. Die Differenz der Zeiten der Punkte  $g$  und  $c$  gibt dann die Zeitdauer der Kristallisation  $\Delta x$  für den Fall, daß durch das Thermometer keine Wärme abfließt. Bei gleichen äußeren und inneren Bedingungen der Abkühlung und für gleiche Mengen der Schmelzen verschiedener Zusammensetzung sind die Zeiten der eutektischen Kristallisation proportional den Mengen des Eutektikums. Man hat also in diesem Verfahren eine Methode zur Bestimmung der Menge des Eutektikums.

Um die gleichen Bedingungen der Abkühlung zu realisieren, ist es notwendig, daß die Tiegel gleicher Form immer dasselbe Volumen der Schmelze enthalten, während die übrigen Bedingungen der Abkühlung möglichst gleich zu halten sind. Wenn die Dichten der beiden Komponenten einander gleich sind, so erfüllen gleiche Mengen von Schmelze auch gleiche Volumina, sind aber die Dichten der beiden Komponenten verschieden, so wird man dieselben so abwägen, daß man gleiche Volumina der Schmelzen erhält. Die für gleiche Volumina der Schmelzen ermittelten Zeiten der

Kristallisation  $\Delta z$  hat man noch durch die absoluten Gewichte der Schmelzen zu dividieren, um die Zeitdauer der Kristallisation auf gleiche Mengen der Schmelzen zu beziehen; diese Werte sind den Längen des Eutektikums proportional. Wenn man bei Bestimmung der Abkühlungskurven die Temperatur von je 5 zu 5 oder von je 0 zu 10 Sek. notiert, so wird man die Menge der Schmelze und die Abkühlungsbedingungen so wählen, daß die Zeitdauer der Kristallisation für die eutektischen Schmelzen etwa 100—200 Sekunden beträgt. Unter solchen Verhältnissen kann häufig die Zusammensetzung der Verbindung bis auf 0.2—0.5 Gewichtsprozent festgestellt werden.

**2. Die beiden Komponenten mischen sich im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen miteinander, aus den Schmelzen kristallisieren nur die Komponenten.**

Auch in diesem Falle gewinnt man bei Berücksichtigung der Kristallisationsdauer durch Untersuchung einer nicht erheblichen Anzahl von Schmelzen Anhaltspunkte, auf Grund derer die Frage nach der Konzentration der beiden Flüssigkeitsschichten, die mit einer Kristallart im Gleichgewicht sind, gelöst werden kann. Die Kurve *cf d*, Fig. 3, ist die Löslichkeitskurve der beiden Schmelzen. Bei der Temperatur  $t_1$  sind die beiden Schmelzen von der Zusammensetzung *g* und *h* miteinander im Gleichgewicht. Sinkt die Temperatur auf  $t_2$ , so scheiden sich aus der *B*-reichen Schicht Kristalle von *B* aus, während die *A*-reiche Schicht den Stoff *A* mit etwas *B* aus der *B*-reichen Schicht aufnimmt. Man hat es mit einem invarianten Gleichgewicht zwischen Dampf, zwei Schmelzen von den Konzentrationen *d* und *c* und Kristallen von *B* zu tun. In einem solchen System ändert sich die Temperatur bei Wärmeentziehung nicht, und infolge dessen wird sich die Temperatur während der Abkühlung konstant erhalten, vorausgesetzt, daß durch Rühren für einen beständigen Ausgleich der Konzentration in den Schmelzen Sorge getragen ist.

Da der Wärmeeffekt bei der Entmischung einer homogenen Flüssigkeit gewöhnlich sehr gering ist, so wird man gewöhnlich auf den Abkühlungskurven keine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit, hervorgebracht durch Entmischung, beobachten; der Verlauf der Kurve *cf d* wird daher gewöhnlich auf diese Weise nicht zu bestimmen sein. Dagegen werden bei den Temperaturen  $t_2$  und  $t_3$  auf den Abkühlungskurven deutliche Haltepunkte auftreten. Die Zeitdauer dieser Haltepunkte ist den kristallisierenden Mengen,

welche sich aus gleichen Mengen der ursprünglich homogenen Schmelzen ausscheiden, proportional. Im unteren Hilfsdiagramm (Fig. 3) sind diese Mengen durch die Ordinaten der Geraden  $cd$  und  $de$  für die Temperatur  $t_2$  und durch die Ordinaten der Geraden  $ab$  und  $be$  für die Temperatur  $t_3$  angegeben. Bei der Temperatur  $t_3$  wird eine Schmelze von der Konzentration  $b$  vollständig kristallisieren, hier wird also die Menge der kristallisierenden Schmelze

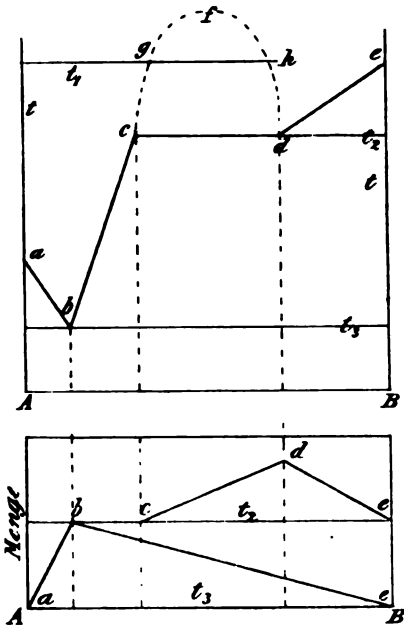


Fig. 3.

gleich sein der Gesamtmenge der Schmelze, und mit wachsendem Gehalt von  $A$  oder  $B$  im Gesamtsystem wird die kristallisierende Menge proportional<sup>1</sup> dieser Änderung abnehmen. Bei der Temperatur  $t_2$  wird das betreffs der Schmelze  $d$  nicht gelten, weil nur ein Teil derselben bei  $t_2$  kristallisiert, bis die Schmelze  $b$  durch Bildung der Kristalle  $B$  vollständig aufgezehrt ist. Dann aber scheiden sich aus der restierenden Schmelze  $c$  beim Sinken der Temperatur,  $B$  Kristalle aus, wobei die Konzentration der an  $B$  gesättigten Lösung sich bei sinkender Temperatur auf der Kurve  $bc$  bewegt, bis die eutektische Kristallisation bei der Temperatur  $t_3$  beginnt.

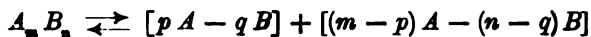
Trägt man die Zeitdauer der Kristallisation für eine Anzahl von Schmelzen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der

<sup>1</sup> Wenn die Kurven  $ab$  und  $bc$ , auf den die Kristalle  $A$  respektive  $B$  mit den Schmelzen verschiedener Zusammensetzung sich im Gleichgewicht befinden, gerade Linien sind, so werden die Mengen des Eutektikums, welche nach der Ausscheidung der Kristalle  $A$  respektive  $B$  hinterbleiben, proportional dem wachsenden Gehalt an  $A$  respektive  $B$  abnehmen. Der Einfachheit wegen wird diese Form der Schmelzkurven im folgenden immer vorausgesetzt werden, damit sich die Mengen des Eutektikums proportional mit der Gesamtkonzentration ändern. In Wirklichkeit sind, wenn die Schmelzkurven konkav zur Konzentrationsachse verlaufen, die Kurven, welche die Mengen des Eutektikums angeben, konkav zur Konzentrationsachse und umgekehrt gekrümmt.

homogenen Schmelzen auf, so wird das Maximum der Zeitdauer beim Punkte  $d$  liegen und Null wird die Zeitdauer bei den Konzentrationen der Punkte  $c$  und  $a$ . Hierdurch hat man dann eine Löslichkeitsbestimmung der Kristalle  $B$  in der  $B$ -reichen Schicht  $d$  und die Kristalle  $A$  in der  $A$ -reichen Schicht  $c$  ausgeführt. Die Tatsache, daß bei der Temperatur  $t_3$  sich für alle Schmelzen auf den Abkühlungskurven Haltepunkte finden, deren Zeitdauer erst bei reinem  $A$  und reinem  $B$  Null wird, beweist, daß eine andere Kristallart als die von  $A$  und  $B$  sich nicht abgetrennt hat.

**3. Aus den beiden sich nicht mischenden Schmelzen scheidet sich eine Verbindung aus.**

Wir wollen nun den Fall untersuchen, daß eine kristallisierte Verbindung zu einem Gemenge zweier Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung schmilzt. Wenn bei der Temperatur  $t_3$  ein Gleichgewicht zwischen den Kristallen von der Zusammensetzung  $A_m B_n$  und den beiden Flüssigkeiten besteht, so wird diese Reaktion quantitativ durch folgende Gleichung beschrieben:



$A$  und  $B$  bedeuten die Atomgewichte der Komponenten  $A$  und  $B$ ,  $m$  und  $n$  ganze Zahlen, während  $p$  und  $q$  gebrochene Zahlen sind. Die in Klammern eingeschlossenen Symbole geben die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten.

Geometrisch wird das durch jene Gleichung für die Temperatur  $t_3$  beschriebene Gleichgewicht in folgender Weise dargestellt.

Der Punkt  $c$  (Fig. 4) gibt die Zusammensetzung der Kristalle  $A_m B_n$ , der Punkt  $a$  die Zusammensetzung der  $A$ -reichen Flüssigkeit  $[pA + qB]$  und der Punkt  $b$  die der  $B$ -reichen Flüssigkeit  $[(m - p)A + (n - q)B]$ . Die Menge der beiden Flüssigkeiten  $a$  und  $b$ , welche sich aus den Kristallen  $A_m B_n$  bildet, ist durch die Proportion:

$$\text{Menge von } a : \text{Menge von } b = bc : ac$$

gegeben. Liegt also der Punkt  $c$  nahe beim Punkt  $b$ , so wird die Menge der Flüssigkeit  $b$  groß sein.

Die Mengen, welche bei den Temperaturen  $t_2$ ,  $t_3$  und  $t_4$  aus gleichen Mengen homogener Schmelzen kristallisieren, sind im Hilfsdiagramm in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration durch

die Ordinaten der Geraden  $ac$  und  $cb$ ,  $c_1d$  und  $dg$  und  $fe$  und  $ec_2$  gegeben. Man ersieht, daß die Menge bei der Temperatur  $t_2$  für diejenige Schmelze, deren Zusammensetzung der Verbindung entspricht, am größten ist, und daß die Mengen, welche bei den Temperaturen  $t_3$  und  $t_4$  kristallisieren, gerade bei der Konzentration der Verbindung  $A_mB_n$  Null werden.

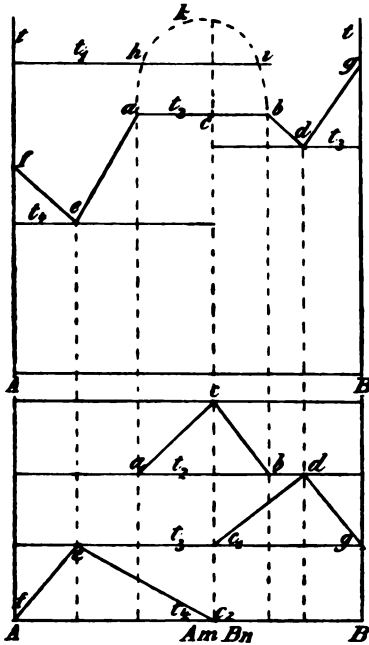


Fig. 4.

Entnimmt man nun aus den Abkühlungskurven die Zeitdauer der Kristallisation, so werden diese wie die bei den Temperaturen  $t_2$ ,  $t_3$  und  $t_4$  kristallisierenden Mengen von der Konzentration der Schmelzen abhängen; hierdurch hat man drei voneinander unabhängige Wege zur Bestimmung der Zusammensetzung von  $A_mB_n$ . Man ersieht, daß in diesem Falle die Verhältnisse in mancher Beziehung analog denjenigen bei Schmelzen der Verbindung  $A_mB_n$  zu einer homogenen Flüssigkeit sind, in diesem Falle schrumpft die Horizontale  $ab$  zum Punkt  $c$ , der ein Maximum der Schmelzkurve  $ecd$  wird, zusammen, und die Löslichkeitskurve  $akb$  der beiden flüssigeren Schichten verschwindet.

#### 4. Unterscheidung einer polymorphen Umwandlung von einer chemischen Reaktion.

Auf Grundlage der Abhängigkeit der Zeitdauer von der Konzentration der Schmelzen kann man leicht die polymorphen Umwandlungen von Kristallen, welche ohne Änderung der Zusammensetzung vor sich gehen, von den chemischen Reaktionen, in welche die vorhandenen Kristalle unter sich oder mit den Schmelzen treten, unterscheiden. Fällt bei gleichen Schmelzen das Maximum der Zeitdauer, während der die fragliche Umwandlung vor sich geht, auf eine Zusammensetzung, bei der das System nur eine Kristallart enthält, so muß es sich um eine polymorphe Umwandlung dieser Kristallart handeln. Denn bei einer chemischen Reaktion würde



eine neue Kristallart entstehen, und die Zeitdauer müßte ihren maximalen Wert bei derjenigen Konzentration der Schmelze haben, welche der Zusammensetzung der neuen Verbindung entspricht; diese könnte aber mit der Zusammensetzung einer schon vorhandenen Verbindung nicht zusammenfallen. Infolge dessen kann es sich in einem solchen Falle nur um die polymorphe Umwandlung einer schon vorhandenen Kristallart handeln. Durch das Auftreten von polymorphen Umwandlungen gewinnt man weitere Möglichkeiten, die Zusammensetzung der betreffenden Kristallart zu kontrollieren, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist.

Fig. 5 stellt das Zustandsdiagramm einer Verbindung  $A_m B_n$ , die zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt und zwei polymorphe Umwandlungen bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  erleidet, dar.

Bei der Temperatur  $t_1$  geht die Umwandlung in Gegenwart von Schmelze, bei der Temperatur  $t_2$  zwischen den Konzentrationen  $A$  bis  $A_m B_n$  in Gegenwart der Kristalle von  $A$  und zwischen den Konzentrationen  $A_m B_n$  bis  $B$  in Gegenwart der Kristalle von  $B$  vor sich. Solange zwischen den Kristallen von  $A_m B_n$  und den sonst vorhandenen Phasen kein Stoffaustausch stattfindet, wirkt ihre Gegenwart nicht auf die Temperatur der Umwandlung, dieselbe vollzieht sich dann bei derselben Temperatur, unabhängig von der Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze.

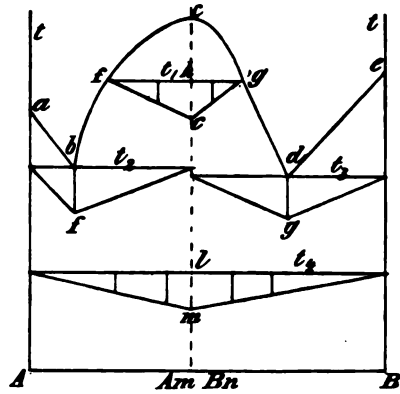


Fig. 5.

Der Übersichtlichkeit wegen sind die Mengen, welche aus gleichen Mengen der ursprünglichen Schmelzen bei den eutektischen Temperaturen  $t_2$  und  $t_3$  kristallisieren, nicht in einem Hilfsdiagramm, sondern als Senkrechte auf der eutektischen Horizontalen eingetragen. Die Mengen, welche in dem Punkte  $b$  und  $d$  durch die Senkrechten  $b-f$  und  $d-g$  bezeichnet wurden, sind gleich den ursprünglichen, untereinander gleichen Mengen der homogenen Schmelzen. In derselben Weise ist bei der Darstellung der Mengen, welche bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  eine polymorphe Umwandlung erleiden, verfahren. Man ersieht, daß die Mengen, welche sich um-

wandeln, am größten sind für eine Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  und daß gerade für diese Schmelzen die Mengen, welche bei den Temperaturen  $t_2$  und  $t_3$  eutektisch kristallisieren, Null wurden. Man hat also zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung in diesem Fall vier voneinander unabhängige Wege, indem man die Mengen für jene vier Temperaturen mit Hilfe der Zeitdauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven bestimmt. Gleichzeitig hat man bei der Berücksichtigung jener Zeitdauer ein Mittel in der Hand, um die polymorphe Umwandlung von einer chemischen Reaktion zu unterscheiden.

Ganz analog liegen die Verhältnisse, wenn die polymorphe Umwandlung bei einer Verbindung, welche bei einer bestimmten

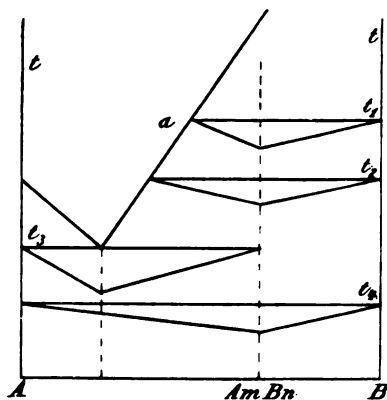


Fig. 6.

Temperatur in Schmelze und eine neue Kristallart zerfällt, eintritt.

Übersieht man das Zustandsdiagramm, in dem auch die Mengen der bei den Temperaturen  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  und  $t_4$  kristallisierenden oder sich umwandelnden Massen berücksichtigt sind, so ersieht man sofort aus dem Diagramm (Fig. 6), daß die Verbindung  $A_m B_n$  bei der Temperatur  $t_1$  sich aus den Kristallen  $B$  und einer Schmelze von der Zusammensetzung  $a$  bildet, und daß die Verbindung  $A_m B_n$

sich bei den Temperaturen  $t_2$  und  $t_3$  umwandelt, da die sich umwandelnden Mengen ihr Maximum bei derjenigen Konzentration, welche der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, haben.

Dieses Unterscheidungsmerkmal wird dann von Bedeutung, wenn es sich um Vorgänge, welche in glühenden Massen vor sich gehen, handelt. Die Feststellung der Koordinaten der Schmelzkurve würde natürlich nicht zu einer solchen Unterscheidung führen, ja, man würde in praxi den bei der Umwandlungstemperatur der Theorie nach vorhandenen Knick auf der Schmelzkurve leicht übersehen können und damit auch das Vorhandensein einer polymorphen Umwandlung nicht erkennen.

Aber nicht nur polymorphe Umwandlungen, sondern auch chemische Reaktionen werden wohl bei höheren Temperaturen in Systemen, welche nur aus Kristallen bestehen, vorkommen können.

Wenn sich eine solche Reaktion mit einer Geschwindigkeit, welche nur durch den Wärmefluss geregelt wird, vollzieht, so wird man diese Reaktion nach derselben Methode, wie jene, ermitteln und ihre Reaktionsgleichungen aufstellen können. In Fig. 7 ist der einfachste dieser Fälle dargestellt.

Aus den Schmelzen kristallisieren  $A$  und  $B$  als reine Stoffe und erst unterhalb der eutektischen Temperatur  $t_1$  tritt bei der Temperatur  $t_2$  die Reaktion zwischen den Kristallen von  $A$  und  $B$  nach der Gleichung  $A_m B_n \rightleftharpoons m A + n B$  ein. Hier bildet sich die Verbindung bei Wärmeentziehung und bei Wärmezufuhr spaltet sie sich. Man ersieht sofort, daß es sich hier nicht um polymorphe Umwandlungen der Stoffe  $A$  und  $B$  handeln kann, denn sonst würde die größte Menge, welche sich umwandelt, nicht bei der Konzentration  $A_m B_n$ , sondern bei der Konzentration  $A$  oder  $B$  liegen.

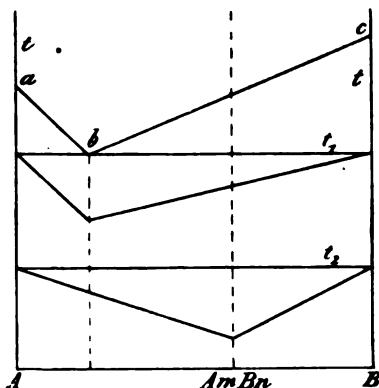


Fig. 7.

### 5. Über die Form der Abkühlungskurven bei der Kristallisation von Mischkristallen und den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung von Mischkristallen.

Liegt eine Reihe von Mischkristallen vor und vollzieht sich die Kristallisation derselben in der idealen Weise, wie von B. ROOZBOOM<sup>1</sup> beschrieben, so kann die Bestimmung der Koordinaten der Kurven, welche die Zusammensetzung der Schmelzen und der Mischkristalle geben, die bei derselben Temperatur miteinander im Gleichgewicht sind, keine Schwierigkeiten machen. Man braucht nur für jede Schmelze die Temperatur  $t_0$  des Beginns, und  $t_1$  des Endes der Kristallisation, Fig. 8 a, in das Konzentrations-Temperatur-Diagramm, Fig. 8 b einzutragen und dann alle Punkte  $t_0$  durch eine Kurve zu verbinden und dasselbe mit allen Punkten  $t_1$  zu wiederholen.

Ob die beiden erhaltenen Kurven  $ebf$  und  $edf$  wirklich Gleichgewichtskurven sind, kann dadurch geprüft werden, daß man die

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 30 (1899), 385.

wandeln, am größten sind für eine Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  und das gerade für diese Schmelzen die Mengen, welche bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  eutektisch kristallisieren, Null wurden. Man hat also zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung in diesem Fall vier voneinander unabhängige Wege, indem man die Mengen für jene vier Temperaturen mit Hilfe der Zeitdauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven bestimmt. Gleichzeitig hat man bei der Berücksichtigung jener Zeitdauer ein Mittel in der Hand, um die polymorphe Umwandlung von einer chemischen Reaktion zu unterscheiden.

Ganz analog liegen die Verhältnisse, wenn die polymorphe Umwandlung bei einer Verbindung, welche bei einer bestimmten

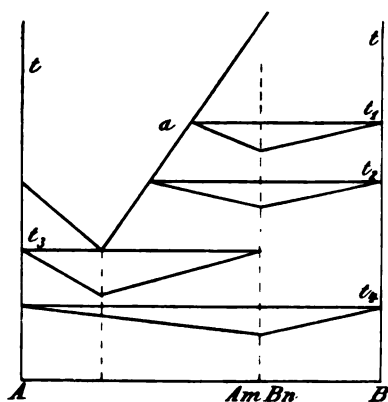


Fig. 6.

Temperatur in Schmelze und eine neue Kristallart zerfällt, eintritt.

Übersieht man das Zustandsdiagramm, in dem auch die Mengen der bei den Temperaturen  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  und  $t_4$  kristallisierendem oder sich umwandelnden Massen berücksichtigt sind, so ersieht man sofort aus dem Diagramm (Fig. 6), dass die Verbindung  $A_m B_n$  bei der Temperatur  $t_1$  sich aus den Kristallen  $B$  und einer Schmelze von der Zusammensetzung  $a$  bildet, und dass die Verbindung  $A_m B_n$

sich bei den Temperaturen  $t_2$  und  $t_4$  umwandelt, da die sich umwandelnden Mengen ihr Maximum bei derjenigen Konzentration, welche der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, haben.

Dieses Unterscheidungsmerkmal wird dann von Bedeutung, wenn es sich um Vorgänge, welche in glühenden Massen vor sich gehen, handelt. Die Feststellung der Koordinaten der Schmelzkurve würde natürlich nicht zu einer solchen Unterscheidung führen, ja, man würde in praxi den bei der Umwandlungstemperatur der Theorie nach vorhandenen Knick auf der Schmelzkurve leicht übersehen können und damit auch das Vorhandensein einer polymorphen Umwandlung nicht erkennen.

Aber nicht nur polymorphe Umwandlungen, sondern auch chemische Reaktionen werden wohl bei höheren Temperaturen in Systemen, welche nur aus Kristallen bestehen, vorkommen können.

Wenn sich eine solche Reaktion mit einer Geschwindigkeit, welche nur durch den Wärmefluss geregelt wird, vollzieht, so wird man diese Reaktion nach derselben Methode, wie jene, ermitteln und ihre Reaktionsgleichungen aufstellen können. In Fig. 7 ist der einfachste dieser Fälle dargestellt.

Aus den Schmelzen kristallisieren  $A$  und  $B$  als reine Stoffe und erst unterhalb der eutektischen Temperatur  $t_1$  tritt bei der Temperatur  $t_2$  die Reaktion zwischen den Kristallen von  $A$  und  $B$  nach der Gleichung  $A_m B_n \rightleftharpoons nA + mB$  ein. Hier bildet sich die Verbindung bei Wärmeentziehung und bei Wärmezufuhr spaltet sie sich. Man ersieht sofort, daß es sich hier nicht um polymorphe Umwandlungen der Stoffe  $A$  und  $B$  handeln kann, denn sonst würde die größte Menge, welche sich umwandelt, nicht bei der Konzentration  $A_m B_n$ , sondern bei der Konzentration  $A$  oder  $B$  liegen.

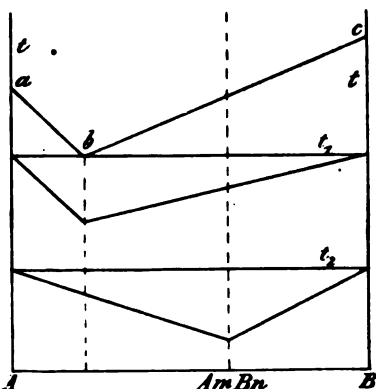


Fig. 7.

### 5. Über die Form der Abkühlungskurven bei der Kristallisation von Mischkristallen und den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung von Mischkristallen.

Liegt eine Reihe von Mischkristallen vor und vollzieht sich die Kristallisation derselben in der idealen Weise, wie von B. ROOZEBOOM<sup>1</sup> beschrieben, so kann die Bestimmung der Koordinaten der Kurven, welche die Zusammensetzung der Schmelzen und der Mischkristalle geben, die bei derselben Temperatur miteinander im Gleichgewicht sind, keine Schwierigkeiten machen. Man braucht nur für jede Schmelze die Temperatur  $t_0$  des Beginns, und  $t_1$  des Endes der Kristallisation, Fig. 8 a, in das Konzentrations-Temperatur-Diagramm, Fig. 8 b einzutragen und dann alle Punkte  $t_0$  durch eine Kurve zu verbinden und dasselbe mit allen Punkten  $t_1$  zu wiederholen.

Ob die beiden erhaltenen Kurven  $ebf$  und  $edf$  wirklich Gleichgewichtskurven sind, kann dadurch geprüft werden, daß man die

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 30 (1899), 385.

Bestimmung einiger Abkühlungskurven bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten wiederholt. Wenn auf den Abkühlungskurven ein und derselben Schmelze das Temperaturintervall  $t_0, t_1$  von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängig ist, so darf man die Kurven  $ebf$  und  $edf$  als Gleichgewichtskurven betrachten. Diese beiden Kurven geben dann für jede Temperatur die Zusammensetzung der Mischkristalle und Schmelze, welche miteinander im Gleichgewicht sind. In unserem Fall ist also zu Beginn der Kristallisation der Mischkristall von der Zusammensetzung  $a$  mit einer Schmelze von der Zusammensetzung  $b$ , und zum Schluß der Kristallisation ist der Mischkristall  $d$  mit der Schmelze  $c$  im Gleichgewicht.

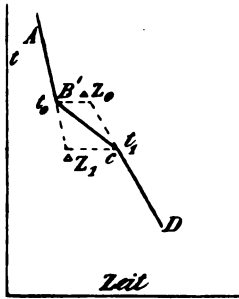


Fig. 8a.

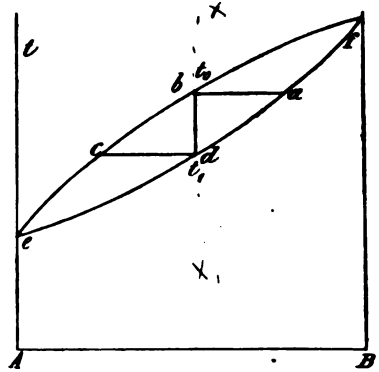


Fig. 8b.

Wenn die Kristallisation in der von B. ROOZEBOOM beschriebenen Weise so vor sich geht, daß in jedem Moment Gleichgewicht zwischen der Schmelze und den schon ausgeschiedenen Kristallen herrscht, dann werden die Kristalle nach ihrer Ausscheidung sehr schnell den Stoff  $A$  durch Diffusion aufnehmen, damit das Gleichgewicht bestehen bleibt. Ist diese Bedingung erfüllt, so ergibt sich für die Abkühlungskurve die in Fig. 8a dargestellte Gestalt. Das Mittelstück der Abkühlungskurve zwischen den Temperaturen  $t_0$  und  $t_1$  wird angenähert eine gerade Linie für diejenigen Schmelzen sein, bei denen die Kurven  $ebf$  und  $edf$  fast parallel laufen, weil dann in gleichen Temperaturintervallen angenähert gleiche Mengen kristallisieren.

Um aus den Abkühlungskurven einer Reihe von Schmelzen Werte abzuleiten, welche den Schmelzwärmen angenähert proportional sind, könnte man mit Hilfe der zu den Werten  $\Delta z_0$  und  $\Delta z_1$  gehörigen Abkühlungsgeschwindigkeiten  $\alpha_0$  und  $\alpha_1$  die Produkte

$\Delta x_0 a_0$  und  $\Delta x_1 a_1$  bilden und aus je zwei Produkten das Mittel nehmen. Diese Werte wären den mittleren Gesamtschmelzwärmen der Mischkristalle angenähert proportional.

Häufig vollzieht sich die Kristallisation von Mischkristallen nicht wie in jenem Idealfall, in dem die kristallisierte Menge proportional mit der Temperaturabnahme wächst, sondern es scheidet sich, wie aus der Abkühlungskurve zu ersehen ist, entweder im ersten oder im zweiten Teile des Kristallisationsintervalles die größte, ja auch fast die ganze Menge der Kristalle aus. In Fig. 9a über- sieht man drei Abkühlungskurven: 1. die Abkühlungskurve eines

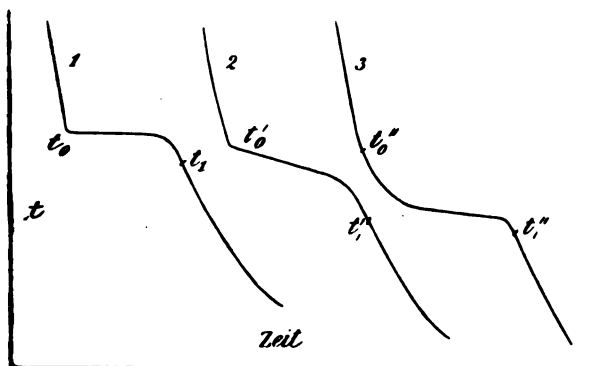


Fig. 9a.

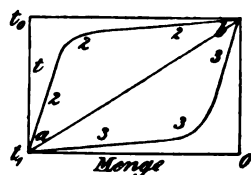


Fig. 9b.

chemisch homogenen Stoffes, 2. eine Abkühlungskurve einer Mischkristalle bildenden binären Schmelze, aus der die größte Menge im ersten Teile des Kristallisationsintervalles sich ausscheidet, und 3. eine Abkühlungskurve, bei der die im letzten Teile des Kristallisationsintervalles sich ausscheidende Menge am größten ist.

Die Mengen, welche im normalen Fall auf der Abkühlungskurve Fig. 8a kristallisieren, sind für gleiche Temperaturänderungen der Schmelze angenähert gleich, die Menge des Kristallisierten wird also proportional der Temperatur vom Werte 0 zu Beginn der Kristallisation bei  $t_0$  bis zum Werte 1, der ganzen vorhandenen Menge, bei der Endtemperatur  $t_1$  wachsen.

Wenn die Abkühlungskurve der Schmelze nicht die Form der Kurve Fig. 8a, sondern die der Kurve 2 Fig. 9a besitzt, so wird die kristallisierte Menge in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Kurve 2.2.2 Fig. 9b und für die Abkühlungskurve 3 Fig. 9a durch die Kurve 3.3.3 Fig. 9b angegeben. Nun ändert sich die Abhängigkeit

der Menge des Kristallisierten von der Temperatur bei Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit, und da bei kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit den Mischkristallen mehr Zeit gegeben ist, sich mit der Schmelze ins Gleichgewicht zu setzen, so werden mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit die Kurven 2 und 3 Fig. 9b die Tendenz haben, in die Geraden *ab* überzugehen.

Wenn die Form der Abkühlungskurve der Kurve 2 Fig. 9a entspricht, so ist für einen bestimmten Wert der Abkühlungsgeschwindigkeit die Abhängigkeit der kristallisierten Menge von der Temperatur durch die Kurve 2.2.2 Fig. 9b gegeben, und die Konzentration der Schmelze und des sich ausscheidenden Mischkristalles sind durch die Kurven *af* und *bg* (Fig. 10) gegeben. Eine Parallele zur Konzentrationsachse schneidet diese beiden Kurven in den Punkten *k* und *l*, von denen *k* die Konzentration der Schmelze auf der Kurve *af* und *l* die des Kristalles auf der Kurve *bg* bezeichnet.

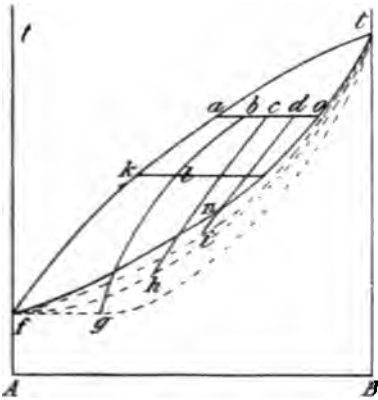


Fig. 10.

Nimmt die Geschwindigkeit der Abkühlung ab, so ändert sich wohl gewöhnlich die Temperatur des Beginnes der Kristallisation nicht merklich, wir wollen annehmen, daß dieselbe praktisch von der Abkühlungsgeschwindigkeit unabhängig ist. Dagegen wird wohl gewöhnlich die Konzentrationsänderung der Kristalle durch die Abkühlungsgeschwindigkeit erheblich beeinflusst, indem sie mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit sukzessiv durch die Kurven *ch*, *di* und *no* wiedergegeben wird. Jede dieser Kurven hat die Bedeutung der Kurve *glb*. Die Lage der Kurve *on* ändert sich bei weiterer Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht, *on* ist also die Gleichgewichtskurve.

In ganz analoger Weise hängt die Konzentration der Mischkristalle von der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation von Schmelzen anderer Zusammensetzung ab. Für eine bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeit erhält man für verschiedene Schmelzen eine Reihe von Kurven, welche der Kurve *bg* analog sind, für eine andere, kleinere Abkühlungsgeschwindigkeit erhält man für verschiedene Schmelzen eine Reihe von Kurven, welche der Kurve *ch*

In ganz analoger Weise hängt die Konzentration der Mischkristalle von der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation von Schmelzen anderer Zusammensetzung ab. Für eine bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeit erhält man für verschiedene Schmelzen eine Reihe von Kurven, welche der Kurve *bg* analog sind, für eine andere, kleinere Abkühlungsgeschwindigkeit erhält man für verschiedene Schmelzen eine Reihe von Kurven, welche der Kurve *ch*



analog sind usw. Verbindet man die Enden aller der  $bg$ -Kurve analogen Kurven durch eine einhüllende Kurve (die gestrichelte Kurve  $fgt$  in Fig. 10), so gibt diese die Temperaturen, bei denen die Kristallisation für dieselbe konstante Geschwindigkeit beendet ist. Mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit nähern sich diese einhüllenden Kurven der Gleichgewichtskurve  $fnot$  und fallen schließlich mit derselben zusammen.

Die Konzentrationen der Kurven des Endes der Kristallisation können aus den Abkühlungskurven in folgender Weise abgeleitet werden. Bei der Temperatur des Wendepunktes auf der Abkühlungskurve kristallisieren die letzten Reste der Schmelze. Berücksichtigt man, daß die Temperatur des Thermometers in der Schmelze eines chemisch reinen Stoffes sich nicht bis zum Ende der Kristallisation constant erhält, sondern gegen Ende der Kristallisation bis zur Temperatur des Wendepunktes  $t_1$  (Kurve 1, Fig. 9a) sinkt, so hat man, um für die binäre Schmelze die Temperatur des Endes der Kristallisation zu finden, zur Temperatur ihres Wendepunktes  $t'_1$  (Kurve 2, Fig. 9a) die Temperaturdifferenz, um welche sich die Temperatur des Thermometers im kristallisierten reinen Stoffe vom Beginn bis zum Ende der Kristallisation ändert, also  $t_0 - t_1$  zu addieren. Berücksichtigt man schließlich, daß die Temperaturdifferenz  $t_0 - t_1$  von der Temperatur und der Natur des Stoffes abhängig sein wird, so kommt man zu folgender positiver Korrektur  $\Delta t$  von  $t_1$ :

$$\Delta t = (100 - x) \Delta t_A + x \Delta t_B.$$

Hier bedeuten  $\Delta t_A$  und  $\Delta t_B$  die Differenzen  $t_0 - t_1$  für die beiden reinen Stoffe und  $x$  den Prozentgehalt der Schmelze an B.

Wie die Form der Abkühlungskurven von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt, so wird auch die Struktur der kristallisierten Massen von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängen. Vollzieht sich die Kristallisation in der Weise, daß in jedem Moment zwischen den Kristallen und der Schmelze das Gleichgewicht sich herstellt, so wird die kristallisierte Masse aus Kristallen von derselben Zusammensetzung bestehen, die Struktur wird also durchweg eine homogene sein. In den anderen Fällen kann sie nicht homogen sein, sondern wird, wie bei den Antimon-Wismutlegierungen<sup>1</sup> gezeigt wurde, von der Abkühlungsgeschwindigkeit wesentlich beeinflusst. Häufig enthalten die Kristallkonglomerate, welche sich aus den

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 44 (1905), 131.

Schmelzen zweier Stoffe mit lückenlosem Isomorphismus bilden, zwei Gruppen von Kristallen, die sich so scharf ihren Eigenschaften, also auch ihrer Zusammensetzung nach voneinander unterscheiden, daß man an einen solchen nicht glauben würde, wenn nicht die Reihe der Abkühlungskurven und das Homogenwerden der Struktur bei langsamer Abkühlung beweisen würde, daß es sich schließlichsch doch um lückenlosen Isomorphismus handelt.

#### 6. Bestimmung der Konzentration gesättigter Mischkristalle bei teilweiser Mischbarkeit der Komponenten.

Tritt in einer Reihe von Mischkristallen eine Lücke auf, so handelt es sich vor allem um eine möglichst genaue Bestimmung der Grenzen dieser Lücke. Nach B. Roozeboom<sup>1</sup> hat man in einem solchen Falle zwei Typen von Schmelzdiagrammen zu unterscheiden. (Fig. 11 und 12.) In beiden Fällen vollzieht sich bei der Temperatur  $t_1$  eine umkehrbare Reaktion zwischen der Schmelze und zwei gesättigten Mischkristallen. Da diese Reaktion bei Entziehung oder Zuführung von Wärme sich in einem nonvarianten System abspielt, so wird sich die Temperatur während der Reaktion konstant erhalten und man erhält auf den Abkühlungskurven aller Schmelzen, deren Konzentrationen in der Mischungslücke liegen, Haltepunkte, deren Zeitdauer gerade bei den Konzentrationen der beiden gesättigten Mischkristalle Null wird. Die Konzentration, bei der die Zeitdauer der Kristallisation ein Maximum wird, liegt zwischen diesen beiden Konzentrationen. Die genaue Lage des Maximums soll für die beiden Fälle im folgenden ermittelt werden. 1. Geht die Reaktion nach der Gleichung vor sich: Gesättigter Mischkristall 1  $\rightleftharpoons$  Schmelze + gesättigter Mischkristall 2, so ist das Schmelzdiagramm durch Fig. 11 gegeben. Wenn die Kurven, welche die Zusammensetzung der Schmelze und der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Mischkristalle geben, in der Nähe der Mischungslücke (1 bis 2) gerade Linien sind, so können die Mengen, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisieren, leicht angegeben werden. Man sieht sofort ein, daß bei der Temperatur  $t_1$  aus der Schmelze von der Konzentration 1 die maximale Menge kristallisieren muß, denn die Menge, welche aus den Schmelzen vom Punkte 2 bis 1 kristallisiert, wächst proportional der Konzen-

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

ation bis zum Punkt 1. Überschreitet die Konzentration die des Punktes 1, so nimmt die Menge, welche oberhalb der Temperatur  $t_1$  kristallisiert, langsamer ab als die Menge, welche unterhalb der Temperatur  $t_1$  kristallisiert, zunimmt, infolgedessen wird vom Punkt 1 mit wachsendem Gehalt an  $A$  die Menge, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisiert, abnehmen. Daß aus gleichen Mengen der Schmelzen pro  $1^\circ$  Temperaturerniedrigung größere Mengen oberhalb der Temperatur  $t_1$  als unterhalb derselben kristallisieren, ergibt sich aus dem Schmelzdiagramm. Von den beiden Temperaturintervallen

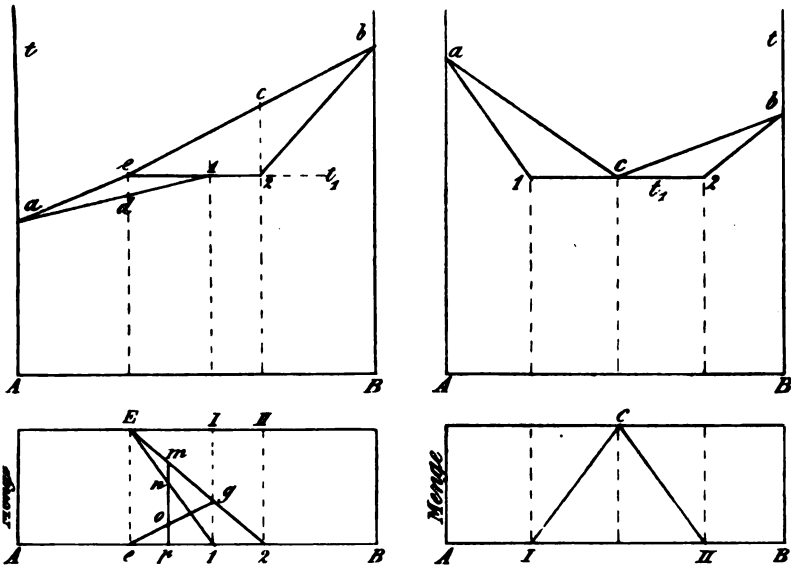


Fig. 11.

Fig. 12.

2 und  $ed$ , bei deren Durchschreitung die ganze vorhandene Menge kristallisiert, ist das Intervall  $c2$  größer als das Intervall  $ed$ , folglich ist die pro  $1^\circ$  Temperaturerniedrigung kristallisierende Menge im Intervalle  $ed$  größer, als im Intervall  $c2$ . Es kristallisiert also die maximale Menge bei der Konzentration des Punktes  $A$ .

Die Mengen, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisieren, sind den Ordinaten der beiden Geraden  $eg$  und  $g2$  im Hilfsdiagramm proportional. Wäre die Kristallisation im ganzen Konzentrationsintervall von  $e$  bis  $2$  bei der Temperatur  $t_1$  beendigt, so wären die kristallisierenden Mengen proportional den Ordinaten der Geraden  $g2$ , und wäre die Schmelzung der Kristallkonglomerate, die sich aus den Schmelzen von  $1$  bis  $e$  gebildet haben, bei der Temperatur

$t_1$  beendigt, so würden die bei  $t_1$  geschmolzenen Mengen proportional den Ordinaten der Geraden  $E1$  sein. Die Mengen, welche bei der Temperatur  $t_1$  aus den Schmelzen von 1 bis  $e$  kristallisieren, erhält man also, wenn man für jede Konzentration die Ordinaten der Geraden  $E1$  von denen der Geraden  $Eg$  subtrahiert. Zur Ausführung dieser Subtraktion braucht man nur die Punkte  $e$  und  $g$  durch eine Gerade zu verbinden. Die Ordinaten dieser Geraden sind dann für jede Konzentration gleich den Differenzen der Ordinaten von  $E2$  und  $E1$ <sup>1</sup> und proportional den Mengen, welche in Wirklichkeit bei der Temperatur  $t_1$  kristallisieren.

Die Konzentration des gesättigten Mischkristalles 2 wird also dadurch bestimmt, daß hier die bei der Temperatur  $t_1$  kristallisierende Menge Null wird, und die Menge des gesättigten Mischkristalles 1 fällt mit der Konzentration zusammen, bei welcher jene Menge ihren Maximalwert hat.

In der Praxis wird die Konzentrationsbestimmung der beiden gesättigten Mischkristalle nur dann ausführbar sein, wenn die Kristallisation sich so vollzieht, daß in jedem Moment nahezu das Gleichgewicht zwischen der Kristallisation und der Schmelze besteht.

2. Wenn die Reaktion bei der Temperatur  $t_1$  sich nach der Gleichung:

Schmelze  $\leftarrow \rightleftarrows$  gesättigter Mischkristall 1 + gesättigter Mischkristall 2 vollzieht, so ist das Schmelzdiagramm durch Fig. 12 gegeben. Die Mengen, welche bei der Temperatur  $t_1$  aus gleichen Mengen verschiedener Schmelzen kristallisieren, sind dann den Ordinaten der beiden Geraden  $Ic$  und  $cII$  proportional. Im Punkte  $c$  kristallisiert bei der Temperatur  $t_1$  die ganze vorhandene Menge der Schmelze, und in den Punkten I und II, die den Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle 1 und 2 entsprechen, werden jene Mengen Null. Wenn der Gehalt des gesättigten Mischkristalles abnimmt, und schließlich Null wird, so wird auch die Menge, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisiert, erst bei der Konzentration „reines A“ Null. Man hat also durch Bestimmung der Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_1$  die Möglichkeit, die Zusammensetzung der beiden gesättigten Mischkristalle 1 und 2 zu bestimmen.

Wenn die Kurven, welche die Gleichgewichte zwischen den

<sup>1</sup> Die Gleichheit von  $mn$  und  $op$  folgt aus den beiden Proportionen:

$$g1 : op = e1 : ep$$

$$g1 : mn = e1 : ep.$$

Kristallen und den Schmelzen beschreiben, gekrümmt sind und ihre konkave Seite der Konzentrationsachse  $AB$  zuwenden, dann würden die Mengen, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisieren, in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration nicht mehr durch gerade Linien, sondern durch Kurven, welche ihre konvexe Seite der Konzentrationsachse zuwenden, dargestellt werden. Dann ist die Konzentration, bei welcher die Zeitdauer der Kristallisation Null wird, weniger genau zu ermitteln, als wenn je Kurven in ihrer Form sich geraden Linien nähern. Tritt dieser Fall ein, so könnte die Struktur der Kristallkonglomerate zur Bestimmung der Konzentration der gesättigten Mischkristalle herangezogen werden. Man könnte aus Photogrammen von Schliften die Flächen eutektischer Struktur ausschneiden und das Gewicht dieser Ausschnitte für gleiche Schliffflächen von Konglomeraten verschiedener Konzentration bestimmen und dann graphisch in Abhängigkeit von der Konzentration auftragen und die Konzentration, für die jene Gewichte Null werden, extrapolieren. Vorausgesetzt ist, daß die Dicke des photographischen Papiers überall dieselbe ist.

#### 7. Die Verbindung bildet mit ihren Komponenten Mischkristalle.

J. W. RETGERS<sup>1</sup> hat die Regel, daß isomorphe Mischung und chemische Bindung sich gegenseitig ausschließen, besonders gegen P. GROTH zu verteidigen gesucht. Dieser Regel käme, wenn dieselbe allgemeine Gültigkeit besäße, eine erhebliche Bedeutung zu, weil durch dieselbe von vornherein eine Reihe von Fällen bei der Kristallisation von Schmelzen ausgeschlossen wäre.

Nun ist aber in der letzten Zeit, besonders durch die Arbeit von R. HOLLMANN<sup>2</sup> beim Studium der Dampfspannungen für eine Reihe von Salzhydraten erwiesen worden, daß dieselben miteinander Verbindungen, welche sich untereinander und mit ihren Komponenten isomorph mischen, bilden können. Ferner fand G. Grube,<sup>3</sup> daß die Verbindung  $Al_2Mg_4$  mit Al Mischkristalle bildet, und G. PETRENKO<sup>4</sup> gab an, daß die Verbindungen  $AlAg_2$  und  $AlAg_3$  sich in allen Verhältnissen miteinander isomorph mischen. Schliesslich hat die Untersuchung<sup>5</sup> der Nickelstahle ergeben, daß die Verbindung  $Ni_3Fe$  so-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 16 (1895), 576.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1901), 193.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 228.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 46 (1905), 49.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 205.

wohl mit Ni, als auch mit Eisen Mischkristalle bildet, und für Eisen und die Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Si}$  wurde vollkommene Mischbarkeit gefunden. Es scheint also gerade bei höheren Temperaturen nicht selten vorzukommen, daß die Verbindungen sich untereinander und mit ihren Komponenten mischen. Infolgedessen scheint es angezeigt, die Hauptfälle, welche durch die Mischbarkeit von Verbindungen mit ihren Komponenten und unter sich bei der Kristallisation binärer Schmelzen auftreten, kurz durchzugehen.

1. Wenn in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen eine Verbindung auftritt, so kann der Schmelzpunkt der Verbindung höher oder tiefer liegen als die Schmelzpunkte der beiden Komponenten, oder er kann auch zwischen diese beiden Schmelzpunkte

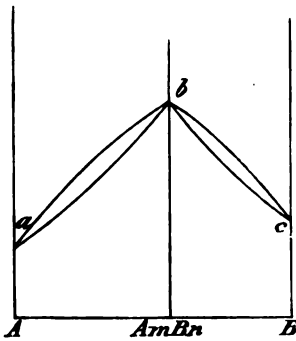


Fig. 13.

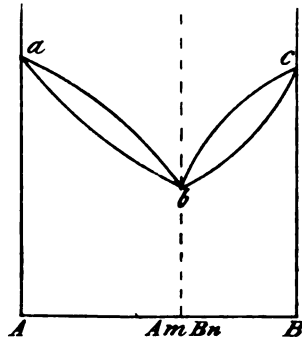


Fig. 14.

fallen. In den drei Diagrammen Fig. 13, 14 und 15 sind diese drei Fälle dargestellt. Die beiden Komponenten A und B und die Verbindung  $A_m B_n$  zeichnen sich dadurch aus, daß ihnen das Schmelzintervall fehlt. Alle Schmelzen von anderer Zusammensetzung kristallisieren innerhalb eines Temperaturintervalles. Die Verhältnisse in den Diagrammen Fig. 13 und 14 liegen denjenigen der von R. ROOZEBOOM<sup>1</sup> erörterten Fälle, in denen bei vollkommener Mischbarkeit die Schmelzkurve ein Maximum oder ein Minimum hat, sehr ähnlich, nur tritt hier an Stelle des Maximums und Minimums eine Spitze auf den Schmelzkurven auf. Man könnte erwarten, daß diese Form der Schmelzkurve bei solchen kristallisierten Verbindungen, welche während der Schmelzung weniger dissoziieren, gefunden wird, während die Form der ROOZEBOOMSchen Kurven Verbindungen eigentümlich ist, die beim Schmelzen stärker dissoziieren. Die Be-

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

ang der Zusammensetzung der Verbindung auf Grundlage von  
 lungskurven kann in den beiden Fällen Fig. 13 und 14 nicht  
 Schwierigkeiten stoßen, da sich sowohl aus der Größe des  
 Kristallisationsintervalles als auch aus der Gestalt der Schmelzkurven  
 voneinander unabhängige Methoden zu diesem Zweck ergeben.  
 tend unsicherer wäre die Bestimmung der Zusammensetzung  
 Verbindung in dem Fall, der durch Fig. 15 beschrieben ist.  
 hätte man nach Ermittlung der Kristallisationsintervalle aus  
 Abkühlungskurven gemäß der in § 5 gegebenen Regel die  
 Konzentration aufzusuchen, bei der das Kristallisationsintervall  
 Nullwert annimmt. Wie es die Verhältnisse mit sich bringen,  
 in diesem Fall die Bestimmung der Zusammensetzung der  
 Verbindung recht unsicher sein. Wenn  
 in einem solchen Fall die Verbindung  
 Umwandlungspunkt besitzt, so wäre  
 diese thermischen Erscheinungen,  
 diese Umwandlung begleiten,  
 sicherere Bestimmung der Zu-  
 sammensetzung der Verbindung abzu-

Der Umwandlungspunkt  $d$  der  
 Verbindung  $A_m B_n$  (Fig. 3) würde sich  
 als charakteristischer Haltepunkt auf  
 der betreffenden Abkühlungskurve kenn-  
 en, mit wachsender Menge von  $A$   
 in  $B$  würde derselbe in das immer

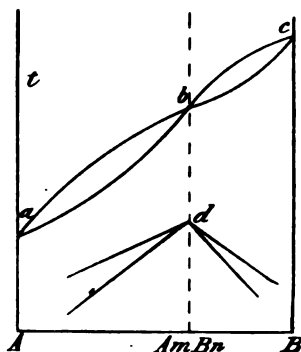


Fig. 15.

verwendende Umwandlungsintervall übergehen. Man könnte  
 durch Interpolation auf das Intervall Null und durch Interpo-  
 lation auf die maximale Temperatur des Beginnes der Umwandlung  
 die Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  bestimmen, bezw.  
 approximieren.

Schließlich könnten in einer lückenlosen Reihe von Misch-  
 kristallen mehrere Verbindungen auftreten, wodurch die Zahl der  
 Verbindungen, welche durch Kombination jener drei Fälle abzuleiten sind,  
 beträchtlich vermehrt würde. Es kann ferner begrenzte Mischbarkeit  
 einer kristallisierten Verbindung mit ihren Komponenten oder mit  
 einer zweiten und dritten Verbindung eintreten, wobei zwei Gruppen  
 von Fällen zu unterscheiden sind. Die Verbindung kann zu einer  
 homogenen Flüssigkeit schmelzen, oder die Verbindung zerfällt in  
 zwei Phasen, bestehend aus einem gesättigten Mischkristall und  
 einer flüssigen Phase.

2. Schmilzt die Verbindung zu einer homogenen Flüssigkeit, während sie mit ihren Komponenten nur teilweise mischbar ist, so gibt Fig. 16 das Zustandsdiagramm für diesen Fall. Die Verbindung  $A_m B_n$  bildet mit der Komponente  $A$  Mischkristalle, deren höchste

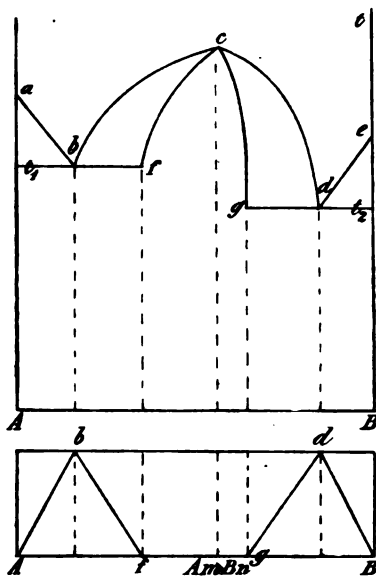


Fig. 16.

Konzentration an  $A$  der Konzentration des Punktes  $f$  entspricht, ganz analog ist die Zusammensetzung des an  $B$  gesättigten Mischkristalles durch den Punkt  $g$  gegeben. Die Konzentrationsänderungen der bei der Temperatur  $t_1$  und  $t_2$  gesättigten Mischkristalle, welche bei tieferen Temperaturen eintreten, sollen nicht weiter verfolgt werden. Die Mengen, welche aus gleichen Mengen von Schmelzen bei der Temperatur  $t_1$  kristallisieren, sind durch die Ordinaten der Geraden  $Ab$  und  $fb$  gegeben, und die Ordinaten der Geraden  $gd$  und  $dB$  geben die Mengen, welche bei der Temperatur  $t_2$  kristallisieren. Bei den Konzentrationen  $f$  und  $g$  werden diese Mengen Null. Man kann also die Zeitdauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven hier zur Bestimmung der Konzentration der bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  gesättigten Mischkristalle verwenden. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung würden also in einem solchen Falle nur die Temperaturintervalle der Kristallisation in Betracht kommen. Man hätte aus diesen diejenige Konzentration, bei der das Intervall Null wird, zu ermitteln, um die Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  zu bestimmen.

3. Wenn die Verbindung  $A_m B_n$  bei einer bestimmten Temperatur  $t_2$  in ein Gemenge von Schmelze und einem gesättigten Mischkristall zerfällt, und diese Reaktion bei derselben Temperatur reversibel ist, so wird diese Reaktion quantitativ durch folgende Gleichung beschrieben:



Hier bedeuten  $A$  und  $B$  die Atomgewichte der beiden Komponenten,  $m$  und  $n$  ganze Zahlen, während  $x$  und  $y$ , welche die An-



der Atome von Komponenten im gesättigten Mischkristall an, gebrochene Zahlen sind. Das in Klammern befindliche  $ol$  gibt die Zusammensetzung der Schmelze an. Das Schmelzamm nebst dem Hilfsdiagramm, das die Mengen, welche bei Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  kristallisieren, angibt, findet man in 18. Der gesättigte Mischkristall, dessen Zusammensetzung

durch den Punkt  $d$  gegeben ist, muß notwendigerweise ärmer an  $A$  sein, als die Verbindung  $A_m B_n$ , es muß also die Beziehung  $m > x$  gelten.

Die Mengen, welche bei der Temperatur  $t_2$  aus gleichen Mengen der Schmelzen verschiedener Zusammensetzung kristallisieren, sind den Ordinaten der Geraden  $L C_2$  und  $L D$  proportional. Die Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung wandelt sich bei der

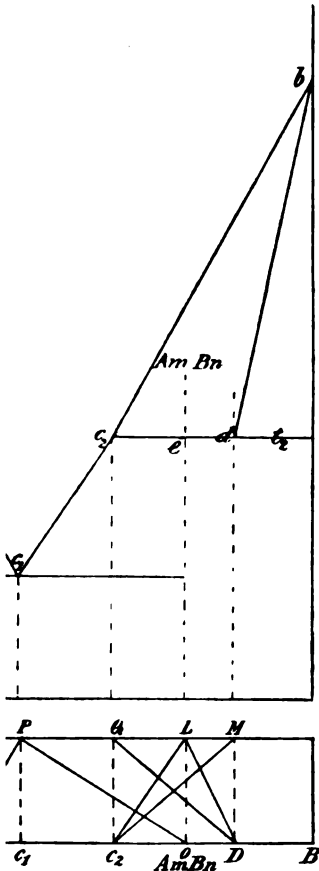


Fig. 17.

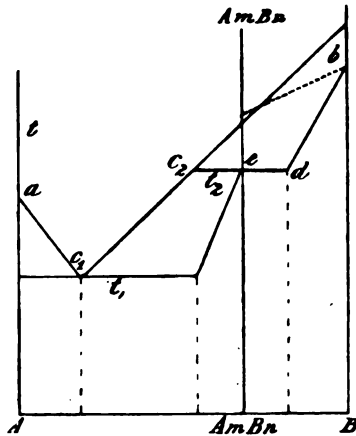


Fig. 18.

eratur  $t_2$  vollständig in die Verbindung um. Die Geraden  $L C_2$ ,  $L D$  erhält man durch eine ganz analoge Konstruktion, wie  $r^1$  beschrieben.

Man ersieht, daß man bei Berücksichtigung der Kristallisations- die Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  bestimmen

kann, denn für eine Schmelze, deren Zusammensetzung gleich derjenigen der Verbindung ist, wird die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_1$  gleich Null und die Zeitdauer bei der Temperatur  $t_2$  hat einen maximalen Wert. Die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles aber ergibt sich aus dem Umstande, daß die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_2$  für die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles Null wird.

4. Wenn die Verbindung  $A_m B_n$  die Eigenschaft besitzt, sich mit dem Stoff  $A$  begrenzt zu mischen, so würde das Schmelzdiagramm hierdurch in einer Weise, wie durch Fig. 19 angedeutet, modifiziert werden. Charakteristisch für diesen Fall sind zwei non-variante Gleichgewichte bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$ . Bei der Temperatur  $t_1$  sind der Dampf, die Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes  $a_1$  die Kristalle von  $A$  und der bei der Temperatur  $t_1$  gesättigte Mischkristall, dessen Zusammensetzung durch den Punkt  $f$  gegeben ist, im Gleichgewicht, während bei der Temperatur  $t_2$ , Dampf, Schmelze,  $c_2$ , die Verbindung  $A_m B_n$  und der gesättigte Mischkristall  $d$  miteinander im Gleichgewicht sind.

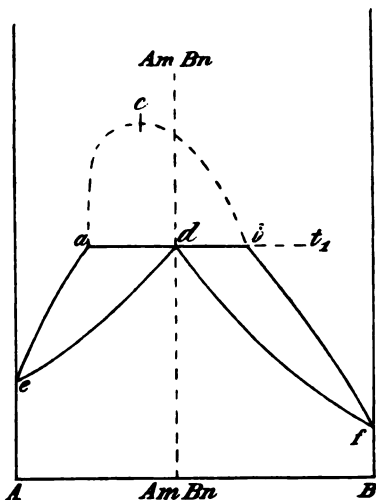


Fig. 19.

Die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle  $f$  und  $d$  ist dadurch bestimmt, daß bei der Zusammensetzung derselben die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_1$  resp.  $t_2$  Null wird. Die Zusammensetzung der Verbindung wird aber dadurch bestimmt, daß hier die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_2$  ein Maximum hat. Die Gründe hierfür sind den in § 3 angeführten ganz analog.

5. Schliesslich wäre noch der Fall, daß die Verbindung  $A_m B_n$  zu einer Mischung zweier Flüssigkeiten schmilzt und die Verbindung sich mit ihren beiden Komponenten  $A$  und  $B$  in allen Verhältnissen mischt, zu erwähnen.

Gilt für die Temperatur  $t_1$  die Gleichung:



sind bei dieser Temperatur die beiden Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung durch die Punkte  $a$  und  $b$  gegeben ist, unter  $\lambda$ , mit dem Dampf und den Kristallen der Verbindung von der Zusammensetzung  $d$  im Gleichgewicht. Die Schmelze von der Zusammensetzung  $d$  kristallisiert vollständig bei der Temperatur  $t_1$ , während alle übrigen Schmelzen höchstens teilweise bei dieser Temperatur kristallisieren, und erst bei tieferen Temperaturen, welche sich die Kurven  $ed$  und  $fd$  gegeben sind, zu Konglomeraten unter  $\lambda$  homogener Mischkristalle vollständig erstarren. Die Zusammensetzung der Verbindung  $t$  ist in diesem Fall dadurch bestimmt, daß die Dauer der Kristallisation bei  $t_1$  für eine Schmelze von der Zusammensetzung der Verbindung einen maximalen Wert annimmt. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten ergibt sich daraus, daß für Schmelzen ihrer Zusammensetzung die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_1$  Null wird. Die Wendepunkte der Kurve  $acb$  mit einer Horizontalen geben die Zusammensetzungen der beiden Flüssigkeiten, welche bei der Temperatur, welche sich die Horizontale bezieht, miteinander im Gleichgewicht sind. Bei Temperaturen oberhalb des Punktes  $c$  sind die beiden Schmelzen  $a$  und  $b$  in allen Verhältnissen miteinander mischbar.

*Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1905.

## Weitere Untersuchung über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumpermanganat in Gegenwart verschiedener anorganischer Salze.

Von

JAMES BROWN.<sup>1</sup>

In einer früheren Mitteilung<sup>2</sup> habe ich gezeigt, daß der Einfluss, den WAGNER<sup>3</sup> der katalytischen Wirkung von Ferrichlorid auf die Reaktion zwischen Chlorwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat zuschreibt, in Wirklichkeit durch eine Oxydation der Oxalsäure bedingt wird, die man zur Reduktion der verbleibenden Manganoxyde hinzugesetzt hat. Die Oxydation erfolgt durch das während der Reaktion gebildete Chlor. WAGNERS analoge Resultate mit den Chloriden von Chrom, Kadmium, Gold und Platin, aus denen er schließt, daß auch diese Salze die fragliche Reaktion katalytisch beeinflussen, sind neuerdings nachgeprüft worden und es hat sich gezeigt, daß bei den Chloriden von Gold und Kadmium die angenommene katalytische Wirkung ganz auf das in der Lösung zurückbleibende Chlor zurückzuführen ist, während bei den Chloriden von Platin und Chrom die beobachteten Differenzen zum großen Teil durch das gelöste Chlor, zum Teil aber auch, wie gezeigt werden wird, durch eine weiter gehende Reduktion des Permanganats bedingt werden.

Es sollten bei dieser Untersuchung reine Salze verwendet werden und aus diesem Grunde wurde Chromchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid besonders hergestellt und gereinigt. Das Chromchlorid bereitete ich durch vollständige Reduktion von Kaliumbichromat mit

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> *Am. Journ. Sc.* [4] 19, 31; *Z. anorg. Chem.* 44, 145.

<sup>3</sup> Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898.

arker Salzsäure, Ausfällen des Chromhydroxyds mit Ammoniumhydroxyd und Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages, bis von allem Löslichen vollkommen frei war. Das Chromhydroxyd wurde dann in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die überschüssige Säure durch mehrfaches Eindampfen auf ein kleines Volumen entfernt, wobei das verdampfte Wasser mehrfach ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde eine Lösung erhalten, die nur wenig mehr Chlor enthielt als dem normalen Chlorid entspricht. Das im Handel erhältliche Platinchlorid enthielt eine beträchtliche Menge Ferrichlorid; dies entfernte ich durch Fällen des Platins als Chlorplatinat mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid und Alkohol, Abfiltrieren und Nachwaschen mit Alkohol, bis der Niederschlag frei von Eisen war. Das Ammoniumchlorplatinat wurde dann in schwammigem Platin verglüht, dieses in Königswasser gelöst, der Überschuss von Salpetersäure durch wiederholtes Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure vertrieben und dann der große Überschuss von Chlorwasserstoffsäure wieder durch mehrfaches Eindampfen auf ein kleines Volumen entfernt. Das Goldchlorid des Handels enthielt ebenfalls Eisen. Dies entfernte ich durch Erhitzen mit einer kalten Lösung von Oxalsäure, Abfiltrieren des so gefällten Goldes und Auswaschen, bis dieses frei von Eisen und Oxalsäure war. Das Gold löste ich dann in Königswasser und vertrieb überschüssige Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wie beim Platin.

WAGNER<sup>1</sup> gibt an, daß er bei den Versuchen mit den verschiedenen Metallchloriden, die er als Katalysatoren betrachtete, 1/10 n. Lösungen vom gleichem Chlorgehalt benutzte. Bei der Chlorplatinssäure würde dies eine Lösung mit  $\frac{19.5}{6} = 3.25$  g Platin im Liter bedeuten, da in der Chlorplatinssäure 6 Chloratome im Mol enthalten sind. Bei der Chlorgoldsäure bedeutet es  $\frac{19.73}{4} = 4.9322$  g Gold im Liter, da die Chlorgoldsäure 4 Atome Chlor im Mol enthält. In gleicher Weise müssen 1/10 n. Lösungen von Chromchlorid, Cadmiumchlorid und Ferrichlorid 1.7366 g Chrom, 5.6 g Cadmium und 1.8666 g Eisen enthalten. Die bei den folgenden Versuchen benutzten Lösungen wurden sowohl in bezug auf ihren Chlor- als auf ihren Metallgehalt genau eingestellt und in keinem Falle zeigte sich ein merklicher Überschuss an Chlor. Dieser Überschuss überstieg nie 0.01—0.02 ccm einer Normalchlorwasserstoffsäurelösung.

<sup>1</sup> l. c. S. 85.

Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt: In einen Kolben von 300 ccm Inhalt brachte ich 100 ccm Normalchlorwasserstoffsäure und dazu 9.90 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Lösung von Ferri-chlorid, Kadmiumchlorid, Chromchlorid, Chlorplatinsäure oder Chlor-goldsäure. Hierauf fügte ich 9.90 ccm einer etwa  $\frac{1}{20}$  n. Kalium-permanganatlösung hinzu, setzte auf den Kolben mittels eines Schliffes einen Rückflusskühler von etwa 60 cm Länge auf und er-hitzte eine Stunde oder 30 Minuten lang im OSTWALD-Thermostaten auf 50° Celsius. Hierauf liefs ich 9.90 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Oxalsäure in die Lösung einfließen und titrierte dann mit Permanganat auf Rot-färbung. Die Berechnung der Menge des „scheinbar reduzierten“ Permanganats erfolgte dann durch Abziehen des der Oxalsäure äquivalenten Permanganats vom Gesamtpermanganat (d. h. „KMnO<sub>4</sub> vor dem Erwärmen“ plus dem zum Austitrieren verbrauchten KMnO<sub>4</sub>). Ebenso erhält man das „scheinbar nicht reduzierte KMnO<sub>4</sub>“ durch Abziehen des „scheinbar reduzierten“ KMnO<sub>4</sub> von dem „vor dem Erwärmen zugesetzten KMnO<sub>4</sub>“. Die Resultate folgen in der Tabelle.

Tabelle 1.

[20 ccm N/20 (H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 20.09 ccm KMnO<sub>4</sub>. Sauerstoffwert von KMnO<sub>4</sub> = 0.0003982 g per ccm. 9.90 ccm H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 19.62 ccm KMnO<sub>4</sub>].

N/1 HCl in ccm	N/10 HCl in ccm	KMnO <sub>4</sub> vor Digestion in ccm	Temperatur in ° C	Dauer der Digestion in Min.	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> zum Austitrieren in ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar während der Digestion re- duziert i. ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar währ. d. Di- gestion nicht reduz. i. ccm
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.28	2.56	7.34
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.11	2.39	7.51
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.53	2.81	7.09
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.69	2.97	6.93
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.61	2.89	7.01
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.51	2.79	7.11
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.70	2.98	6.92
	N/10 CdCl <sub>2</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.35	3.63	6.27
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.20	3.48	6.42
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.23	3.51	6.39
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.75	4.03	5.87
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.79	4.07	5.83
	N/10 CrCl <sub>3</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.88	3.16	6.74
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.84	3.12	6.76
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.71	2.99	6.91
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.18	3.46	6.44
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.28	3.56	6.34

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$\frac{H_2PtCl_6}{N/10}$ in ccm	KMnO <sub>4</sub> vor Digestion in ccm	Temperatur in °C	Dauer der Digestion in Min.	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> zum Ausitrieren in ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar während der Digestion re- duziert i. ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar währ. d. Di- gestion nicht reduz. i. ccm
9.90	9.90	50	60	9.90	14.77	5.05	4.85
9.90	9.90	50	60	9.90	14.13	4.41	5.49
9.90	9.90	50	60	9.90	13.95	4.23	5.67
9.90	9.90	50	60	9.90	14.35	4.63	5.27
9.90	9.90	50	60	9.90	13.77	4.05	5.85
<b>HANCl</b>							
$\sqrt[10]{10}$							
9.90	9.90	50	60	9.90	13.97	4.25	5.65
9.90	9.90	50	60	9.90	13.73	4.01	5.89
9.90	9.90	50	60	9.90	13.35	3.63	6.27
9.90	9.90	50	60	9.90	14.27	4.55	5.35
9.90	9.90	50	60	9.90	13.02	3.30	6.60
<b><math>\sqrt[10]{10}</math> FeCl<sub>3</sub></b>							
9.90	9.90	50	60	9.90	13.46	3.74	6.16
9.90	9.90	50	60	9.90	14.45	4.73	5.17
9.90	9.90	50	60	9.90	13.72	4.00	5.90
9.90	9.90	50	60	9.90	14.01	4.29	5.61
9.90	9.90	50	60	9.90	13.92	4.20	5.70

aus diesen Resultaten erkennt man, daß in Übereinstimmung VAGNERS Anschauung mehr Permanganat erforderlich ist, um sichtlich die Rotfärbung hervorzurufen bei den Versuchen, wo man ihm als Katalysatoren betrachteten Chloride vorhanden als in ihrer Abwesenheit. Um festzustellen, ob diese Differenz auf eine störende Wirkung des Chlors, wie beim Ferrichlorid aus der früheren Mitteilung<sup>1</sup> nachgewiesen wurde, zurückzuführen wurden die Versuche von Tabelle 2 ebenso wie die Versuche von Tabelle 1 ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß hier zum Überwinden des Chlors ein Strom von trockener, gereinigter Luft und des Erwärms durch die Flüssigkeit ging.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. (S. Tab. 2, S. 318.)

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß ebenso wie beim Ferrichlorid die geringen Mengen des „scheinbar reduzierten“ Permanganats beim Erwärmen durch das gelöste Chlor bedingt werden, keine Mittel angewendet werden, dieses Chlor zu entfernen.

Tabelle 2.

[KMnO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — Lösungen sind mit den von Tabelle 1 identisch.]

N/1 HCl in cem	N/10 HCl in cem	KMnO <sub>4</sub> vor Digestion in cem	Temperatur in °C	Dauer der Digestion in Min.	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in cem	KMnO <sub>4</sub> zum Ausitrieren in cem	KMnO <sub>4</sub> scheinbar während der Digestion re- duziert i. cem	KMnO <sub>4</sub> scheinbar währ. d. Di- gestions
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.14	8.42	8.48
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.12	8.40	8.50
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.08	8.36	8.54
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.09	8.37	8.53
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.10	8.38	8.52
	N/10 CdCl <sub>2</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.11	8.39	8.51
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.09	8.37	8.53
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.13	8.41	8.49
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.08	8.36	8.54
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.05	8.33	8.57
	N/10 CrCl <sub>3</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.72	7.00	2.90
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.99	7.27	2.63
100	9.90	9.90	50	60	9.90	17.01	7.29	2.61
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.76	7.04	2.86
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.71	6.99	2.91
	N/10 H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>							
	6							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.62	9.90	0.00
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.67	9.90	0.00
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.69	9.90	0.00
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.65	9.90	0.00
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.51	8.79	0.11
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.51	8.79	0.11
	N/10 HAuCl <sub>4</sub>							
	4							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.12	8.40	1.50
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.07	8.35	1.55
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.14	8.42	1.48
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.09	8.37	1.53
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.15	8.43	1.47
	N/10 FeCl <sub>3</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.14	8.42	1.48
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.05	8.33	1.57
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.07	8.35	1.55
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.09	8.37	1.53
100	9.90	9.90	50	60	9.90	18.15	8.43	1.47

Beim Kadmiumchlorid und der Chlorgoldsäure werden, wie man sieht, dieselben Mengen Permanganat reduziert, wie wenn das Permanganat mit Chlorwasserstoffsäure allein erwärmt wird, und weiterhin erkennt man, daß die Maximalwirkung schon durch 30 Minuten



anges Erwärmen erzielt wird. Bei allen Versuchen mit Chlorplatinsäure wurden die Manganoxyde, die man bei den Versuchen mit den Chloriden von Eisen, Kadmium und Chrom bemerken konnte, völlig reduziert und die Flüssigkeit war nach dem Erwärmen vollkommen klar und zeigte nur die Farbe der Chlorplatinsäure. Wenn das Chlor bei diesen Versuchen entfernt wird, so ist das zum Hervorrufen der Endfärbung erforderliche Permanganat merklich weniger zugesetzten Oxalsäure äquivalent und der geringe Überschuss ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Endfärbung nur schwer festzustellen ist. Bei den 2 letzten Versuchen sind die Werte etwas niedriger, als der zugesetzten Oxalsäure entspricht. Dies mag auf einen geringen Rückstand von Manganoxyden zurückzuführen sein, die vielleicht nicht nach halbstündigem Digerieren reduziert waren. Dieser Punkt ist jedoch nicht hinreichend untersucht worden, um sich definitiv entscheiden zu lassen. Beim Chromchlorid finden wir eine große Anzahl von merkwürdigen Erscheinungen. Bei allen Versuchen der Tabellen 1 und 2 wurde das Permanganat völlig reduziert und das Chromchlorid zum Teil oxydiert, wobei nach dem Ende der Reaktion eine klare, grüngelbe Flüssigkeit verblieb. Nach Zusatz der Oxalsäure wird die Chromsäure ganz oder zum Teil reduziert, wobei sich die ursprünglich grüne Farbe der Lösung wieder herstellte, jedoch scheint das Chromchlorid nicht merklich beim Einfließen des Permanganats wieder oxydiert zu werden und beim Endpunkt der Reaktion war eine schwach grüne durch Permanganat gefärbte Flüssigkeit vorhanden. Bei einem Versuch mit so mannigfaltigen Reaktionen, die zum größten Teil noch unbestimmt verlaufen, kann Übereinstimmung der Resultate nicht erwartet werden, selbst wenn das Chlor entfernt ist, und demnach zeigen die Versuche der Tabellen 1 und 2 mit Chromchlorid bedeutende Unterschiede.

WAGNER<sup>1</sup> hat die Abscheidung hydratischer Manganoxyde bei allen seinen „Katalysatoren“ bemerkt, außer beim Gold und Platin. Diese Ausnahme findet jedoch nach meinen Versuchen tatsächlich nur für Platin und nicht für Gold statt, da beim letzteren dieselben verbleibenden Oxyde des Mangans zu bemerken waren wie beim Ferrichlorid und beim Kadmiumchlorid. Mit Chromchlorid fand ich keine zurückbleibenden Oxyde; wie bereits gesagt, im Widerspruch mit WAGNERS Feststellung.

<sup>1</sup> l. c. S. 87.

Durch Vergleich der Ergebnisse von Tabelle 1 dieser Mitteilung mit denen der Tabelle 1 der früheren Mitteilung zeigt sich, daß, obwohl in beiden Tabellen das „scheinbar während der Digestion reduzierte  $\text{KMnO}_4$ “ in Gegenwart der Chloride größer ist als in ihrer Abwesenheit, die Werte hier noch beträchtlich größer sind als die entsprechenden Zahlen bei der früheren Untersuchung. Diese Differenzen können durch die wahrscheinliche Vermutung erklärt werden, daß die Oxydation der Oxalsäure durch Chlor bei den hier beschriebenen Versuchen weitergehend war als bei den Versuchen der Tabelle 1 aus der früheren Mitteilung, denn diese Differenzen verschwinden, wenn man das Chlor aus der Reaktionsphäre entfernt, und die Unterschiede zwischen den Werten der Tabelle 2 und 3 der früheren Mitteilung einerseits und denen der Tabelle 2 dieser Arbeit andererseits sind nur gering und aller Wahrscheinlichkeit nach auf Unterschiede in der Stärke der verwendeten Permanganatlösung zurückzuführen. Die Versuche, welche hier beschrieben sind, wurden unter möglichst geringem Schütteln ausgeführt, um die mechanische Entfernung von Chlor zu vermeiden und eine möglichst groÙe oxydierende Wirkung des Chlors auf die Oxalsäure während der Zeit der Titration zu ermöglichen. Diese Abweichungen zeigen noch deutlicher die Nichtübereinstimmung bei WAGNERS Verfahren und die Abhängigkeit der Resultate von der Oxydationswirkung des Chlors.

Es muß demnach der Schlufs gezogen werden, daß WAGNERS Resultate mit den von ihm als Katalysatoren betrachteten Salzen in allen Fällen in erheblichem Mafse von der Oxydationswirkung des gelösten Chlors abhängig sind. Bei Ferrichlorid, Kadmiumchlorid und Chlorgoldsäure ist die angenommene katalytische Wirkung der durch Vereinigung der Metallchloride mit Chlorwasserstoffsäure entstehenden Chlormetallsäuren, die leichter durch Kaliumpermanganat oxydiert werden sollen als Chlorwasserstoffsäure selbst, nicht begründet. Bei diesen drei Verbindungen ist die scheinbare katalytische Wirkung ganz auf das in Lösung zurückgehaltene Chlor zurückzuführen. Bei dem Chromchlorid und der Chlorplatinsäure sind die Unterschiede zum Teil auf das in Lösung bleibende Chlor zu schieben, zum Teil aber auch der totalen Reduktion der zurückbleibenden Manganoxyde zuzuschreiben. Mit Platinchlorid ist die Wirkung scheinbar katalytisch, indem diese Verbindung eine Reduktionswirkung auf die höheren Oxyde des Mangans ausübt, die in Gegenwart der anderen Verbindungen gebildet werden. Beim

Chromchlorid ist die Wirkung nicht katalytischer Natur, da der angenommene Katalysator zu Chromat oxydiert wird, also eine Veränderung erleidet, die bei einem wirklichen Katalysator nicht stattfindet.

Eine weitere Versuchsreihe wurde ausgeführt, um festzustellen, ob Verschiedenheiten in der Menge der in Gegenwart von Ferrichlorid, Kadmiumchlorid und Chlorgoldsäure auftretenden höheren Manganoxyde oder im Betrage des in Chromchloridgegenwart gebildeten Chromates dadurch aufträten, daß das Chlor bei den Versuchen der Tabelle 2 entfernt wurde. Die Versuche wurden, wie die in Tabelle 1 verzeichneten ausgeführt; die Digestion ohne Entfernung des Chlors dauerte 1 Stunde, und dann wurde das Chlor durch Hindurchblasen eines Luftstromes während einer halben Stunde entfernt. Hierauf fügte ich Oxalsäure hinzu und titrierte zu Ende wie vorher. Die Ergebnisse zeigen alle wünschenswerte Übereinstimmung mit denen der Tabelle 2, ein Beweis, daß die Entfernung des Chlors während der Digestion keinen anderen Einfluß auf das oxydierende Material hat als das zurückbleibende Chlor. Da diese Versuche lediglich zur Bestätigung dienten, sind sie hier nicht mit angeführt.

WAGNER hat auch gezeigt, daß in Gegenwart von Manganochlorid<sup>1</sup> und Manganosulfat die Menge des scheinbar durch Chlorwasserstoffsäure reduzierten Permanganats bei der beschriebenen Methode vermindert wird. Es wurde demnach auch dieser Teil der Untersuchung nachgeprüft mit Ergebnissen, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind, wo das Chlor nicht entfernt wurde, und in Tabelle 4, wo das Chlor herausgeschafft worden war. Es zeigten sich Schwierigkeiten, neutrale Manganosalzlösungen von konstantem Titer aufzubewahren, indem sich beim Stehen nach einigen Tagen basische Salze abschieden. Deswegen wurden 120 ccm normale Chlorwasserstoffsäure beim Herstellen der  $\frac{1}{10}$  n. Manganosalzlösungen hinzugefügt. Dies würde einen Überschufs von ungefähr 1.20 ccm normaler Chlorwasserstoffsäure in 9.90 ccm der Lösungen, die bei den Versuchen benutzt wurden, entsprechen. Dieser Überschufs wurde natürlich berücksichtigt und demnach nur 98.80 ccm normale Salzsäure verwendet. (S. Tab. 3 u. 4, S. 322.)

Es zeigt sich hier, wie WAGNER nachgewiesen hat, daß weniger Permanganat bei diesen Versuchen mit Manganosulfat oder -Chlorid

---

<sup>1</sup> l. c. S. 88.

**Tabelle 3.**

[20 ccm N/10 (H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 40.99 ccm KMnO<sub>4</sub>. Sauerstoffwerte von KMnO<sub>4</sub> = 0.0003903 g per ccm. 9.99 ccm H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 20.75 ccm KMnO<sub>4</sub>.]

N/1 HCl in ccm	N/10 HCl in ccm	KMnO <sub>4</sub> vor Digestion in ccm	Temperatur in °C	Dauer der Digestion in Min.	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> zum Ausitrieren in ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar während der Digestion re- duziert i. ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar währ. d. Di- gestion nicht reduz. in ccm
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.08	2.23	7.67
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.18	2.33	7.57
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.33	2.48	7.42
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.17	2.32	7.58
100	9.90	9.90	50	60	9.90	13.22	2.37	7.53
	N/10 MnCl <sub>2</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.45	1.60	8.30
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.38	1.53	8.37
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.59	1.74	8.16
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.35	1.50	8.40
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.36	1.51	8.39
	N/10 MnSO <sub>4</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.48	1.63	8.27
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.45	1.60	8.30
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.51	1.66	8.24
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.55	1.70	8.20
100	9.90	9.90	50	60	9.90	12.25	1.40	8.50

**Tabelle 4.**

[KMnO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösungen waren mit den bei Tab. 3 benutzten identisch.]

N/1 HCl in ccm	N/10 HCl in ccm	KMnO <sub>4</sub> vor Digestion in ccm	Temperatur in °C	Dauer der Digestion in Min.	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> zum Ausitrieren in ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar während der Digestion re- duziert i. ccm	KMnO <sub>4</sub> scheinbar währ. d. Di- gestion nicht reduz. in ccm
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.59	8.74	1.16
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.55	8.70	1.20
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.48	8.63	1.27
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.66	8.81	1.09
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.64	8.79	1.11
100	9.90	9.90	50	60	9.90	19.53	8.68	1.22
	N/10 MnCl <sub>2</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.61	5.76	4.14
100	9.90	9.90	50	60	9.90	17.09	6.24	3.66
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.38	5.53	4.37
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.92	6.07	3.83
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.68	5.83	4.07
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.89	6.04	3.82
	N/10 MnSO <sub>4</sub>							
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.68	5.83	4.07
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.89	6.04	3.86
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.65	5.80	4.10
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.77	5.92	3.98
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.43	5.58	4.32
100	9.90	9.90	50	60	9.90	16.57	5.72	4.18

erforderlich ist zum Hervorrufen der Endfärbung als in deren Abwesenheit. Aus den Versuchen in Tabelle 4 ist zu schliessen, daß dieser mindernde Einfluß auf das Eintreten von GUYARDS Reaktion beruht, indem in Gegenwart von Manganosalz höhere Manganoxyde in größerer Menge gebildet werden, so daß (wenn wir das flüchtige und in unbestimmter Weise reagierende Chlor, falls es in Lösung gehalten wird, vernachlässigen) mehr Material zur Oxydation der Oxalsäure entsteht. WAGNER hat diesen herabmindernden Einfluß einer Verlangsamung der Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Permanganat zugeschrieben und nimmt demnach an, daß hierauf die schützende Wirkung von Manganosalzen bei Titration von Ferrosalzen mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Chlorwasserstoff beruht. In der Tat handelt es sich um eine Verminderung der Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Permanganat, die aber durch die Bildung höherer Manganoxyde hervorgerufen wird, welche bekanntlich durch Chlorwasserstoff weniger leicht reduziert werden als Permanganat selbst. Solche Wirkung ist ohne Zweifel das Auftreten von GUYARDS Reaktion, wie zuerst durch ZIMMERMANN<sup>1</sup> vermutet wurde.

Es hat sich gezeigt, daß bei all den Salzen, die WAGNER als Katalysatoren anspricht, der scheinbare katalytische Einfluß ganz oder zum großen Teil auf das in Lösung zurückbleibende Chlor zurückzuführen ist. Demnach entsteht die Frage: in welcher Weise beeinflusst das Chlor die Ergebnisse? Es ist offenbar wirksam bei der Oxydation der Oxalsäure. Es schien demnach wahrscheinlich, daß die geringere Oxydation der Oxalsäure, die einen größeren Verbrauch von Permanganat zum Hervorrufen der Endfärbung in Gegenwart dieser Salze bedingte, auf eine geringere zurückbleibende Menge Chlor zurückzuführen war. Deswegen sollte die unter den verschiedenen Versuchsbedingungen in Lösung verbleibende Chlormenge bestimmt werden und ebenso die höheren Manganoxyde oder beim Chromchlorid das während der Digestion gebildete Chromat, so daß man also den gesamten Oxydationswert des nach einstündigem Digerieren in Lösung verbleibenden Materiales erhielt. Zu diesem Zwecke wurde Kaliumpermanganat mit Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart und in Abwesenheit der verschiedenen, bei den früheren Versuchen benutzten Salze eine Stunde lang bei 50° digeriert. Der Kolben mit der Flüssigkeit war an einem Voitkolben befestigt,

---

<sup>1</sup> *Ann. Chem.* 213 (1882), 311.

an welchen mit einem Schliff ein Rückflusskühler von 60 cm Länge und 3 cm Durchmesser angebracht war. Nach einstündigem Digerieren wurde dieser Kühler entfernt und der Voitkolben mit einer DREXELschen Waschflasche von ungefähr 300 ccm Inhalt verbunden, die eine 2%ige Lösung von Kaliumjodid enthielt, und an die WILL und VARNENTRAPPSche Kugeln mit einer starken Lösung von Kaliumjodid angeschlossen waren, zur Absorption entweichender Joddämpfe. Das in der Lösung zurückgehaltene Chlor wurde durch einen starken, in der üblichen Weise getrockneten und gereinigten Luftstrom in das Kaliumjodid hineingetrieben und das freigemachte Jod mit einer ungefähr  $\frac{1}{20}$  n.-Lösung von Thiosulfat titriert. Hierauf wurde das Äquivalent auf Permanganat berechnet. Bei den Versuchen, wo die Digestion allein mit Salzsäure und in Gegenwart von Kadmiumchlorid und Chromchlorid erfolgte, wurde das „oxydierende Nichtchlor“ durch Zusatz von Kaliumjodid zur Digestionsflüssigkeit nach der Entfernung des Chlors bestimmt und das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Sein Permanganatäquivalent wurde dann, wie in der Tabelle angegeben, berechnet. Durch Addieren des „Kaliumpermanganatäquivalentes“ des während der Digestion in der Lösung verbliebenen Chlors und des „Kaliumpermanganatäquivalentes“ des „während der Digestion gebildeten, oxydierenden Nichtchlors“ erhält man die „gesamte gefundene  $\text{KMnO}_4$ -Menge.“ Die Differenz zwischen diesem Wert und dem „ $\text{KMnO}_4$  vor der Digestion“ gibt den „ $\text{KMnO}_4$ -Verlust“, wie in Tabelle 5 angegeben ist. Da indessen zu der Lösung von Ferri- und Aurichlorid, wegen der Reduktion dieser Salze<sup>1</sup> unter Jodabscheidung, Jodkalium nicht hinzugesetzt werden konnte, so wurde das Mittel des Permanganatäquivalentes des „oxydierenden Nichtchlors“, welches mit Chlorwasserstoff allein und mit Kadmiumchlorid erhalten war, für diesen Wert auch bei den Versuchen mit Ferri- und Aurichlorid eingesetzt. Die Ergebnisse von Tabelle 2 haben gezeigt, daß die zurückbleibenden Oxyde von Mangan im wesentlichen bei Chlorwasserstoffsäure allein und beim Kadmium- Ferri- und Aurichlorid dieselben sind. So konnte durch das hier eingeschlagene Verfahren kein Fehler gemacht werden. Es wurden dann die Berechnungen des „ $\text{KMnO}_4$  gefunden“ und des „ $\text{KMnO}_4$  verloren“, wie für Salzsäure allein und unter Zusatz von Kadmiumchlorid ausgeführt. Die Resultate folgen.

<sup>1</sup> Die Reaktion verläuft unter den Versuchsbedingungen wahrscheinlich nicht ganz eindeutig.

Tabelle 5.

$N/10(H_4N)_2C_2O_4 = 40.98 \text{ ccm } KMnO_4$ . Sauerstoffwert von  $KMnO_4 = 0.0003904 \text{ g per}$   
 Jodwert von  $Na_2S_2O_3 = 0.005726 \text{ g per ccm}$ .  $9.90 \text{ ccm } KMnO_4 = 10.17 \text{ ccm } Na_2S_2O_3$ .  
 $1 \text{ ccm } Na_2S_2O_3 = 0.923 \text{ ccm } Na_2S_2O_3$ .

N/10 HCl in ccm	KMnO <sub>4</sub> in ccm	Dauer der Di- gestion in Min.	Temp. in ° C	Dauer des Aus- treibens von Cl in Minuten	Während der Di- gestion zurückblei- bendes Chlor		Während Digestion geb. „oxydierendes Nichtchlor“.		Gesamt KMnO <sub>4</sub> gef.	KMnO <sub>4</sub> -Verlust
					Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> Äquiv. in ccm	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> Äquiv. in ccm		
9.90	9.90	60	50	30	8.62	7.95	1.48	1.36	9.31	0.59
9.90	9.90	60	50	30	8.69	8.02	1.48	1.36	9.38	0.52
9.90	9.90	60	50	30	8.64	7.97	1.41	1.30	9.27	0.63
9.90	9.90	60	50	30	8.69	8.02	1.47	1.35	9.37	0.53
9.90	9.90	60	50	30	8.82	8.14	1.47	1.35	9.49	0.41
9.90	9.90	60	50	30	8.64	7.97	1.41	1.30	9.27	0.63
9.90	9.90	60	50	30	8.67	8.00	1.48	1.36	9.36	0.54
9.90	9.90	60	50	30	8.83	8.15	1.41	1.30	9.45	0.45
9.90	9.90	60	50	30	8.79	8.11	1.47	1.35	9.46	0.44
$\sqrt[3]{10} \text{ CdCl}_2$										
9.90	9.90	60	50	30	7.66	7.07	1.42	1.31	8.38	1.52
9.90	9.90	60	50	30	7.68	7.08	1.40	1.29	8.37	1.53
9.90	9.90	60	50	30	7.64	7.05	1.39	1.28	8.33	1.57
9.90	9.90	60	50	30	7.69	7.09	1.45	1.33	8.42	1.48
9.90	9.90	60	50	30	7.65	7.06	1.39	1.28	8.34	1.56
$\sqrt[3]{10} \text{ CrCl}_2$										
9.90	9.90	60	50	30	7.64	7.05	2.07	1.91	8.96	0.94
9.90	9.90	60	50	30	7.57	6.98	2.09	1.92	8.90	1.00
9.90	9.90	60	50	30	7.50	6.92	2.06	1.90	8.82	1.08
9.90	9.90	60	50	30	7.62	7.03	2.09	1.92	8.95	0.95
9.90	9.90	60	50	30	7.64	7.05	2.08	1.91	8.96	0.94
$\sqrt[3]{10} \text{ FeCl}_3$										
9.90	9.90	60	50	30	8.59	7.92	—	[1.32]	9.24	0.66
9.90	9.90	60	50	30	8.89	8.20	—	[1.32]	9.52	0.38
9.90	9.90	60	50	30	8.69	8.02	—	[1.32]	9.34	0.56
9.90	9.90	60	50	30	8.64	7.97	—	[1.32]	9.29	0.61
9.90	9.90	60	50	30	8.88	8.19	—	[1.32]	9.51	0.39
$\sqrt[6]{10} \text{ H}_2\text{PtCl}_6$										
9.90	9.90	60	50	30	10.08	9.30	—	—	9.30	0.60
9.90	9.90	60	50	30	10.14	9.35	—	—	9.35	0.55
9.90	9.90	60	50	30	10.01	9.23	—	—	9.23	0.67
9.90	9.90	60	50	30	10.12	9.34	—	—	9.34	0.56
9.90	9.90	60	50	30	10.07	9.29	—	—	9.29	0.61
$\sqrt[4]{10} \text{ HAuCl}_4$										
9.90	9.90	60	50	30	8.62	7.95	—	[1.32]	9.27	0.63
9.90	9.90	60	50	30	8.77	8.09	—	[1.32]	9.41	0.49
9.00	9.90	60	50	30	8.80	8.12	—	[1.32]	9.44	0.46
9.90	9.90	60	50	30	8.83	8.15	—	[1.32]	9.47	0.43
9.90	9.90	60	50	30	8.83	8.15	—	[1.32]	9.47	0.43

Tabelle 5 (Fortsetzung).

N/1 HCl in ccm	N/10 MnCl <sub>2</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> in ccm	Dauer der Di- gestion in Min.	Temp. in °C	Dauer des Aus- treibens von Cl in Minuten	Während der Di- gestion zurückblei- bendes Chlor		Während Digestion geb. „oxydierendes Nichtchlor“		Gesamt-KMnO <sub>4</sub> gef.	KMnO <sub>4</sub> -Verlust
						Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> Äquiv. in ccm	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> Äquiv. in ccm		
100	9.90	9.90	60	50	30	4.81	4.43	5.51	5.08	9.51	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	5.71	5.27	4.86	4.48	9.75	0.1
100	9.90	9.90	60	50	30	5.63	5.19	4.74	4.37	9.56	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	5.52	5.09	4.88	4.50	9.59	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	5.85	5.39	4.63	4.27	9.66	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	5.77	5.32	4.81	4.43	9.75	0.1
	N/10 MnSO <sub>4</sub>										
100	9.90	9.90	60	50	30	5.72	5.27	4.79	4.42	9.69	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	5.66	5.22	4.83	4.45	9.67	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	5.42	5.00	5.09	4.69	9.69	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	5.78	5.33	4.73	4.36	9.69	0.3
100	9.90	9.90	60	50	30	4.23	3.90	6.36	5.87	9.77	0.3

Hieraus ergibt sich, daß das gesamte, in Lösung verbleibende oxydierende Material oder „Gesamt-KMnO<sub>4</sub>, gefunden“ im wesentlichen dasselbe ist, einerlei, ob Chlorwasserstoffsäure allein oder in Gegenwart von Ferri- und Aurichlorid angewandt wird. In Gegenwart von Kadmiumchlorid ist die in Lösung verbleibende Chlormenge wesentlich geringer, während die rückständigen Oxyde im Mittel nur in wenig geringerer Menge vorhanden sind als mit Chlorwasserstoff allein. Es tritt deswegen ein Fehlbetrag von ungefähr 1.00 ccm. im gefundenen Gesamtpermanganat auf, im Vergleich mit dem wahren Werte bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure allein. Mit Platinchlorid ist das gefundene Gesamtpermanganat oder die in Lösung verbleibende Menge von oxydierendem Material — in diesem Falle nur Chlor — im wesentlichen der mit Chlorwasserstoff allein gefundenen gleich. Mit Chromchlorid stellt sich nach dem Zusammenzählen der Permanganatäquivalente des in Lösung verbliebenen Chlors und des „oxydierenden Nichtchlors“ ein Fehlbetrag heraus, der wahrscheinlich auf Chromsäure zurückzuführen ist. Beim Manganochlorid und Sulphat ist das gefundene KMnO<sub>4</sub> etwas größer als mit Chlorwasserstoffsäure allein, wahrscheinlich wegen einer geringeren Bildung des flüchtigeren und unbestimmter reagierenden Produktes Chlor, während mehr Permanganat in die besser definiert reagierenden Oxyde des Mangans übergeht, als bei der Digestion mit Chlorwasserstoff allein. Die Mengen der Mangan-



oxyde, die durch „Oxydierendes Nichtchlor“ in der obigen Tabelle angeben werden, schwanken in weiten Grenzen. Dieses ist in Übereinstimmung mit VOLHARDS Annahme, daß Säuren die Reaktion zwischen Manganosalz und Permanganat unter Bildung von Manganoxyden hindern. Diese Reaktion, die sogar unter den günstigsten Bedingungen ziemlich unbestimmt ist, wird natürlich, besonders in Gegenwart von großen Säuremengen, wie sie hier benutzt wurden, noch weniger einfach verlaufen.

Mit allen oben benutzten Salzen und besonders mit Kadmiumchlorid ist die „gefundene Gesamtpermanganatmenge“ geringer als die vor der Digestion zugesetzte Menge. Es scheint demnach natürlich zu vermuten, daß dieser Fehlbetrag auf Entweichen von Chlor während der Digestion zurückzuführen ist. Beim Zusatz von Kaliumjodidlösung jedoch zum Inhalt des Vorr-Kolbens während einstündiger Digestion war kein merklicher Chlorverlust festzustellen, während die oxydierende Substanz dieselben Werte zeigte wie in Tabelle 5. Dieses fand sich auch, einerlei ob die Digestion allein mit Chlorwasserstoffsäure oder in Gegenwart eines der Salze aus Tabelle 5 ausgeführt wurde. Demnach schien es offenbar, daß das Chlor in der Digestionsflüssigkeit verschwand, und daß der größere oder geringere Umfang dieses Verschwindens maßgebend sei für die größere oder geringere Chlormenge, die sich in der Digestionsflüssigkeit nach einstündigem Erhitzen vorfand. In der Annahme, daß möglicherweise diese verschiedenen Salze mit dem durch Permanganat aus dem Kaliumjodid freigemachten Jod in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure reagieren konnten, wurden Versuche ausgeführt, ob die beobachteten Differenzen durch solche Reaktionen zu erklären seien. Diese Versuche stellte ich folgendermaßen an: Ich füllte in einen Kolben 100 ccm normale Chlorwasserstoffsäure, dazu 9.90 ccm 1/10-n. Chlorwasserstoffsäure und 9.90 ccm einer der angegebenen 1/10-n. Lösungen. Hierauf wurde Jodkalium und 9.90 ccm Permanganat hinzugefügt und das freigemachte Jod mit Natriumthiosulphat bestimmt.

Diese Versuche zeigten, daß man bei der Titration von Jod mit Thiosulphat in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und einem der verschiedenen Salze normale Werte erhält, wodurch der mögliche Einfluß großer Mengen Säuren oder der Metallchloride ausgeschaltet war.

Die oben angegebenen Abweichungen müssen demnach auf eine während der Digestion auftretende sekundäre Reaktion zurückge-

führt werden. Die in Tabelle 6 zusammengestellten Versuche wurden deswegen mit verschieden langer Reaktionsdauer ausgeführt, um den Fortschritt dieser Abweichungen sorgfältiger festzustellen. — Die Versuchsmethode bestand darin, daß man die wie in Tabelle 5<sup>1</sup> bereiteten Lösungen verschieden lange mit dem zur Vermeidung von Chlorverlusten, durch Kaliumjodidlösung verschlossenen Vorkolben, auf ein Wasserbad stellte. Nach der Digestion wurde ein Überschufs von Kaliumjodidlösung zugesetzt und das freigemachte Jod durch Natriumthiosulphat bestimmt. Auf diese Weise wird das gesamte, bei der Digestion gebildete oxydierende Material in einer Operation festgestellt und nicht in zweien, wie bei den Versuchen von Tabelle 5 der Fall war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Es zeigt sich hier ein größeres Permanganatverlust, während gleicher Zeitdauer mit Kadmium und Chromchlorid, als mit Chlorwasserstoff allein, und der Mehrverlust im ersteren Falle wächst mit der Zeitdauer. Diese Erscheinung ist besonders bemerkenswert beim Kadmiumchlorid und um zu bestimmen, ob dieser Mehrverlust an Permanganat der Kadmiumchloridmenge proportional ist, wurden mehr als 9.90 ccm von diesem Salz verwendet. Das Resultat war, wie vorauszusehen: Der Permanganatverlust wuchs mit steigender Menge des verwendeten Kadmiumchlorides, bis bei Anwendung von 2 g dieses Salzes die gesamte gefundene Permanganatmenge ein Permanganatäquivalent von 0.81 ccm zeigte, wie aus dem bezeichneten Versuch hervorgeht. Es scheint demnach, daß mit Kadmiumchlorid und im geringeren Grade auch mit Chromchlorid eine Reduktion des Permanganats eintritt, ohne daß eine proportionale Chlormenge nach einstündiger Digestion in Lösung verbleibt. Dieses kann stattfinden durch Reduktion des Permanganats unter Entwicklung von Sauerstoff, welcher auf die Chlorwasserstoffsäure nicht unter Bildung von Chlor einwirkt, oder durch Einwirkung des zuerst frei gemachten Chlors auf Wasser unter Entwicklung von Sauerstoff. Durch beide Reaktionen würde ein Chlorverlust bedingt sein, so daß, wie in Tabelle 1—4 sich zeigt, weniger Oxalsäure oxydiert wird, oder wie aus Tabelle 5 u. 6 hervorgeht, weniger Jod aus Jodkalium freigemacht wird. Um festzustellen, ob dieser Verlust durch Bildung von Sauerstoff bedingt werde, führte ich den folgenden Versuch aus: Zu 100 ccm n. Chlorwasserstoffsäure wurden 2 g Kadmiumchlorid und 10 ccm Wasser hinzugefügt, die Lösung in eine 100 ccm Burette gebracht und sodann die Burette

Tabelle 6.

Sauerstoffwert von  $\text{KMnO}_4 = 0.0003894 \text{ g per ccm.}$  Jodwert von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.005671 \text{ g per ccm.}$   $9.90 \text{ ccm KMnO}_4 = 10.80 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$   $1 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.917 \text{ ccm KMnO}_4.$

N/1 HCl in ccm	N/10 HCl in ccm	H <sub>2</sub> O in ccm	KMnO <sub>4</sub> in ccm	Dauer der Digestion in Min.	Temperatur in ° C	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in ccm	KMnO <sub>4</sub> Äquiv. in ccm	KMnO <sub>4</sub> Verlust in ccm
100	9.90	0.00	9.90	5	50	10.71	9.82	0.08
100	9.90	—	9.90	10	50	10.58	9.70	0.20
100	9.90	—	9.90	15	50	10.48	9.61	0.29
100	9.90	—	9.90	30	50	10.42	9.55	0.35
100	9.90	—	9.90	45	50	10.39	9.52	0.38
100	9.90	—	9.90	60	50	10.21	9.36	0.54
	N/10 CdCl <sub>2</sub>							
100	9.90	—	9.90	5	50	10.35	9.49	0.41
100	9.90	—	9.90	5	50	10.39	9.52	0.38
100	9.90	—	9.90	10	50	9.70	8.89	1.01
100	9.90	—	9.90	10	50	9.75	8.94	0.96
100	9.90	—	9.90	15	50	9.31	8.53	1.37
100	9.90	—	9.90	15	50	9.43	8.64	1.26
100	9.90	—	9.90	15	50	9.50	8.71	1.19
100	9.90	—	9.90	15	50	9.52	8.72	1.18
100	9.90	—	9.90	30	50	9.39	8.61	1.29
100	9.90	—	9.90	45	50	9.36	8.58	1.32
100	9.90	—	9.90	60	50	9.07	8.31	1.59
100	25.00	—	9.90	60	50	7.34	6.73	3.17
100	50.00	—	9.90	60	50	4.64	4.25	5.65
100	[2 g]	9.90	9.90	60	50	0.81	0.74	9.16
	N/10 CrCl <sub>3</sub>							
100	9.90	—	9.90	5	50	10.61	9.72	0.18
100	9.90	—	9.90	10	50	10.33	9.47	0.43
100	9.90	—	9.90	15	50	9.89	9.06	0.84
100	9.90	—	9.90	30	50	9.65	8.84	1.06
100	9.90	—	9.90	45	50	9.61	8.81	1.09
100	9.90	—	9.90	60	50	9.61	8.81	1.09
	N/10 MnCl <sub>2</sub>							
100	9.90	—	9.90	5	50	10.73	9.83	0.07
100	9.90	—	9.90	10	50	10.69	9.80	0.10
100	9.90	—	9.90	15	50	10.67	9.78	0.12
100	9.90	—	9.90	30	50	10.52	9.64	0.26
100	9.90	—	9.90	45	50	10.43	9.56	0.34
100	9.90	—	9.90	60	50	10.50	9.62	0.28
	N/10 MnSO <sub>4</sub>							
100	9.90	—	9.90	5	50	10.72	9.83	0.07
100	9.90	—	9.90	10	50	10.70	9.81	0.09
100	9.90	—	9.90	15	50	10.56	9.68	0.22
100	9.90	—	9.90	30	50	10.48	9.61	0.29
100	9.90	—	9.90	45	50	10.49	9.61	0.29
100	9.90	—	9.90	60	50	10.50	9.62	0.28

vollständig mit Wasser gefüllt, wozu noch etwa 10 ccm erforderlich waren. Hierauf wurde die Bürette umgekehrt in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale aufgestellt und das obere Ende sorgfältig verschlossen. Fast sogleich begann Gas sich anzusammeln und diese Ansammlung dauerte ungefähr 3 Stunden lang an, worauf die Permanganatfarbe verschwunden war. Die angesammelte Gasmenge war zu klein, um qualitativ oder quantitativ mit dem groben, hier benutzten Apparat geprüft werden zu können. Es müssen deswegen weitere Versuche gemacht werden, um mit Sicherheit feststellen zu können, ob in der angegebenen Weise Sauerstoff gebildet wird. Soweit man erkennen kann, ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Chlorwasserstoffsäure in Gegenwart von Kadmiumchlorid Sauerstoff entwickelt wird. Ich beabsichtige diesen Punkt weiter zu untersuchen, ebenso wie die Einwirkung von anderen Salzen, die WAGNER als Katalysatoren betrachtet. GOOCH und DANNER<sup>1</sup> haben gezeigt, daß sich aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Permanganatlösung Sauerstoff entwickelt. Eine ähnliche Reaktion tritt scheinbar bei den hier beschriebenen Versuchen auf, wenn Permanganat in Gegenwart von Kadmiumchlorid mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert wird, indem sich Sauerstoff aus dem Permanganat als solcher entwickelt, anstatt aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor frei zu machen oder indem das zuerst freigemachte Chlor unter Bildung von Sauerstoff auf das Wasser einwirkt.

---

Der Verfasser ist Herrn Professor F. A. GOOCH für seine zahlreichen Ratschläge und seine Unterstützung bei der Ausarbeitung dieser Mitteilung zu Dank verpflichtet.

---

<sup>1</sup> *Am. Journ. Sc.* [3] 44 (1892), 301.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 27. August 1905.

# Über die Jodsäure.

Von

E. GROSCHUFF.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Mit 5 Figuren im Text.

Unter den Hydraten anorganischer Stoffe haben von jeher die Hydrate der Säuren besonderes Interesse erregt; man leitete von diesen, ihrem Wassergehalt entsprechend, verschiedene Salze ab und glaubte, daß mit einer Änderung des Hydratzustandes der Säuren auch eine Änderung ihrer Basizität verbunden sei. Die Entdeckung eines neuen Säurehydrates ließ dann immer auch eine besondere zugehörige Reihe von Salzen erwarten. Allein es hat sich schon längst gezeigt, daß die Hydrate der Säuren vielfach in ihrer derartigen Verschiedenheiten zeigen. Noch jüngst ist dies an der Salpetersäure eingehend erörtert worden.<sup>1</sup>

Der Salpetersäure läßt sich in mancher Hinsicht die Jodsäure vergleichen. Nach den bisherigen Literaturangaben scheint sich die Analogie nicht auf die Hydratzustände zu erstrecken. Während bei der Salpetersäure die kristallisierbaren Verbindungen  $N_2O_5$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3 \cdot H_2O$ ,  $HNO_3 \cdot 3H_2O$  sicher bekannt sind, sind von der Jodsäure nur das Anhydrid  $J_2O_5$  und die gewöhnliche Säure  $HJO_3$  allgemein anerkannt. Außerdem sind in der Literatur<sup>2</sup> erwähnt, von denen jedoch in ihrer Existenz bezweifelt, die Hydrate  $J_2O_5 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ ,<sup>3</sup>  $JO_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ , sowie als Flüssigkeit  $HJO_3 \cdot 5H_2O$ .<sup>4</sup> Eine eingehendere Untersuchung der Jodsäure schien daher wünschenswert.

<sup>1</sup> KÜSTER und KREMANN, *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 1.

<sup>2</sup> Die betreffenden Angaben in DAMMERS Handbuch der Anorganischen Chemie sind zum Teil unrichtig.

<sup>3</sup> MILLON, *Ann. chim. phys.* [3] 9 (1843), 402.

<sup>4</sup> KÄMMERER, *Pogg. Ann.* 138 (1869), 390.

### I. Verhalten der Jodsäure beim Erhitzen.

MILLON<sup>1</sup> hat 1843 zuerst die Existenz der Jodsäure  $\text{HJO}_3$ , überzeugend nachgewiesen und auch das Verhalten derselben beim Erhitzen näher studiert. Er fand, daß der Übergang der Säure in das Anhydrid in zwei Stufen erfolge. Bei längerer Erwärmung auf 30—40° in trockener Luft oder schneller bei 130° verliere sie zunächst zwei Drittel ihres Wassergehaltes; das letzte Drittel gehe erst bei 170° fort. In dem Zwischenprodukt sah MILLON ein besonderes Hydrat der Formel  $\text{J}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ . RAMMELSBERG<sup>2</sup>, der vorher nur das Anhydrid erhalten hatte, bestätigte bald darauf die Existenz der Säure  $\text{HJO}_3$ . Nach seiner Meinung geht dieselbe direkt in das Anhydrid über. Später haben erst DITTE<sup>3</sup>, dann LESCOEUR<sup>4</sup> gefunden, daß die Tension des MILLONschen Zwischenproduktes die gleiche sei wie die eines Gemisches von Jodsäure und Anhydrid. Danach schien das Zwischenprodukt lediglich verwitterte Jodsäure zu sein.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Jodsäure beim Erwärmen habe ich dieselbe zunächst in einer dem BECKMANNschen Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung ähnlichen Vorrichtung erhitzt. Während die Temperatur allmählich stieg, beobachtete man deutlich, wie die Säure gegen 80° verhältnismäßig rasch verwitterte; die Kristalle wurden matt, und an dem kälteren Ende des Reagenzrohres schlug sich etwas Wasser nieder. Bei 110° wurde das in der Jodsäure befindliche Thermometer stationär; gleichzeitig bemerkte man, daß die Substanz naß wurde und Wasserdampf lebhafter entwich. Bei weiterem Erhitzen wurde die Masse wieder trocken, ohne daß sich bis 190° ein neuer Haltepunkt bemerkbar machte. Mit Anhydrid geimpfte Jodsäure zeigte denselben Haltepunkt bei 110°. Erhitzt man die Jodsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohr, so beobachtet man besonders deutlich die Bildung einer Teilschmelze bei 110°. In einem besonderen Versuche wurde noch festgestellt, bei welcher Temperatur die Teilschmelze unter Atmosphärendruck siedet oder mit anderen Worten, wo die sogen. Siedegrenze liegt. Ich ließ hierzu eine konzentrierte Jodsäurelösung sieden, bis sich beträchtliche Mengen Substanz ausschieden und der Siedepunkt konstant

<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 9 (1843), 400.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 62 (1844), 416.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 70 (1870), 621.

<sup>4</sup> *Ann. chim. phys.* [6] 19 (1890), 35.

wurde. Gefunden wurden so  $111^{\circ}$  bei 766 mm,  $112^{\circ}$  bei 775 mm Druck. Dieser Siedepunkt kann beträchtlich überschritten werden infolge Bildung von übersättigten Lösungen, solange sich noch nicht reichlich Kristalle ausgeschieden haben. Beobachtet wurden Überschreitungen von  $10^{\circ}$ ; es werden jedenfalls noch weit grössere möglich sein.

Man sollte nun meinen, daß sich bei  $110^{\circ}$  aus der Jodsäure das Anhydrid bildet. Wider Erwarten erhielten die zwischen  $110^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  erhaltenen Produkte stets noch merkliche Mengen Wasser. Es zeigte sich in der Folge, daß MILLON richtig beobachtet hatte, und daß die Jodsäure zunächst in ein Produkt von der Zusammensetzung  $J_2O_5 \cdot \frac{1}{3}H_2O$  übergeht. Dieses Produkt entsteht sowohl bei der Umwandlung bei  $110^{\circ}$  als auch durch Verwitterung bei  $100^{\circ}$  und darunter. Ferner scheidet es sich aus siedenden Lösungen ab. Einige der Analysen seien hier mitgeteilt:

a) 12.269 g  $HJO_3$  gaben nach vierstündigem Trocknen bei  $100^{\circ}$  (2 Stunden genügten zur Gewichtskonstanz) einen Gewichtsverlust von  $0.417 \text{ g} = 3.40\% H_2O$ .

b) 7.237 g  $HJO_3$ , im vorgeheizten Trockenschrank 5 Stunden auf  $117^{\circ}$  erhitzt gaben einen Verlust von  $0.253 \text{ g} = 3.49\% H_2O$ .

c) Eine Lösung, welche 7.690 g  $HJO_3$  enthielt, wurde im Luftbade zum Sieden erhitzt, und der Rückstand bei  $117^{\circ}$  getrocknet; es hinterblieben 7.426 g, entsprechend einem Wasserverlust der angewandten Jodsäure von  $0.264 \text{ g} = 3.44\%$ .

Das Präparat *a* befand sich auf einem Uhrglase, *b* und *c* in Wägegläschen. Die Theorie erfordert für einen Wasserverlust von  $\frac{2}{3}$  Mol  $H_2O$   $3.41\%$  Gewichtsverlust.

Bis  $180^{\circ}$  findet weiter kein nennenswerter Gewichtsverlust statt. Das letzte Drittel Wasser wird erst gegen  $190^{\circ}$  im Trockenschrank abgegeben. In der auf  $200^{\circ}$  erhitzten Substanz läßt sich kein Wasser mehr nachweisen. Während der Wasserabspaltung findet eine geringe Zersetzung der Jodsäure in Jod und Sauerstoff statt. Oberhalb  $200^{\circ}$  wird diese immer lebhafter, und es gelingt schon unterhalb  $300^{\circ}$  leicht die Jodsäure auf diese Weise völlig zu verflüchtigen. Eine bestimmte Zersetzungstemperatur ist dabei nicht wahrnehmbar.

Einer Wasserabgabe der Jodsäure von 1 Mol  $H_2O$  entspricht ein Gewichtsverlust von insgesamt  $5.12\%$ . Beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$  wird der Gewichtsverlust infolge der erwähnten Zersetzung der Jod-

säure etwas größer gefunden. Erhalten wurden beispielsweise folgende Zahlen:

Angew. Jodsäure in g	Zeitdauer des Erhitzens in Stunden	Tempe- ratur °	Gewichtsverlust der angew. Substanz	
			in g	in % von HJO <sub>3</sub>
11.054	3	135	0.388	3.46
	2—3	135	0.384	3.47
	2	145	0.392	3.54
	2	152	0.393	3.55
	2	170	0.394	3.57
	2	180	0.402	3.64
	3	180	0.411	3.72
	2	190	0.483	4.37
	5	190	0.560	5.07
	2	195	0.592	5.35
	3	200	0.593	5.36

Der Gewichtsverlust betrug also im ganzen 5.36 % der Jodsäure statt 5.12 % der Theorie für 1 Mol H<sub>2</sub>O; zwischen 180° und 195° 1.63 % statt 1.72 % der Theorie für 1/3 Mol H<sub>2</sub>O; zwischen 135° und 180° nur 0.26 % und unterhalb 135° 3.46 % statt 3.41 % der Theorie für 2/3 Mol H<sub>2</sub>O. Während des insgesamt ca. 29 stündigen Erhitzens hatte sich nur wenig Jodsäure, nämlich etwa 0.24 %, zersetzt.

Wenn das Drittelhydrat des Jodsäureanhydrids der Formel J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·1/3 H<sub>2</sub>O oder J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·JO<sub>3</sub>H eine einheitliche Verbindung war, so mußte sich auch noch ein Umwandlungspunkt auffinden lassen, bei welchem es in das Anhydrid übergeht. Hierbei leistete mir ein von der Firma Siemens und Halske für die Reichsanstalt erbautes besonders empfindliches Registrierpyrometer<sup>1</sup> gute Dienste. Das Präparat war zu diesem Zweck in ein Glasrohr von der in Fig. 1 abgebildeten Form eingeschmolzen. Das dünne innere Rohr diente zur Einführung des Thermoelementes. Zur Erwärmung diente ein elektrisch heizbares Luftbad, welches erlaubte, die Substanz mit beliebiger durch Vorschaltwiderstände regulierbarer Geschwindigkeit allmählich höher zu erhitzen. Der Temperaturanstieg in der Substanz

<sup>1</sup> Den Herren Dr. ROTHE und Dr. HOFFMANN bin ich zu Dank verpflichtet für die Unterweisung in dem Gebrauch des Instrumentes. Eine Publikation über den Apparat ist seitens der genannten Herren in der *Zeitschr. für Instrumentenkunde* 25 (1905), 273 erfolgt.



mit Hilfe des Thermoelementes von dem Registrierpyrometer dem durch Uhrwerk vorgetriebenen Papierstreifen aufgezeichnet. Die Umwandlung gibt sich durch Verzögerungen, bzw. Haltepunkte im Temperaturanstieg zu erkennen.

Viederholte Versuche mit dem Produkt  $HJ_3O_8$  haben in der Tat einen Haltepunkt zwischen  $190^\circ$  und  $200^\circ$  erkennen lassen. Eine genaue Bestimmung der Übergangstemperatur ist jedoch besonders schwierig. Der Übergang in das Anhydrid erfolgt anscheinend mit geringer Geschwindigkeit. Die Änderung der Zusammensetzung der festen Masse ist nur gering, eine Teilschmelze wird bei der Umwandlung wegen der geringen vorhandenen Wassermenge und der hohen Temperatur nicht sichtbar. Jedenfalls halte ich den distinkten Übergang des Zwischenproduktes in das Anhydrid für erwiesen und damit charakterisiert sich dieses als chemisches Individuum im Gegensatz zur Ansicht von RAMMELSBERG, DITTE und LESCOEUR, die es als Gemenge von Jodsäure und Jodsäureanhydrid betrachteten.

Am deutlichsten prägt sich die Umwandlung aus, wenn die Substanz schon einmal erhitzt worden und während Zeit zur Rückbildung gegeben war. Man erhält dann z. B. eine Kurve wie in Figur 2 wieder.

Der Beginn der Verzögerung (a) lag zwischen  $190^\circ$  und  $200^\circ$ . Die Temperatur stieg zunächst zu einem Maximum (b), zwischen  $200^\circ$  und  $205^\circ$  gelegen, dann zunächst langsam zu sinken und schließlich wieder als zu steigen; beobachtet wurden für das Minimum Temperaturen  $200^\circ$ ,  $199^\circ$  und  $196^\circ$ . Der langsame Abfall der Temperatur vom Maximum zum Minimum bestätigte die Vermutung, die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering ist. Es ist daher wahrscheinlich, daß die wahre Umwandlungstemperatur noch oberhalb  $196^\circ$  gelegen ist.



Fig. 1.

### Löslichkeit der Jodsäure und ihrer Modifikationen in Wasser.

#### 1. Verhalten zwischen $0^\circ$ und $100^\circ$ .

Da über die Löslichkeit der Jodsäure nur wenige unsichere Angaben vorlagen, schien es zweckmäßig, die Frage nach den verschiedenen Zuständen der Jodsäure mit dem Studium der Lösungsgewichte zu verbinden.

Ein bequemes Mittel zur Auffindung verschiedener Modifikationen eines Stoffes haben wir in folgender Methode: Man sucht aus einer Lösung bekannter Konzentration durch Unterkühlung eine freiwillige Kristallisation einzuleiten und bestimmt unter gutem Rühren, bei welcher Temperatur die ausgeschiedene feste Phase

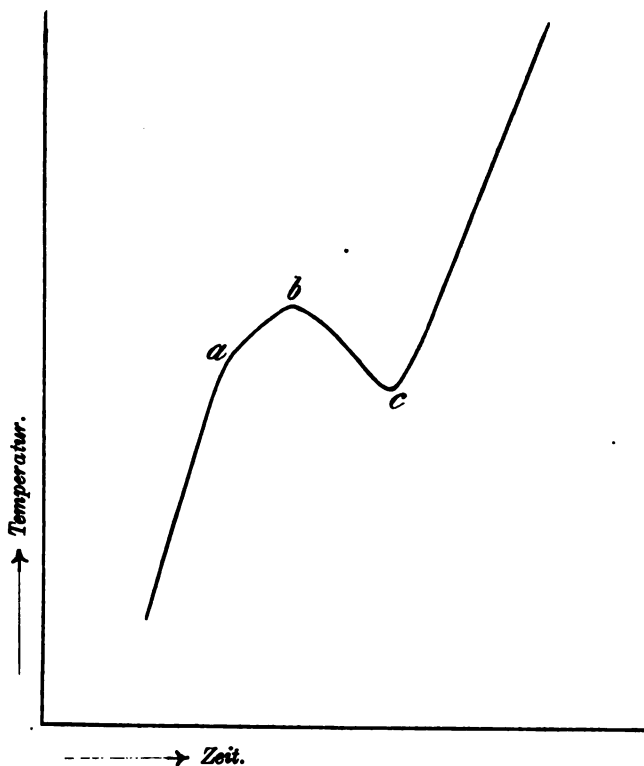


Fig. 2.

wieder verschwindet. Indem man die Konzentration und die Bedingungen der Abscheidung verändert, gelingt es manchmal, eine Verschiedenheit in den Lösungstemperaturen aufzufinden, durch welche man auf die Existenz verschiedener Modifikationen des Bodenkörpers hingewiesen wird.

Allein es zeigte sich bald, daß bei der Jodsäure diese Methode nur unter großen Schwierigkeiten anwendbar war. Die Löslichkeit der Jodsäure selbst konnte auf diese Weise nur sehr ungenau bestimmt werden; die erhaltenen Werte zeigten, je nach den besonderen Umständen, unter denen der Versuch gemacht wurde, größere Schwankungen, welche nicht durch eine Verschiedenheit der Boden-

körper bedingt waren. Die Jodsäure bildet außerordentlich leicht übersättigte Lösungen; ja es ergab sich in der Folge sogar, daß die Stabilität derselben mit der Konzentration und der Unterkühlung wächst. Diese Erscheinung hängt vielleicht mit der hohen Zunahme der Viskosität zusammen. Bei stark übersättigten Lösungen ist Impfen mit kristallisierter Säure meist von geringerem Einfluß auf die Abscheidung von Kristallen. Infolgedessen zeigt die Jodsäure auch eine große Neigung, grobkristallinisch aufzutreten, und es war sehr schwierig, dieselbe in der für diese Versuche nötigen, fein verteilten Form auszuscheiden. Das letztere gelang nur durch sehr heftiges Rühren übersättigter Lösungen bei mittlerer Temperatur. Es wurde daher schliesslich so verfahren, daß eine nahe gesättigte Lösung von bekannter Konzentration mit einer geringen, im Achatmörser fein zerriebenen, abgewogenen Menge Jodsäure versetzt und unter beständiger, sehr langsamer Wärmezufuhr und gutem Rühren die Temperatur, bei welcher das zugesetzte feine Jodsäurepulver verschwand, abgelesen wurde. Nach mehreren Versuchen wurden so beispielsweise folgende Werte erhalten:

Temperatur in °	Konzentration	Spez. Gew. der Lösung be- zogen auf Wasser von 4°
13.5	286.1 g $\text{HJO}_3$ auf 100 g $\text{H}_2\text{O}$	2.4256
18	293.0 g $\text{HJO}_3$ auf 100 g $\text{H}_2\text{O}$	2.4711

Die von früheren Beobachtern gefundenen Zahlen stehen hiermit nicht im Einklang. Nach DITTE<sup>1</sup> hat eine bei 12.5° gesättigte Lösung das spez. Gew. 2.842. Sie ist durch Erwärmen und darauf folgendes Abkühlen dargestellt. Man hat hier aller Wahrscheinlichkeit nach eine übersättigte Lösung vor sich. Nach KÄMMERER<sup>2</sup> enthält eine bei 13° gesättigte Lösung — hergestellt durch Ver-rühren von Anhydrid mit Wasser und Stehenlassen — 1.874 Teile  $\text{J}_2\text{O}_5$  auf 1 Teil Wasser und hat das spez. Gew. 2.1269. Diese Zahlen beziehen sich also auf eine noch ungesättigte Lösung.

Wenn einerseits für die Jodsäure die Geschwindigkeit der Kristallisation aus übersättigter Lösung sehr klein ist, so ist, wie ich gefunden habe, die Lösungsgeschwindigkeit der Kristalle wesentlich größer; sie sinkt aber erheblich mit wachsender Konzentration

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 70 (1870), 621; *Bull. soc. chim.* [2] 13 (1870), 318; *Chem. Centrbl.* 1870, 446.

<sup>2</sup> l. c.

der Lösungen, und, da diese meist ziemlich viskos waren, so brauchten sie zu ihrer völligen Sättigung bei geringeren Mengen Bodenkörper geraume Zeit. Mit Rücksicht darauf kann ich die nach der vorstehenden Methode ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen nur als annähernde betrachten.

Genauere Werte habe ich mit Hilfe der Schüttelmethode erhalten, bei welcher ein großer Überschuss feingepulverter Jodsäure auf die Lösung einwirkte. Jodsäure und Wasser wurden in zugeschmolzenen Röhren bei konstanter Temperatur einige Stunden, bei 0° auch einige Tage, geschüttelt, eine halbe, bei 0° auch mehrere Stunden, absitzen gelassen, und die Konzentration der überstehenden Lösung mangananalytisch mit Natriumthiosulfat unter Zusatz von Jodkalium und Salzsäure bestimmt. Die so ermittelten Werte lagen im Durchschnitt 1—2% höher. In der weiter unten folgenden Tabelle sind nur diese Werte aufgenommen.

Wie schon erwähnt, nimmt die Fähigkeit der übersättigten Jodsäurelösungen zu kristallisieren mit der Zunahme der Konzentration ab. Bei Zimmertemperatur enthält die gesättigte Lösung etwa 76%  $\text{HJO}_3$ . Verdampft man die Lösung in einer Schale auf dem Wasserbade, so erhält man leicht eine ca. 85% ige Lösung, welche nach dem Erkalten die Konsistenz eines dicken Sirups besitzt. Bei Versuchen, zu ermitteln, bis zu welchem Grade die Übersättigung getrieben werden kann, gelang es die Lösung auf Uhrgläsern, welche schnell über einer kleinen Flamme erhitzt wurden, bis auf einen Säuregehalt von 95% zu konzentrieren, ohne daß sich Kristalle abschieden. Noch besser gelingt die Wasserentziehung durch Verdunstenlassen einer auf Glasplatten befindlichen Lösung im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid. Die so erhaltenen Produkte enthielten aber selbst nach 3—4 Tagen immer noch etwa 2% Wasser. Es kommt bei der Herstellung möglichst konzentrierter Lösung auch wesentlich auf die Verwendung möglichst dünner Schichten an, welche ein so schnelles Eintrocknen erlauben, daß der Kristallisationsprozeß damit nicht gleichen Schritt halten kann.

Die getrocknete Masse ist hornartig hart, nicht mehr klebend, jedoch stark hygroskopisch. Im Exsikkator zeigten sich in einem Falle erst nach etwa 4—5 Tagen — das Präparat war am vierten Tage behufs Wägung auf kurze Zeit herausgenommen worden — eine Kristallisation, an den dickeren Stellen beginnend und von da aus sehr langsam pro 1 cm in etwa 3—4 Wochen fortschreitend.

Vorübergehendes Verweilen an der Luft beschleunigt die Kristallisation ersichtlich. Unter dem Mikroskop sieht man nicht eine zusammenhängende Reihe von Kristallen, sondern einzelne durch relativ große Zwischenräume getrennte kugelförmige Kristallaggregate mit einem dunkleren Kern. In einem Falle wurde um diese Sphärokristalle herum noch je ein amorpher Hof gesehen. Hof, Sphärokristall, Kern hoben sich scharf von der übrigen Masse ab. In Fig. 3 sind einige solcher Ausscheidungen gezeichnet. Bei der Entfernung der Platte aus dem Exsikkator wurden die Umrisse der Höfe nach einigen Minuten anscheinend infolge Anziehung von Wasser schwächer, bis sie schließlich ganz verschwanden. Ob die kristallisierten Ausscheidungen mit der gewöhnlichen Jodsäure identisch sind, konnte nicht entschieden werden; möglicher Weise gehören sie dem früher erwähnten Zwischenprodukt an. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß hier mehrere Modifikationen nacheinander auftreten.

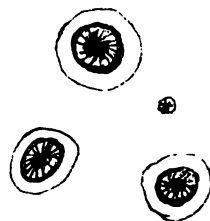


Fig. 3.

## 2. Verhalten der Jodsäure und ihrer Lösungen unterhalb 0°.

Nachdem so die Löslichkeit der Jodsäure selbst und ihr Verhalten bei höherer Temperatur ermittelt war, wurden die Versuche zur Auffindung verschiedener Modifikationen auf Temperaturen unter 0° ausgedehnt. Zunächst konnte ermittelt werden, daß innerhalb einer Stunde aus Lösungen, welche bei 0° übersättigt sind, bei weiterem Abkühlen auch nach dem Impfen keine merkliche Abscheidung von Jodsäure stattfindet. Die Kristallisationsgeschwindigkeit war also praktisch fast gleich Null. Außerdem beobachtet man, daß in diesen übersättigten Lösungen die Viskosität mit der Abkühlung verhältnismäßig rasch zunimmt; bei etwa — 20° läßt sich ein Glasstab in der Masse kaum noch bewegen. Bei tieferen Temperaturen wird die Lösung schließlich glasartig, ohne zu kristallisieren.

Dagegen ließen sich aus den Jodsäurelösungen leicht Eisabscheidungen erhalten; nur bei höheren Konzentrationen war Impfen erforderlich. Das Eis schied sich meist in feinen Kristallen ab und ging beim Erwärmen immer schnell in Lösung. Die Eiskurve konnte daher leicht bis über ihren Schnittpunkt mit der Jodsäurekurve verfolgt werden, und nur die zunehmende Viskosität der

Lösung verhinderte schliesslich die weitere experimentelle Fortsetzung derselben. Aus der Kurvenzeichnung (Figur 4) ergibt sich als eutektische Temperatur für Jodsäure-Eis  $-14^{\circ}$  und als Konzentration für die zugehörige Lösung  $72.7\%$   $\text{HJO}_3 = 27$  Mol-Proz.  $\text{J}_2\text{O}_5$ . Eine direkte genaue experimentelle Bestimmung dieser eutektischen Temperatur gelang mir nicht, da infolge der äusserst geringen Kristallisationsgeschwindigkeit der Jodsäure bei dieser Temperatur durch mehrstündiges Stehen bei  $-20^{\circ}$  kein vollkommen festes Kryohydrat erhalten werden konnte. Auch beim Erwärmen eines zusammengerührten, auf  $-20^{\circ}$  abgekühlten Gemisches von Jodsäure und Schnee konnte keine sichere Temperatureinstellung beobachtet werden, da die Lösungsgeschwindigkeit der Jodsäure gegenüber der des Eises viel zu gering ist.

Nach KÄMMERER<sup>1</sup> soll eine Lösung, welche 1.874 Teile  $\text{J}_2\text{O}_5$  auf 1 Teil Wasser enthält und das spez. Gew. 2.1269 bei  $13^{\circ}$  besafs, „bei  $-17^{\circ}$  C vollständig in, wie es scheint, hexagonalen Tafeln“ kristallisieren und konstant bei  $-15^{\circ}$  C schmelzen; er sah in diesem Präparat ein bestimmtes Jodsäurehydrat der Formel  $\text{HJO}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ich habe mit einer Lösung von dieser Konzentration besondere Versuche angestellt, ohne jedoch auf irgend ein Hydrat zu stofsen. Bei ruhigem Kristallisierenlassen ohne Umrühren erhielt man allerdings eine anscheinend feste Masse; es ergab sich aber, dafs der kristallisierte Teil nur aus Eis bestand, neben welchem eine stark viskose Mutterlauge vorhanden war. Dementsprechend konnte auch kein bestimmter Schmelzpunkt beobachtet werden; bei langsamer Erwärmung ging das Eis bis  $-10^{\circ}$  in Lösung, ohne dafs sich zuvor ein Haltepunkt zeigte, der auf die Existenz eines dem Eise heigemengten Hydrats hätte schliessen lassen können. Auch bei anderen Konzentrationen habe ich niemals andere Auscheidungen als Eis beobachten können.

Aus theoretischen Betrachtungen hat KÄMMERER geschlossen, dafs im flüssigen Zustande aufser dem Hydrat  $\text{HJO}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  noch ein Hydrat  $\text{HJO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  existiere. LESCOEUR<sup>2</sup> hat schon gezeigt, dafs keine Veranlassung vorliegt, in den Lösungen dieser Zusammensetzung besondere chemische Hydrate zu sehen.

### 3. Löslichkeit der Jodsäure oberhalb $100^{\circ}$ .

Mit Rücksicht auf das anhydrische Zwischenprodukt schien es nicht ohne Interesse, auch die Löslichkeit über  $100^{\circ}$  hinaus zu be-

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

<sup>2</sup> *Ann. chim. phys.* [6] 19 (1890), 35.

stimmen. Nach vergeblichen Versuchen, dieselbe durch Beobachtung der Temperatur, bei welcher der Bodenkörper verschwindet, zu ermitteln, führte folgendes Verfahren zum Ziel.

Feingepulverte Jodsäure und Wasser wurden im zugeschmolzenen Glasrohr innerhalb eines Ölbades von konstanter Temperatur 2—3 Stunden geschüttelt und eine halbe bis eine Stunde bei derselben Temperatur gut absitzen gelassen. Die Trennung der geklärten Lösung vom Bodenkörper behufs Analyse würde bei den Versuchstemperaturen oberhalb 100° Schwierigkeiten machen; mir kam daher die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit der Jodsäure in den

Löslichkeit der Jodsäure in Wasser.

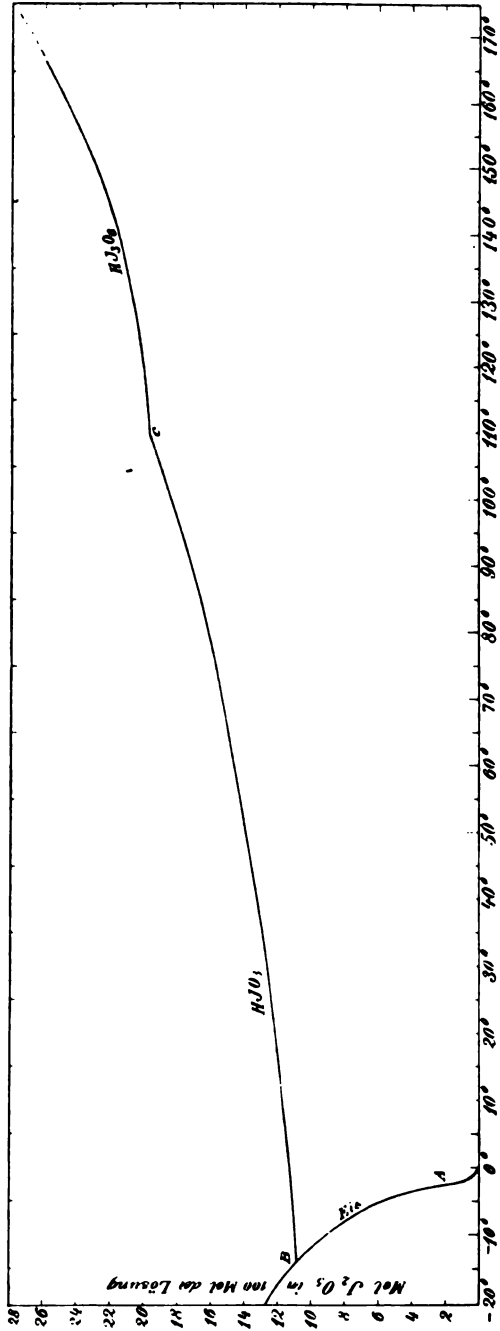


Fig. 4.

viskosen Lösungen zu statten, welche erlaubte, die Röhren schnell auf 0° abzukühlen, ohne daß merkliche Mengen der Jodsäure auskristallisierten. Von der überstehenden, abgekühlten, klaren, honigdicken Lösung wurde ein Teil zur Analyse mit einem scharfen Glaslöffelchen entnommen. Die erhaltenen Werte sind ebenfalls in der Tabelle weiter unten zusammengestellt.

In einigen Fällen wurde auch der Bodenkörper analysiert. Die Kristalle, welche sich dicht zusammengeballt abgesetzt hatten und infolgedessen nur noch wenig Mutterlauge enthielten, wurden auf Ton und Fließpapier abgepresst, in einigen Fällen auch mit Alkohol abgespült oder kurze Zeit bei der Schütteltemperatur getrocknet, und dann der Gewichtsverlust bei 190—195° bestimmt. So wurden immer übereinstimmende Werte erhalten. Z. B. gaben 4.896 g eines Bodenkörpers von einem Schüttelversuch bei 125° einen Gewichtsverlust von 0.090 g = 1.84%; die Formel  $J_2O_6 \cdot \frac{1}{3}H_2O$  verlangt einen Verlust von 1.77%. Ähnliche Zahlen wurden auch bei den höheren Temperaturen erhalten. Also auch hier gibt sich zu erkennen, daß der Formel  $J_2O_6 \cdot \frac{1}{3}H_2O$  eine bestimmte chemische Verbindung entspricht. Es sei noch hinzugefügt, daß dieselbe bei den Schüttelversuchen deutlich kristallisiert erhalten wurde.

#### 4. Tabellarische Zusammenstellung und graphische Darstellung.

Die Werte für die Löslichkeit der Jodsäure habe ich in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

(S. Tabelle, S. 343.)

Die mit\* bezeichneten Werte sind Molekulargewichtsbestimmungen entnommen (siehe weiter unten), die Punkte *B* und *C* sind interpoliert.

In Fig. 4 (S. 341) ist die Löslichkeit der Jodsäure unter Benutzung der letzten Spalte der Tabelle graphisch dargestellt. Man sieht drei Kurven, entsprechend den Bodenkörpern Eis,  $HJO_3$  und  $HJO_3 \cdot J_2O_6$ . Für Jodpentoxyd liegen keine Löslichkeitsbestimmungen vor. *B* gibt den eutektischen Punkt für Eis und Jodsäure wieder, *C* den Übergangspunkt für  $HJO_3$  und  $HJ_3O_8$ . Eine bemerkenswerte Form besitzt die Eiskurve. Sie zeigt eine S-förmige Gestalt mit einem Wendepunkt etwa bei *A*.

Kürzlich ist eine Abhandlung von MEEBURG<sup>1</sup> erschienen.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 380.



Bodenkörper	Temperatur in °	g HJO <sub>3</sub> in 100 g Lösung	g J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 g Lösung	Mol H <sub>2</sub> O auf 1 Mol J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mol J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf 100 Mol H <sub>2</sub> O	Mol J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 Mol d. Lösung	
Eis *	-0.80	1.78	1.69	1076	0.09298	0.0929	
	-0.67	4.35	4.13	429.8	0.2327	0.232	
	-1.01	7.17	6.81	253.6	0.3943	0.393	
	-1.90	17.66	16.75	92.05	1.086	1.075	
	-2.38	27.65	26.22	52.13	1.918	1.882	
	-4.72	54.19	51.42	17.50	5.714	5.404(A)	
	-6.32	60.72	57.61	13.63	7.337	6.836	
	-12.25	71.04	67.40	8.96	11.16	10.05	
	-13.5	72.2	68.5	8.52	11.7	10.5	
	-15	73.8	70.0	7.93	12.6	11.2	
	-19	76.2	72.3	7.10	14.1	12.3	
	Eis + HJO <sub>3</sub>	-14	72.8	69.1	8.29	12.1	10.8(B)
	HJO <sub>3</sub>	0	74.1	70.3	7.82	12.8	11.3
+16		75.6	71.7	7.30	13.7	12.0	
40		77.7	73.7	6.60	15.1	13.2	
60		80.0	75.9	5.88	17.0	14.5	
80		82.5	78.3	5.14	19.4	16.3	
85		83.0	78.7	5.00	20.0	16.7	
101		85.2	80.8	4.39	22.8	18.6	
HJO <sub>3</sub> + HJ <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	110	86.5	82.1	4.05	24.7	19.8(C)	
HJ <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	125	87.2	82.7	3.87	25.9	20.6	
	140	88.3	83.8	3.59	27.9	21.8	
	160	90.5	85.9	3.05	32.8	24.7	

die eine Löslichkeitsbestimmung der Jodsäure bei 30° enthält. Der dort mitgeteilte Wert 76.70% HJO<sub>3</sub> stimmt mit dem überein, der sich aus den meinen für 30° interpolieren läßt.

### III. Löslichkeit der Jodsäure in Salpetersäure.

Die Jodsäure gilt als schwer löslich in Salpetersäure. Ich habe zur Orientierung einige Löslichkeitsbestimmungen nach der thermometrischen Methode mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.168 bei 16° (27.73% HNO<sub>3</sub>)<sup>1</sup> und vom spez. Gew. 1.255 bei 17° (40.88% HNO<sub>3</sub>)<sup>1</sup> ausgeführt. In folgender Tabelle stelle ich einige interpolierte Werte mit den entsprechenden für Wasser zusammen, und zwar geben die

<sup>1</sup> Vergl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, 2. Aufl., S. 193.

Zahlen an, wie viel Gewichtsprocente  $\text{HJO}_3$  in der gesättigten Lösung enthalten sind:

Temperatur in °	Lösungsmittel		
	Wasser	Salpetersäure von 27.73 % $\text{HNO}_3$	Salpetersäure von 40.88 % $\text{HNO}_3$
0	74.1	18	9
20	75.8	21	10
40	77.7	27	14
60	80.0	38	18

Wie man sieht, ist die Löslichkeit der Jodsäure in Salpetersäure bedeutend niedriger als in Wasser. Bei 0° sinkt die Löslichkeit der Jodsäure durch Zusatz von Salpetersäure verhältnismäßig schneller als bei 60°. Bemerkenswert ist ferner, daß auch in Salpetersäure die Fähigkeit der Jodsäure, übersättigte Lösungen zu bilden, nicht verloren geht. In wasserfreier Salpetersäure ist die Löslichkeit der Jodsäure, resp. ihres Anhydrids sehr gering.

#### IV. Bestimmung des Molekulargewichtes und der elektrischen Leitfähigkeit.

Nach OSTWALD<sup>1</sup> zeigen die molekularen Leitfähigkeitswerte der Jodsäure wesentliche Verschiedenheiten gegen die der anderen analog zusammengesetzten Halogensäuren. Weiter fanden ROSENHEIM und LIEBKNECHT<sup>2</sup>, daß der aus Molekulargewichtsbestimmungen nach der LANDSBERGERSCHEN Siedemethode berechnete VAN'T HOFFsche Faktor  $i$  für eine einbasische Säure auffallend niedrige Werte besitzt, insbesondere auch in Anbetracht der guten elektrischen Leitfähigkeit der Jodsäure:

g $\text{HJO}_3$ auf 100 g $\text{H}_2\text{O}$	Temperatur- erhöhung in °	Gefundenes scheinbares Molgewicht	Faktor $i$
3.31	0.120	148	1.23
3.46	0.111	162	1.09
5.27	0.165	166	1.06
5.47	0.190	150	1.17
5.51	0.196	146	1.20
5.56	0.184	157	1.12
5.85	0.201	151	1.16
6.05	0.230	137	1.28
10.74	0.385	145	1.21
29.95	0.772	202	0.87

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 32 (1885), 300.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* 308 (1899), 40.

Wie die beiden letztgenannten Autoren gezeigt haben, lassen sich die von ihnen, bezw. von OSTWALD gefundenen Zahlen erklären, wenn man annimmt, daß die Jodsäure eine zweibasische Säure von der Formel  $H_2J_2O_6$  ist.

Als ich bei den Löslichkeitsbestimmungen bemerkte, daß das Eis selbst aus viskoserer Lösungen leicht und schnell kristallisierte, habe ich eine Reihe Molekulargewichtsbestimmungen nach der RAOULT-BECKMANNschen Gefriermethode ausgeführt.

g $HJ_2O_6$ auf 100 g $H_2O$	Gefrierpunkts- erniedrigung	Scheinbares Molekulargewicht	Faktor $i$
0.5911	0.108	101.3	1.737
1.257	0.218	106.6	1.649
1.817	0.300	109.5	1.606
2.576	0.414	115.1	1.528
3.036	0.483	116.3	1.513
3.268	0.507	119.3	1.475
4.558	0.672	125.4	1.408
5.680	0.799	131.5	1.337
6.008	0.831	133.8	1.315
7.729	1.007	142.0	1.239
13.58	1.478	170.0	1.035
21.45	1.900	208.8	0.842
38.18	2.885	296.2	0.594
118.3	4.722	463.4	0.380 (A)
154.6	6.32	452.6	0.389
245.3	12.25	370.5	0.475

Diese Versuche sind durchweg mit 20—21 ccm Lösung ausgeführt. Das Gefrieren wurde durch Impfen mit dem OSTWALDSchen Impfstift eingeleitet. In obiger Tabelle sind nur solche Werte aufgenommen, bei denen die Unterkühlung  $0.2^\circ$ — $0.4^\circ$  betrug. Angewandt wurde ein in  $\frac{1}{100}$  Grade geteiltes BECKMANNsches Thermometer, das noch  $\frac{1}{1000}$  Grade mit der Lupe leicht schätzen liefs; nur die beiden letzten Werte sind mit einem in  $\frac{1}{10}$  Grade geteilten Thermometer ausgeführt. Die Temperatur des Kältebades wurde etwa  $3$ — $4^\circ$  unter der jeweiligen Gefriertemperatur gehalten.

Mit diesen Versuchen innerhalb der Versuchsfehler in Übereinstimmung sind einige ältere Versuche aus den Jahren 1886 und 1888: (S. Tabelle, S. 346.)

In Figur 5 habe ich die Abhängigkeit des scheinbaren Molekulargewichtes der Jodsäure von der Konzentration der wässrigen Lösung

g $\text{HJO}_3$ auf 100 g $\text{H}_2\text{O}$	Gefrierpunkts- erniedrigung	Faktor $i$	Beobachter
2.009	0.35	1.650	LANDOLT <sup>1</sup>
4.007	0.69	1.688	„
5.013	0.85	1.607	„
8.012	1.05	1.247	„
10.019	1.30	1.281	„
4.4	0.61	1.82	RAOULT <sup>2</sup>

graphisch dargestellt. Die hier gefundenen Werte für das scheinbare Molekulargewicht liegen größtenteils zwischen den beiden von der Theorie für eine einbasische Jodsäure  $\text{HJO}_3$  gegebenen Grenzwerten 175.87 und 87.94 und nur teilweise zwischen den für  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$

Abhängigkeit des scheinbaren Molekulargewichtes der Jodsäure von der Konzentration der wässrigen Lösung.

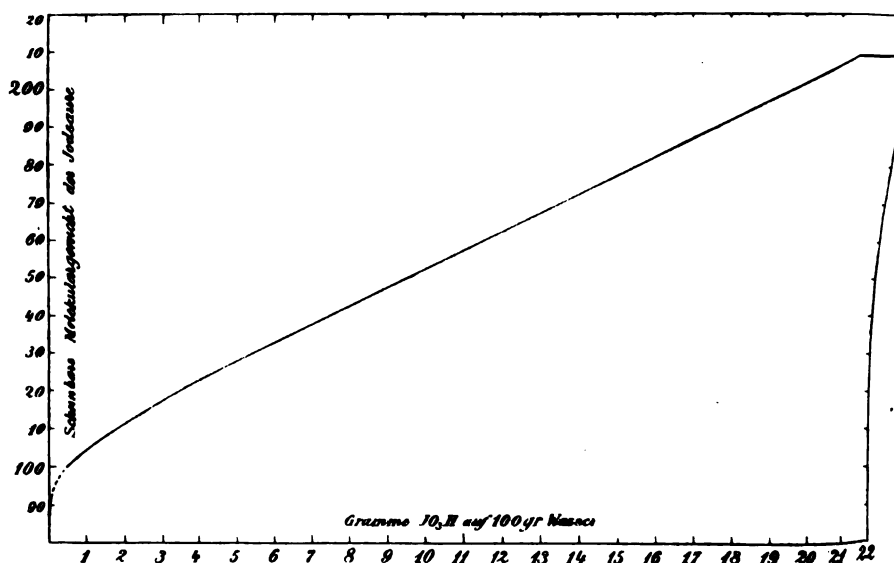


Fig. 5.

geforderten Werten 351.72 und 117.25. Sie zeigen im Gegensatz zu den nach der LANDSBERGERSchen Methode ermittelten Zahlen eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration der

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 19 (1886), 1361.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 2 (1888), 488.

Lösung; sie nehmen mit der Verdünnung rasch ab und nähern sich schliesslich dem für die völlig dissoziierte Jodsäure verlangten Grenzwerte 87.94. In sehr verdünnter Lösung sind daher unzweifelhaft Einzelmoleküle der Jodsäure vorhanden. Wie besonders die für den Faktor  $\alpha$  erhaltenen Zahlen deutlich zeigen, werden jedoch schon bei ziemlich geringen Konzentrationen Werte erhalten, die mit der guten Leitfähigkeit der Jodsäure nicht im Einklang stehen. Es sei noch hinzugefügt, dass, wenn wir auch konzentrierte Lösungen heranziehen, für das scheinbare Molekulargewicht etwa bei einem Gehalt von 118.3 g Jodsäure auf 100 g Wasser ein Maximum von 463.4, sowie für den Faktor  $i$  ein Minimum von 0.38 erreicht wird; diese Punkte entsprechen dem Wendepunkt *A* der Eiskurve in Figur 4.

Zur weiteren Prüfung habe ich das elektrische Leitvermögen der Jodsäure bei verschiedenen Temperaturen nach der Methode von KOHLRAUSCH bestimmt, zumal da über den Einfluss der Temperatur auf dasselbe nichts bekannt war.

$\nu$	Molekulare Leitfähigkeit der Jodsäure bei							nach OSTWALD bei 25°
	0°	18°	25°	50°	60°	75°	80°	
1/2	74.7	106.2	117.5	152	—	175	—	—
1	102	140	154	197	210	223	—	—
2	126	175	192	243	259	275	279	198
4	150	210	230	294	313	333	337	229
8	173	243	268	345	367	395	402	268
16	194	271	301	391	419	453	463	301
32	210	297	328	431	465	507	519	327
64	223	316	350	464	502	552	566	349
128	231	328	364	486	526	582	597	364
256	236	335	372	498	540	600	615	371
512	239	340	377	506	549	612	628	376
1024	239	341	380	510	553	618	634	377

In der letzten Spalte sind die Werte von OSTWALD<sup>1</sup> zum Vergleich hinzugefügt. Meine Werte für 25° stimmen mit denselben gut überein. Es sei noch erwähnt, dass die beiden verdünntesten Lösungen bei den höheren Temperaturen eine mit der Zeit an, nähernd proportionale Abnahme der Leitfähigkeit zeigten, welche vermutlich von einer geringen Zersetzung der Jodsäure während des Versuches herrührt. In obiger Tabelle ist der höchste beob-

<sup>1</sup> l. c., sowie KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 167.

achtete Wert aufgenommen. Das Leitvermögen des destillierten Wassers ist in Abzug gebracht worden; es betrug bei 18°: 1.4 · 10<sup>6</sup>. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zeigt keine Eigentümlichkeiten. Die Dissoziation der Jodsäure nimmt mit der Temperatur nur wenig ab, wie folgende Tabelle ersehen läßt, in welcher  $\iota$  aus der molekularen Leitfähigkeit nach der Formel  $\iota = \frac{\Delta v}{\Delta_{1026}} + 1$  berechnet ist.

$v$	0°	18°	25°	50°	60°	75°	80°
1/2	1.313	1.311	1.309	1.298	—	1.283	—
1	1.427	1.411	1.405	1.386	1.380	1.361	—
2	1.527	1.513	1.505	1.476	1.468	1.445	1.440
4	1.628	1.616	1.605	1.576	1.566	1.539	1.532
8	1.724	1.713	1.705	1.676	1.664	1.639	1.634
16	1.812	1.795	1.792	1.767	1.758	1.733	1.730
32	1.879	1.871	1.863	1.845	1.841	1.820	1.819
64	1.933	1.927	1.921	1.910	1.908	1.893	1.893
128	1.967	1.962	1.958	1.953	1.951	1.942	1.942
256	1.987	1.982	1.979	1.976	1.976	1.971	1.970

In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden, nach der Gefriermethode erhaltenen  $\iota$ -Werte, graphisch interpoliert, zusammengestellt.

$v$	g HJO <sub>3</sub> auf 100 g H <sub>2</sub> O	Faktor $\iota$	Korrigiert für das spez. Gew.		Spez. Gew. d. Lsg. bei 0°
			g HJO <sub>3</sub> in 100 ccm Lsg.	Faktor $\iota$	
1/2	37.41	0.601	35.17	0.639	1.2921
1	18.01	0.922	17.59	0.947	1.1491
2	8.908	1.195	8.793	1.211	1.0751
4	4.425	1.405	4.397	1.414	1.0375
8	2.206	1.565	2.198	1.571	1.0184
16	1.102	1.671	1.099	1.675	1.0088
32	0.5504	1.750	0.5496	1.752	1.0041

Wie man sieht, weichen die nach den beiden Methoden erhaltenen  $\iota$ -Werte stark voneinander ab. Dies kann nur zu einem geringen Teile<sup>1</sup> von den Unregelmäßigkeiten herrühren, welche nach KOHLRAUSCH<sup>2</sup> das Leitvermögen der Säuren in sehr verdünnten

<sup>1</sup> Vergl. hierzu auch ROTHMUND und DRUCKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 849.

<sup>2</sup> KOHLRAUSCH und HOLBORN, *Leitvermögen der Elektrolyte*, S. 92.

Lösungen zeigt. Dagegen werden die Abweichungen bedeutend kleiner, wenn man mit ROSENHEIM und LIEBKNECHT die Annahme macht, daß die Jodsäure sich mit zunehmender Konzentration polymerisiert, und die  $i$ -Werte dementsprechend umrechnet.<sup>1</sup> Neben Doppelmolekülen  $H_2J_2O_6$  können auch dreifache Moleküle  $H_3J_3O_9$  in Frage kommen. Mit Rücksicht auf die Existenz des anhydri-schen Drittelhydrats der Jodsäure  $HJ_3O_8$  und der zweifach-sauren Jodate, wie z. B.  $KH_2J_3O_9$ , würde diese Annahme eine besondere Wahr-scheinlichkeit besitzen. In der folgenden Tabelle seien die um-gerechneten Werte für das zweifache und das dreifache Molekül zusammengestellt:

g $HJO_3$ in 100 g Lösung	Für $H_2J_2O_6$		Für $H_3J_3O_9$	
	$i$ Gefr.	$i$ Leitf.	$i$ Gefr.	$i$ Leitf.
35.17	1.28	1.94	1.92	2.56
17.59	1.89	2.27	2.84	3.13
8.793	2.42	2.57	3.63	3.63
4.397	2.83	2.87	4.24	4.14
2.198	3.14	3.17	4.71	4.62
1.099	3.35	3.44	5.03	5.06
0.5496	3.50	3.64	5.26	5.39

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß in verdünnter Lösung die Jodsäure größtenteils in Einzelmoleküle zerfällt, habe ich bei der Berechnung des Faktors  $i$  aus dem Leitvermögen in der bekannten Formel  $i = 1 + (n - 1) \frac{A_v}{A_\infty}$  die Anzahl ( $n$ ) der Ionen, in welche das Molekül sich spalten kann, gleich 4, resp. 6 gesetzt.

Man sieht, daß die Annahme einer stufenweisen Polymerisation der Jodsäure mit zunehmender Konzentration sehr wahrscheinlich ist. Der maximale Betrag derselben ist jedoch nicht leicht festzu-stellen, im besonderen ist es auch keineswegs ausgeschlossen, daß in konzentrierteren Lösungen die Polymerisation noch weiter geht als oben angenommen. Die Spaltung der Jodsäure in der ver-dünnten Lösung in Einzelmoleküle mag mit einer Hydratation der Säure verbunden sein.

F. MYLIUS<sup>2</sup> hat wahrscheinlich gemacht, daß eine komplexe Zusammensetzung der Stoffe für die Fällung von Eiweiß Bedingung ist. Wie von demselben Forscher gefunden, fällt Jodsäure in kon-

<sup>1</sup> Siehe auch JAHN, Grundrifs der Elektrochemie (1895), S. 82.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 775.

zentrierter (20 % iger) Lösung Eiweifs, in verdünnter dagegen nicht. Die Eiweifsreaktion befindet sich also in Übereinstimmung mit den obigen Darlegungen.

### V. Allgemeines.

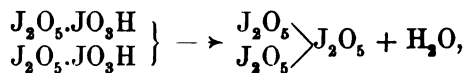
Von der Jodsäure sind nun folgende wohldefinierte, kristallisierbare Verbindungen festgestellt: Die gewöhnliche Jodsäure  $\text{HJO}_3$ , das Jodsäureanhydrid  $\text{J}_2\text{O}_5$  und die Anhydrosäure  $\text{HJ}_3\text{O}_8$ .

Die amorphe Modifikation der Jodsäure, welche ausserdem existiert, kann als stark übersättigte Lösung aufgefasst werden. Sie ist sehr hygroskopisch und kann durch Wasseranziehung kontinuierlich in gewöhnliche Jodsäurelösungen übergehen. In der Regel erfolgt jedoch schon vorher Kristallisation. Welche Verbindung sich dabei zuerst ausscheidet, ist nicht sicher. Unter den bekannten Verbindungen kommt dabei ausser der Jodsäure auch die Anhydrojodsäure in Frage, da die amorphe Modifikation in bezug auf die letztere Verbindung ebenfalls als übersättigte Lösung aufgefasst werden kann, wie sich aus der Kurvenzeichnung (Figur 4) leicht ersehen lässt, wenn man die Löslichkeitskurve für  $\text{HJ}_3\text{O}_8$  über den Schnittpunkt mit der  $\text{HJO}_3$ -Kurve verlängert. Während die kristallisierten Modifikationen in absolutem Alkohol unlöslich sind, wird die amorphe leicht davon aufgenommen.

Im Gegensatz zur amorphen Jodsäure zerfließt die kristallisierte nicht. Sie verwittert an trockener Luft leicht zu Anhydrojodsäure. An feuchter Luft geht diese Umwandlung allmählich wieder rückwärts. In ähnlicher Weise nimmt auch das Anhydrid beim Liegen an der Luft langsam Wasser auf.

Schließt man die Verwitterung der kristallisierten Jodsäure aus, so haben wir zwei Umwandlungspunkte zu verzeichnen, nämlich bei  $110^\circ$  und bei  $190\text{--}200^\circ$ .

Für die Anhydrojodsäure ist als einfachster stöchiometrischer Ausdruck die Formel  $\text{HJ}_3\text{O}_8$  zu betrachten. Die Wasserabspaltung aus derselben bei  $190\text{--}200^\circ$  nach der Gleichung:

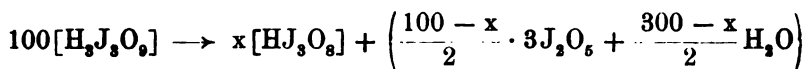


— in Analogie der Wasserentziehung bei organischen Säuren — würde zu dem Schema  $\text{J}_6\text{O}_{15}$  für das Jodsäureanhydrid führen.

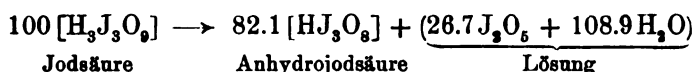
Es ist oben gezeigt worden, dass die Jodsäure schon in der Lösung wenigstens zum Teil polymerisiert ist und dass neben der dimolekularen Form die Annahme einer Polymerisation zu  $\text{H}_3\text{J}_3\text{O}_9$



nicht im Widerspruch mit der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit steht. In der Existenz der zweifachsauren Jodate, wie z. B.  $\text{KH}_2\text{J}_2\text{O}_6$ , kann man eine Stütze für diese Annahme sehen. Wir hätten dann für die Umwandlung der kristallisierten Jodsäure in die Anhydrosäure bei  $110^\circ$  dementsprechend die Gleichung:  $\text{H}_3\text{J}_3\text{O}_9 \rightarrow \text{HJ}_3\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , wonach die Bildung der Anhydrosäure durch einfache intramolekulare Wasserabspaltung erfolgen würde. Will man den Umstand berücksichtigen, daß das abgespaltene Wasser bei  $110^\circ$ , insbesondere im zugeschmolzenen Rohr, die Anhydrosäure teilweise auflöst, so können wir schreiben:



oder, da nach den Löslichkeitsbestimmungen  $x = 82.1$ ,



indem wir dabei bezüglich der Lösung unentschieden lassen, in welcher Form die Jodsäure darin vorhanden ist, und die Zusammensetzung auf das Anhydrid beziehen.

Es sei hierbei auch an die ähnlich wie die Jodsäure zusammengesetzte Metaphosphorsäure erinnert, von welcher eine ganze Reihe polymerer Formen bekannt sind. Nach TILDEN und BARNETT<sup>1</sup> hat die gewöhnliche Metaphosphorsäure eine Dampfdichte entsprechend der Formel  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ . Nach TANATAB,<sup>2</sup> WIESLER<sup>3</sup> existiert eine Trimetaphosphorsäure  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ . In Salzen existieren ferner noch Tetra- und Hexametaphosphorsäuren.<sup>4</sup> Zwischenprodukte zwischen Metaphosphorsäure und Phosphorpenoxyd sind dagegen bisher nicht aufgefunden.

Kristallwasserhaltige Jodsäuremodifikationen haben nicht erhalten werden können. Damit steht die Jodsäure scheinbar im Gegensatz zur Salpetersäure, welche durch die Fähigkeit zwei kristallisierbare Hydrate,  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , zu bilden ausgezeichnet ist. Allerdings sind diese auch nur bei tieferen Temperaturen existenzfähig, bei welchen die Jodsäurelösungen bereits glasartig erstarren. Andererseits haben wir bei der Jodsäure in der Anhydrosäure  $\text{HJ}_3\text{O}_6$

<sup>1</sup> *Chem. News* 73 (1896), 103.

<sup>2</sup> *Journ. russ. chem. Ges.* 30 (1897), 99. Vergl. *Chem. Centrbl.* 1898 II. 257.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 177.

<sup>4</sup> Siehe DAMMER, Bd. II, 1 (1894), S. 127 und Ergänzungsbd. (1903), S. 321 und 322.

eine Verbindung, für welche bis jetzt bei der Salpetersäure das Analogon fehlt. Bezüglich einer Zwischenstufe zwischen der Salpetersäure und ihrem Anhydrid liegt nur eine Angabe vor. Nach WEBER<sup>1</sup> soll ein Gemisch von Anhydrid und wasserfreier Säure bei  $-5^{\circ}$  zu einem Produkt von der Zusammensetzung  $N_2O_5 \cdot 2HNO_3$  erstarren. Die Individualität desselben ist jedoch noch nicht sicher gestellt.

#### Zusammenfassung.

1. Hydrate der Jodsäure sind nicht nachweisbar. Dagegen existiert aufer der gewöhnlichen kristallisierten Jodsäure  $HJO_3$  und dem Anhydrid  $J_2O_5$  noch eine Anhydrosäure  $HJ_3O_8$  als einheitliche kristallisierte Verbindung. Auferdem wird eine amorphe Modifikation der Jodsäure beschrieben.

2. Es wird die Eiskurve und die Löslichkeit der Verbindungen  $HJO_3$  und  $HJ_3O_8$  in Wasser und von  $HJO_3$  in Salpetersäure verschiedener Konzentration festgestellt. Die gesättigten Jodsäurelösungen sind meist stark viskos.

3. Übersättigte Lösungen sind leicht herstellbar. Je größer Übersättigung und Unterkühlung, desto langsamer erfolgt die Kristallisation der Säure beim Impfen.

4. Der kryohydratische Punkt liegt bei ca.  $-14^{\circ}$ , die Umwandlungstemperatur von  $HJO_3$  in  $HJ_3O_8$  bei  $+110^{\circ}$ , von  $HJ_3O_8$  in  $J_2O_5$  zwischen  $190^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ . Bei  $111-112^{\circ}$  (bei 766, resp. 775 mm Druck) siedet die gesättigte Jodsäurelösung mit  $HJ_3O_8$  als Bodenkörper.

5. Das scheinbare Molekulargewicht der Jodsäure in wässriger Lösung zeigt, wie sich aus Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode ergibt, eine starke Abhängigkeit von der Konzentration; es nimmt mit derselben schneller zu als die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit bei  $0^{\circ}$ . In verdünnter Lösung ist die Jodsäure vorwiegend als (dissoziiertes) Einzelmolekül vorhanden. Mit zunehmender Konzentration der Jodsäurelösung erfolgt sehr wahrscheinlich eine stufenweise Polymerisation der Säure.

6. Es wird die elektrische Leitfähigkeit der Jodsäure in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 147 (1872), 113.

*Charlottenburg, den 25. August 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen 8. September 1905.

# Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenide.

Von

LOTHAR WÖHLEB und H. KASARNOWSKI.

Mit 2 Figuren im Text.

KREUTZ<sup>1</sup> und später GIESEL<sup>2</sup> wiederholten den ROSESCHEN<sup>3</sup> Versuch der Färbung von Alkalihalogeniden durch Alkalimetall, benutzten dazu jedoch den Metaldampf, und GIESEL nahm an, daß die Färbung der Alkalimetallhalogenide durch Kathodenstrahlen nach GOLDSTEIN<sup>4</sup>, und ebenso die analoge durch Radiumstrahlen hervorgebrachte<sup>5</sup> identisch mit diesen Färbungen sei; denn ELSTER und GRITEL<sup>6</sup> zeigten, daß die Kathodenstrahlfärbung die gleiche lichtelektrische Empfindlichkeit (Zerstreuungsvermögen negativer Ladung) besaß wie feste Metalllösungen (Amalgame), und nahmen daher Metall als minimales Reduktionsprodukt in fester Lösung des Halogenids als färbendes Prinzip an, was mit der Herstellungsmöglichkeit der gleichen Halogenidfarben durch Metaldampf übereinstimmte. Versuche von WIEDEMANN und SCHMIDT<sup>7</sup> konnten als Bestätigung dieser Annahme gelten. Sie stellten zweifellos Entweichen von Halogen beim Bestrahlen der Halogenide mit Kathodenlicht fest und ebenso zweifellos alkalische Reaktion des Produktes. Sie fassen jedoch beide gleich gefärbte Substanzen, anders wie

<sup>1</sup> *Wiedem. Beibl.* 19 (1895), 636; 21 (1897), 54.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30 (1897), 156.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* 120, 1.

<sup>4</sup> *Wiedem. Ann.* 54 (1895), 371.

<sup>5</sup> GIESEL, *deutsch. physik. Ges.* 1900; Sitzung v. 5. Jan., und GOLDSTEIN, *Ber. d. Berl. Acad.* 1901; Sitzung v. 21. Febr.

<sup>6</sup> *Wiedem. Ann.* 59 (1896), 493.

<sup>7</sup> *Wiedem. Ann.* 64 (1898), 78, s. d. a. weit. Lit.

ELSTER und GETTEL sowie GIESEL, als Subhalogenide auf, nach dem Vorgehen ROSES sowie BUNSENS<sup>1</sup>, welcher als erster diese Färbung kathodisch bei der Elektrolyse von Rubidium- und Cäsiumchlorid erhielt. Dementgegen zeigte STOCKEM<sup>2</sup>, daß die Löslichkeit von z. B. Natrium in NaCl auch unter Druck nur sehr gering ist, nur bis zu 3.5 % steigt, bei kathodischer Abscheidung und Auflösung des Metalles nur 0.3—0.4 % beträgt, welcher Minderwert darauf zurückgeführt wird, daß Cl und Na sich bei seiner Anordnung der Elektrolyse wieder vereinigen konnten. STOCKEM glaubt daher, daß ein Subchlorid der Alkalien sich nicht bildet, und fügt hinzu, daß die Färbung wahrscheinlich nur Verunreinigungen zuzuschreiben ist, da ohne dieselben NaCl sich nicht färbte. Diese Vermutung hat kaum Wahrscheinlichkeit bei der sorgfältigen Reinigung, welche WIEDEMANN und SCHMIDT ihren Salzen vor der kathodischen Bestrahlung zuteil werden ließen, und in Anbetracht der Ähnlichkeit der Kathodenstrahl- und Metaldampffärbungen, insbesondere da etwa 15 verschiedene Salze sich durch Metaldampf färben ließen.

Die Möglichkeit, daß ein Subchlorid der Alkalimetalle in den Färbungen vorliegt, wird sogar wahrscheinlich durch die von BORCHERS und STOCKEM gefundene Bildung roten Calciumsubchlorids der theoretischen Zusammensetzung CaCl unter günstigen Versuchsbedingungen, zudem wurde von GUNTZ<sup>3</sup> eine Natriumverbindung von Bariumsubhalogenid erhalten, dessen Existenzfähigkeit HABER und TOLLOCZKO<sup>4</sup> auch aus dem Auftreten eines besonderen Potentials zwischen Barium und Bariumchlorid bei der Elektrolyse des letzteren geschlossen haben. Vergleicht man damit, daß nach KREUTZ sich Bariumchlorid mit Natriumdampf schön blau färben läßt, und wie wir hinzufügen können, auch Flussspat mit Calciumdampf eine tiefblaue Färbung von allergrößter Beständigkeit annimmt, genau wie durch Kathodenbestrahlung nach KREUTZ, so erscheint die Möglichkeit der Färbung von Alkalihalogeniden durch Subchloridbildung als Analogon mit den Erdalkalisubhalogeniden durchaus gegeben. Die von STOCKEM hervorgehobene gleiche Kristallform der gefärbten Salze mit den ungefärbten im Gegensatz zu der von Calciumchlorid verschiedenen des Calciumsubchlorids zeigt nur, daß der Einfluß

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 113 (1861), 336.

<sup>2</sup> *Metallurgie* 1 (1903), 20, s. a. BORCHERS u. STOCKEM, *Z. Elektr.* 8 (1902), 757.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 136 (1903), 749.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 426.

des aufgenommenen Metalles und somit vielleicht auch die Menge nur gering sein wird.

Fasst man die Subhalogenide als Komplex auf, so ist nach der **ABEGG-BODLÄNDERSCHEN** Elektroaffinitätstheorie<sup>1</sup> solche Bildung wahrscheinlicher für das weniger elektroaffine Jodid als für Chlorid, für Calcium z. B. mehr als für Barium. Demnach wird Subhalogenidbildung schwieriger bei den elektroaffinen Alkalien auftreten, am schwierigsten bei den Alkalifluoriden. Sie werden, wenn überhaupt, nur in geringem Grade diese Subhalogenidbildung zeigen. Damit stimmt überein, daß ein  $\text{Li}_2\text{Cl}$  bekannt ist (**GUNTZ**<sup>2</sup>), und ebenso Silbersubhalogenid. Das Subfluorid<sup>3</sup> des Silbers läßt sich besonders leicht aus dem löslichen Silberfluorid durch Eindampfen in einem Silbertiegel in gleichfalls lebhaft gefärbten schön grüngoldenen Bronzeblättchen gewinnen. Bei den Halogeniden der Alkalimetalle K, Na, Rb, Cs sind die genannten Färbungen zwar ebenfalls auf Subhalogenide zurückgeführt worden, eine Analyse solcher gefärbten Präparate liegt aber nicht vor; denn **STOCKEM'S** analysierte Produkte des Zusammenschmelzens von Natrium und Natriumchlorid waren nicht gefärbt.

Da **GIESEL** wie **ELSTER** und **GRITTEL** die Ursache der Färbung natürlichen Steinsalzes für identisch halten mit der durch Kathodenstrahlen und Alkalimetaldampf gefärbten, sie also auf Bildung „einer minimalen Menge eines Reduktionsproduktes“, Subchlorid oder Metall zurückführen, der Eine von uns aber eine abweichende Ansicht vertreten hat (s. u.), so beabsichtigten wir den Unterschied zwischen beiden Arten von Färbung, natürlicher oder künstlicher, zu präzisieren und, wenn möglich, dabei zu der schwierigen Frage nach der Ursache der Färbung beider etwas beizutragen.

Es sollen zunächst die Versuche am natürlichen blauen Steinsalz, darauf diejenigen an den künstlich gefärbten Alkalihalogeniden beschrieben werden. Analoge Versuche am natürlichen blauen Flussspat und dem von uns mit Calciummetall gefärbten sollen folgen. Der Unterschied zwischen beiden Arten wird darauf diskutiert werden mit den Schlüssen, welche sich daraus und aus den angestellten Versuchen für den Zusammenhang der Färbung durch Kathodenstrahlen sowie durch Alkali und Erdalkalimetall ergeben.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 453.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 121 (1895), 945.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 110 (1890), 1337 u. 112 (1891), 861.

**Die Steinsalzfärbung.** Die prachtvolle tiefblaue allochromatische Färbung mancher Steinsalzstücke von Stafsfurt und Wieliczka wird meist auf Beimengung organischer Substanz zurückgeführt. Auch der Eine von uns (L. WÖHLER<sup>1</sup>) hat gemeinsam mit K. VON KRAATZ-KOSCHLAU sich dieser Ansicht angeschlossen auf Grund der am blauen Steinsalz aufgefundenen und für organische Mineralfärbung allgemein als charakteristisch nachgewiesenen Postulate, nämlich des Entweichens von Kohlensäure beim scharfen Glühen in Sauerstoff unter Verbreitung eines spezifischen „organischen“ Geruchs, und, allerdings nur in einem Falle, gleichzeitigen Auftretens einer schwachen Thermolumineszenz mit weißem Licht, Anzeichen, die nur so lange währten, als die Farbe Bestand zeigte.

Die sehr sorgfältigen Untersuchungen von WITTJEN und PRECHT<sup>2</sup>, wonach 90 g des blauen Salzes beim Erhitzen im Vakuum bis zur Entfärbung, also bei 280°, zu kleine Mengen organischer Gase entwickelten — 11.5 mg CO<sub>2</sub>, entsprechend 0.0036% C. — als das nach Ansicht der Forscher sie die Färbung veranlassen könnten, widersprechen dem nicht. Der Farbstoff, welcher beim Erhitzen sich zersetzen wird, kann schwer ohne Zerstörung des Kristallgefüges bei der niedrigen Temperatur entweichen und wird bei der Zersetzung vielleicht auch nur zum Teil sich verflüchtigen; man kann jedenfalls ziemlich große Stücke durch Erwärmen ohne sichtbare Veränderung entfärben. Abscheidung von Kohle allerdings, wie sie L. WÖHLER<sup>3</sup> beim Glühen von Rauchtropas, Flußspat u. a. deutlich wahrnehmen konnte, tritt beim Steinsalz nicht eindeutig genug auf.

Wir führten deshalb die Analyse von etwa 20 g tiefblauen Steinsalzes von Leopoldshall in der Weise aus, daß die Stücke nach dem Kochen in Alkohol und Äther zur Entfernung äußerer Fettsuren gepulvert wurden, und das Pulver im Porzellanrohr, welches man im elektrischen Ofen auf 850° C. erhitzte, im Sauerstoffstrom zum Schmelzen gebracht wurde. Das entweichende Gas mit dem gesamten Kohlenstoff als Kohlensäure wurde direkt durch ein Verbrennungsrohr mit glühendem PbCrO<sub>4</sub> geleitet, zur Abgabe von Chlor oder Spuren schwefliger Säure, und durch ein Chlorcalciumrohr hindurch schließlich in den Kaliapparat zur Absorption der Kohlensäure.

<sup>1</sup> *Tschermaks Mineral. u. petrogr. Mittlg.* 18 (1899), 311.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 16 (1883), 1454.

<sup>3</sup> *Chem. Ztg.* 24 (1900), Nr. 45.

Das Resultat der Analyse war:

0.0579 % CO<sub>2</sub> und 0.0744 % H<sub>2</sub>O = 0.0158 % C und 0.0083 % H<sub>2</sub>.

Der Wert an Kohlenstoff ist gering, wenn auch viermal so groß als der von WITTJEN und PRECHT gefundene, so daß der Mangel an sichtbarer Kohleabscheidung begreiflich ist. Auch am Flussspat, am Rauchquarz und anderen Mineralien, bei welchen man nach L. WÖHLER und K. VON KRAATZ-KOSCHLAU, in Übereinstimmung mit WYROUBOFF, FORSTER u. a. organische Färbung annehmen darf, ist nach den Analysen genannter Forscher nicht mehr Kohlenstoff vorhanden, nur 0.007—0.017 %, und der dunkelviolette Schneeberger Flussspat hat fast den gleichen Kohlenstoffgehalt von 0.014 % wie der von uns im Steinsalz gefundene von 0.016 %.

Die Beobachtung von WITTJEN und PRECHT, daß das blaue Salz feinst gepulvert reinweiß erscheint, muß an einem recht hellen Stück gemacht worden sein. Die von uns untersuchten Leopoldshaller tiefblauen Stücke sind auch feinst gepulvert schön blau, und das Pulver behält auch beim tagelangen Verreiben unter Wasser seine Farbe, soweit es sich nicht farblos darin löst, ebenso in Alkohol und Äther.

Die Annahme einer „optischen Erscheinung“ nur durch Anordnung der Moleküle bedingt,<sup>1</sup> muß daher abgewiesen werden,<sup>2</sup> wenn gleich das plötzliche Verschwinden der Färbung beim raschen Erwärmen auf 260—270° in Sauerstoff, bei 280—290° in Wasserstoff, wie wir die Entfärbungstemperatur feststellten, ohne wahrnehmbare Veränderung des Kristalls etwas Befremdendes hat, das ja auch mit dieser Deutung ausgedrückt werden soll. Ein deutlicher Übergang der Farbe über violett und rosa ist jedoch beim langsamen Erwärmen auch hier wie bei dem organisch gefärbten blauen Flussspath wahrzunehmen.

Die Temperatur der Entfärbung ist in Übereinstimmung mit WITTJEN und PRECHTS Resultat unterhalb 280°, steht dagegen im Widerspruch mit KREUTZs Angaben, der in Wasserstoff bei 600° noch keine Entfärbung wahrnahm. KREUTZ hat anscheinend, ohne Temperaturkonstanz und eventuell Entfärbung abzuwarten, weiter erhitzt. Der Unterschied in der Entfärbungstemperatur in Wasserstoff und Sauer-

<sup>1</sup> J. B. 1885, 322.

<sup>2</sup> Die frühere Annahme von Eisen als färbenden Bestandteil ist bereits als irrig nachgewiesen. (L. WÖHLER u. K. VON KRAATZ-KOSCHLAU, *Tscherm.* l. c.)

stoff ist zu klein, um von Bedeutung zu sein. Im Chlorstrom war die Entfärbung etwas niedriger, bei 240°. Die Bestimmung geschah so, daß die Stücke Steinsalz in einem Verbrennungsrohr, durch welches Wasserstoff, bezw. Sauerstoff oder Chlor strich, mit einem kleinen Brenner erhitzt wurden, bis die gewünschte Temperatur erreicht war, bei welcher man sie alsdann 10—15 Minuten beliefs. Die Stücke waren in Berührung mit der Lötstelle eines Thermoelements. Beim Aufhellen der Farbe wurde bis zur Entfärbung ohne Temperatursteigerung weiter erhitzt.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden,<sup>1</sup> daß die färbenden organischen Substanzen nur in diluter Verteilung, als feste Lösung oder in anderer Verbindung mit der Mineralsubstanz, färben wird, während Einschlüsse organischer Substanz in organisch gefärbten Mineralien zwar zweifellos in Beziehung zur Färbung stehen und daher auch ähnlichen Geruch beim Glühen zeigen, aber nicht dilut verteilt sind und deshalb auch nicht färben. Steinsalz scheint einen Beweis dafür zu geben, daß allein die Anordnung der organischen Substanz, sei es als Gas, Flüssigkeit oder feste Form, die Färbung bedingt. Es zeigten nämlich die farblosen Teile des bekanntlich nur partienweise blau gefärbten Steinsalzes in gleicher Weise äußerlich gereinigt und geglüht, annähernd dieselbe Menge organischer Substanz:

	0.0546 % CO <sub>2</sub>	und	0.1129 % H <sub>2</sub> O
entsprechend	0.0149 % C	und	0.0127 % H <sub>2</sub> .

Der enorme Einfluß feiner Verteilung auf die Färbung zeigt sich mannigfaltig, und wir erinnern an die gefärbten Gläser (insbesondere Rubinglas), kolloide Metallösungen grüner, roter, gelber, brauner Farben, Färbung von Silberchlorid durch Spuren von Silber oder Silbersubchlorid, die Spuren Farbstoff pflanzlicher und tierischer Produkte, die zuweilen trotz geringer Eigenfärbung in minimaler Menge große Substanzquantitäten stark zu färben vermögen. Auch die häufige Erscheinung verschiedener Färbung durch ein und dieselbe Substanz in minimaler Menge unter gleichen Bedingungen zeigt den noch kaum studierten Einfluß der Anordnung des Farbstoffes. Wir denken hierbei an die bald braune, bald grüne Färbung des Ägerins, die nach früheren Untersuchungen<sup>2</sup> auch am künst-

<sup>1</sup> L. WÖHLER, *Chem. Ztg.* 1. c.

<sup>2</sup> L. WÖHLER, *Chem. Ztg.* 24 (1900), 111 f.



lichen Ägerin herzustellen ist, und beide Male dem Eisenoxydsilikat zuzuschreiben ist, ebenso an den künstlichen Korund, der durch Zusatz von Chromat in ein und derselben Schmelze als blaue, gelbe, grüne und violette Partien erhalten werden kann,<sup>1</sup> und sich in der Natur in den gleichen Farben findet (Rubin, Saphir und orient. Saphir).

Wir haben auch den Versuch gemacht, mit Kohlenwasserstoffen unter Druck auskristallisierendes NaCl zu färben, aber ohne Erfolg. In einem Autoklaven wurde eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung mit einigen Tropfen amerikanischen Rohpetroleums versetzt und 50—60 Stunden bei 100 Atm.-Druck auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich die auskristallisierten Würfel durchaus farblos.

### Über die durch Metall künstlich gefärbten Alkali- und Erdalkalihalogenide.

Das Wichtigste schien uns, Analysen der gefärbten Salze auszuführen, um die Mengen der Beimischung kennen zu lernen. Zunächst wurden daher Alkalihalogenide im Metaldampf nach KRAATZ und GIESEL gefärbt. Im schwerschmelzbaren evakuierten Verbrennungsrohr wurden Stücke farbloser Halogenide im Eisenschiffchen oder ohne solches zwischen Stücke von metallischem Natrium gebettet, doch so, daß nur der Dampf des verflüchtigten Metalls das Salz erreichte, und das Rohr im Verbrennungssofen bis zur dunkeln Rotglut erhitzt. Die Temperatur muß natürlich so hoch sein, daß das Metall verdampft, aber unterhalb des Schmelzpunktes der Salze bleiben, da sie im geschmolzenen flüssigen Zustande keine Färbung annehmen. Steinsalzwürfel färbten sich dabei vollständig im ganzen Stück braunblau bis rotviolett, stark pleochroitisch und die Farben waren am tiefsten an den Kanten. Kaliumdampf färbt gerade so, anscheinend aber weniger stark. Gereinigt von anhängendem Metall wurden die Steinsalzstücke alsdann durch kalten Alkohol, durch siedenden Alkohol und schließlich mit gesättigter Salzlösung oder Wasser. Mit gesättigter Salzlösung tritt gar keine Veränderung, mit frischem Wasser nur soweit Entfärbung ein, als Lösung erfolgt, weil bei der niedrigen Temperatur das Metall dem Wasser oder seinem Dampf nicht zugänglich ist, ebensowenig darüber geleitetem Chlorgas, das nur dann beschleunigt entfärbt, wie wir feststellten, wenn auf die Temperatur erhitzt wird, bei welcher das entfärbende Gas in den Kristall hineingeht oder auch der Natriumdampf wieder daraus entweichen kann. Diese

<sup>1</sup> L. WÜHLER u. K. v. KRAATZ-KOSCHLAU, *Tscherm.* 18 (1899), 457.

Temperatur liegt für Sauerstoff bei 570°, für die Entfärbung in Chlor bei 480°. Bromkalium entfärbt sich bei etwa 330°, Jodkalium schon bei 330°. Doch sind die Entfärbungstemperaturen nicht sehr scharf, und tief gefärbte Kristalle können etwas höhere Erhitzung vertragen. Beim Schmelzen entfärben sich die gefärbten Salze sämtlich. Mit fortwährend erneutem Wasser trat bis zur völligen Auflösung des Stückes immer wieder Wasserstoffentwicklung ein, und das Wasser reagierte jeweils alkalisch.

Die Färbung erscheint schon nach kurzer Zeit (15 Min. Glühens) und wird auch nach längerer Dauer nicht tiefer. Die schnelle Einstellung des Gleichgewichts läßt schließen, daß die Menge aufgenommenen Metalls nur gering ist. Auffallend ist aber, daß diese nach unserer Bestimmung nur so gering ist, daß sie unterhalb der Fehlergrenzen einer gewöhnlichen Analyse liegt.

Gefunden: Natrium 39.53 und 39.34% Chlor 60.7 und 60.53%  
 Berechnet: für NaCl 39.40% 60.60%

Chlorkalium färbt sich, wie GIESEL schon fand, durch Kaliumdampf wie durch Natriumdampf violett, beim Erhitzen indigblau werdend. Bromkalium wurde durch Kaliumdampf tief kobaltblau und änderte sich auch bei Erhitzen bis zur Entfärbung nicht; mit Natrium färbt es sich anscheinend weniger intensiv blau.<sup>1</sup> Jodkalium wird durch Natriumdampf, sowie durch Kaliumdampf saphirblau gefärbt, doch ist dabei zu bemerken, daß die Jodide frisch hergestellt entschieden grünen Ton besitzen, besonders deutlich bei schwacher Färbung, die freiwillig nach kurzer Zeit in blau übergeht.

STOCKEM hatte durch Elektrolyse der Salze überhaupt keine Metalllösung in ihnen feststellen können und führt dieses teils auf die Wiedervereinigung von Chlor und Natrium, teils auf zu langsames Erkalten der großen Menge elektrolysierten Salzes zurück, wobei das Metall als solches sich diskret abschied. Daraus und ferner aus dem Verschwinden der Färbung beim jeweiligen Schmelzen der Salze, endlich auch aus dem allmählichen Verblässen der Kathodenstrahlfärbung auch bei Luftabschluß (GOLDSTEIN) schlossen

<sup>1</sup> Bei der FITTIGSchen Synthese (GATTERMANN, Praxis, 6. Aufl., S. 286), aus  $\text{BrC}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  mit Natriummetall in ätherischer Lösung ist das entstehende Natriumbromid stets dunkelblau gefärbt. Da die Färbung an feuchter Luft sofort verschwindet, im Vakuum haltbar ist, so dürfte hier die gleiche Erscheinung vorliegen, wie bei der Färbung von NaBr durch Metaldampf.

wir, daß die gefärbten Salze bei gewöhnlicher Temperatur keinen Gleichgewichtszustand mehr darstellen, das gebildete Subchlorid oder die feste Lösung von Metall vielmehr im metastabilen Zustand sich befindet. Es mußte sich daher eine gröfsere Menge gelösten Metalls in den Salzen erhalten lassen, wenn die Elektrolyse so ausgeführt wurde, daß das anodische Halogen abgesaugt, außerdem aber nur kleine Mengen Salz angewandt und durch die elektrische Energie selbst von innen heraus im Schmelzen erhalten wurden. Dadurch fand von außen schwache Abkühlung durch Luft statt, so daß, wie beabsichtigt war, an der kathodischen Tiegelwand bei entsprechender Stromstärke sich eine halbweiche, aber noch leitfähige Kruste bilden konnte. Diese allein zeigte nach der Stromunterbrechung schöne Färbung, während der geschmolzene Teil, insbesondere an

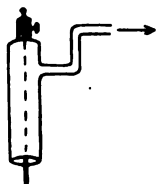


Fig. 1.



Fig. 2.

der Anode, Stellen großer Stromdichte, farblos war. Noch auffallender läßt sich dies zeigen, wenn der Eisentiegel, der als Kathode diente, — Anode war ein Graphitstab mit der Fig. 1 skizzierten Vorrichtung zum Absaugen des Halogens durch die Wasserstrahlpumpe — während des Stromdurchgangs von außen durch Luft oder Wasser bis zur Unterbrechung des Stromes, also bis zum Erstarren der Schmelze an der Kathode stark abgekühlt wurde. Direkt an der gesamten Kathodenwand und an der Oberfläche war dann die erstarrte Schmelze am tiefsten gefärbt. Die Dicke der gefärbten Schicht (Fig. 2) war am größten an der am schnellsten gekühlten Stelle, die tiefste Färbung da, wo die Stromdichte am stärksten war, gegenüber der Anode, aber nur in dünner Schicht, da gerade dort das Metall infolge Durchsaugens von Luft und durch Verflüchtigung infolge hoher Temperatur schnell entfernt oder oxydiert war. Von der Zone tiefer Färbung findet dann Übergang zum farblosen Kern der Schmelze statt, wobei z. B. die Farbe der an der Kathode saphirblauen Jodkaliumschmelze grün aussieht. Von selbst tritt die Abkühlung an den Wänden ein und damit eine Färbung der kathodischen Schmelze, wenn das merkwürdige Phäno-

men einer „Überspannung“, das an der Graphitanode bei der Elektrolyse von Chloriden, nicht bei Bromiden und Jodiden zu beobachten ist und von P. WÖHLER<sup>1</sup> studiert und gelegentlich der Elektrolyse von  $\text{CaCl}_2$  soeben beschrieben wurde, sich herausgebildet hat und durch Öffnen und Wiederschließen des Stromes verschwindet. Die Spannung ist anfangs hoch und schwankt stark, wobei Chlorkalium z. B. mit 5—8 Ampère im rotglühenden geschmolzenen Zustand erhalten wurde. Durch eine Gasdüse anscheinend (Chlorkohlenstoffbildung?) entsteht plötzlich ein Lichtbogen zwischen Elektrode und Schmelze, und beim Öffnen und Wiederschließen des Stromes sinkt alsdann die Spannung auf 5 Volt; die Stromstärke steigt auf konstant 15 Amp. Die Schmelze kühlt sich aber dabei so stark ab, daß sie am Rande halberstarrt, und nach Unterbrechung der Elektrolyse erscheint die erstarrte Zone gefärbt. Chlorkalium war bei 5 Volt und 15 Amp. violett gefärbt, Bromkalium tiefblau, Jodkalium grünblau, wie durch Färbung mit Kaliummetall, nur tiefer, Rubidiumchlorid wieder saphirblau.

Dagegen werden beim Versuche, aus Metall und Salz durch Zusammenschmelzen in Wasserstoff eine Lösung zu erzielen infolge Glühens, bis der Metaldampf aus den undichten Stellen austritt, höchstens an der Oberfläche, wo Wasserstoffzufuhr am meisten das von außen erhitze Gefäß abkühlt und dadurch den festen oder halbfesten Aggregatzustand herausbildet, Spuren von färbendem Metaldampf zurückbleiben. Auch das wurde durch Experiment bestätigt. Nach Angabe STÖCKEMs beim Natriumchlorid wurde im Eisentiegel Chlorkalium mit Kaliummetall in Wasserstoff geschmolzen, während durch ein Nickelrohr im Eisendeckel kleine Stückchen Kalium nachgegeben und weitergeglüht wurden, bis der Metaldampf mit dem Wasserstoff entwich. Nach dem Erkalten war die gesamte Oberfläche, aber auch nur diese, in dünner Schicht tief violett gefärbt, die übrige Schmelze war farblos.

Aus diesen Versuchen geht zweifellos hervor, daß das Metall allein die Färbung veranlaßt, nicht etwa eine Verunreinigung. Die gelösten Metallmengen sind indessen so gering, daß eine gewöhnliche Gewichtsanalyse beim Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium und Chlorrybidium versagte. Es wurden Kristallstückchen genommen, die schön gefärbt und klar durchsichtig waren, und mit kaltem und kochendem Alkohol gewaschen; das Metall wurde als Sulfat bestimmt, das Halogen als Silbersalz.

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 617.

Kaliumchlorid:

Gefunden: 52.64; 52.76; 52.72 % Kalium; 47.01 % Chlor  
 Berechnet: für KCl 52.48 % „ ; 47.52 % „

Kaliumbromid:

Gefunden: 33.14 % Kalium  
 Berechnet: 32.87 % „ .

Kaliumjodid:

Gefunden: 23.70; 23.81; 23.67 % Kalium  
 Berechnet: 23.58 % „ .

Rubidiumchlorid:

Gefunden: 71.1; 70.67 % Rubidium; 29.15 % Chlor  
 Berechnet: 70.70 % „ ; 29.30 % „ .

Nach BORCHERS und STOCKEM bildet sich Calciumsubchlorid aus Calciumchlorid und Calciummetall unter günstigen Bedingungen als reines Produkt. So war anzunehmen, daß auch Flußspat metallisches Calcium, wenn auch vielleicht nur in geringer Menge aufnehmen, durch seinen Dampf sich färben würde. Fluorkalium und Fluornatrium lassen sich freilich weder durch Metaldampf, wie wir GIESELS Beobachtungen bestätigen können, noch durch Kathodenstrahlen (GOLDSTEIN) färben. Dadurch wäre die Möglichkeit zu einem analogen Vergleich mit dem prachtvoll gefärbten natürlichen Flußspat gegeben. Allerdings hat GIESEL ebensowenig wie Fluorkalium auch das Fluorcalcium mit Alkalidampf zu färben vermocht, und er hält auch den Einfluß der Art des Metalles, mit dem man färbt, auf die Färbung für unwesentlich. Dagegen ist von KREUTZ am Fluorcalcium blaue Färbung durch Kathodenstrahlen<sup>1</sup> bewirkt worden, die an der Luft besonders gut haltbar war, und ebensolche Färbung durch Radiumstrahlen von GIESEL<sup>2</sup>.

Es wurden daher Bruchstücke farblosen Flußspats direkt, wegen der geringen Flüchtigkeit des Calciummetalles, auf Stücke metallischen Calciums gelegt, und im evakuierten Rohr bis zum Weichwerden des Jenaer Verbrennungsrohrglases erhitzt. Das Calcium war nach dem Versuch geschmolzen und hüllte die tiefblau gefärbten Octaëder-Bruchstücke ein. Mit Wasser und etwas Salzsäure wurden die Stücke von Calciummetall befreit, und zeigten sich jetzt vollkommen durchsichtig, aber pleochrotisch,

<sup>1</sup> s. a. ELSTER und GETTEL l. c.

<sup>2</sup> Ber. d. Deutsch. physik. Ges. 1900, 2. Sitzg. 5. Jan.

wie auch das durch Natrium gefärbte Steinsalz es ist, im durchfallenden Licht schön indigblau, im auffallenden Licht grün. Die Ränder nur schienen entfärbt durch die Salzsäure, der Kern dagegen war tiefblau und blieb es auch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, wobei sich das Mineral allmählich löst, bis zum letzten übrigbleibenden Stückchen. Die Färbung geschieht auch hier in kurzer Zeit. Es liegt nichts Auffallendes in der Annahme, daß bei der hohen Temperatur schmelzenden Calciums ( $800^{\circ}$ ) der Calciumdampf schnell in den festen Spat hineinwandert, wie ja nach WARBURG<sup>1</sup> u. a. auch z. B. Glas und andere Substanzen in festem Zustand bei höherer Temperatur, Glas oberhalb  $300^{\circ}$ , den elektrischen Strom leiten, also wandernde Teilchen ihr festes Gefüge passieren lassen, ohne anscheinend ihre Struktur zu verändern. Erst bei gleich hoher Temperatur, oder im fremden Gasstrom bei nahezu der gleichen Temperatur wird dann wieder Entfärbung auftreten können, wie das von uns auch bestätigt wurde. Die Entfärbung trat in Wasserstoff wie in Sauerstoff bei  $720^{\circ}$  ein.

In diesem blauen, mit Calciumdampf gefärbten Flussspat haben wir unserem Erwarten entsprechend einen kleinen Überschufs von Calciummetall tatsächlich feststellen können. Das Calcium wurde als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen.

Gefunden:	52.4; 52.45 %	Calcium
Berechnet für $\text{CaF}_2$ :	51.28 %	„

Daraus ergibt sich, daß 2.4 % metallischen Calciums vorhanden sind, zwar viel weniger als der Formel  $\text{CaF}$  entspricht, immerhin aber ein deutliches Zeichen von Subfluoridbildung oder Metall in fester Lösung, weil hier, anders als bei dem Nachweis von überschüssigem Natrium im geschmolzenen gewesenen Natriumchlorid nach STOCKEM, eine Verunreinigung durch Metall absolut ausgeschlossen ist, da die Bruchstücke von Flussspat in ihrer Form bei  $800^{\circ}$  (Fp.  $1330^{\circ}$ ) unverändert geblieben waren.

GIESELS Angabe, daß die Färbung allgemein nur vom Salz, nicht vom Metall abhängig ist, kann nur beschränkt gültig sein, weil sowohl mit dem Lösungsmittel als mit der gelösten Substanz die Farbe der Lösung wechseln wird. Wo der Mengenunterschied des gelösten Metalls oder Subhalogenids nur gering ist, wie bei den Alkalisalzen, wird dieser Einfluss des Gelösten gegenüber dem Medium gering

<sup>1</sup> *Wiedem. Ann.* 21 (1884), 622.

sein, so daß sowohl beim Färben von Natriumchlorid mit Natrium wie mit Kalium dieselbe braune Farbe mit den gleichen Übergangsfarben beim Erhitzen entsteht; ebenso verhält sich Chlorkalium, das mit Kalium und Chlorkalium, welches mit Natrium gefärbt und desgleichen Jodkalium und Bromkalium, wenn es mit Kalium bzw. Natrium behandelt wurde. Unterschiede müßten dagegen zutage treten bei Lösung größerer Mengen von Metall z. B. von Natrium in Calciumchlorid im Vergleich zum roten Calciumchlorür aus Calciumchlorid und Calcium. Jene erste Färbung ist uns aber bis jetzt nicht gelungen. Auch Flußspath läßt sich nicht färben mit Natrium, wie wir in Bestätigung von GIESELS Versuchen fanden, während durch Calciummetall die erwähnte schöne Farbe entsteht.

#### **Vergleich der gefärbten natürlichen Halogenide und der künstlichen.**

Blaues Steinsalz und mit Natrium gefärbtes, zwar farbloses Steinsalz oder Kochsalz sind sehr charakteristisch voneinander unterschieden. Die Entfärbung von natürlich gefärbtem Mineral erfolgt bei 265°, die des im Metalldampf künstlich gefärbten wird bei dieser Temperatur nur intensiver und entfärbt sich erst bei 570°. Natürlicher blauer und violetter Fluorit entfärben sich, wie wir feststellten, bei 440° in Sauerstoff und Wasserstoff, während der durch Calciummetall gefärbte erst bei 710° farblos wird.

Beim Erhitzen des natürlichen blauen Steinsalzes zeigt sich, wie auch beim blauen Fluorit, vorübergehend eine Rosa- und dann Gelbfärbung, die beim Erkalten und Neuerhitzen in Farblosigkeit übergeht. Durch Natrium gelbbraun gefärbtes Salz dagegen nimmt beim Erhitzen zunächst Violett-, Rosa-, dann Blaufärbung an, und wird darauf rotviolett, welche zwei letzten Farben beim Erkalten bestehen bleiben. Erhitzt man aber ohne Unterbrechung weiter, so wird die Färbung rubinrot, und diese Farbe bleibt beim Erkalten nicht bestehen, sondern wird vielmehr wieder gelbbraun, wie die ursprüngliche Farbe, und man kann dieselbe Farbenskala der Erscheinungen durch Neuerhitzen nun wiederholen. Ähnlichen Vorgang bietet das mit Natrium oder Kalium violett gefärbte Chlorkalium, das beim Erwärmen indigblau wird. Beim Abkühlen aber bleibt dieses Blau nicht bestehen, sondern wird wieder violett. Die mit Metall blau gefärbten Flußspatstücke werden beim Erhitzen braun, dann violett,

cochenillefarben, beim Erkalten aber tritt die ursprüngliche blaue Farbe wieder auf. Weitere Farbentübergänge lassen sich bei längerem Erhitzen infolge Rotglühens des Minerals nicht erkennen. Die Flussspatstücke zeigen überdies, wie erwähnt, ähnlich dem mit Natrium gefärbten Steinsalz starken Pleochroismus, der dem natürlichen blauen Steinsalz abgeht. Ein Temperaturunterschied bei der Entfärbung in Wasserstoff und Sauerstoff ist deshalb bei beiden nicht wahrzunehmen, weil bei beiden nur die Verflüchtigung von färbender Substanz aus dem festen Kristall, nicht aber deren Oxydation in Betracht kommt.

Ein weiterer Unterschied ist die alkalische Reaktion des im Metalldampf gefärbten Chlornatriums, während diese dem natürlich gefärbten Kochsalz mangelt, und die starke Thermolumineszenz der natürlichen farbigen Fluorite, die den künstlich gefärbten, soweit das Auge wenigstens direkt wahrnehmen kann, abgeht. Am natürlichen Steinsalz wurde ebenfalls in einem vereinzeltten Falle eine schwache Lumineszenz mit weißem Licht wahrgenommen, die aber meistens, wie wir uns jetzt überzeugten, fehlt.

Die Haltbarkeit an der Luft dagegen scheint bei beiden gleich groß zu sein, soweit man gegen Wasserdampf beständige Substanz wählt. Mit Calciummetall gefärbte blaue Flussspatstücke waren in verschlossenem Glas 3 Jahre lang dem Licht ausgesetzt und sind unverändert geblieben. Vielleicht ist jetzt die Farbe im auffallenden Licht etwas stärker grün als vorher, die blaue Farbe im durchgehenden Licht ist jedenfalls unverändert. Die Kristalle halten sich ebensogut an feuchter Luft. Mit Natriumdampf gefärbtes Steinsalz dagegen wird naturgemäß unter dem Einfluss von Wasserdampf zerfließen und sich dabei entfärben. Auf die Farbe des ungelösten Rückstandes ist dagegen auch siedendes Wasser ohne Einfluss, wie sich auch die Farbe des natürlich-blauen Steinsalzes dabei unverändert erhält.

Danach ist die Naturfärbung des Steinsalzes und Fluorits und die des mit Natrium- bzw. Calciumdampf gefärbten unzweifelhaft verschiedenen Ursprungs. In natürlichen Fluoriten ist bereits früher die organische Substanz als Färbungsursache erkannt worden, und auch für Steinsalz ist die gleiche Ursache insbesondere durch sein analoges Verhalten wahrscheinlich geworden. Die Färbung der mit Metalldampf gefärbten Substanzen ist, insbesondere durch BORCHERS und STOCKEMs Auffindung eines roten Subchlorids und den von uns festgestellten Mehrgehalt des blauen Flussspats an Calcium auf



festen Lösung gebildeten Subchlorids oder solche von Metall zurückzuführen.

Die Ähnlichkeit im Verhalten der durch Metalldampf, Radium- oder Kathodenstrahlen gefärbten ist ferner nach WIEDEMANN und SCHMIDT so groß, daß beide gleiche Ursachen haben müssen. Die Farben gleicher Salze sind die gleichen. Die färbbaren Salze (NaCl, KBr, RbCl, CaF<sub>2</sub> usw.) sind nach beiden Methoden zu färben; KF und NaF sind auf beide Arten nicht färbbar befunden worden. Die Färbung geschieht bei beiden sehr schnell und geht nur bis zu einem Maximum (Gleichgewicht). Die Färbung durch Kathodenstrahlen geht infolge der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit bei der niedrigen Temperatur nur an der Oberflächenschicht vor sich, dort allerdings fast momentan (GOLDSTEIN). Die interessanten Durchgangsfarben der zwei gefärbten Natriumchloride sind ebenfalls gleich (GOLDSTEIN), und beide lösen sich unter Wasserstoffentwicklung mit alkalischer Reaktion. (WIEDEMANN und SCHMIDT; vgl. dagegen GOLDSTEIN.)

Nur in einigen wenigen Punkten sind die beiden Produkte anscheinend verschieden. Die mit Metalldampf gefärbten Salze entfärben sich an feuchter Luft, indem sie zerfließen, und demgemäß um so schneller, je leichter löslich oder zerfließlich sie sind, erleiden aber in trockener Luft, wenn überhaupt, nur geringe Veränderung und sehr langsam. Calciumfluorid ist auch an feuchter Luft durchaus beständig, Chlornatrium wenigstens sehr lange, während Jodkalium sich nach kurzer Zeit entfärbt. Die mit Kathodenlicht gefärbten dagegen entfärben sich auch bei Luftabschluss im Vakuum durch Tageslicht (GOLDSTEIN<sup>1</sup>), wenn auch viel langsamer als an feuchter Luft. Beim Behauchen verschwindet die Färbung sofort. Wenn man in Betracht zieht, daß die Schicht der Färbung nur  $\frac{1}{1000}$  mm beträgt (GOLDSTEIN), daß die Menge färbenden Alkalis selbst bei dem mit Dampf durchaus gefärbten Steinsalz höchstens 0.3 % beträgt, daß die Färbung fast momentan entsteht, also kaum nennenswerten Arbeitsaufwand bedarf, und daß blaues Fluorcalcium, mit Kathodenlicht gefärbt, sehr beständig ist (KREUTZ), so gelangt man zur Vermutung, daß auch bei der Entfärbung von Alkalisalzen im Vakuum die Veranlassung äußerst geringe Mengen Wasserdampf sind, die für die unglaublich geringen Mengen färbender Substanz (GOLDSTEIN) genügen. Bemerkenswert ist der Unterschied der Ther-

<sup>1</sup> *Wiedem. Ann.* 55 (1895), 374.

molumineszenz, welche die kathodisch gefärbten vor den mit Dampf gefärbten voraus haben, und der Mangel an Zerstreungsvermögen elektrischer Ladungen am Tageslicht, den die im Dampf gefärbten aufweisen (WIEDEMANN und SCHMIDT).

WIEDEMANN und SCHMIDT halten genannten Unterschied aber nicht für bedeutsam genug, um nicht beiden als dieselbe Ursache der Färbung Subchloridbildung zuschreiben zu sollen. GOLDSTEIN (vergl. auch ABEGG<sup>1</sup>) dagegen nimmt eine andere Ursache für die Färbung durch Kathodenlicht an, deshalb besonders, weil er eine große Zahl von Substanzen, die weder Halogenide sind (z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) noch überhaupt Metall enthalten (z. B.  $\text{HCl}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; S) durch Kathodenlicht zu färben vermochte. GOLDSTEIN<sup>2</sup> vermutet deshalb, daß nicht nur Metall, sondern auch andere Elemente oder Atomgruppen, Cl oder  $\text{NH}_4$  zu färben vermögen, aber nicht als solche, sondern „gebunden“, aber gelöst in Form einer anderen „allotropen Modifikation“, so daß Thermolumineszenz durch die beschleunigte Wiedervereinigung des allotrop gewordenen Metall- und Halogenbestandteils bei den mit Kathodenlicht gefärbten Halogeniden verursacht wird, die ohne Erwärmung langsam von selbst vor sich geht, wobei das Licht nur als Reaktionsbeschleuniger wirkt. Bei den mit Metall gefärbten kann solche Thermolumineszenz natürlich nicht auftreten.

Uns scheint, daß der Annahme freien Halogens und Metalls, gelöst in den festen Halogeniden, nichts im Wege steht. Es ist durchaus verständlich durch die äußerst langsame Diffusion der gelösten Substanz im festen Kristall in der Kälte, daß die beiden Bestandteile in minimaler Menge, die zum Färben genügend ist, nebeneinander bestehen können. Es erklärt, daß bei kleinen Mengen ein Entweichen von Chlor und alkalische Reaktion nicht zu bemerken ist (GOLDSTEIN, ABEGG), dagegen bei großen Mengen im Vakuum entweichendes Chlor und Alkalität sich nachweisen lassen, daß Feuchtigkeit die Entfärbung beschleunigt durch Bildung einer flüssigen Phase an der Oberfläche, Erwärmung ebenfalls Entfärbung hervorruft, daß man zwar nach der Entfärbung jeweils die Färbung durch Kathodenstrahlen wieder hervorrufen kann (GOLDSTEIN), daß sie aber allmählich schwächer wird (WIEDEMANN und SCHMIDT)

<sup>1</sup> *Wiedem. Ann.* 62 (1897), 425.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1980.

<sup>3</sup> Vergl. dagegen ABEGG l. c.

folge geringer Aufnahmefähigkeit der oft erhitzten Substanz für lösliches Metall, ähnlich der Aufnahme von  $\text{CO}_2$  durch gealtertes  $\text{CaO}$  und  $\text{MnO}$ , oder von Sauerstoff durch Platin oder Palladium.<sup>1</sup> Liegt das Wesentliche der allotropen Modifikation eines Metalls oder Halogens in der Veränderung des Energiegehalts, so wird eine feste Lösung ihr ähnlich, weil in ihr das gelöste verändertes Potential besitzt. Dadurch könnte die Verstärkung der Lichtabsorption bedingt sein, wie auch der mit Energieänderung verknüpfte Vorgang von  $J' \rightarrow J$  oder gelber  $P \rightarrow$  roter  $P$  mit starker Lichtabsorption verbunden ist, und die Erklärung GOLDMANN'S wird mit dieser Erweiterung durchaus plausibel. Die minimale Menge, welche zu färben imstande ist, hat angesichts der geringen Mengen organischer Substanzen, die Mineralien zu färben vermögen, und die ebenso geringen Mengen anorganischer Stoffe in farbigen Gläsern nichts Befremdendes.

Bei der Entscheidung der Frage, ob feste Lösung von Metall oder von Subhalogenid in den gefärbten Halogeniden vorliegt, spricht gegen die Lösung von Metall das Absorptionsspektrum der gefärbten Salze, das nach WIEDEMANN und SCHMIDT nicht das des Metalls ist, wie eine feste Lösung solches erwarten läßt. Dagegen spricht auch die Unmöglichkeit, Flußspat mit Natrium- und Kaliumdampf zu färben, während es mit Calciumdampf unschwer gefärbt zu erhalten ist. Für Subchloridbildung sprechen die schönen Farben des rein erhaltenen roten Calciumsubchlorids und der Silbersubhalogenide, besonders des bronzegrünen Subfluorids. Die Erscheinung, daß Natriumchlorid, gefärbt mit Kalium, und Kaliumchlorid, gefärbt mit Natrium, im ersteren Fall gelb- bis bläulichbraun, im letzteren violett ist, obwohl bei beiden das gelöste Kalium-Natriumchlorid das leichte färbende Prinzip sein sollte, wäre durch die verschiedenen Lösungsmittel, Natrium- und Kaliumchlorid, zu erklären. Jedenfalls wird man bei Annahme einer festen Lösung, sei es von Metall oder Subchlorid, von einer wahren Lösung absehen müssen, die nach R. LORENZ farblos ist, vielmehr eine Zwischenstufe zwischen wahrer Lösung und diskreter Beimischung, die kolloide Lösung der Subchloride bzw. der LORENZ'schen Metallnebel annehmen, wie ihr letztere in dem soeben erschienenen 2. Teil der Monographie von R. LORENZ „die Elektrolyse geschmolzener Salze“,<sup>2</sup> sowie bei

<sup>1</sup> L. WÖHLER, Vortrag auf der Karlsruher Hauptversammlung d. Bunsengesellschaft (1905).

<sup>2</sup> Halle 1905, S. 40 ff.

ZSIGMONDY „Zur Kenntnis der Kolloide“, Jena 1905, S. 58 ausführlich dargetan ist.<sup>1</sup>

Übrigens werden sowohl die kleinen Mengen Subhalogenid wie die von Metall in Lösung dem Lösungsmittel kaum die gleiche Farbe erteilen, die ihnen im reinen Zustand zukommt. Der Farbenwechsel beim Erwärmen des braunen Chlornatriums oder violetten Chlorkaliums, welcher der Mengenveränderung dilut verteilten Metalls oder Subhaloids entspricht und mit dem „Anlassen“ der Gläser verglichen werden kann, läßt dies erkennen. GOLDSTEIN zeigte auch, daß blaues Chlornatrium, das beim Erwärmen aus braunem entsteht, länger haltbar ist als dieses. Ebenso bringt Licht diese Wirkung der Blaufärbung hervor, wie wir beim Vergleich mit einem nichtbelichteten unverändert braunen Stück Steinsalz beobachteten, und ähnlich beim Jodkalium, das von grünblau in wenigen Stunden saphirblau wird. Ob die Farbe im Dunkeln wieder zurückgeht, hier also eine Gleichgewichtsverschiebende Lichtwirkung vorliegt, wie nach LUTHER<sup>2</sup> beim Bromsilber, wurde nicht untersucht.

Da auch die Eigenschaften des Lösungsmittels von beiden ähnlichen Stoffen, Subchlorid und Metall, in so geringer Menge wahrscheinlich in gleicher Weise beeinflusst werden — wir denken hier an den Isomorphismus von Natrium und Kalium in den Feldspathen — so ist die Entscheidung so lange ohne Bedeutung, als nicht gleichzeitig einige weitere Subhalogenide und ihre Einwirkung auf Haloide als Beimengung in größerem Maße bekannt geworden sind. Versuche über die Herstellung solcher Subhalogenide sind deshalb im Gange. Interessant für die Beurteilung des Einflusses der Salze auf die Flüchtigkeit der gelösten Metalle sind die Entfärbungstemperaturen der mit Natrium, Kalium und Rubidium gefärbten Chloride dieser Salze. Das braungelbe Chlornatrium entfärbt sich bei 570°, das violette Kaliumchlorid bei 460° und das saphirblaue Rubidiumchlorid bei 420°; die ersteren beiden Salze zeigen also nur um 100° verschiedene Temperatur, ähnlich dem Unterschied ihres Siedepunktes, der aber um etwa 250° höher liegt.

<sup>1</sup> Anm. bei der Korrektur: Bestätigt wird diese Anschauung durch die jüngsten interessanten ultramikroskopischen Beobachtungen am Steinsalz von H. SIEDENTOPF (Naturforschervers., Meran, 27. Sept. 1905). Eine Entscheidung darüber, ob kolloidale Lösung von Subchlorid oder Metall vorliegt, bringen freilich auch sie noch nicht, soweit das mir bei der Korrektur eben noch zugänglich gewordene Referat der *Chem. Ztg.* 29, 1067 erkennen läßt. L. WÖHLER.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1890), 628.

Karlsruhe i. B., Chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1905.

## Gasometrische Bestimmung des Kupfers mit Hydrazinsalzen.

Von

E. EBLER.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

Die tiefblaue Lösung, welche man beim Übersättigen einer Cuprisalzlösung mit Ammoniak erhält, wird beim gelinden Erwärmen mit Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzen unter heftiger Gasentwicklung rasch farblos. Der hier vor sich gehende Prozess ist eine, durch das Hydroxylamin- bezw. Hydrazinsalz bewirkte Reduktion des komplexen Kupriammonsalzes zu komplexem Kuproammonsalz.<sup>2</sup> Falls kein Überschuss an Reduktionsmittel angewandt wurde, färben sich die farblosen Kuproammonkomplexlösungen an der Luft allmählich, durch Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsperoxyd, rasch wieder blau. — Beim Ansäuern geben die farblosen Lösungen Kuprosalze, und aus diesen Lösungen fällt z. B. durch Jodkalium direkt weißes Kuprojodid, oder durch rhodanwasserstoffsäure Salze direkt weißes Kuprorhodanid aus, ohne dass es notwendig ist, ein besonderes Reduktionsmittel, wie z. B. schweflige Säure zuzugeben.<sup>3</sup>

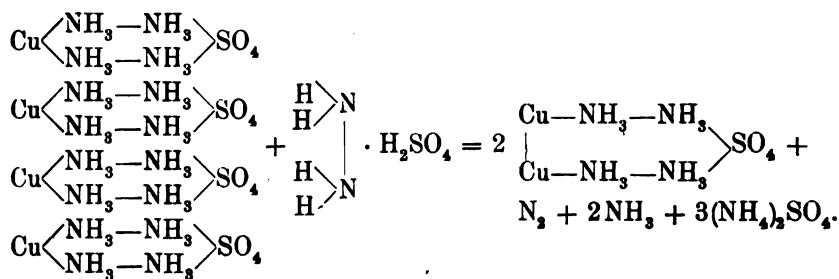
### Gasometrische Bestimmung des Hydrazins und des Kupfers.

Ich habe im folgenden quantitativ nachgewiesen, dass die Oxydation der Hydrazinsalze durch eine ammoniakalische Lösung von komplexem Kupriammoniumsalz streng im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

---

<sup>1</sup> Siehe auch: E. EBLER, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen. Habilitationsschrift, Heidelberg 1905, S. 38.

<sup>2</sup> E. KNOEVENAGEL und E. EBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3065.



Die blaue Lösung von Kupr<sup>am</sup>moniumsulfat geht dabei in eine farblose Lösung von Kuproammoniumsulfat über, und zwar werden, wie aus der Gleichung ersichtlich ist, zur Oxydation eines Moleküls Hydrazinsulfat vier Moleküle Kuprisalz verbraucht. Dabei wird aller Stickstoff des Hydrazinsalzes als solcher frei.

Die Reaktion wurde in dem untenstehend abgebildeten, von W. HEMPEL<sup>1</sup> beschriebenen Gasentbindungsapparat ausgeführt.

„Der Gasentbindungsapparat besteht aus dem Kochkolben R und dem Glaskühler S. Der Kochkolben hat einen seitlichen Ansatz T, welcher durch ein Stopfenventilrohr m geschlossen werden kann. Das Ventilrohr hat einen Glashahn n. Der Kühler kann mittels eines Glockenschliffes in den Hals des Kochkolbens eingesetzt werden. Der Apparat gibt die Möglichkeit, eine Substanz in den Kolben R zu bringen, dann den Kolben durch eine bei k in Verbindung gesetzte Wasserstrahlluftpumpe zu evakuieren und hierauf durch Eingießen in T, und Lüften des Ventilrohrs m ein Reagens in den Kolben fließen zu lassen. Es kann dann durch Kochen das fragliche Gas entbunden und schliesslich durch Zufliessen von Flüssigkeit aus T vollständig in die Bürette übergetrieben werden. Es ist ferner die Möglichkeit gegeben, durch verschiedene Absorptionsmittel mehrere gleichzeitig entwickelte Gase durch Absorption in Pipetten voneinander zu trennen und nebeneinander zu bestimmen.“

Ich verfuhr etwas abweichend von dieser HEMPELSchen Vorschrift, indem ich das entwickelte Gas nicht durch Zufliessen von Flüssigkeit aus T in die Bürette übertrieb, sondern indem ich nach dem Abstellen des Kühlwassers in S so lange aus der Flüssigkeit im Kolben R in die Bürette destillierte, bis sich in dieser über dem Quecksilber einige Kubikzentimeter Destillat angesammelt hatten. Ich benutzte eine ungraduierte Quecksilberbürette mit Glashahn und Kühlmantel.

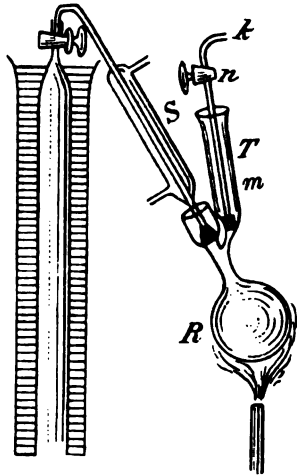
<sup>1</sup> W. HEMPEL, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 62 u. f.

Diese Abänderung der HEMPELSchen Vorschrift geschah, weil man unter den Oxydationsprodukten neben Stickstoff auch Stickoxydul berücksichtigen hatte. Stickoxydul löst sich leicht in Wasser, und wäre beim Zufließen von Wasser aus *T* durch Absorption verloren gegangen.

Aus der ungraduierten Bürette wurde das Gas in eine HEMPELsche Quecksilberbürette mit Temperatur- und Druckkorrektion überführt; dabei wurde der Kühlmantel der ungraduierten Bürette mit heißem Wasser gefüllt, um die in dem überstillierten Wasser event. gelösten Mengen von Stickoxydul auszutreiben.

Die Prüfung auf Stickoxydul, die übrigens in allen untersuchten Fällen die Anwesenheit dieses Stoffes ergab, geschah durch Schütteln des Gases mit solutem Alkohol nach Überführung des Gases in eine Absorptionspipette und nachheriges Entfernen der Alkoholmpfe durch konzentrierte Kalilauge.

Die Reaktion wurde sowohl mit einem Überschuss von Kupfersalz, als auch einem Überschuss von Hydrazin untersucht. Sie verläuft in beiden Fällen streng nach der oben gegebenen Gleichung, und eignet sich deshalb sowohl zur gasometrischen Bestimmung des Kupfers, als auch des Hydrazins.



#### Oxydation des Hydrazinsulfats durch einen Überschuss ammoniakalischer Kuprisulfatlösung.

##### Gasometrische Bestimmung des Hydrazins.

Die abgewogene Menge Hydrazinsalz wurde in den Kolben *R* gegeben, in etwas Wasser gelöst und aus dem Ansatz *T* so lange ammoniakalische Kupfervitriollösung zugegeben, bis die blaue Farbe der letzteren nicht mehr verschwand.

Es entwickelten sich aus 0.1259 g Hydrazinsulfat 21.4 ccm Stickstoff (0° und 760 mm Druck); das sind 26.9 mg Stickstoff (f). Nach der Gleichung auf S. 272 sollten 27.2 mg Stickstoff (r.) entstehen.

Bei einem anderen Versuche entwickelten sich aus 0.5387 g Hydrazinsulfat 132.9 ccm Stickstoff ( $0^{\circ}$  und 760 mm Druck); das sind 166.8 mg Stickstoff (gef.); der Theorie nach sollten entstehen 166.3 mg Stickstoff (ber.).

## 2. Reduktion von Kupriammonsulfat durch überschüssige Hydrazinsulfatlösung.

### Gasometrische Bestimmung des Kupfers.

Die genau abgewogene Menge Kuprisulfat ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) wurde im Kolben *R* in etwas Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt. Nach dem Evakuieren wurde durch den seitlichen Ansatz *T* so lange Hydrazinsulfatlösung zugelassen, bis die blaue Farbe der Kupferlösung vollständig verschwunden war.

Nach der Gleichung auf S. 372 sollen 4 Moleküle Kuprisulfat 1 Molekül Stickstoff entbinden. Es sollen also durch je  $2 \times 249.76$  g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  je 14.01 g Stickstoff frei gemacht werden.

#### 1. Versuch:

Abgewogener Kupfervitriol: 0.0612 g.

Gemessener Stickstoff ( $0^{\circ}$  und 760 mm Druck): 1.5 ccm.

das sind: 1.9 mg (gefunden) Stickstoff.

Theorie: 1.7 mg (berechnet) Stickstoff.

#### 2. Versuch:

Abgewogener Kupfervitriol: 0.7899 g.

Gemessener Stickstoff ( $0^{\circ}$  und 760 mm Druck): 17.9 ccm.

das sind: 22.5 mg (gefunden) Stickstoff.

Theorie: 22.2 mg (berechnet) Stickstoff.

Störend wirken bei dieser Bestimmung die Metallsalze, die selbst auch oxydierend auf Hydrazinsalze einwirken; das sind, abgesehen von den Edelmetallsalzen, die Salze des Quecksilbers und des Silbers.

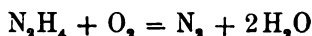
Sind diese störenden Metalle vorhanden, so fällt man sie am besten aus ammonikalischer Lösung mittelst Hydroxylaminchlorid oder Hydrazinsulfat in metallischem Zustande aus; das Kupfer geht dabei als komplexes Kuproammoniumsals in Lösung. Man filtriert ab, wäscht mit ganz verdünntem Ammoniak aus, und raucht das



Filtrat zur Zerstörung des überschüssigen Hydroxylamin-, bezw. Hydrazinsalzes zunächst mit konzentrierter Salpetersäure, und dann zur Umwandlung der Nitate in Chloride mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit wenig Wasser in den Kolben *R* des HEMPELSchen Gasentbindungsapparates gespült, dann mit konzentriertem Ammoniak übersättigt und in der oben beschriebenen Weise mit einem Überschuss von Hydrazinsulfatlösung reduziert und der dabei freiwerdende Stickstoff gemessen.<sup>1</sup>

1 ccm Stickstoff von 0 Grad und 760 mm Druck entspricht 11.31 mg Kupfer.

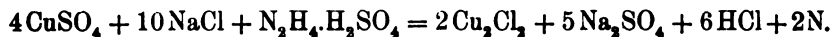
Auch durch FEHLINGSche Lösung werden nach PETERSEN<sup>2</sup> das Hydrazin und seine Salze genau im Sinne der Gleichung:



lediglich zu Stickstoff und Wasser oxydiert, jedoch erhält man durch Titration keine genauen Resultate; dagegen gibt PETERSEN an, daß man durch Messung des bei der Reduktion entwickelten Stickstoffs konstante Resultate im Sinne der obigen Gleichung erhält.

Die Oxydation der Hydrazinsalze durch FEHLINGSche Lösung ist mehr geeignet zur Bestimmung des Hydrazins und seiner Derivate, als zur Bestimmung des Kupfers.<sup>3</sup>

Noch eine andere gasvolumetrische Bestimmung des Kupfers vermittels Hydrazinsalzen ist von PURGOTTI<sup>4</sup> vorgeschlagen worden. Die Methode beruht auf der Zersetzung einer Kupfersulfatlösung durch Hydrazinsulfat bei Gegenwart von Kochsalz, wobei Zerfall im Sinne folgender Gleichung stattfinden soll:



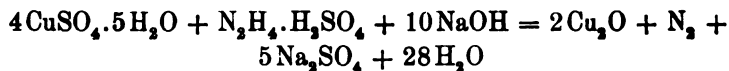
<sup>1</sup> Nachdem ich einmal festgestellt habe, daß das Gas stets frei von Stickoxydul ist, ist es natürlich einfacher, den Kühler *S* direkt mit einer graduierten Quecksilber-, oder auch Wasserbürette zu verbinden, und so das Stickstoffvolumen direkt abzulesen. **3**

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 1.

<sup>3</sup> Vergl. STRACHE, *Monatsh. f. Chem.* 12 (1891), 524; 13 (1892), 299. — BENEDIKT und STRACHE, *Monatsh. f. Chem.* 14 (1893), 270. — KITT, *Chemiker-Ztg.* 22 (1898), 358. — STRACHE und IRITZER, *Monatsh. f. Chem.* 14 (1893), 33. — F. DE VRIES, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 1521 u. 28 (1895), 2611. — HOLLEMANN u. DE VRIES, *Rec. des trav. chim. d. Pays-Bas* 10, 229.

<sup>4</sup> *Gazz. Chim. Ital.* 26 II (1896), 559.

DE GIRARD und DE SAPORTA<sup>1</sup> halten diese von PURGOTTI angegebene Zersetzungsgleichung für unrichtig, die Methode deshalb für ungenau und schlagen vor, bei Gegenwart von Natronlauge zu arbeiten. Im letzteren Fall soll sich die Zersetzung des Hydrazinsulfats quantitativ im Sinne der Gleichung:



vollziehen.

E. RIMINI<sup>2</sup> macht mit Recht darauf aufmerksam, dass diese Gleichung nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, dass vielmehr die Reduktion bis zum metallischen Kupfer geht, und dass letzteres im fein verteilten Zustande katalytisch zersetzend auf das Hydrazinsalz einwirkt, so dass man bei der Methode von DE GIRARD und DE SAPORTA zu große Mengen von Stickstoff erhält.

<sup>1</sup> *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 31 (1904), 905.

<sup>2</sup> *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 14 I (1905), 386.

Heidelberg, *Chemisches Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1905.

# Die gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Hydrazinsalze, und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Quecksilbersalze.

Von

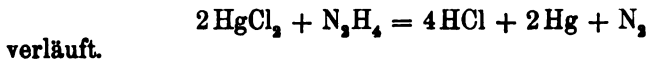
E. EBLER.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

## A. Versuche in essigsaurer Lösung.

Merkurialze werden in mineralsaurer Lösung weder durch Hydroxylamin-, noch durch Hydrazinsalze reduziert. Dagegen fällt aus essigsauen Lösungen der Merkurialze bei Gegenwart von Natriumacetat beim längeren Erwärmen mit Hydrazinsalzen allmählich alles Quecksilber aus.<sup>2</sup>

Ich konnte im folgenden nachweisen, daß diese Reaktion im Sinne der Gleichung:



Die Reaktion eignet sich deshalb sowohl zur gasometrischen Bestimmung des Hydrazins, als auch umgekehrt des Quecksilbers.

Ich führte die Reaktion sowohl mit einem Überschufs von Merkurichlorid, als auch mit einem Überschufs von Hydrazinsalz aus, und erhielt in beiden Fällen Stickstoffmengen, die mit der oben angegebenen Gleichung harmonieren.

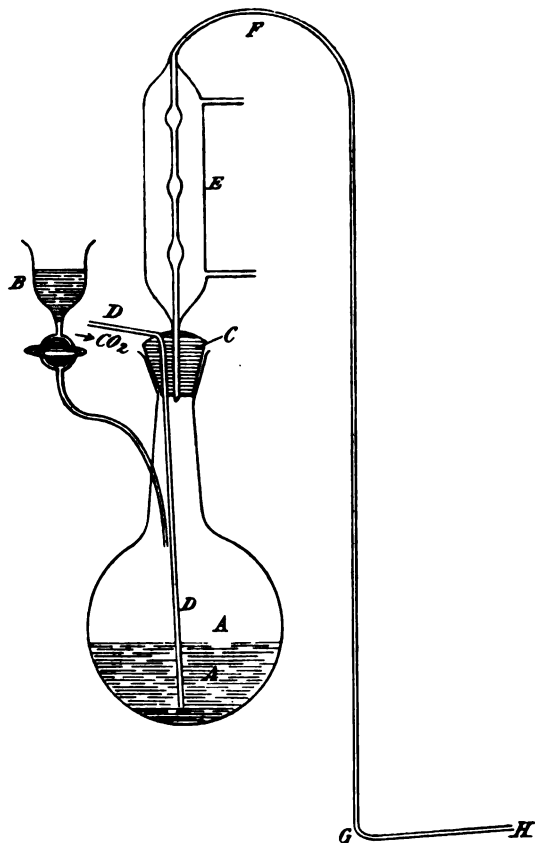
Zur Ausführung der Reaktion bediente ich mich folgenden Apparates:

In den ca. 500 bis 750 ccm fassenden Kolben *A* ist seitlich am Kolbenhals die Ausflusrröhre des Tropftrichters *B* eingeschmolzen. Der Kolben trägt ein Schliffstück *C*, in das die bis fast auf den

<sup>1</sup> Siehe auch: E. EBLER, Analytische Operationen mit Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen. Habilitationsschrift, Heidelberg 1905, S. 43 u. f.

<sup>2</sup> E. KNOEVENAGEL und E. EBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3065.

Boden des Kolbens reichende Gasleitungsröhre *D* und der Rückfluschkühler *E* eingeschmolzen ist. Das verlängerte Kühlrohr ist bei *F* und *G* in der in der Zeichnung angedeuteten Weise umgebogen, und wird bei *H* direkt mit dem Zuleitungsrohr eines SCHREFFSchen Stickstoffapparates verbunden. Durch das Rohr *D* wird reine Kohlen-



säure eingeleitet, die man, um Verunreinigung durch Luft zu vermeiden, zweckmässig aus geschmolzenem Kalium-Natriumkarbonat und Schwefelsäure (1 : 2) in einem KREUSLERSchen Gasentwicklungsapparat<sup>1</sup> herstellt.

Das Arbeiten mit dem Apparate gestaltet sich folgendermassen: Die abgewogene Menge Hydrazinsalz<sup>2</sup> wird mit ca. 50 bis 100 ccm

<sup>1</sup> Landwirtschaftliche Versuchsstationen, Bd. 31, S. 227.

<sup>2</sup> Für diese quantitativen Untersuchungen verwandte ich ein dreimal aus Wasser umkristallisiertes, und bei 100° getrocknetes Handelspräparat von Hydrazinsulfat.

Wasser in den Kolben *A* gespült, die Röhre des Tropftrichters *B* vollständig mit Wasser angefüllt, der Kühler aufgesetzt, das Einleitungsrohr *D* mit dem Kohlensäure-Apparat, und das Kühlrohr bei *H* mit dem SCHIFFSchen Apparat verbunden. Nun leitet man, während die Flüssigkeit in *A* zur Vertreibung der in ihr gelösten Gase kurz aufgeköcht, und dann wenig unterhalb 100 Grad gehalten wird, so lange Kohlensäure durch die ganze Apparatur, bis die Gasblasen im SCHIFFSchen Apparat von der Kalilauge vollständig absorbiert werden.

Sodann läßt man durch den Tropftrichter *B* langsam das Oxydationsmittel zufließen und leitet unter fortwährendem gelindem Erwärmen so lange Kohlensäure ein, bis an dem im SCHIFFSchen Apparate angesammelten Gase keine Volumenveränderung mehr wahrzunehmen ist. Zum Schluss wird die Flüssigkeit in *A* noch einmal aufgeköcht, und dann das gesamte Gasvolumen zur Ablesung aus dem SCHIFFSchen Apparat in eine HEMPELSche Gasbürette mit Temperatur- und Druckkorrektion<sup>1</sup> übergeführt.

Das Gas wurde in eine Quecksilberbürette, und nicht in ein gewöhnliches Wasser-Eudiometer übergeführt, weil nach der Volumenablesung stets noch auf Stickoxydul geprüft wurde; und zwar durch mehrmaliges Schütteln mit absolutem Alkohol in einer Absorptionspipette.<sup>2</sup>

Auf eventuell entstandene höhere Oxyde des Stickstoffs wurde im Kolbenrückstand *A*, bzw. in der Waschflüssigkeit einer zwischen Kühlrohr und SCHIFFSchem Apparat eingeschalteten Waschflasche geprüft.

### 1. Oxydation von Hydrazinsulfat durch einen Überschufs von Mercurichloridlösung:

Abgewogenes Hydrazinsulfat: 0.2535 g.

Diese wurden in 15 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, und dazu eine Lösung von 5 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser gegeben.

Die Oxydation geschah durch eine Lösung von 1 g Mercurichlorid in 10 ccm Wasser.

Gemessener Stickstoff (0° und 760 mm Druck): 43.9 ccm.

---

<sup>1</sup> WALTHER HEMPEL, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 48 u. f.

<sup>2</sup> WALTHER HEMPEL, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 176.

Das sind: 55.1 mg Stickstoff (gefunden).

Theorie: 54.7 mg Stickstoff (berechnet).

Das Gas erwies sich als reiner Stickstoff. Der Kolbeninhalt wurde abfiltriert und auf Ammoniak, untersalpetrige, salpetrige und Salpetersäure geprüft. Die Proben ergaben die Abwesenheit dieser Stoffe. Es trat also als einziges Oxydationsprodukt Stickstoff, und zwar in der von der Theorie verlangten Menge auf.

Dafs die Reduktion auch bei einem Überschufs von Hydrazinsalz genau ebenso verläuft, beweist der folgende Versuch.

## 2. Reduktion von Merkurichloridlösung durch einen Überschufs von Hydrazinsulfatlösung:

Abgewogenes Merkurichlorid: 0.1117 g.

Diese wurden in 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt.

Die Reduktion geschah durch eine Lösung von 1 g Hydrazinbichlorid in 5 ccm Wasser.

Gemessener Stickstoff: (0° und 760 mm Druck): 5.1 ccm.

Das sind: 6.4 mg Stickstoff (gefunden).

Theorie: 5.8 mg Stickstoff (berechnet).

Der Kolbeninhalt wurde abfiltriert, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas auf Quecksilber geprüft; es entstand kein Niederschlag von Quecksilbersulfid.

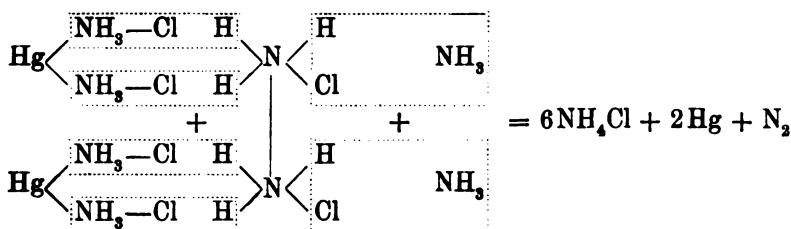
## B. Versuche in ammoniakalischer Lösung.

### Gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers.

Aus ammoniakalischen Lösungen von Merkurisalzen wird durch überschüssige Hydrazinsalze alles Quecksilber in metallischem Zustande abgeschieden.<sup>1</sup>

Ich habe sowohl durch Messung des während der Reaktion entstehenden Stickstoffs, als auch durch Rücktitration des unverbrauchten Hydrazins nachweisen können, dafs auch hierbei die Oxydation des Hydrazins streng nach der Gleichung:

<sup>1</sup> P. JANNASCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 2377 u. f. — E. KNOEVENAGEL und E. EBLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3065.



verläuft.

**1. Messung des bei der Reaktion entstehenden Stickstoffs.**

Gasometrische Bestimmung des Quecksilbers durch Hydrazinsulfat in ammoniakalischer Lösung.

Die Reaktion wurde in dem auf S. 373 beschriebenen HEMPEL-Schen Gasentbindungsapparat vorgenommen und in genau der Weise ausgeführt, wie es auf S. 374 gelegentlich der Oxydation des Hydrazins durch komplexes Kupriammoniumsulfat beschrieben wurde.<sup>1</sup>

**1. Versuch:**

Abgewogenes Hydrazinsulfat: 0.3337 g.

Gemessener Stickstoff (0° und 760 mm Druck): 57.0 ccm.

Das sind: 71.5 mg Stickstoff (gefunden).

Theorie: 72.0 mg Stickstoff (berechnet).

**2. Versuch:**

Abgewogenes Hydrazinsulfat: 0.2586 g.

Gemessener Stickstoff (0° u. 760 mm Druck): 44.0 ccm.

Das sind: 55.2 mg Stickstoff (gefunden).

Theorie: 55.8 mg Stickstoff (berechnet).

**2. Rücktitration des überschüssigen Hydrazins.**

Titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Hydrazinsulfat.

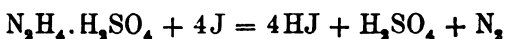
Durch Fällung einer ammoniakalischen Merkurisalzlösung vermittels eines Überschusses einer Hydrazinsulfatlösung von bekanntem Gehalt, und Rücktitration des unverbrauchten Hydrazinsulfats im Filtrat, kann man das Quecksilber titrimetrisch bestimmen.

Ich benutzte zur Rücktitration des Hydrazinsulfats die von STOLLÉ<sup>1</sup> angegebene Methode vermittels Jodlösung bei Gegenwart von Kaliumbikarbonat.

<sup>1</sup> Siehe die vorhergehende Abhandlung.

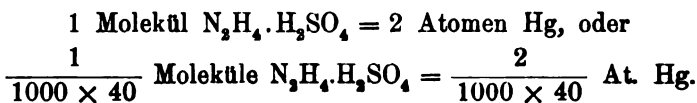
<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 66 (1902), 332.

Da die Reaktion zwischen Jod und Hydrazinsalzen bei Gegenwart von Bikarbonat genau im Sinne der Gleichung:



verläuft, also durch 4 Atome Jod gerade ein Molekül Hydrazinsulfat oxydiert wird, so gibt man der Jodlösung zweckmäfsig eine Konzentration von  $\frac{1}{10}$  Normalität und der Hydrazinsulfatlösung eine solche von  $\frac{1}{40}$  Normalität; dann entsprechen sich Jod- und Hydrazinlösung Volumen für Volumen.

Ferner entspricht gemäfs der Gleichung auf S. 381:

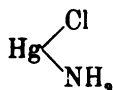


oder: 1 ccm  $\frac{1}{40}$  normal  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung = 0.01 g Hg.

Man nimmt von der zu bestimmenden Quecksilberverbindung im Maximum 0.5 g. Dazu würde man, unter der Annahme, dafs reines Quecksilber vorläge, gemäfs obiger Rechnung 50 ccm  $\frac{1}{40}$ -normaler Hydrazinsulfatlösung benötigen. Ca. 50 ccm  $\frac{1}{40}$ -normal Hydrazinsulfatlösung werden daher stets genügen.

Die Bestimmung selbst wird zweckmäfsig auf die folgende Weise ausgeführt:

Man versetzt die stark salzsaure Lösung der abgewogenen Quecksilberverbindung in einem 300 ccm-Mefskolben mit Ammoniak, bis sich der zuerst entstehende weifse Niederschlag von Mercuriamidochlorid,



im Überschufs des Ammoniaks wieder gelöst hat, gibt dann einen bekannten Überschufs  $\frac{1}{40}$ -normaler Hydrazinsulfatlösung hinzu, und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich der aus fein verteiltem metallischem Quecksilber bestehende Niederschlag abgesetzt hat. Nach dem völligen Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt die Flüssigkeit gut durch und filtriert dann durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäfs.

Diesem Filtrat entnimmt man mit der Pipette aliquote Teile (zweckmäfsig je 50 ccm), macht diese mit verdünnter Salzsäure eben sauer, und titriert dieselben unter Zusatz von Kaliumbikarbonat mit  $\frac{1}{10}$ -normal Jodlösung, mit Stärke als Indikator, bis zur nicht mehr verschwindenden Violettfärbung.



Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde das genau abgewogene, reine Mercurichlorid stets in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Die ammoniakalische Lösung wurde nach der Zugabe des Hydrazinsulfats ( $1/40$ -normal) auf 300 ccm aufgefüllt, und vom Filtrat wurde stets der sechste Teil (= 50 ccm) mit Jod titriert.

1. Versuch:

Abgewogenes  $\text{HgCl}_2$ : 0.2069 g.

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung: 25.7 ccm.

Jodverbrauch in je 50 ccm des Filtrats:

1. = 1.8 ccm

2. = 1.75 „

3. = 1.75 „

4. = 1.7 „

Mittel:  $\frac{7.00}{4} = 1.75$  ccm

Gesamtjodverbrauch:  $6 \times 1.75 = 10.5$  ccm

Gesamthydrazin:  $\frac{25.70}{6}$  „

Verbrauchtes Hydrazin: 15.20 ccm

Das entspricht: 0.1520 g Quecksilber (gef.).

Theorie: 0.1528 g Quecksilber (ber.).

2. Versuch:

Abgewogenes  $\text{HgCl}_2$ : 0.2573 g.

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung: 35.0 ccm.

Jodverbrauch für je 50 ccm des Filtrats:

1. = 2.75 ccm

2. = 2.7 „

3. = 2.65 „

4. = 2.7 „

Mittel: 2.7 ccm

Gesamtjodverbrauch:  $6 \times 2.7 = 16.2$  ccm

Gesamthydrazin:  $\frac{35.0}{6}$  „

Verbrauchtes Hydrazin: 18.8 ccm

Das entspricht: 0.1880 g Quecksilber (gef.).

Theorie: 0.1900 g Quecksilber (ber.).

3. Versuch:

Abgewogenes  $\text{HgCl}_2$ : 0.5975 g.

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung: 54.3 ccm.

Jodverbrauch für je 50 ccm des Filtrats:

1. = 1.8 ccm

2. = 1.6 „

3. = 1.75 „

4. = 1.65 „

Mittel:  $\frac{6.80}{4} = 1.70$  ccm

Gesamtjodverbrauch:  $6 \times 1.7 = 10.2$  ccm

Gesamthydrazin:  $\frac{54.3}{6} = 9.05$  „

Verbrauchtes Hydrazin: 44.1 ccm

Das entspricht: 0.4410 g Quecksilber (gef.).

Theorie: 0.4413 g Quecksilber (ber.).

4. Versuch:

Abgewogenes  $\text{HgCl}_2$ : 0.1349 g.

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung: 105.5 ccm.

Jodverbrauch für je 50 ccm des Filtrats:

1. = 15.9 ccm

2. = 15.95 „

3. = 15.85 „

4. = 15.9 „

Mittel:  $\frac{63.60}{4} = 15.90$  ccm

Gesamtjodverbrauch:  $6 \times 15.90 = 95.40$  ccm

Gesamthydrazin:  $\frac{105.5}{6} = 17.58$  „

Verbrauchtes Hydrazin: 10.10 ccm

Das entspricht: 0.1010 g Quecksilber (gef.).

Theorie: 0.0996 g Quecksilber (ber.).

Die hier beschriebenen Methoden der Quecksilberbestimmung vermittelt Hydrazinsulfat, eignen sich wegen ihrer Kürze und Einfachheit namentlich zur raschen Wertbestimmung von Quecksilbererzen. Dies ist um so mehr der Fall, da die gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers eine schwierige und zeitraubende Operation ist, und weil auch die Methoden zur titrimetrischen Be-

timmung des Quecksilbers an Einfachheit und Kürze der Ausführung u wünschen übrig lassen.<sup>1</sup>

Die Hydrazinmethode hat ferner den Vorteil, daß sie außer durch Silber, Kupfer und die seltenen Edelmetalle nicht gestört wird.

Man hat deshalb bei Wertbestimmungen von Quecksilbererzen nicht nötig, die Gangart und die fremden Metalle, mit Ausnahme der eben erwähnten, zu entfernen.

Sind in einem Quecksilbererz auch Silber und Kupfer zugegen, so entfernt man diese Metalle vor der Quecksilberbestimmung, auch am besten mittels Hydrazinsulfat.

Man übersättigt zu dem Zweck die stark saure Lösung, welche die drei Metalle enthält, mit konzentriertem Ammoniak; dadurch gehen Quecksilber, Silber und Kupfer in Form komplexer Ammoniakverbindungen in die ammoniakalische Lösung. Aus dieser fällt man durch einen Überschuss von Hydrazinsulfatlösung, Silber und Quecksilber<sup>2</sup> in metallischem Zustand aus, während das Kupfer als farbloses, komplexes Kuproammoniumsals in Lösung geht.<sup>3</sup>

Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen in Salpetersäure auf, und fällt aus dieser Lösung durch Kochen mit Salzsäure das Silber als Chlorid aus. Das Filtrat macht man ammoniakalisch, und fällt wiederum durch einen Überschuss von Hydrazinsulfat das Quecksilber als Metall aus. Man filtriert den fein verteilten Niederschlag von metallischem Quecksilber auf einem doppelten und gehärteten Filter ab, wäscht gut aus, löst Niederschlag samt Filter in Königswasser auf, dampft die Königswasserlösung zur Trockene, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und führt mit dieser Lösung die im Vorhergehenden beschriebenen gasometrischen, bezw. titrimetrischen Bestimmungen aus.

<sup>1</sup> HEMPEL, *Ann. Chem. Pharm.* 110 (1859), 176. — DENIGÈS, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 15 (1896), 862. — EVESQUE u. LABADIE, *Arch. Med. et Pharm. milit.* 1895; *Apoth. Zty.* 10, 590. — LITTELSCHIED, *Arch. d. Pharm.* 241, 306. — MONTANARI, *Gazz. Chim. Ital.* [1] 33, 155.

<sup>2</sup> Diese Arbeit, S. 380.

<sup>3</sup> Siehe die vorstehende Arbeit, S. 377.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1905.

# Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel.

Von

A. H. W. ATEN.

Mit 6 Figuren im Text und 1 Tafel.

Bis jetzt sind umfassendere Phasengleichgewichte, worin Verbindungen zweier Komponenten auftreten, nur an wenig beständigen Molekularverbindungen, Hydraten, Verbindungen von Metallen untereinander usw. studiert worden; von den stabileren chemischen Verbindungen, wie Salzen, Oxyden, Sulfiden, ist in dieser Hinsicht wenig bekannt, zum Teil wegen der experimentellen Schwierigkeiten, welche ein solches Studium in vielen Fällen mit sich bringt.

Sehr interessant ist daher die Arbeit PÉLABONS über die Schmelzerscheinungen von Mischungen von Wismut oder Antimon mit Schwefel oder Selen,<sup>1</sup> wenn er auch die experimentellen Ergebnisse nach meiner Meinung nicht richtig deutet. Ich möchte deshalb seine Resultate, speziell hinsichtlich des Systems Bi + S, auf eine andere Weise betrachten und habe die Schmelzlinie von Bi + S noch einmal bestimmt. Die Schwefelwismut-Mischungen wurden ebenso wie bei PÉLABON, in Glasröhren geschmolzen, ein Thermoelement, das mit einem Galvanometer verbunden war, wurde eingeführt, und der Anfangs- und Enderstarrungspunkt aus dem Verlauf der Abkühlungskurve gefunden. Wenn dreimal derselbe Punkt gefunden war, wurde die Mischung analysiert, indem der Schwefel als BaSO<sub>4</sub> bestimmt wurde. Die gefundenen Erstarrungspunkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in Fig. 1 ist die Erstarrungskurve gezeichnet worden.

<sup>1</sup> *Journ. chim. phys.* 2 (1904), 320.

Zusamm. in Atomproz. S	Anfangs- Erstarrungspunkt in °	End- Erstarrungspunkt in °
0.0 ✓	277 ✓	277 ✓
0.9	318	271
4.2	452	272
17.2	535	263
28.8	602	267
40.7	656	270
46.9	702	—
52.4	760	—

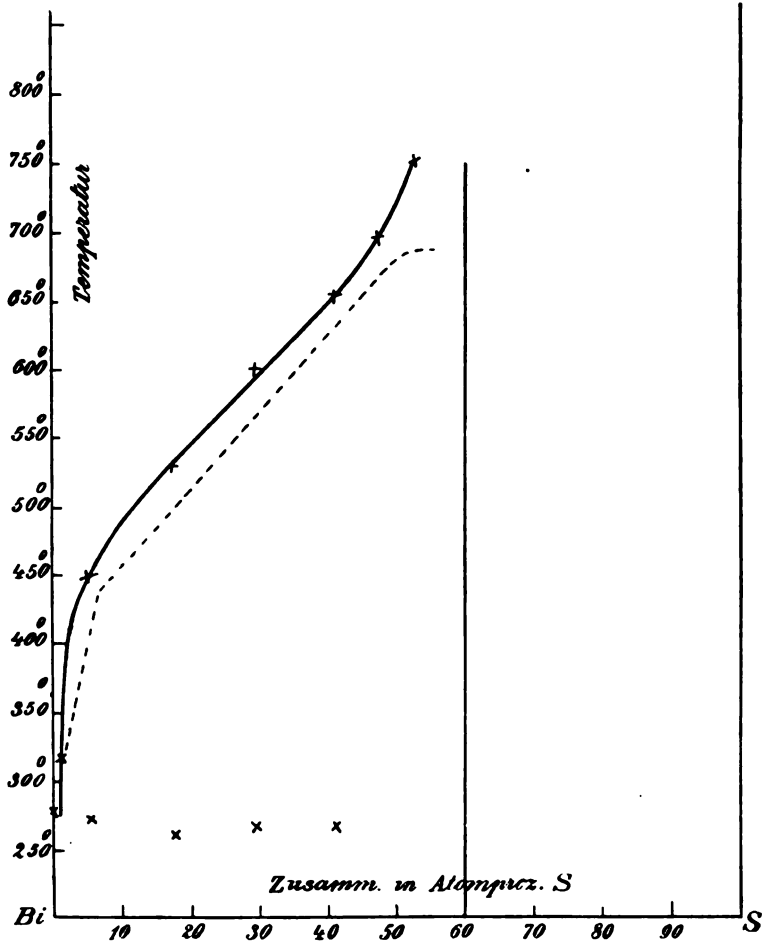


Fig. 1.

Die beiden Erstarrungspunkte kamen gewöhnlich sehr deutlich zum Vorschein, nur an den beiden letzteren Mischungen war der Enderstarrungspunkt nicht mehr zu beobachten.

Die gefundene Schmelzkurve stimmt im großen ganzen mit derjenigen von PÉLABON, d. i. mit der punktierten Linie in Fig. 1 überein; die Kurve verläuft an der Wismutachse sehr steil, zeigt dann einen flacheren Teil und steigt dann wieder etwas stärker. Letzteres ist bei PÉLABON nicht der Fall, er findet im Gegenteil, daß von 50 Atomproz. S ab die Kurve weniger steil geht. Daß die Schmelzkurve nicht weiter als bis etwa 55 Atomproz. Schwefel verfolgt werden kann, werden wir später betrachten.

Die Frage, was aus dem Verlaufe der Erstarrungskurve zu schließen ist, beantwortet PÉLABON in dem Sinne, daß durch den Knick in seiner Kurve bei 50 Atomproz. S die Existenz der Verbindung BiS bewiesen sei. Er sagt: „En résumé les sulfures (et séléniures) de bismuth répondant aux formules BiS (et BiSe) sont nettement mis en évidence par les courbes de fusibilité des mélanges, que forment ces corps soit avec un excès de métal, soit avec un excès de métalloïde.“

Ich kann dieser Meinng nicht beistimmen. Betrachten wir zuerst die Kurve PÉLABONS. Der Punkt bei 50 % kann kein Schmelzpunkt des BiS darstellen, denn dann müßte die Kurve von dortab wieder absteigen. Ebenso wenig kann er ein Übergangspunkt sein, wobei die feste Phase BiS in eine schwefelreichere z. B.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  übergeht, denn in diesem Falle würde die Schmelzkurve für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  steiler laufen als die Kurve für BiS, was bei PÉLABON nicht der Fall ist.<sup>1</sup>

In meiner Kurve ist dagegen bei 50 % kein besonderer Punkt anwesend. Es konnte jedoch noch angenommen werden, daß bei einer zwischen BiS und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  gelegenen Zusammensetzung ein eutektischer Punkt anwesend wäre, welcher sehr nahe an der Zusammensetzung BiS und dadurch so wenig unterhalb dessen Schmelzpunktes gelegen wäre, daß er von mir bei der Bestimmung der Anfangspunkte der Erstarrung übersehen wäre.

Es mußte dann in der Abkühlungskurve der Gemische mit mehr als 50 Atomproz. S ein Enderstarrungspunkt, wenig unterhalb des Schmelzpunktes von BiS gefunden sein. Hiervon ist jedoch gar nichts bemerkt, wie deutlich durch die in Fig. 5 dargestellte Abkühlungskurve der Mischung mit 52.4 S gezeigt wird.

Bei 760° ist ein Knick anwesend, der dem Anfangspunkt der

<sup>1</sup> Ebenso ist die Richtung der Kurven in PÉLABONS Knickpunkte bei 450° fehlerhaft. Ich habe auch dort eine kontinuierliche Kurve gefunden.

Erstarrung entspricht, sonst zeigt die Kurve einen ganz regelmäßigen Verlauf.

Ich schliesse daher aus meinen Erstarrungsversuchen, daß die ganze Kurve von 0.1—52.4 Atomproz. S die Schmelzkurve eines

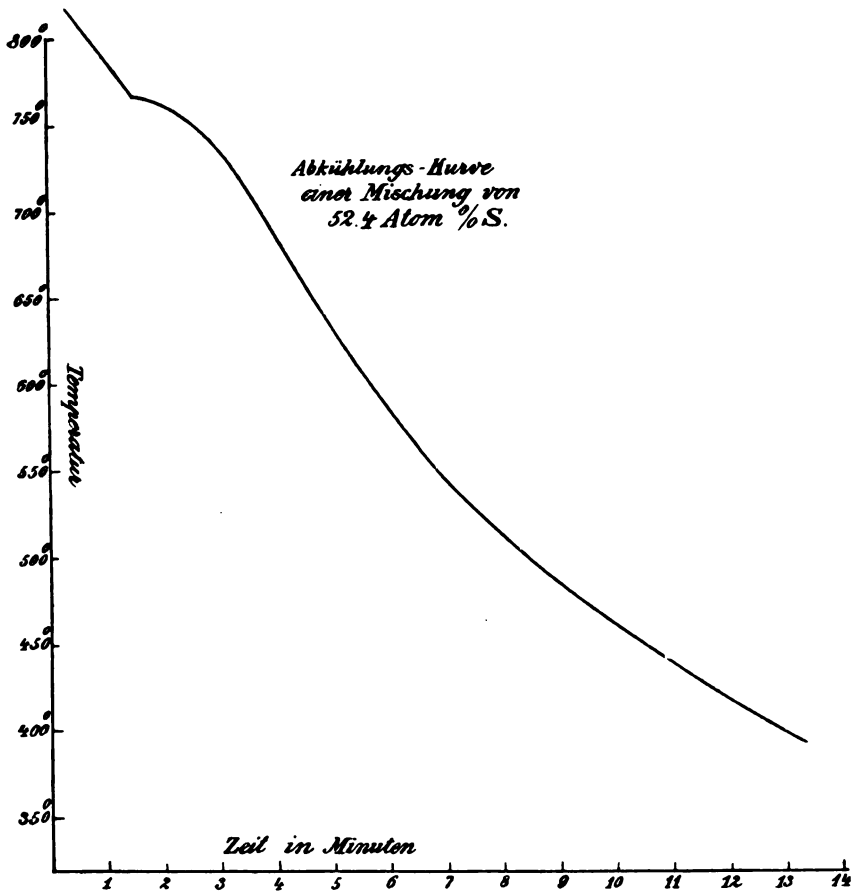


Fig. 2.

und desselben Sulfids ist mit mehr Schwefel als BiS, vermutlich  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Zu demselben Resultat führt die mikroskopische Untersuchung der polierten und geätzten Schwefelwismutmischungen.

Zu diesem Zweck wurden die Mischungen, welche zur Bestimmung der Erstarrungspunkte gedient hatten, durchgesägt, die Oberfläche auf Schmirgelpapier geschliffen und schliesslich mit Chromoxyd poliert. Schon durch bloßes Schleifen trat die Struktur

an den Tag, deutlicher wurde dieselbe durch Ätzen mit Salzsäure und Ferrichlorid.

Die Bilder dieser Schlicke sind in den Fig. 3—8 reproduziert worden.

Die Bilder zeigen ziemlich scharf begrenzte Kristalle, deren Menge mit dem Schwefelgehalte zunimmt, die Kristalle stellen das Wismutsulfid dar, der meistens dunkel gefärbte Grund wird das Eutektikum von Wismut und Wismutsulfid sein, das fast gänzlich aus ersterem besteht. Die Mischungen von 46.9 und 52.4 Atomproz. S geben ein vollkommen vergleichbares Bild, nur enthält die Mischung von 52.4 Atomproz. mehr Kristalle von Wismutsulfid. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn sich in der Mischung von 46.9 Atomproz. S, BiS neben Bi befand, in der Mischung von 52.4 Atomproz. S aber BiS neben  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; denn dann berechnet sich für 52.4 Atomproz. S eine geringere Menge Kristalle von BiS. Das mikrografische Studium gibt also auch keinen Grund zur Annahme, daß BiS als feste Phase auftritt.

Die nächstliegende Annahme, daß zur Kurve, die bis zu 52% S studiert wurde,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  als feste Phase gehört, stimmt dagegen ganz gut mit der Masse des Sulfids in den unterschiedenen Schlicken überein.

Sie konnte durch die Lage der eutektischen Linie bei 270° gestützt werden, wenn diese auch noch zwischen 50 und 60 Atomproz. S gefunden wäre. Daß das nicht der Fall war, braucht jedoch nicht als streitig angemerkt zu werden, da der Gehalt am Eutektikum in solchen Gemischen darum äußerst gering ist, weil der eutektische Punkt so nahe an der Wismutachse liegt.

Es ist schade, daß die Schmelzkurve nicht über 55 Atomproz. S hat fortgesetzt werden können, denn die Fortsetzung bis zu 60% und darüber würde vollkommene Sicherheit gegeben haben.

Die Unmöglichkeit der Fortsetzung hat einfach seinen Grund darin, daß die Mischung mit 55% S beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkte zu sieden anfängt, die Schmelzkurve wäre also nur bei höheren Drucken weiter zu verfolgen, was aber im Glasröhrchen unmöglich ist, weil das Glas bei diesen Temperaturen schon ziemlich weich ist.

Es kommt also darauf hinaus, daß die Siedekurve die Schmelzkurve schneidet, wodurch ein Teil beider Kurven fortfällt.

Bei einer Lage der Schmelz- und Siedepunkte wie hier, (der Siedepunkt der Verbindung liegt zwischen denjenigen der Komponenten, der Schmelzpunkt der Verbindung dagegen höher als die



jenigen der Komponenten) wird der Schnitt auf zwei verschiedene Arten stattfinden können, wie durch die Fig. 9a und 9b angezeigt werden kann, wenn nämlich die Verbindung bei ihrem Siedepunkte nicht dissoziiert ist. Diese Figuren stellen nur eine Verknüpfung zweier Fälle dar, welche bei einem binären Systeme ohne Verbindung

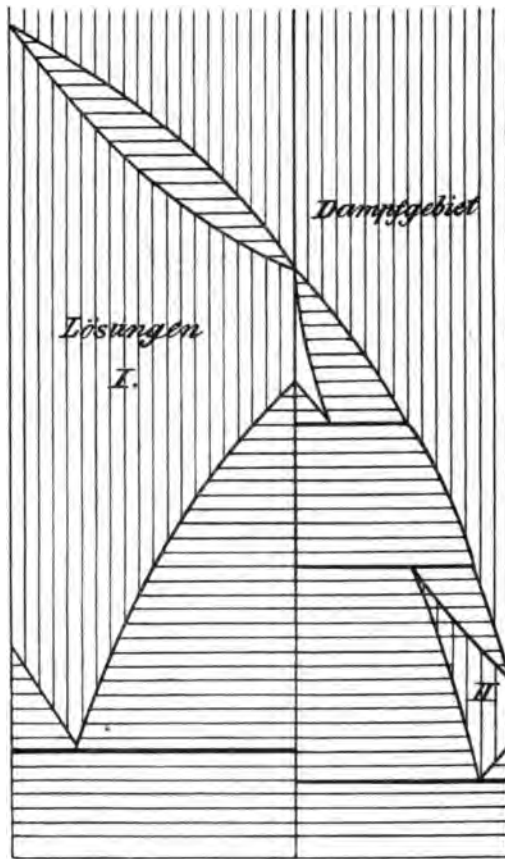


Fig. 9a.

stattfinden können. (Man vergleiche die Ableitung bei БАКХУИС ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte II, 1, S. 333 ff.) Fig. 9a gilt für den Fall, daß der Tripelpunktspannung der Verbindung niedriger, Fig. 9b wenn derselbe höher liegt als eine Atmosphäre, wenn also die Verbindung bei diesem Drucke sublimiert.

Nehmen wir jetzt an, daß die Verbindung bei ihrem Siedepunkte und auch bei ihrem Schmelzpunkte dissoziiert ist, so wird

hierdurch eine Formänderung der Siede- und Schmelzkurven bedingt. Die Siedekurven gehen auseinander, der Schmelzpunkt der Verbindung sinkt bei zunehmender Dissoziation und die Schmelzkurve wird abgeflacht.

Bei geringerer Dissoziation kann die Änderung der Kurven in Fig. 9a und 9b so gering sein, daß die allgemeine Verknüpfung

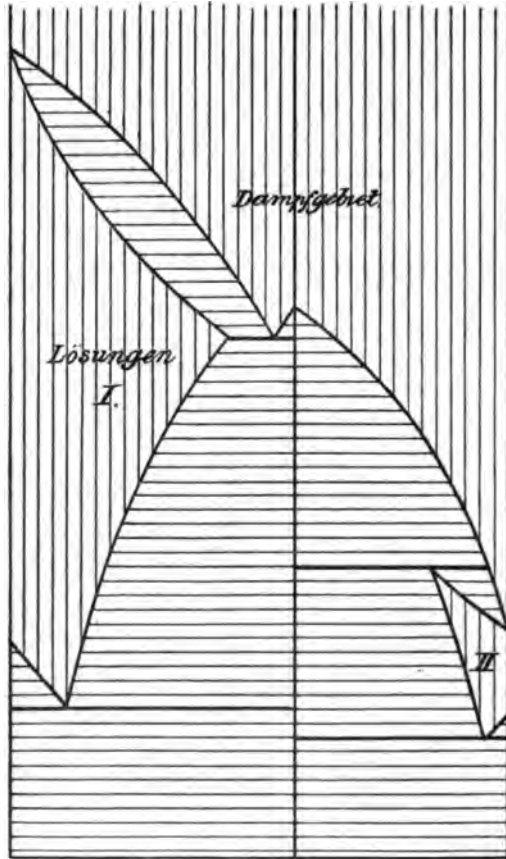


Fig. 9b.

der Gebiete dadurch noch nicht beeinflusst wird, so wenn aus Fig. 9a Fig. 9c entsteht. Bei stärkerer Dissoziation kann jedoch auch die Verknüpfung der Gebiete geändert werden, und kann Fig. 9d sowohl aus 9a als 9b entstehen, Fig. 9d ist jetzt geeignet, die beim System Bi + S angetroffenen Verhältnisse klar zu legen. Es ist dabei an-

genommen, daß  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  die sich bildende Verbindung ist. Betrachten wir die Figur etwas näher.

$A$  und  $B$  sind die Siede- und Schmelzpunkte von Wismut,  $C$  und  $D$  von Schwefel.  $AH$ ,  $KC$ ,  $AI$ ,  $LC$  sind die realisierbaren

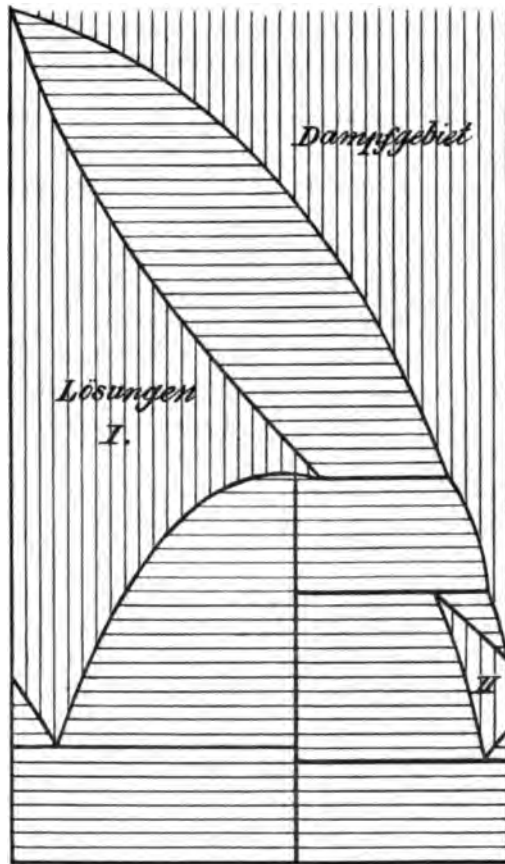


Fig. 9c.

Stücke der Siedekurven, die beiden ersteren für die Flüssigkeiten, die beiden letzteren für die Dämpfe.

$HE$ ,  $KF$  sind die Löslichkeitskurven von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

$BE$  diejenige für  $\text{Bi}$ ,  $DF$  diejenige für  $\text{S}$ .

$IL$  gibt die Dämpfe an, welche mit festem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  koexistieren.

Es sind also folgende Gebiete zu unterscheiden:

Oberhalb  $AIRC$  homogene Dämpfe.

$AHEB$  und  $KCDF$  homogene Flüssigkeiten.

*AHJ* und *KLC*, Flüssigkeit neben Dampf.  
*HMOE*, *KFPN*, Lösung neben festem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .  
*BEQ*, Lösung neben festem Bi.  
*DRF*, Lösung neben festem S.  
*MJLN*, Dampf neben festem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .  
Unterhalb *QEO*, festes Bi neben festem  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .  
Unterhalb *PFR*, festes  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  neben festem S.

Es erhebt sich, was die Bedeutung der Figur anbetrifft, jedoch noch die Frage, ob die Lösungen, deren Gebiete durch I und II angegeben sind, Teile einer in allen Verhältnissen mischbaren Serie sind oder nicht.

Theoretisch läßt sich hierüber kein Aufschluß bekommen, denn eine ganz ähnliche Figur wie 9d gilt (nach noch nicht publizierten Betrachtungen von Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM) auch für letzteren Fall. Die ganze Figur ist z. B. auf das System  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  anwendbar, wenn *M* das Hydrat darstellt, dessen gesättigte Lösung *H* bei  $7^\circ$  siedet. Da sich aber das Hydrat unterhalb dieser Temperatur nicht sofort aus der Lösung abscheidet, ist es möglich zu zeigen, daß daselbst zweierlei Lösungen nebeneinander bestehen können. Beim Wismutsulfid ist das nicht möglich, weil es zu rasch kristallisiert.

Es besteht aber noch ein anderes Mittel zur Unterscheidung. Sind nämlich die Lösungen I und II mischbar, so soll bei fortgesetzter Erhitzung unter steigendem Druck das Sulfid in eine homogene Flüssigkeit übergehen. Beim Schwefligsäurehydrat ist das nicht der Fall, sondern man sieht dann zwei flüssige Schichten auftreten. Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Sulfids in flüssigem Schwefel bei  $440^{\circ 1}$  erwarte ich, daß das Wismutsulfid dieselbe Erscheinung bieten wird, sobald der Versuch gelingt, demnach die Lösungen I und II nicht zu einer kontinuierlichen Reihe gehören.<sup>2</sup>

Die Figur 9d wollen wir schließlicly benutzen, um daraus das

---

<sup>1</sup> Die Löslichkeit ist so gering, daß keine Siedepunktserhöhung des Schwefels beobachtet werden konnte. *L* fällt demnach praktisch mit *C* =  $440^\circ$  zusammen und *FK* mit der Achse *RC*.

<sup>2</sup> Bei  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ist die Nichtmischbarkeit noch stärker prononziert. Nach PÉLABON lösen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und Sb einander nur in sehr beschränkter Menge und das überdies  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auch im flüssigen Schwefel sich sehr wenig löst, so gibt es zwischen Sb und S wohl drei Reihen Lösungen. Ein dergleiches Beispiel ist von mir vor kurzem ausführlich untersucht beim System Pyridin-Jodmethyl. *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905).

Verhalten einzelner Mischungen beim Erhitzen abzuleiten. Es sind besonders die Mischungen, deren Zusammensetzungen zwischen *H* und *M* und zwischen *M* und *I* liegen.

1. Die Zusammensetzung der Mischung liegt zwischen *H* und

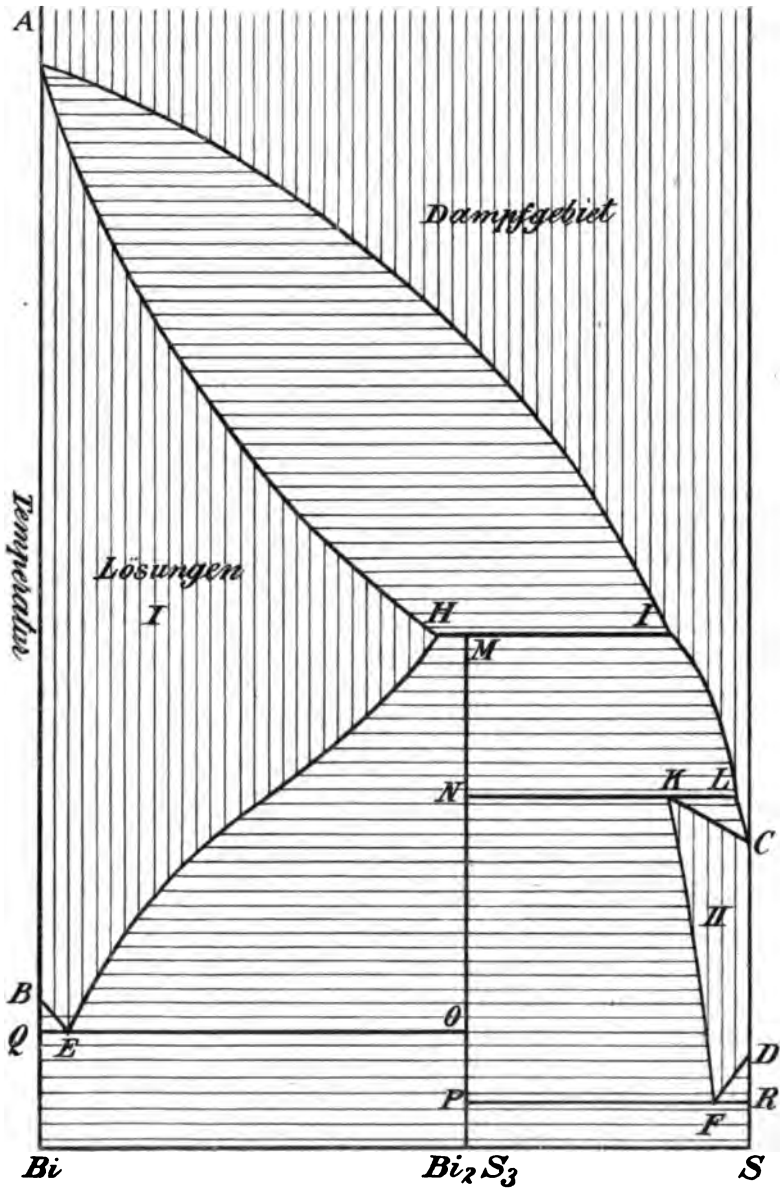


Fig. 9d.

*M.* Bei niedriger Temperatur ist dieselbe ein Gemenge von Bi und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Beim Erhitzen schmilzt zuerst bei der Temperatur von *E* die eutektische Mischung, bei weiterer Temperaturerhöhung löst sich mehr  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , während die Zusammensetzung der Flüssigkeit der Kurve *EH* folgt. Dies dauert bis *H*, wo die Flüssigkeit Dampf *J* bildet, es koexistieren hier also Flüssigkeit *H*, fester Körper *M* und Dampf *J*. Man hat hier also eine siedende gesättigte Lösung. Bei Wärmezufuhr findet eine Umwandlung des festen Körpers *M* in Lösung *H* und Dampf *J* statt, d. h. der feste Körper verschwindet.

Unser Fall ist jedoch nicht völlig vergleichbar mit der siedenden gesättigten Lösung in einem binären System, wo die weniger flüchtige Komponente die feste Phase ist, weil dann sich die Lösung in die feste Phase und Dampf zerlegt. Mehr gleicht er dem Fall, daß die siedende gesättigte Lösung die flüchtigere Komponente als feste Phase enthält, wie bei fester Kohlensäure in Alkohol;<sup>1</sup> doch ist wiederum ein Unterschied, denn dort bildet sich Dampf aus fester Kohlensäure und Lösung, hier zerfällt der feste Körper in Lösung und Dampf.

2. Wenn die Zusammensetzung zwischen *M* und *J* liegt, hat man von der Temperatur des eutektischen Punktes *F* bis zu der Temperatur von *N* festes  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  neben Lösung. Bei der Temperatur *N* spaltet sich die Flüssigkeit in festes  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und Dampf. Bei höherer Temperatur bleiben dann  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und Dampf nebeneinander bestehen, bis *M*, wo der feste Körper sich wieder in Flüssigkeit und Dampf spaltet. Man hat hier also mit Mischungen zu tun, welche bei zwei verschiedenen Temperaturen *N* und *M* siedende gesättigte Lösungen bilden. Dieser Fall ist aber nicht ganz analog den von BAKHUIS ROOZEBOOM<sup>2</sup> behandelten, denn dort siedet die Lösung bei seinem oberen Siedepunkt bei Abkühlung unter Absetzen des festen Körpers. Der Unterschied liegt darin, daß dort die Zusammensetzung der Lösung zwischen derjenigen des Dampfes und des festen Körpers liegt, während hier das feste  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  die mittlere Zusammensetzung hat.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> BAKHUIS ROOZEBOOM, l. c. S. 340.

<sup>2</sup> l. c. S. 349.

<sup>3</sup> Prof. B. R. hat, seit ich dieses schrieb, eine allgemeine Betrachtung über die Siedepunkte gesättigter Lösungen in der Oktobersitzung der Kön. Akad. zu Amsterdam gegeben.

Die bekannte Tatsache, daß natürliches und künstliches  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  beim Erhitzen ein Sublimat von Schwefel gibt, ist nun ohne weiteres verständlich.

Das in Lösung vorhandene  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  muß offenbar teilweise dissoziiert sein, denn sonst würde die Flüssigkeit  $H$  keinen Dampf geben, welcher fast ausschließlich aus Schwefel bestand, sondern einen Dampf, dessen Zusammensetzung zwischen  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{Bi}$  lag. Wegen des großen Unterschiedes zwischen den Siedepunkten des Schwefels und denjenigen von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{Bi}$  kann aber die Dissoziation sehr gering sein und dennoch der Dampf fast nur Schwefel enthalten.

Die oben geschilderte Sachlage wird man öfters antreffen, wenn der Schmelzpunkt einer Verbindung sehr weit oberhalb des Siedepunktes einer ihrer Komponenten liegt. Bei Zinn und Phosphor z. B. treten dieselben Erscheinungen auf. Wenn man in geschmolzenem Zinn roten Phosphor einträgt, so verbinden beide sich, die anfangs dünnflüssige Masse wird breiartig durch Kristalle von  $\text{Sn}_3\text{P}$ . Versucht man aber im offenen Rohre diese Kristalle zu schmelzen, so fängt die Flüssigkeit zu sieden an, während noch festes  $\text{Sn}_3\text{P}$  anwesend ist, und bei fortwährendem Sieden verschwindet der feste Körper ganz, und Phosphordampf entweicht. Es werden sich dergleiche Verhältnisse bei hochschmelzenden ziemlich stabilen Verbindungen noch wohl vielfach auffinden lassen.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über die Bedeutung der jetzigen Untersuchung für die Interpretierung einer anderen Versuchsreihe von PELABON. Er hatte schon früher<sup>1</sup> eine Untersuchung über das Gleichgewicht zwischen Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Wismut und Wismutsulfid angestellt und gelangte dabei zu Resultaten, welche ganz mit denjenigen der Schmelzkurve übereinstimmen. Man hat hier mit einem Systeme dreier Komponenten  $H$ ,  $S$  und  $\text{Bi}$  zu tun, folglich ist das System bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke nonvariant wenn drei Phasen, univariant wenn zwei Phasen anwesend sind. Wenn man also Schwefelwismutmischungen von verschiedener Zusammensetzung neben  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  bei einer Temperatur untersucht, wo sie alle flüssig sind, so sind nur zwei Phasen anwesend, Dampf und Flüssigkeit; das System besitzt dann eine Freiheit, das heißt die Zusammensetzung des Dampfes, der Schwefelwasserstoffmischung, ändert sich mit dem Mischungsverhältnisse von Schwefel und Wismut. Wenn aber die

<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* VII, 25 (1902), 424.

Temperatur eine solche ist, daß die Mischungen nicht homogen flüssig sind, sondern noch eine feste Phase anwesend ist, so ist das System nonvariant, d. h. die Zusammensetzung des Gases ist bei konstanter Temperatur und Druck unabhängig von dem Mischungsverhältnisse von Bi und S innerhalb der Grenzen, zwischen denen die Natur der festen Phase dieselbe bleibt.

Bei  $440^{\circ}$  enthält die an Sulfid gesättigte Lösung etwa 4 Atomproz. S. Deshalb wird bei größerem Schwefelgehalt die Zusammensetzung des Gases von demselben unabhängig sein, wie PELABON auch gefunden hat. Weil er aber nicht über 50% S hinausgegangen ist, darf diese Konstanz nicht als Beweis angesehen werden, daß  $\text{BiS}$  die feste Phase ist. Wenn, wie ich meine, ihre Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ist, so hätte bei Fortsetzung der Untersuchung die Konstanz des Gases bis zu 60 Atomproz. S fort dauern müssen.

Schließlich danke ich Herrn Prof. B. ROOZEBOOM dafür, daß er meine Aufmerksamkeit auf die allgemeine Bedeutung lenkte, die eine erneute Untersuchung des jetzt betrachteten Systems haben konnte.

*Amsterdam, Chem. Laboratorium der Universität, August 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1905.



## Über eine Modifikation des Kalomels.

Von

JULIUS MEYER.

Quecksilberchlorür erhält man bekanntlich auf nassem Wege als schweres, weißes Pulver, das vielleicht aus mikroskopischen Nadeln besteht. Auf trockenem Wege entsteht durch Sublimation eine schwere faserige Masse. Eine gänzlich abweichende Form des Quecksilberchlorürs habe ich bei der Reduktion von Sublimat durch Lithiumsulfid beobachtet, als das Lithiumsalz der quecksilberschwefligen Säure dargestellt werden sollte. Zu diesem Zwecke war eine mäßig warme konzentrierte Lösung von 27 g Sublimat zu einer lauwarmen konzentrierten Lösung von 12 g Lithiumsulfid gegeben worden. Das Lithiumsulfid war durch Einleiten von gasförmigem Schwefeldioxyd in eine Suspension von Lithiumkarbonat und Ausfällen mittels Alkohol gewonnen worden. Beim Zusammengeben der Sublimat- und der Sulfidlösung schied sich sofort ein schweres, weißes Pulver aus, das sich als gewöhnlicher Kalomel erwies und abfiltriert wurde. Nach 24 Stunden wurde die Lösung, welche ganz klar geblieben war, langsam erwärmt. Von ungefähr 70° an zeigten sich in der Lösung glänzende Schüppchen, die sich rasch vermehrten und auch an Größe zunahmen, so daß einzelne 1—1.5 qmm groß waren. Die Schuppen wirbelten infolge der Wärmekonvektion in der Flüssigkeit umher, was einen prächtigen Anblick gewährte, wie man ihn beim Abkühlen einer Bleijodidlösung erhalten kann. Beim Abkühlen setzten sich die Schuppen allmählich zu Boden, nahmen aber in der Lösung ein recht beträchtliches Volumen ein. Beim Absaugen aber blieb eine Schicht von nur geringer Dicke zurück. In der Erwartung, daß das quecksilberschweflige Lithium vorläge, wurde auf Lithium und Schwefel analysiert. Jedoch vergeblich! Es konnte nur Chlor und Quecksilber festgestellt werden.

Zur Analyse wurde das trockene Salz durch heisse Salpetersäure oxydiert und nach teilweiseem Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser auf Chlor und Quecksilber analysiert. Es ergab sich

	Gefunden:			Berechnet:
Cl	14.85	14.93	14.91	15.06 %
Hg	84.87	84.83	84.96	84.94 %
	99.72	99.76	99.87	100.00 %

Es lag also Quecksilberchlorür in einer bisher unbekanntem Form vor. Wie schon erwähnt, scheidet es sich aus der Lösung beim Erwärmen in weissen, silberglänzenden, sehr leichten Blättchen ab, die beim Absetzen eine sehr voluminöse Masse bilden. Auch abgesaugt und getrocknet ist der Körper im Verhältnis zum gewöhnlichen Kalomel sehr leicht und locker. Seine Blättchenstruktur ist leicht zu erkennen. Beim Erhitzen sublimiert er und liefert das gewöhnliche, faserige Quecksilberchlorür, indem sein Volumen auf ungefähr den sechsten Teil zusammenschrumpft. Eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen, schweren, pulverförmigen Quecksilberchlorürs scheint nicht vorzuliegen, denn ein galvanisches Element mit den beiden Formen gab keine merklich meßbare E.M.K. Indessen scheint diese neue Form etwas lichtbeständiger zu sein als die alte. Das spezifische Gewicht ergab sich zu 4.5—5, während dasjenige des gewöhnlichen Kalomels zwischen 6.5 und 7.5 liegt.

Mein auf nassem Wege gewonnenes Quecksilberchlorür scheint mit dem japanischen Produkte Ähnlichkeit zu haben, welches LUNGE<sup>1</sup> und DIVERS<sup>2</sup> beschrieben haben, und das auf trockenem Wege dargestellt wird. Ebenso wie dieses läßt es sich möglicherweise in der Pharmazie bequemer anwenden als das nach den alten Verfahren gewonnene, da es in außerordentlicher Reinheit ausfällt und sich ohne jede Mühe überaus fein pulverisieren läßt.

<sup>1</sup> LUNGE, Die kolumbische Weltausstellung in Chicago, *Zeitschr. angew. Chem.* 1894, 37.

<sup>2</sup> DIVERS, *Chem. Soc. Ind.* 13, 108.

*Breslau, Chem. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1905.

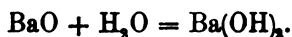
# Beitrag zur Kenntnis des Baryumoxyds und seiner Hydrate. Die Darstellung eines neuen Hydrats.

Von

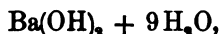
O. BAUER.

Mit 5 Figuren im Text.

Das in neuerer Zeit fast ausschließlich durch Glühen von künstlich dargestelltem Baryumkarbonat mit der theoretischen Menge Holzkohlenpulver<sup>1</sup> oder durch Glühen von Baryumnitrat dargestellte Baryumoxyd verbindet sich mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung, die sich nach DOBEREINER<sup>2</sup> sogar bis zum Erglühen steigern kann, zu Baryumhydroxyd:



Aus der wässerigen Lauge dieses Hydroxyds scheiden sich wasserhelle Kristalle des tetragonalen Systems aus, nach Beobachtungen des Herrn VON FOULLON<sup>3</sup> unter gewissen Umständen auch monokline Kristalle, deren Abscheidung mir indessen nicht gelungen ist. BUCHHOLZ gebührt das Verdienst, als erster auf analytischem Wege die chemische Zusammensetzung dieser Kristalle festgestellt zu haben. Seine Resultate wurden 1835 von RICHARD PHILLIPS<sup>4</sup> bestätigt. Beide Forscher, welche das Wasser aus der Differenz bestimmten, fanden jedoch einen zu niedrigen BaO-Gehalt. Nach ihren Bestimmungen entsprechen die Kristalle der Formel:



welche Formel auch von H. ROSE, NOAD, BERTHELOT,<sup>5</sup> ROSENSTIEL und RÜHLMANN<sup>6</sup> angenommen wurde.

<sup>1</sup> Der Vorgang verläuft am besten bei 1150—1200°.

<sup>2</sup> SCHWEIGER, *Journ. Chem. Phys.* 6 (1812), 367.

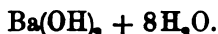
<sup>3</sup> *Jahrbuch geol. Reichsanstalt* 35 (1885), 727.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* 39 (1836), 195, Nr. 9.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* 76, 1109.

<sup>6</sup> MULHOUS, *Soc. Bull.* 40, 152.

Erst BLOKAM und MOHR,<sup>1</sup> später auch NOAD geben die jetzt allgemein als richtig erkannte Formel:



Ein weiteres Hydrat mit 36 %  $\text{Ba(OH)}_2$  und 64 %  $\text{H}_2\text{O}$ , der Formel  $\text{Ba(OH)}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$  entsprechend, erhielt AERTS<sup>2</sup> beim Arbeiten in der Kälte.

Die Kristalle  $\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  verlieren bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure 7 Mol. Kristallwasser<sup>3</sup> und lassen das Hydrat  $\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zurück, welches beim Dunkelrotglühen unter heftigem Aufschäumen in Flufs kommt und unter Wasserverlust zu ruhig schmelzendem Baryumhydroxyd<sup>4</sup>  $\text{Ba(OH)}_2$  wird. Letzteres läfst sich nach BOUSSINGAULT<sup>5</sup> in einem Wasserstoffstrom schon bei heller Rotglut in reines  $\text{BaO}$  umwandeln; im Luftstrom entsteht als Endprodukt nicht  $\text{BaO}$ , sondern Baryumsuperoxyd  $\text{BaO}_2$ .

1883 veröffentlichte H. LESCOEUR<sup>6</sup> Untersuchungen, die er nach der Methode der Herren DEBRAY, TROOST und JSAMBERT anstellte, über die Dissoziationsspannungen des Baryumoxydhydrats in verschiedenen Graden seiner Hydratation bei 100° C. Er fand folgende Werte:

	BaO + 136	H <sub>2</sub> O	vollkommen flüssig	747 mm	Quecksilber
	BaO + 39	H <sub>2</sub> O	„ „	723	„ „
1.	BaO + 16	H <sub>2</sub> O	„ „	688	„ „
2.	BaO + 8.5	H <sub>2</sub> O	zum Teil fest	627	„ „
	BaO + 5.8	H <sub>2</sub> O	„ „	578	„ „
3.	BaO + 4.33	H <sub>2</sub> O	„ „	522	„ „
	BaO + 3.46	H <sub>2</sub> O	„ „	518	„ „
	BaO + 3.15	H <sub>2</sub> O	„ „	529	„ „
	BaO + 2.72	H <sub>2</sub> O	vollkommen fest	520	„ „
	BaO + 2.27	H <sub>2</sub> O	„ „	502	„ „
4.	BaO + 2.05	H <sub>2</sub> O	„ „	43	„ „
	BaO + 1.82	H <sub>2</sub> O	„ „	45	„ „
	BaO + 1.60	H <sub>2</sub> O	„ „	43	„ „
	BaO + 1.28	H <sub>2</sub> O	„ „	45	„ „
5.	BaO + 1.09	H <sub>2</sub> O	„ „	fast 0	„ „

<sup>1</sup> MOHR, Titrierbuch, Braunschweig 1854, Bd. 1, S. 73.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chem. 6, 172.

<sup>3</sup> BLOKAM, Ch. Loc. Qu., S. 1348.

<sup>4</sup> D. SMITH, Pogg. Ann. 39, 196.

<sup>5</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie 1886, S. 5

<sup>6</sup> Compt. rend. 96, 1578.

Die schon bekannten Hydrate kommen in dieser Reihe mit recht guter Annäherung an die wirklichen Werte zum Ausdruck.

1.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$  von ARTUS gefunden
2.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

LESCOEUR schließt jedoch aus dem plötzlichen Fallen der Spannung von 578 mm auf 522 mm bei 3, daß ein zur Zeit noch unbekanntes Hydrat mit  $4.33 \text{H}_2\text{O}$  bestehen müsse, der Formel  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3.33 \text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  entsprechend.

Wenn auch eine Verbindung von dieser Formel durchaus nicht unmöglich ist, so ist sie immerhin ungewöhnlich, es entbehrte daher nicht des Interesses, den Versuch zu machen, dieses vorläufig noch hypothetische Hydrat darzustellen, umsomehr, da bei Versuchen in der Praxis,<sup>1</sup> zwecks Verringerung der Frachtkosten das wasserreiche Hydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  durch Calcinieren von einem Teil seines Kristallwassers zu befreien, die auffallende Beobachtung gemacht worden war, daß sich unter gewissen Umständen aus der Schmelze des wasserreichen Hydrates Kristalle abzuscheiden schienen.

Sollte es sich auch hier um ein neues noch unbekanntes Hydrat handeln, so war die Annahme, daß dasselbe mit dem von LESCOEUR vermuteten identisch sei, naheliegend.

Im folgenden sollen die diese Vermutungen bestätigenden diesbezüglichen Versuche beschrieben werden.

#### Das Ausgangsmaterial.

Ausgegangen wurde von dem im Handel unter der Bezeichnung „Baryum oxydat. hydric. puriss. crist.“ erhältlichen Produkt. Es waren zwei Partien des Salzes vorhanden, die ich der Bequemlichkeit wegen mit I und II bezeichnen will.

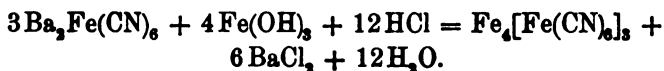
Bei I war das Zwischenprodukt BaO durch Glühen von Baryumkarbonat mit Holzkohlenpulver, bei II durch Glühen von Baryumnitrat erhalten worden.

Beim Ansäuern der Probe I mit Chlorwasserstoffsäure entstand anfangs eine schwach bläuliche Färbung, allmählich setzte sich ein blauer, flockiger Niederschlag, weicher nach Anreichern und Ab-

---

<sup>1</sup> Chemische Fabrik Walter Feld, Hönningen a. Rh., in welcher der Verfasser tätig war.

filtrieren als Ferriferrocyanid  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Berliner Blau) erkannt werden konnte. Das Produkt I mußte also Baryumferrocyanid enthalten neben geringen Spuren von Eisenhydroxyd, während das Produkt II vollkommen frei davon war. Die chemische Umsetzung beim Ansäuern mit  $\text{HCl}$  verläuft nach folgender Formel:

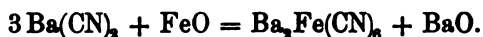


Die qualitative Analyse der Ausgangsmaterialien I und II ergab:

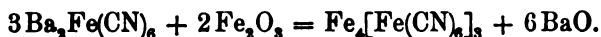
Probe I.	Probe II.
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ viel	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ viel
$\text{H}_2\text{O}$ viel	$\text{H}_2\text{O}$ viel
$\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ Spur	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Spur	
$\text{Al}(\text{OH})_3$ wenig	$\text{Al}(\text{OH})_3$ wenig
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ wenig	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ wenig
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ wenig	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ wenig
$\text{KOH}$ wenig	$\text{KOH}$ wenig
$\text{NaOH}$ Spur	$\text{NaOH}$ Spur
$\text{BaCO}_3$ Spur	$\text{BaCO}_3$ Spur

Die Verunreinigungen sind in beiden Fällen dieselben, bis auf den Gehalt an  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  des Produktes I, der in der Darstellungsweise seine Erklärung findet.

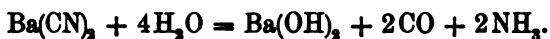
In dem durch Glühen von Baryumkarbonat mit Holzkohlenpulver dargestellten Baryumoxyd konnten rundliche Körnchen von blauer Farbe erkannt werden, welche sich als Ferriferrocyanid erwiesen. Die Bildung von Berliner Blau im Baryumoxyd läßt sich dadurch erklären, daß beim Glühen von Baryumkarbonat mit Holzkohlenpulver stets Cyanbaryum entsteht. Das technisch dargestellte Baryumkarbonat enthält immer Spuren von Eisen, welches, als Oxydul vorhanden, sich mit dem Cyanbaryum zu Baryumferrocyanid umsetzt.



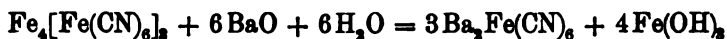
Tritt nun Eisenoxyd aus der Asche des Holzkohlenpulvers hinzu, so bildet sich Ferriferrocyanid nach der Formel:



Sofern das Baryumkarbonat und die Asche des Kohlenpulvers nicht genug Eisen enthielten, um alles entstandene Cyanbaryum in Baryumferrocyanid und endlich in Ferriferrocyanid umzuwandeln, verbleibt auch Cyanbaryum als solches im Oxyd, dieses zersetzt sich allerdings zum Teil in der verhältnismäßig hohen Temperatur, die beim Löschen von Baryumoxyd mit Wasser entwickelt wird, unter Bildung von Kohlenoxyd und Ammoniak und die Zersetzungsprodukte entweichen mit dem hoch erhitzten Wasserdampf, wie schon am deutlichen Ammoniakgeruch zu erkennen ist. Der Vorgang verläuft nach der Formel:



Beim Löschen des Baryumoxyds mit Wasser wird das gebildete Ferriferrocyanid in Eisenhydroxyd und Baryumferrocyanid zerlegt, nach der Formel:

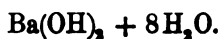


und dieses Baryumferrocyanid läßt sich aus dem Baryumhydroxyd auch durch wiederholtes Umkristallisieren nicht mehr entfernen, wie verschiedene Versuche ergeben haben.

Die quantitative Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden: <sup>1</sup>	
	I.	II.
48.62 % BaO	48.40 % BaO	48.51 % BaO
31.38 „ H <sub>2</sub> O	31.32 „ H <sub>2</sub> O	31.26 „ H <sub>2</sub> O
<hr/> 100.00 %	0.16 „ $\left\{ \begin{array}{l} \text{K}_2\text{O} \\ \text{Na}_2\text{O} \end{array} \right.$	0.10 „ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O} \\ \text{K}_2\text{O} \end{array} \right.$
	0.05 „ SrO	0.06 „ SrO
	0.04 „ MgO	0.04 „ MgO
	0.03 „ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	0.03 „ Al <sub>2</sub> O
	Spur Ba <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Spur CO <sub>2</sub>
	Spur CO <sub>2</sub>	<hr/> 100.00 %
	<hr/> 100.00 %	

Das Resultat entspricht also in beiden Fällen gut der Formel:



<sup>1</sup> Das Wasser wurde aus der Differenz bestimmt.

Die nachfolgenden Versuche wurden sowohl mit Substanz I wie mit II ausgeführt, eine bemerkbare Beeinflussung der Resultate durch die größeren Verunreinigungen des Produktes I konnte nicht nachgewiesen werden.

#### Vorversuche.

Da aus wässriger Lösung stets nur das Hydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  auskristallisiert, so mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden, um ein Hydrat mit weniger Kristallwasser zu erhalten.

Durch die in der Einleitung S. 403 erwähnten Versuche im großen, bei welchen unter gewissen Umständen ein Ausscheiden kristallinischer Massen stattzufinden schien, war der Gedanke nahe gelegt, durch Eindampfen der Lösung bis zur gewünschten Konzentration und nachheriges Ausgießen der Mutterlauge die fraglichen Kristalle zu erhalten; dieser Weg führte auch zum Ziel.

Nötig war hierzu jedoch, jederzeit ohne Mühe und Zeitverlust die Konzentration der Masse feststellen zu können, um den Prozeß zu kontrollieren und das Auskristallisieren des neuen, gesuchten Hydrats nicht dem reinen Zufall zu überlassen.

Es fand sich nun, daß die Bestimmung der Siedepunkttemperatur der Baryumhydroxydlösung ein vorzügliches Mittel bot, um den Prozentgehalt der Lösung an  $\text{BaO}$  mit einer verhältnismäßig großen Genauigkeit ohne jeden Zeitverlust zu ermitteln.

Ausgeführt wurden die diesbezüglichen Versuche in einem Eisenblechgefäß, welches durch vorheriges Beizen mit Schwefelsäure von der anhaftenden Oxydschicht<sup>1</sup> gereinigt worden war und eine vollkommen blanke Oberfläche darbot.

Ein Thermometer reichte bis 5 mm über den Boden des Gefäßes in die Masse, welche durch einen großen Ringbrenner gleichmäßig erhitzt und im Sieden erhalten wurde; sobald die auf untenstehender Tabelle verzeichnete Temperatur erreicht war, wurde mit einem Knochenlöffelchen unter Umrühren eine Probe genommen, dieselbe in ein vorher gewogenes Wägegläschen gegossen und nach dem Erkalten gewogen.

Die Bestimmung des  $\text{BaO}$  geschah alsdann in bekannter Weise als  $\text{BaSO}_4$ .

<sup>1</sup> Porzellanschalen, emaillierte Gefäße, selbst Platinschalen werden von hochoerhitztem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  angegriffen.



In der vorliegenden Tabelle ist in den mit I und II bezeichneten Reihen der Durchschnittswert einer grossen Zahl von BaO-Bestimmungen aus Substanz I und II verzeichnet, die Reihe *M* gibt die Mittelwerte aus I und II.

Die unter „Zeit“ stehenden Ziffern zeigen die Zeit in Minuten und Sekunden, die verflossen war, bis die jedesmal abgelesene Temperatur in Kolonne *T* gerade erreicht wurde.

Für jeden Versuch wurden 0.5 kg Baryumhydrat verwandt, der Barometerstand war im Mittel 732 mm Quecksilber, die Temperatur des Arbeitsraumes 15° C.

Nr. der Probe	<i>T</i> Temp. in ° C	Zeit		I. % BaO	II. % BaO	<i>M</i> im Mittel % BaO
		Min.	Sek.			
1	78	0	—	48.40	48.51	} 48.45
2	78	4	—	48.40	48.51	
3	103	6	30	49.05	49.04	49.05
4	104	6	45	50.06	50.04	50.05
5	105	7	30	52.24	52.62	52.43
6	106	9	25	53.57	53.87	53.72
7	107	10	45	55.30	55.40	55.35
8	108	12	—	57.36	57.63	57.49
9	108.5	—	—	58.52	58.96	58.74
10	109	13	—	61.08	61.80	61.44
11	109	17	40	63.94	63.36	63.65
12	108	17	50	66.76	66.30	66.53
13	105	18	—	67.51	67.51	67.51
14	100	18	45	68.17	68.17	68.17

Die Differenzen der zu den abgelesenen Temperaturen gehörenden BaO-Bestimmungen schwanken von 1–9 in I und II zwischen 0.01–0.3 % BaO, was bei der verhältnismässig primitiven Art der Probenahme innerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegen dürfte, von 10 an steigt die Differenz bis zu 1 % BaO, der Grund hierfür wird später erörtert.

Umstehende Kurve *a* veranschaulicht den Verlauf des Prozesses noch deutlicher. Auf der Ordinate sind die abgelesenen Temperaturen aufgetragen, angefangen mit 78° C, dem Schmelzpunkt des Hydrats, auf der Abszissenachse der Prozentgehalt an BaO. Die punktierte Kurve *b* zeigt die Zeit in Minuten und Sekunden, die von Beginn des Schmelzens bis zur Beendigung des Versuches verflossen war; dieselbe hat selbstverständlich nur einen relativen Wert, da sie von der angewandten Substanzmenge, in diesem Falle 0.5 kg,

und der Intensität der Erhitzung abhängig ist; zur Ergänzung der Kurve *a* gibt sie immerhin einige interessante Daten.

**Besprechung der Kurve.**

Wie durch eine große Zahl von Versuchen festgestellt werden konnte, schmilzt  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in seinem Kristallwasser bei  $78^\circ \text{C}$ , der Barometerstand war 732 mm Quecksilber.

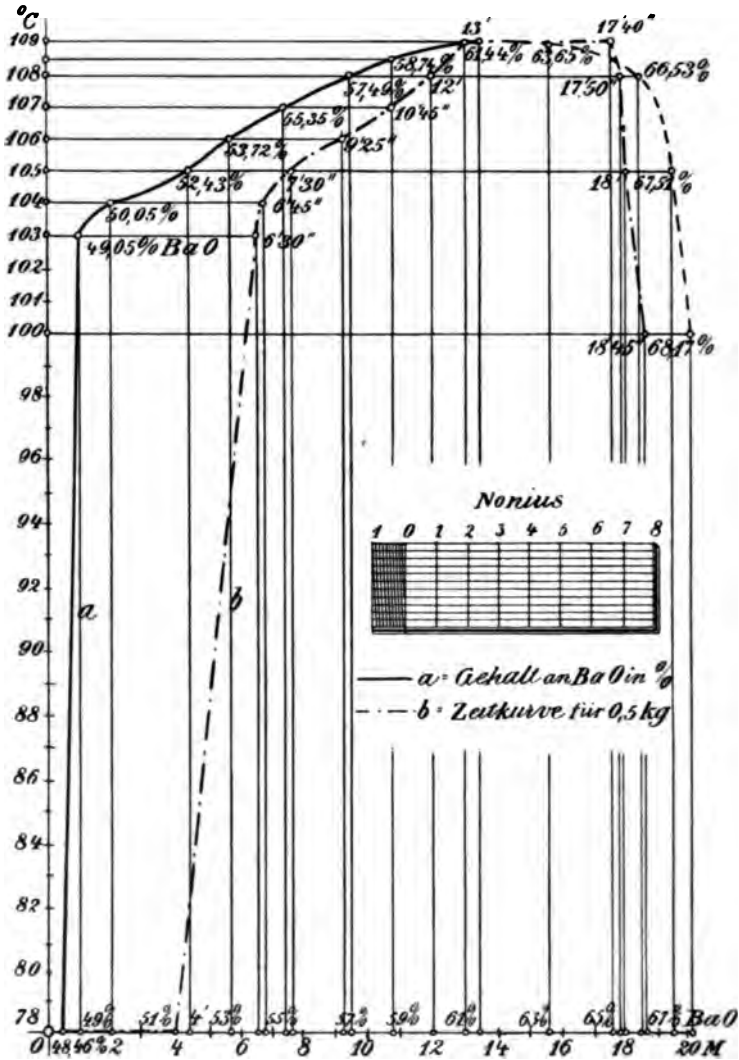


Fig. 1.

Der Vorgang verläuft analog dem Schmelzen des Eises in Wasser von 0°; während ein Teil des Hydrats bereits flüssig ist, schwimmen die frisch eingetragenen ungeschmolzenen Massen in der Lösung, allmählich ebenfalls zerfließend, der Vorgang dauerte bei 0.5 kg Substanz 4 Minuten, während dieser Zeit stand die Temperatur konstant auf 78° C.

ROSENSTIEHL und RÜHLMANN<sup>1</sup> geben als Schmelzprodukt des Hydrates 78.5° C, ohne den Barometerstand mit zu erwähnen, SMITH<sup>2</sup> nennt den jedenfalls falschen Wert von 100° C.

Nachdem die ganze Masse geschmolzen war, stieg die Temperatur in 1' 30" auf 103° C und hier begann das Sieden; der BaO-Gehalt war durch Verdunsten des Kristallwassers auf 49% BaO gestiegen, was nicht auffällig ist, da, wie schon erwähnt, die Operation in einem offenen Gefäße vorgenommen wurde.

Von jetzt an verläuft der Prozeß unter steigender Konzentration bei ruhigem Sieden ganz stetig. Der gleichmäßige Verlauf kommt sowohl in Kurve *a*, wie auch in der Zeitkurve *b* recht gut zum Ausdruck.

Erst bei 108° wurde die Masse unruhig und sowie 108.5° erreicht waren, begann ein heftiges Aufschäumen, so daß nur durch beständiges Umrühren ein Überschäumen der siedenden Lösung verhindert werden konnte.

Bei 109° C, einem Gehalt von 61.44% BaO entsprechend, begann in der konzentrierten, siedenden Lösung ein

#### Ausscheiden von Kristallen,

welches bis zum Festwerden der ganzen Masse ununterbrochen fort dauerte.<sup>3</sup>

Von hier an werden die BaO-Bestimmungen unsicher, da es nicht mehr möglich war, trotz heftigen Rührens richtige Durchschnittsproben von den sich ausscheidenden Kristallen und der noch flüssigen Lösung zu erhalten, andererseits ließen sich die Kristalle auch nicht ohne weiteres von der Lösung trennen, da sie beim Herausnehmen mit der anhaftenden Mutterlauge zu unförmigen Gebilden erstarrten.

Die Kurve *a* ist aus ersterem Grunde von 109° an auch nur punktiert gezeichnet.

<sup>1</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie 1886, S. 259.

<sup>2</sup> Wie bei Note 1.

<sup>3</sup> Vergl. Einleitung S. 408.

Ogleich der Versuch hiermit als beendet angesehen werden durfte, da die in der Einleitung (S. 403) erwähnte fragliche Kristallausscheidung bestätigt und die Umstände, unter denen die Ausscheidung vor sich geht, ermittelt waren, so wurde er doch nicht unterbrochen, um den weiteren Verlauf zu beobachten.

Interessant ist vor allem das Verweilen der Temperatur auf 109°. Während zuerst der Siedepunkt mit steigender Konzentration der Lösung stetig stieg, blieb er nun trotz steigender Durchschnittskonzentration 4' 30'' auf 109° stehen und fiel von da ab.

Der Grund hierfür liegt in dem Ausscheiden von Kristallen, ein höheres Steigen des Siedepunktes ist nicht möglich, da die Lösung auf demselben Konzentrationspunkt, der einem Prozentgehalt von 61.44% BaO entspricht, verbleibt; sowie ihr mehr Wasser entzogen wird, scheiden sich die Kristalle eines neuen Hydrats aus und da beim Probenehmen Kristalle und Lösung nicht voneinander zu trennen waren, ist hiermit der steigende Durchschnittsgehalt an BaO erklärt.

Sobald größere Mengen der neuen Kristalle ausgeschieden waren, so daß das wasserarme Hydrat von der schützenden Umhüllung der konzentrierten Lösung befreit, in direkte Berührung mit der Luft kam, begann auch schon die Zersetzung der Kristalle, durch dieselbe wurde Wärme absorbiert und die Temperatur sank infolgedessen schnell bis etwa 100°.

Durch fortwährende Wasserabgabe wurden allmählich die neuen Kristalle, ohne dabei zu schmelzen, in weißes, zerreibliches Monohydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  verwandelt, die Temperatur stieg wieder und beim Erhitzen bis zur Rotglut kam das Monohydrat unter heftigem Aufschäumen in Flus und ging unter Wasserverlust in das ruhig schmelzende  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  über.

Hiermit fanden die Versuche ihren Abschluss. Es war durch dieselben der Beweis erbracht, daß aus konzentrierter, 61.44% BaO enthaltender Lösung ein noch unbekanntes Hydrat auskristallisiert; es galt noch, dasselbe frei von anhaftender Mutterlauge darzustellen, um durch die chemische Analyse seine Konstitution festzustellen, zwecks Vergleichung mit der von LESCOEUR angenommenen Formel.

#### Die Darstellung des neuen Hydrates.

Es wurden 3 kg  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  in einem großen reinen Eisengefäß zum Sieden erhitzt; sobald die Siedetemperatur bis

108.5° gestiegen war (der Gehalt der Lösung betrug jetzt 58.74 % BaO), wurde das Sieden unterbrochen und das Gefäß zum langsamen Abkühlen in eine weite Schale gestellt, die mit vorher angewärmten Sägespänen und mit Holzwolle angefüllt war. Gut zugedeckt und vor Zugluft geschützt, blieb die Masse 6 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war dieselbe so weit abgekühlt, daß sich am Boden, an den Wänden und an der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hatte. Letztere wurde nun durchstoßen, der flüssige Kern ausgegossen und das Gefäß zur weiteren Abkühlung auf Zimmertemperatur wieder in die schützende Umhüllung gebracht. Während dieser Zeit war ein deutliches Knistern im Innern des Gefäßes hörbar. Nach dem vollständigen Abkühlen und Durchbrechen der festen Kruste, bot sich dem Auge ein wunderbar schöner Anblick; am Boden, an den Wänden, oben und unten waren wasserhelle Kristalle büschel- und bündelförmig hervorgeschossen, lange Nadeln neben dickeren Säulen in wohl ausgesprochener Form und von selten schönem Diamantglanz.

Die entstandenen Kristalle wurden vorsichtig mit der Pinzette herausgebroschen und in gut verschließbaren Wäggläschen aufgehoben.

Ein Versuch, aus der abgegossenen Mutterlauge auf gleiche Art Kristalle zu erhalten, ergab kein Resultat. Der Prozentgehalt an BaO der Mutterlauge betrug 51.6 %; die nach dem Ausgießen des flüssigen Kernes hinterbleibende Masse war amorph, an einzelnen Stellen sogar von schaliger Struktur.

#### **Außere Kennzeichen des neuen Hydrats.**

Wie schon erwähnt, kristallisiert das neue Hydrat in vollkommen wasserhellen Kristallen, von säulig-nadligem Habitus. Es wurden bis zu 2 cm lange Kristalle erhalten.

Der Glanz ist reiner Diamantglanz, an der Luft überzieht sich der Kristall jedoch bald mit einem Häutchen von BaCO<sub>3</sub>, wodurch er unscheinbar wird.

Die Härte steht zwischen der des Gipses und der von Kalkspat, entspricht also nach der Mohs'schen Skala dem Grade 2.5.

Das Achsenkreuz besteht aus 3 aufeinander rechtwinkligen, jedoch durchgängig ungleichen Achsen.

Die Kristalle gehören also dem „rhombischen“ System an.

Die Achse  $C$  in der Längsrichtung als Hauptachse angenommen, treten folgende Formen auf:

Prismenzone:

$$\begin{aligned} \text{Prisma} &= \infty P \text{ (NAUMANN)} \\ &= a : b : \infty c \text{ (WEISS)} \\ &= [110] \text{ (MILLER)} \\ \text{Brachypinakoid} &= \infty \check{P}\infty \text{ (NAUMANN)} \\ &= \infty a : b : \infty c \text{ (WEISS)} \\ &= [010] \text{ (MILLER)} \end{aligned}$$

Terminierung:

$$\begin{aligned} \text{Makrodoma} &= P\infty \text{ (NAUMANN)} \\ &= a : \infty b : c \text{ (WEISS)} \\ &= [101] \text{ (MILLER)} \end{aligned}$$

Außer den hier genannten Formen treten weiter keine auf, doch wurden Drillinge nach  $\infty P$  beobachtet.

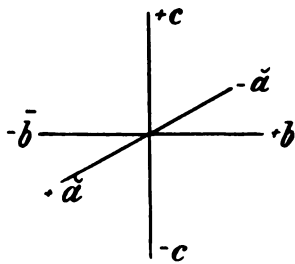


Fig. 2.



Fig. 3.

Die Messung der Winkel mittelst des Reflexionsgoniometers war nicht möglich, da die anfangs spiegelnden Flächen durch das  $\text{BaCO}_3$ -Häutchen ihren Glanz verloren, es mußte daher ein Anlegegoniometer benutzt werden.

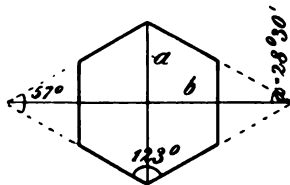


Fig. 4.

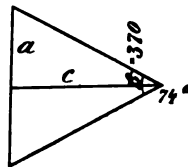


Fig. 5.

Als Mittelwert von vielen Messungen des Prismenwinkels ergab sich  $123^\circ$ , der Winkel des Makrodomas beträgt  $74^\circ$ .

Da das Makrodoma als Grenzform der Grundpyramide mit unendlichem Werte der horizontalen Querachse angenommen werden darf, so berechnet sich das Achsenverhältnis der Kristalle, wenn  $b = l$  gesetzt wird.

$$a = b \operatorname{Tg} \alpha \quad a = c \operatorname{Tg} \beta$$

$$\frac{a}{l} = \operatorname{Tg} 28^\circ 30'' \cdot 0.58905 = c \operatorname{Tg} 37^\circ = c \cdot 0.75355$$

$$a = 0.58905 \quad c = 0.78038$$

zu

$$a : b : c = 0.58905 : l : 0.78038.$$

Die Kristalle sind optisch positiv; in ihrer Längsachse büschel- und bündelförmig aufgewachsen, oft auch in wirrem Durcheinander sich kreuzend, sind sie von seltener Regelmäßigkeit der äußeren Formen. Durch das Mikroskop konnten jedoch Einschlüsse von Wasser mit Libelle, in Form negativer Kristalle, parallel einer Fläche des Domas beobachtet werden, häufiger noch kamen Wassereinschlüsse von mikroskopischer Kleinheit in Bläschenform vor.

#### Analyse des neuen Hydrats.

Die genaue Analyse des Hydrats wurde durch die kleinen Wassereinschlüsse erschwert; die BaO-Bestimmungen stimmten anfangs schlecht überein, erst als durch die Lupe jeder Kristall, der zur Analyse benutzt werden sollte, auf seine Homogenität geprüft wurde, und die von Einschlüssen fast ganz freien Kristalle ausgewählt waren, konnten übereinstimmende Resultate erhalten werden.

Das Wasser wurde stets durch direkte Wägung bestimmt. Der nach Austreiben des Wassers hinterbleibende Rückstand wurde zur Kontrolle ebenfalls gewogen. Hier wurden häufig zu kleine Werte gefunden, da durch das unvermeidliche Spritzen geringe Verluste entstanden. Endlich wurde noch in besonderen Proben der BaO-Gehalt durch Titration bestimmt; es wurde zu diesem Zweck eine gewogene Menge des neuen Hydrats in einer abgemessenen Menge  $\frac{1}{10}$ -norm. HCl gelöst und der Überschuss an HCl mit  $\frac{1}{10}$ -norm. KOH zurücktitriert, aus der Differenz berechnet sich der BaO-Gehalt der Kristalle; als Indikator diente Phenolphthalein.

Diese Bestimmungsweise gab für die Aufstellung der Formel den besten Wert, da alle verunreinigenden Bestandteile des Hydrats hierbei als BaO in Rechnung kommen.

**Analysenresultate des neuen Hydrats.**

a) Bestimmung von BaO aus salzsaurer Lösung als BaSO<sub>4</sub>.

1. 66.95 % BaO	} Mittelwert a 67.07 % BaO.
2. 66.99 „ BaO	
3. 67.22 „ BaO	
4. 66.98 „ BaO	
5. 67.24 „ BaO	
6. 66.96 „ BaO	

b) Kontrollwägung des bei der direkten H<sub>2</sub>O-Bestimmung hinterbleibenden Rückstandes:

7. 67.56 % BaO	} Mittelwert b 67.67 % BaO.
8. 67.78 „ BaO	

c) BaO-Bestimmung durch Rücktitrierung der überschüssig zugesetzten  $\frac{1}{10}$  n. HCl mit  $\frac{1}{10}$  n. KOH.<sup>1</sup>

9. 67.88 % BaO	} Mittelwert c 67.90 % BaO.
10. 67.92 „ BaO	

d) Direkte Wasserbestimmung:

1. 31.77 % H <sub>2</sub> O	} Mittelwert d 31.89 % H <sub>2</sub> O.
2. 32.01 „ H <sub>2</sub> O	

Die anzuwendenden Molekulargewichte sind:

$$\text{BaO} = 152.28 \quad \text{H}_2\text{O} = 17.88$$

---

<sup>1</sup>	9. Einwage 0.5680 g
gelöst in . . .	60 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl
zurücktitriert . . .	9.8 „ $\frac{1}{10}$ n. KOH
verbraucht . . .	50.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl = 0.8822 g
	= 67.88 % BaO.
	10. Einwage 0.4647 g
gelöst in . . .	60 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl
zurücktitriert . . .	18.55 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH
verbraucht . . .	41.45 ccm $\frac{1}{10}$ n. HCl = 0.8156 g
	= 67.92 % BaO.



Somit berechnet sich das Molekularverhältnis zu:

$$\text{a) } \frac{67.07}{\text{BaO}} = 0.4404$$

$$\text{b) } \frac{67.67}{\text{BaO}} = 4443$$

$$\text{c) } \frac{67.90}{\text{BaO}} = 0.4458$$

$$\text{d) } \frac{31.89}{\text{H}_2\text{O}} = 1.7835$$

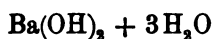
oder in ganzen Zahlen:

$$\text{a) zu d) } \\ 1 : 4.05$$

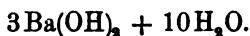
$$\text{b) zu d) } \\ 1 : 4.01$$

$$\text{c) zu d) } \\ 1 : 4.00.$$

In allen drei Fällen kommen auf  $1\text{BaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; die chemische Konstitution des neuen Hydrats ist also:



und nicht wie LESCOEUR annimmt



#### Zusammensetzung der Analysenresultate.

Berechnet in %	Gefunden in %		
	a	b	c
BaO 68.04	67.07	67.67	67.90
H <sub>2</sub> O 31.96	31.89	31.89	31.89

Um festzustellen, woher bei a ein Prozent Verlust entstanden sein könnte, wurde eine Gesamtanalyse des neuen Hydrats vorgenommen, dieselbe ergab folgendes Resultat:

BaO . . . . .	67.07 %
H <sub>2</sub> O . . . . .	31.89 „
K <sub>2</sub> O } . . . . .	0.50 „
Na <sub>2</sub> O } . . . . .	
MgO . . . . .	0.12 „
SrO . . . . .	0.08 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . . .	0.07 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } . . . . .	
	99.73 %

Sofern zur Darstellung der neuen Kristalle das Ausgangsmaterial I verwandt worden war, wurden auch hier stets Spuren von  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  gefunden; auch diese Versuche zeigen, daß sich Baryumhydroxyd durch Sieden oder Umkristallisieren nicht von Baryumferrocyanid befreien läßt.

Die übrigen Verunreinigungen sind dieselben wie im Ausgangsmaterial, nur findet sich das Kalium und Natrium hier verhältnismäßig hoch angereichert vor.

#### Das chemische Verhalten des neuen Hydrats.

Die chemischen Eigenschaften des Hydrats  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  sind im wesentlichen dieselben wie beim Hydrat mit 8 Molekülen Kristallwasser.

Beim Eintragen von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  in kohlensäurefreies Wasser zerfällt das Hydrat, sofern es im Überschufs vorhanden ist, in ein weißes Pulver, im Gegensatz zu  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , welches nicht zerfällt.

100 Teile der über dem weißen Pulver stehenden klaren Flüssigkeit enthielten bei

8.5° C . . . . .	2 Teile BaO
20° C . . . . .	3.5 „ BaO

Nach ROSENSTIEL und RÜHLMANN<sup>1,2</sup> lösen 100 Teile Wasser bei Anwendung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  bei:

10° C . . . . .	2.22 Teile BaO
20° C . . . . .	3.48 „ BaO

Die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser sind also die gleichen, aus der wässerigen Lösung kristallisiert stets nur das  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

In Äther und Alkohol ist das Hydrat fast unlöslich, auch zerfällt es weder in Äther noch in Alkohol, verhält sich also hier wie  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

In trockner Luft oder im Exsikkator verlieren die Kristalle schon in Zimmertemperatur 2 Moleküle ihres Kristallwassers und gehen

<sup>1</sup> MULHOUS, *Soc. Bull.* 40, 153.

<sup>2</sup> *J. B.* 1870, 314.

in das Monohydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  über, ihre Kristallform bleibt jedoch unverändert bestehen und erst bei schwachem Reiben zerfallen sie zu einem weissen Pulver.

#### Kontrollversuch.

Angewandt 0.3520 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , nach 20 tägigem Stehen im Exsikkator 0.2945 g Gewichtsabnahme 0.0555 g = 15.76 %  $\text{H}_2\text{O}$ , entspricht 2 Molekülen Kristallwasser.

#### Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Darstellungsweise des  $\text{BaO}$  als Zwischenprodukt bei der  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Gewinnung übt auf die Reinheit des Endproduktes nur insofern einen Einfluss aus, als beim Glühen von  $\text{BaCO}_3$  mit Holzkohlenpulver  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  gebildet wird, welches sich mit dem Eisengehalt des Karbonats und der Kohle zu Baryumferrocyanid und schliesslich zu Ferriferrocyanid umsetzt. Beim Löschen des Berliner Blau enthaltenden Oxyds wird Baryumferrocyanid zurückgebildet und letzteres lässt sich auch durch häufiges Umkristallisieren aus dem Baryumoxydhydrat nicht mehr entfernen.

Die Entfernung des  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  gelingt jedoch im Wasserdampfstrom bei  $300^\circ \text{C}$  unter Umsetzung zu Ammoniak und Kohlenoxyd.

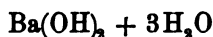
1. Ein Hydrat, bei welchem  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  als Ausgangsmaterial verwandt wurde, ist frei von  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ .

2. Der Schmelzpunkt von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  liegt bei  $78^\circ \text{C}$  (bei 732 mm Quecksilberdruck). Im Gegensatz zu den von ROSENSTIEHL, RÜHLMANN und SMITH gefundenen Werten von  $78.5^\circ \text{C}$  bezw.  $100^\circ \text{C}$ .

3. Das Baryumoxydhydrat mit 8 Molekülen Kristallwasser siedet in seinem Kristallwasser bei  $103^\circ \text{C}$ .

4. Die Messung der Siedetemperatur konzentrierter  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösungen gestattet mit grosser Genauigkeit den Gehalt der Lösungen an  $\text{BaO}$  zu bestimmen. Vergleiche Tabelle S. 407, Kurve Fig. 1.

5. Ist die Siedetemperatur bis  $109^\circ$  einem Gehalt von 61.44 %  $\text{BaO}$  entsprechend, gestiegen, so scheiden sich aus der Lösung Kristalle eines neuen Hydrats aus, welches der Formel



entspricht.

6. Äußerlich unterscheidet sich das Hydrat  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch seine Kristallform, rhombisches System, wesentlich von dem tetragonal kristallisierenden  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , während die chemischen Eigenschaften in der Hauptsache dieselben sind.

#### Schlussbetrachtung.

Vergleich des Baryumoxydhydrats mit den Hydraten der anderen Erdalkalien.

Calcium, Strontium und Baryum bilden eine gemeinsame Gruppe des periodischen Systems der Elemente, die zweite Familie desselben. Ihre Atomgewichte sind:<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}\text{Ca} &= 39.8 \\ \text{Sr} &= 86.94 \\ \text{Ba} &= 136.4.\end{aligned}$$

Das Strontiumhydroxyd  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  ist dem Baryumhydroxyd  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  isomorph, es war daher nicht unwahrscheinlich, daß auch ein dem  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  isomorphes Strontiumsalz mit 3 Molekülen Kristallwasser existiert, diese Annahme konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Der Versuch, auf gleiche Weise wie beim Baryumhydroxyd durch Eindampfen der Lösung bis zur gewünschten Konzentration und nachheriges Auskristallisieren das gesuchte Hydrat zu erhalten, schlug fehl, da das  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, 7 Moleküle Kristallwasser verlor und in das Monohydrat  $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  überging.

Schon BUCHHOLZ hat auf dieses Verhalten hingewiesen.<sup>2</sup>

Das Calcium vermag überhaupt kein Hydrat mit Kristallwasser zu bilden, es besteht nur das Hydrat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Die bis jetzt bekannten Hydrate der Erdalkalien sind also:

<sup>1</sup> Didaktische Atomgewichte nach der Kommission für Festsetzung der Atomgewichte 1902.

<sup>2</sup> GRAHAM u. OTTO, S. 319.

Calcium	Strontium	Baryum
$\text{Ca(OH)}_2$	$\text{Sr(OH)}_2$	$\text{Ba(OH)}_2$
—	$\text{Sr(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{Ba(OH)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
—	$\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
—	—	$\text{Ba(OH)}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$

Mit steigenden Atomgewichten steigt die Neigung der Hydrate der Erdalkalien, Kristallwasser aufzunehmen, ganz erheblich, desgleichen auch ihr Bestreben, das Kristallwasser und Hydratwasser festzuhalten. Während  $\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  leicht an trockner Luft, noch leichter bei gelindem Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen, in das Monohydrat übergeht, verliert  $\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  erst nach vorhergehendem Schmelzen allmählich sein Kristallwasser, im Verlaufe dieser Wasserabgabe noch eine stabile Verbindung  $\text{Ba(OH)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  bildend.

Die Abgabe des letzten Moleküls Kristallwasser und der Übergang in das Hydrat vollzieht sich beim Strontium schon bei  $100^\circ$  im Vakuum (Bloxam), beim Baryum ist hierzu dunkle Rotglut erforderlich. Viel schwieriger noch ist beim Baryum die Umwandlung in Oxyd, während Strontium und Calcium leicht ihr Hydratwasser verlieren.

In vorstehender Tabelle ist dies Verhalten deutlicher veranschaulicht.

$\text{Ba(OH)}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$	?	
$\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$		nach vorhergehendem Schmelzen im Sieden bei $109^\circ \text{C}$ .
$\text{Ba(OH)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$		ohne zu schmelzen bei $100^\circ \text{C}$ .
$\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$		in dunkler Rotglut.
$\text{Ba(OH)}_2$		in hellster Weißglut.
$\text{BaO}$		
<hr/>		
$\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$		bei schwachem Erwärmen ohne zu schmelzen.
$\text{Sr(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$		bei $100^\circ$ (Bloxam).
$\text{Sr(OH)}_2$		in dunkler Rotglut.
$\text{SrO}$		
<hr/>		
$\text{Ca(OH)}_2$		bei ganz gelindem Glühen.
$\text{CaO}$		

Endlich sei noch erwähnt, daß auch die Löslichkeit der Hydrate in Wasser mit wachsenden Atomgewichten steigt, im Gegensatz zu den Sulfaten, Chloriden und Nitraten dieser Familie.<sup>1</sup>

1 Teil	Ca(OH) <sub>2</sub>	löst sich in	778	Teilen	H <sub>2</sub> O.
1 „	Sr(OH) <sub>2</sub>	„ „ „	50	„	H <sub>2</sub> O.
1 „	Ba(OH) <sub>2</sub>	„ „ „	29	„	H <sub>2</sub> O.

---

<sup>1</sup> DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie, S. 395.

*Freiberg, Chem. Laboratorium der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1905.

# Physikalisch-chemische Studien über Kadmiumlegierungen des bleihaltigen Zinks.

Von

FRANZ NOVAK.

Mit 7 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Das metallische Zink findet gegenwärtig in der Form von gewalzten Blechen vielfache Anwendung in der graphischen Industrie zur Herstellung von Druckklischees, wobei an das Zink besonders hohe Anforderungen in verschiedener Richtung gestellt werden. Dasselbe soll eine gewisse molekulare Struktur besitzen, soll beim starken Erhitzen die Rekristallisationserscheinungen in tunlichst geringem Grade zeigen; es muß beim Auflösen in Säuren eine entsprechend große Reaktionsgeschwindigkeit besitzen und trotz der damit vorgenommenen Erhitzung und Ätzprozesse schliesslich noch genügende Bruch- und Biegezugfestigkeit, sowie entsprechende Härte besitzen. Diesen Anforderungen entsprechen gewisse Arten von metallischem Zink, andere hingegen nicht, ohne daß bis jetzt der Zusammenhang der stets mit fremden Metallen mehr oder weniger verunreinigten Zinksorten mit dem variablen chemischen oder physikalischen Verhalten klargelegt worden wäre.

Die Erklärung dieses so verschiedenen Verhaltens von Zinksorten war mit großer Wahrscheinlichkeit in der chemischen Zusammensetzung zu suchen. Deshalb unternahm es auf Anregung des Herrn Hofrates EDER der Verfasser, eine große Anzahl von Zinksorten auf ihre chemische Zusammensetzung und physikalisches Verhalten für den in der Rede stehenden Zweck zu untersuchen.

Orientierende Vorversuche ergaben, daß insbesondere geringe Schwankungen des Kadmiumgehaltes nachhaltigen Einfluß auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zinks ausüben.

Es fehlten jedoch Angaben, über die Rolle, welche kleine Mengen von Kadmiurn im bleihaltigen Zink in bezug auf dessen kristallinische Struktur, Festigkeit, Härte und Reaktionsgeschwindigkeiten in Säuren ausüben. Da die Kenntnis dieser Verhältnisse für die technologische Verwendbarkeit des Zinks namentlich in den graphischen Druckverfahren von großer Bedeutung ist, so wendete ich mich besonders dem Studium dieser Legierungen zu.

Meine Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des bleihaltigen Zinks und seiner Kadmiurnlegierungen gegen verdünnte Salzsäure und Salpetersäure bei verschiedenen Versuchsbedingungen, ferner auf den Einfluss des Kadmiurns auf die Änderung der kristallinischen Struktur, die das Zink beim Walzen und nachträglichen Erhitzen (Rekristallisationserscheinungen) erleidet, sowie auf den Einfluss des Kadmiurns auf die Härte, Sprödigkeit, Zug- und Biegezugfestigkeit des bleihaltigen Zinks.

Für die nachher beschriebenen Versuche verwendete ich ausschließlich gewalztes Zink von geringem Bleigehalt und dessen Legierungen mit Kadmiurn, und zwar von genau festgestellter Zusammensetzung. Hierzu waren zunächst solche Legierungen herzustellen, was nur auf hüttenmännischem Wege durchführbar ist. Um diese Arbeit zu ermöglichen, genehmigte das K. K. österr. Ackerbau-Ministerium über Einschreiten der Direktion der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt die hüttenmännische Herstellung von Zink-Kadmiurnlegierungen im K. K. Hüttenwerke Cilli in Steiermark, wo ich Gelegenheit fand, mich an der Herstellung des Versuchsmaterials zu beteiligen. Es wurde dortselbst für meine Zwecke Zink aus besonders sortiertem bleiarmer Galmei hergestellt, entbleit und im großen Maßstabe nach meinen Angaben mit Kadmiurn legiert, hierauf bei verschiedenen Temperaturen zu Blech ausgewalzt. Außerdem wurden auch elektrolytisch hergestelltes, verhältnismäßig sehr reines Zink mit geringem Bleigehalte (zirka 0.1 %), sowie Kadmiurnlegierungen davon in die Versuchsreihe mit einbezogen. (Herr Dr. HEINRICH RITTER VON MILLER ZU AICHHOLZ stellte ein größeres Quantum von mehreren Meterzentnern Elektrolytzink, welches in seiner Fabrik in Hruschau hergestellt wird, freundlichst für Versuchszwecke zur Verfügung.)

Die Herstellung des Versuchsmaterials soll nachstehend genau beschrieben werden.



### A. Herstellung des Versuchsmaterials.

Es wurden Legierungen verschiedenen Kadmiumgehaltes, der aber ein Prozent nicht überschritt, mit dem bleihaltigen Raffinadezink (zirka 0.8 % Bleigehalt) und dem bleiärmeren Elektrolytzink (zirka 0.1 % Bleigehalt) hergestellt und in 2 mm starke Bleche ausgewalzt. Das Legieren erfolgte in der Weise, daß 100 kg Zink in einem eisernen Kessel geschmolzen, das abgewogene Quantum Kadmium eingetragen, wiederholt mit einem Chamottestab umgerührt, dann die Legierung in vorgewärmte Formen aus Eisen gegossen und schliesslich mit Eisenblech zugedeckt erstarren gelassen wurde.

Gebraucht man nicht die Vorsichtsmaßregel, die Formen vorzuwärmen, so zeigt das erstarrte Material an der unteren Seite tiefe trichterförmige Löcher. Fig. 1 zeigt in Autotypie verkleinert

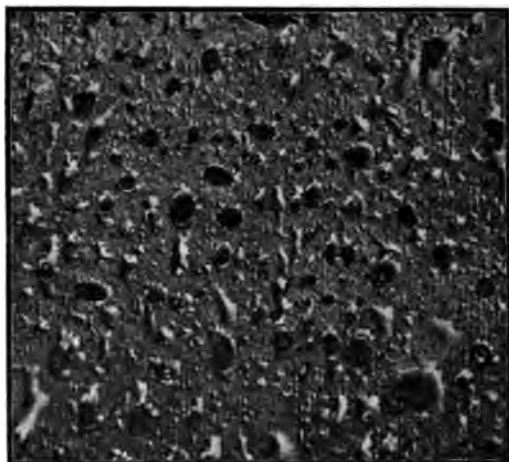


Fig. 1.

die photographische Aufnahme dieses Phänomens, welches im Gefolge hat, daß das Blech beim Auswalzen zerreißt.

Das so erhaltene Plattenmaterial besitzt gewöhnlich noch keine gleichmäßige Verteilung seiner Bestandteile. Um eine solche zu erzielen, muß noch ein- bis zweimal umgeschmolzen werden. Ist die Legierung keine vollkommen durchgeführte, so erkennt man dies leicht durch Anätzen der Bleche mit 5 % iger Salpetersäure. Man erhält dann Ätzflächen, die sich durch eine eigentümliche Struktur charakterisieren. Dies ist klar ersichtlich aus den in Tafel IV Fig. 2

und 3 durch Lichtdruck reproduzierten Photographien natürlicher Gröfse. Diese Inhomogenität des Bleches ist sogar häufig schon durch einfache Betrachtungen der gewalzten Zinkplatten zu erkennen. Fig. 2 veranschaulicht die eigenartige netzähnliche Oberflächenstruktur solcher nicht homogener Legierungen in natürlicher Gröfse.



Fig. 2.

Die dunkleren Stellen der photographischen Aufnahme, die in Fig. 2 autotypisch reproduziert wurde, zeigen kadmiumreichere Partien.

Die nach zwei- bis dreimaligem Umschmelzen gegossenen Platten, die ungefähr 1 cm dick sind, werden ausgewalzt. Zu diesem Zwecke müssen die Platten in einem Ofen vorgewärmt werden. Die Einhaltung der richtigen Walztemperatur erfordert große Aufmerksamkeit. Nach der praktischen Erprobung liegt die günstigste Walztemperatur für bleihaltiges Zink und dessen Legierungen von 0—0.5 % Kadmiumgehalt bei 120—130° C. Zink-Kadmiumlegierungen von 0.5—1 % Kadmiumgehalt zeigen sich bei der Temperatur von 120—130° C beim Walzen ziemlich spröde. Erniedrigt man die Walztemperatur auf 110°, so geht die Walzarbeit bei den Legierungen mit 0.5—1 % Kadmiumgehalt besser vor sich. Eine Erhöhung des Kadmiumgehaltes über 1 % steigert die Sprödigkeit der Legierung in solchem Maße, daß das Walzen nicht mehr durchführbar ist.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Aus diesem Grunde wurden nur Legierungen bis zu 1 % Kadmiumgehalt in die Versuche einbezogen.

Die für die Versuche bestimmten Bleche wurden quantitativ analysiert.<sup>1</sup> Die Resultate sind in Tabelle 1 niedergelegt.

Tabelle 1.

Analysen von bleihaltigem Zink und dessen Kadmiumlegierungen.

	Reines Raffinade Zink	Raffinade Zink legiert mit	
		$\frac{1}{2}\%$ Kadmium	1% Kadmium
Blei	0.81 %	0.81 %	0.81 %
Kadmium	0.03	0.52	1.04
Eisen	0.03	0.03	0.03
Kupfer	Spur	Spur	Spur
Arsen	Spur	Spur	Spur

	Reines Elektrolyt- zink	Elektrolytzink legiert mit	
		$\frac{1}{4}\%$ Kadmium	$\frac{4}{10}\%$ Kadmium
Blei	0.024 %	0.100 %	0.021 %
Kadmium	0.047	0.244	0.402
Eisen	0.026	0.023	0.021
Kupfer	Spur	Spur	0.00096
Arsen	Spur	Spur	Spur

## B. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Auflösung des Zinks in Säuren.

Bei den Ätzprozessen des metallischen Zinks, die man zur Herstellung von Buchdruckklischees benützt, wird der Reaktionsmechanismus, insbesondere die Auflösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Säuren in hervorragender Weise durch die dem Zinke beigemengten Fremdmetalle beeinflusst. Dies bewirkt, daß die von manchen Zinkhütten gelieferten Zinksorten infolge ungünstiger chemischer Zusammensetzung keine guten Resultate beim Ätzprozesse liefern und dadurch die praktische Verwendung des Metalls in Frage stellen. Es war daher zunächst die Frage zu lösen, welchen Einfluß das Kadmium auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Zinks bei Behandlung mit Säuren ausübt.

Die älteste Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks stammt von DE LA RIVE.<sup>2</sup> Dieser stellte bereits im Jahre 1830 Versuche über den Einfluß von beigemengten Metallen

<sup>1</sup> Zur Analyse des Zinks verwendete ich die Methode von F. MYLIUS und O. FROMM, *Z. anorg. Chem.* 9, 144.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Phys.* 48, 425.

auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Zinks an. Er stellte fest, daß sich verunreinigtes Zink in Schwefelsäure leichter löst als chemisch reines Zink. DE LA RIVE erklärte die leichtere Löslichkeit mit der Entstehung von elektrischen Strömen, welche bei der Reaktion vom Zink zum beigemengten Metall fließen. WEEREN<sup>1</sup> suchte später die Schwerlöslichkeit von chemisch reinem Zink damit zu erklären, daß im Momente des Eintauchens von Zink in die Schwefelsäure das Zink sofort von einer Atmosphäre von verdichtetem Wasserstoff umgeben werde, die ein weiteres Angreifen der Säure verhindere. Entfernt man diese Wasserstoffhülle durch physikalische Mittel (Umrühren, Druckverminderung, Erwärmen) oder durch chemische Mittel (Zufügen von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffhyperoxyd, Chromsäure), so wird sofort die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die größere Auflösungs geschwindigkeit des unreinen Zinks erklärt WEEREN damit, daß sich der Wasserstoff hauptsächlich an den Verunreinigungen, die elektronegativer wie Zink sind, abscheidet, wodurch der direkte Angriff der Säure auf das Zink erleichtert wird.

T. ERICSON-AURÉN<sup>2</sup> untersuchte die Auflösungs geschwindigkeit von bleihaltigem Zink und stellte fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst durch zwei Faktoren bedingt ist, und zwar durch elektrische Lokalströme wie schon DE LA RIVE angenommen hatte, sowie davon, ob die Einwirkung der Säure auf das Zink eine direkte ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der elektrischen Leitungsfähigkeit des Reagenzes, wobei allerdings Vergleiche der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Leitungsvermögen ergaben, daß bei steigender Konzentration die Reagenzes die Auflösungs geschwindigkeit rascher wächst als das Leitungsvermögen. ERICSON-AURÉN vermutet, daß dabei durch ungleichmäßige Erwärmung der Berührungsflächen von Zink und Säure Thermostrome entstehen, welche die Lokalströme verstärken und dadurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen.

ERICSON-AURÉN und PALMAEB<sup>3</sup> setzten die Untersuchung von bleihaltigem Zink unter Anwendung der Theorie der Lokalströme fort. Nach ihrer Ansicht wird die elektromotorische Kraft des Lokalstromes durch die Überspannung vermindert, welche zur Abscheidung von Wasserstoff an dem beigemengten Metall erforderlich ist. Daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer, wenn die

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 1785.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 27, 209.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 39, 1. 45. 182.

Überspannung kleiner ist. Es lassen sich also die Resultate von DE LA RIVE über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zinklegierungen ebenfalls dadurch gut erklären. Ist die Überspannung größer als die elektromotorische Kraft des Elements, so wird das Metall nicht aufgelöst; so erklärt sich die Schwerlöslichkeit des amalgamierten Zinks wegen der hohen Überspannung des Quecksilbers. Chemisch reines Zink ist in Schwefelsäure schwer löslich, weil beim Eintauchen des Zinks mit gleichmäßiger Oberfläche kein Lokalstrom entsteht, da die elektromotorischen Kräfte überall gleich sind. Enthält die Säure Depolarisationsmittel (z. B. Salpetersäure), wodurch der entstehende Wasserstoff sofort oxydiert wird, so steigert sich die elektromotorische Kraft des Lokalelements (Zinklegierung) und die Reaktionsgeschwindigkeit wächst daher.

Die Auflösungsgeschwindigkeit wird ferner wesentlich beeinflusst durch Diffusionsvorgänge, wie aus den Arbeiten von A. A. NOYES und W. R. WHITNEY<sup>1</sup> und E. BRUNNER<sup>2</sup> hervorgeht.

Die Prüfung der Reaktionsgeschwindigkeit des Versuchsmaterials in Säuren nahm ich unter Benutzung von Salzsäure und Salpetersäure vor. Für graphische Zwecke kommt allerdings nur mäßig verdünnte Salpetersäure in Anwendung. Die Salzsäure findet als Ätzmittel für Zink wegen der auftretenden reichlichen Wasserstoffmengen keine praktische Verwendung; jedoch ist das Verhalten der Zinkproben gegen dieses Reagens in chemisch-physikalischer Beziehung höchst interessant und zeigte so viele bemerkenswerte Abweichungen von dem Lösungsvorgange des Zinks in Salpetersäure, daß ich auch in dieser Richtung eingehende Versuche anstellte.

**α) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Metallproben (bei 120° gewalzt) mit  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure bis zur Erschöpfung der Säure.**

Um die Reaktionsgeschwindigkeit des Zinks in Salzsäure verfolgen zu können, wählte ich zunächst den Weg der Messung des beim Auflösungsprozeß sich entwickelnden Wasserstoffgases, in ähnlicher Weise wie dies ERICSON-AURÉN<sup>3</sup> gemacht hatte. Die Methode hat den Vorteil, daß dabei die Versuchsverhältnisse einfacher sind, wie bei Anwendung von Säuren mit stärkerer Konzentration. Um

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 23, 689.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 56; 51, 95 und NERNST, *Theoretische Chemie*, 4. Aufl., S. 572.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* 27, 216.

die Versuchsergebnisse vergleichen zu können, wurden bei allen Experimenten gleich große, ausgestanzte Metallplättchen verwendet. Sie waren in runder Scheibenform (Durchmesser 25 mm) und besaßen in der Mitte ein kreisförmiges Loch (Durchmesser 5 mm), an dem das zwei Millimeter

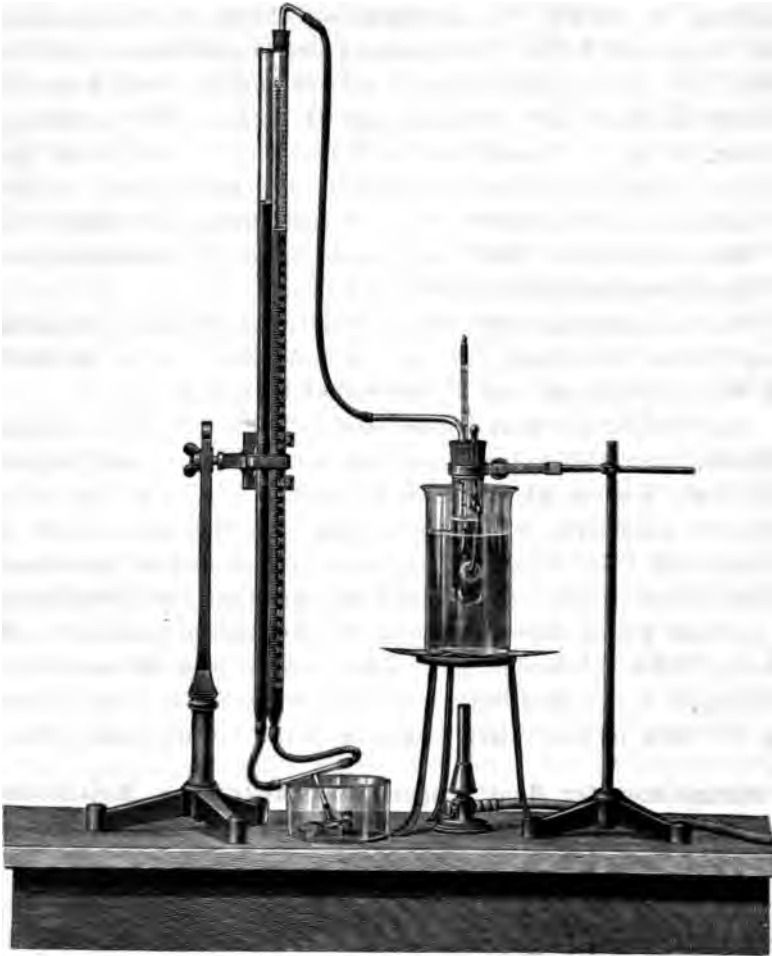


Fig. 3. Apparat zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit.

dicke Plättchen aufgehängt wurde. Bei dieser Versuchsreihe wurden bei  $120^{\circ}$  gewalzte Metallproben verwendet. Die Scheiben wurden sorgfältigst mit feinem Schmirgelpulver abgeschliffen, dann mit Engelrot, Wienerkalk und Spiritus poliert, bis die Flächen Hochglanz besaßen.<sup>1</sup> Selbst-

<sup>1</sup> D'ALMEIDA und E. PULLINGER machten die Beobachtung, daß sich Zink mit glatter Oberfläche langsamer löst, als Zink mit rauher Oberfläche, *Jahresber.* 1861, 274.

verständlich wurden Plättchen, deren Oberfläche feine Risse zeigten, nicht verwendet. Die so vorbereiteten Plättchen entfettete ich mit Benzol, worauf ihr Gewicht festgestellt wurde. Die seitlichen Flächen sowohl des kreisförmigen Ausschnittes, wie der äußeren Peripherie wurden durch Asphaltlack (Auflösung von syrischem Asphalt in Terpentinöl und Benzol) sorgfältig abgedeckt, um die Fläche, auf welche die Säure einwirkt, möglichst konstant zu erhalten. Natürlich war nach Entfettung der Metallscheiben die Vorsicht strenge zu beachten, eine Berührung der Ätzfläche mit den Fingern zu vermeiden.

Zur Durchführung des Versuches gab ich dem Apparat die in Figur 3 abgebildete Form.

In eine Eprouvette von 140 ccm Inhalt kamen 75 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure. Die Eprouvette war mit einem dreifach durchbohrten Stöpsel verschlossen. Durch eine Öffnung ging ein unten umgebogener Glasstab zum Aufhängen des Zinkplättchens, so daß beide Ätzflächen vertikal stehen. Durch die zweite Öffnung des Stöpsels führt ein Gasentwicklungsrohr in eine in Zehntel Kubikzentimeter geteilte Bürette, welche durch ein T-Rohr in Verbindung mit einem gleichlangen Druckausgleichsrohr steht. Beide sind mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Vor jeder Ablesung wurde durch Abfließenlassen von Wasser durch das T-Rohr die Sperrflüssigkeit auf gleiches Niveau gebracht, um bei gleichem Drucke abzulesen. Durch die dritte Öffnung führte ein in die Säure tauchendes Thermometer. Um während der Versuche die Temperatur konstant zu erhalten, tauchte die Eprouvette in ein großes mit Wasser von 18° C gefülltes Becherglas, wobei die Eprouvette während des Versuches festgeklemmt war.<sup>1</sup>

In nachstehenden Tabellen 2, 3 und 4 sind die erhaltenen Versuchsergebnisse eingetragen. Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit diente mir die entwickelte Wasserstoffmenge pro Minute.<sup>2</sup> Das Gasvolumen wurde auf 760 mm und 0° reduziert).

---

<sup>1</sup> Diese Anordnung hatte den Zweck unkontrollierbare Einwirkungen auf die Diffusion durch Schütteln oder Stößen hintanzuhalten.

<sup>2</sup> Allerdings sind die Versuchsergebnisse nicht als absolute Werte der Reaktionsgeschwindigkeit zu betrachten, weil die Metallscheiben während der Säureeinwirkung Oberflächenänderungen erleiden. Es ist aber anzunehmen, daß bei Verwendung kongruenter Plättchen die Summe der Unregelmäßigkeiten untereinander gleich ist, wenn gleiche Metallmengen aufgelöst werden. Immerhin erhält man relativ vergleichbare Resultate.

**Tabelle 2.**  
 Reaktionsgeschwindigkeiten des bei 120° gewalzten reinen Raffinadesinks<sup>1</sup> in  
 75 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure bis zur Erschöpfung der Säure.

Zeit der Beobachtung	Entwickelter Wasserstoff in ccm	Reaktionsgeschwindigkeit
9 <sup>h</sup> 20'	0	0
9 <sup>h</sup> 25'	3.6	0.72
9 <sup>h</sup> 30'	8.0	0.88
9 <sup>h</sup> 40'	16.1	0.81
9 <sup>h</sup> 50'	23.3	0.72
10 <sup>h</sup>	30.3	0.70
10 <sup>h</sup> 10'	36.4	0.61
10 <sup>h</sup> 20'	42.3	0.59
10 <sup>h</sup> 30'	47.5	0.52
10 <sup>h</sup> 56'	56.2	0.33
11 <sup>h</sup> 05'	58.8	0.29
11 <sup>h</sup> 15'	61.0	0.22
11 <sup>h</sup> 25'	62.8	0.18
11 <sup>h</sup> 35'	63.9	0.11
11 <sup>h</sup> 55'	64.1	0.01
12 <sup>h</sup> 10'	64.1	0

Gewichtsverlust des Plättchens = 0.224 g

**Tabelle 3.**  
 Reaktionsgeschwindigkeiten des mit  $\frac{1}{2}$  % Kadmium legierten Raffinadesinks<sup>1</sup>  
 (bei 120° gewalzt) in 75 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure bis zur Erschöpfung der Säure.

Zeit der Beobachtung	Entwickelter Wasserstoff in ccm	Reaktionsgeschwindigkeit
1 <sup>h</sup>	0	0
1 <sup>h</sup> 10'	2.8	0.28
1 <sup>h</sup> 20'	7.4	0.46
1 <sup>h</sup> 30'	13.6	0.62
1 <sup>h</sup> 40'	20.5	0.69
1 <sup>h</sup> 50'	27.6	0.71
2 <sup>h</sup>	34.6	0.70
2 <sup>h</sup> 10'	40.7	0.61
2 <sup>h</sup> 20'	46.3	0.56
2 <sup>h</sup> 30'	51.0	0.47
2 <sup>h</sup> 45'	55.9	0.33
2 <sup>h</sup> 55'	58.5	0.26
3 <sup>h</sup> 05'	61.4	0.29
3 <sup>h</sup> 25'	62.3	0.10
3 <sup>h</sup> 35'	62.8	0.05
3 <sup>h</sup> 45'	62.9	0.01
3 <sup>h</sup> 55'	62.9	0

Gewichtsverlust des Plättchens = 0.2219 g.

<sup>1</sup> Analyse siehe Tabelle 1.



**Tabelle 4.**

**Reaktionsgeschwindigkeiten des mit 1% Kadmium legierten Raffinadezinks<sup>1</sup> (bei 120° gewalzt) in 75 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure bis zur Erschöpfung der Säure.**

Zeit der Beobachtung	Entwickelter Wasserstoff in ccm	Reaktionsgeschwindigkeit
9 <sup>h</sup> 20'	0	0
9 <sup>h</sup> 30'	1.1	0.11
9 <sup>h</sup> 40'	3.2	0.21
9 <sup>h</sup> 50'	6.3	0.31
10 <sup>h</sup>	9.5	0.32
10 <sup>h</sup> 10'	13.1	0.36
10 <sup>h</sup> 20'	16.8	0.37
10 <sup>h</sup> 30'	20.4	0.36
10 <sup>h</sup> 40'	23.9	0.35
10 <sup>h</sup> 51'	27.7	0.35
11 <sup>h</sup>	30.9	0.32
11 <sup>h</sup> 10'	34.3	0.34
11 <sup>h</sup> 20'	37.4	0.31
11 <sup>h</sup> 31'	40.8	0.31
11 <sup>h</sup> 42'	43.8	0.27
11 <sup>h</sup> 50'	45.9	0.26
12 <sup>h</sup>	48.3	0.24
12 <sup>h</sup> 10'	50.5	0.22
12 <sup>h</sup> 20'	52.5	0.20
12 <sup>h</sup> 30'	54.2	0.17
12 <sup>h</sup> 40'	55.8	0.16
12 <sup>h</sup> 50'	57.3	0.15
1 <sup>h</sup>	58.5	0.12
1 <sup>h</sup> 10'	59.6	0.11
1 <sup>h</sup> 20'	60.4	0.08
1 <sup>h</sup> 30'	61.0	0.06
2 <sup>h</sup>	61.9	0.03
2 <sup>h</sup> 10'	62.1	0.02
2 <sup>h</sup> 20'	62.1	0

Gewichtsverlust des Plättchens = 0.2201 g.

Um die Versuchsergebnisse graphisch darzustellen, wurden die entwickelten Kubikzentimeter Wasserstoff als Abszissen und die in den einzelnen Zeitpunkten ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten als Koordinaten aufgetragen. Dadurch erhält man die in Fig. 4 abgebildeten Kurven.

Es zeigt sich wie aus Fig. 4 und den Tabellen 2, 3 und 4 hervorgeht, daß bei meinen Zink-Kadmiumlegierungen ähnliche

<sup>1</sup> Analyse siehe Tabelle 1.

Kurven resultieren, wie bei dem ursprünglichen bleihaltigen Zink. Es steigt bei den Legierungen die Reaktionsgeschwindigkeit, wie SPRING und VAN AUBEL,<sup>1</sup> zuerst bei bleihaltigem Zink fanden, vom Beginne zu einem Maximum und nimmt dann allmählich ab. Die Zeit, welche verstreicht, bis die Auflösungsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht hat, bezeichnen SPRING und VAN AUBEL als Induktionszeit. Es ergibt sich weiteres, daß mit zunehmendem Kadmi- umgehalte diese Induktionszeit und die Gesamtdauer der Reaktion

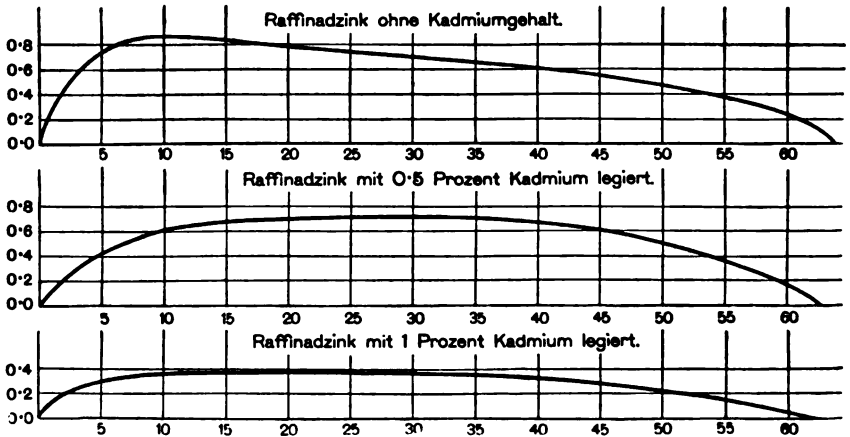


Fig. 4. Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit des Versuchsmaterialies in  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure.

verlängert und die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird (siehe Tabelle 5). Ein Prozent Kadmiumsals verringert die Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als die Hälfte. Das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit erscheint bei größerem Kadmi umgehalt länger gestreckt als bei reinem Raffinadezink (siehe Kurven Fig. 4).

Tabelle 5.  
Induktionszeiten, Maxima und Dauer der Reaktion.

Metallprobe	Induktionszeit	Maximum der Reaktionsgeschw.	Gesamtdauer der Reaktion
Reines Raffinadezink	20 Min.	0.98	2 Std. 35 Min.
Raffinadezink mit $\frac{1}{2}$ % Cd	50 "	0.71	3 " 45 "
" " 1 " Cd	60 "	0.37	5 "

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 1887, 469.

Diese Tatsache, daß mit zunehmendem Kadmiumgehalte die Reaktionsgeschwindigkeit des bleihaltigen Zink sich verringert, die Induktionszeit dagegen sich verlängert, läßt sich dadurch erklären, daß die Zufügung von Kadmium zum Raffinadezink eine Überspannung bewirkt,<sup>1</sup> welche die elektromotorische Kraft des schon vom Raffinadezink gebildeten galvanischen Elements Zink-Blei verringert. Nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit in hervorragendem Maße durch die elektromotorische Kraft des Lokalstroms, der durch die Berührung des Zinks mit der Säure entsteht, bedingt ist, so muß sich naturgemäß in unserm Falle die Reaktionsgeschwindigkeit verringern, die Induktionszeit verlängern.

**β) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten von bei 120° gewalzten Metallproben in  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure bei konstantem Säuretiter.**

Da bei der im Abschnitte  $\alpha$ ) beschriebenen Versuchsreihe die Säurekonzentration fortwährend abnimmt, schien mir die Vornahme einer Parallelversuchsreihe geboten, bei welcher der Säuretiter annähernd konstant erhalten wurde. Dies ermöglichte ich, indem ich eine große Menge von  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure auf wenige Metallplättchen unter stetem gleichmäßigem Bewegen der Flüssigkeit einwirken ließ. Diese kontinuierliche Bewegung der Flüssigkeit beschleunigte die Diffusion der Lösungsprodukte und bewirkte gleichzeitig einen fortwährenden Austausch der einwirkenden Flüssigkeit. Der Titer der Säure wurde vor und nach dem Versuche kontrolliert.

Die Titrierung der Säure vor dem Versuche ergab: 1 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure sättigte 0.005302 g Soda, die Titrierung nach dem Versuch ergab: 1 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure sättigte 0.005301 g Soda, woraus die fast vollständige Erhaltung der Konstanz des Säuretitors ersichtlich ist.

Die Metallplättchen wurden genau so wie beim vorigen Versuche vorbereitet, davon je drei auf einen horizontal liegenden Glasstab aufgereiht und gleichzeitig sechs Metallscheiben in eine große Wanne mit 100 Liter Säure eingetaucht. Der Glasstab war an den Ecken rechtwinklig umgebogen und damit an den Wänden der Wanne aufgehängt (siehe Fig. 5).

<sup>1</sup> CASPARI wies nach, daß zur elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff an Metallen eine gewisse Überspannung nötig ist. *Zeitschr. phys. Chem.* 30, 89.

Die Temperatur der Säure betrug wie früher 18° C. Während des Versuches wurden die Glasstäbe mit den aufgereihten Metallplättchen gleichmäßig hin- und herbewegt und mit einem Rührwerk die Säure umgerührt, um die Diffusion möglichst zu beschleunigen. Nach Beendigung des Versuches wurden die vom Asphaltlack be-

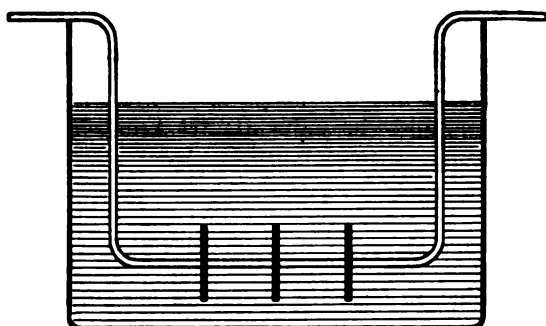


Fig. 5. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Säuretiter.

freiten Plättchen wieder gewogen. Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit diente die Anzahl Milligramm Metall, die pro Minute in Lösung gingen (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6.

Reaktionsgeschwindigkeiten von bei 120° gewalzten Metallproben in  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure bei konstanter Konzentration der Säure.

Reaktionsdauer in Min.	Reines Raffinadezink <sup>1</sup>		Raffinadezink legiert mit $\frac{1}{2}$ % Kadmium <sup>1</sup>		Raffinadezink legiert mit 1 % Kadmium <sup>1</sup>	
	Aufgelöst. Metall in mg	Reaktionsgeschwindigkeit	Aufgelöst. Metall in mg	Reaktionsgeschwindigkeit	Aufgelöst. Metall in mg	Reaktionsgeschwindigkeit
10	10.2	1.02	7.5	0.75	4.1	0.41
20	23.1	1.16	19.9	0.99	9.9	0.49
30	36.0	1.20	30.2	1.01	16.4	0.55
40	50.8	1.27	43.6	1.09	23.3	0.58
50	64.0	1.28	57.6	1.15	36.4	0.73
60	97.9	1.63	85.9	1.43	47.5	0.79
90	180.0	2.00	154.7	1.72	79.3	0.88
120	282.0	2.35	218.6	1.82	122.5	1.02

<sup>1</sup> Analysen siehe Tabelle 1.

Man ersieht aus Tabelle 6, daß auch bei dieser Versuchsanordnung mit zunehmendem Kadmiumgehalt die Reaktionsgeschwindigkeit des bleihaltigen Zinks abnimmt. 1% Kadmium verringert die Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als die Hälfte, was auch die Versuchsreihe  $\alpha$ ) ergab. Bei jeder einzelnen Sorte nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Einwirkungsdauer der Säure allmählich zu. So zeigt ein Vergleich der Einwirkung nach 120 Minuten eine beinahe  $2\frac{1}{2}$  mal größere Reaktionsgeschwindigkeit als nach 10 Minuten. Durch die Konstanterhaltung der Säurekonzentration kommt in diesem Falle offenbar die Induktionszeit während der Versuchsdauer nicht zu Ende.

**$\gamma$ ) Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten von bei 120° gewalzten Metallproben mit 5%iger Salpetersäure bei konstanter Konzentration der Säure.**

Wie bereits erwähnt, wurde diese Versuchsreihe einbezogen, da für die Zwecke der chemigraphischen Ätzprozesse auf Zink hauptsächlich 5%ige Salpetersäure dient.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit mit 5%iger Salpetersäure zu bestimmen, wurden, wie bei der Versuchsreihe  $\beta$ ), in eine mit 100 Liter 5%iger Salpetersäure gefüllte Glaswanne die, wie bereits beschrieben, adjustierten Metallplättchen eingetaucht und auch der Gewichtsverlust pro Minute als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.

Nachstehende Tabelle 7 enthält die gefundenen Resultate. Da infolge der höheren Säurekonzentration die Auflösung weit rascher vor sich geht, als bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure, wurden die Beobachtungszeiten kürzer gewählt.

(S. Tabelle 7, S. 436.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt hier (siehe Tabelle 7) mit zunehmendem Kadmiumgehalt allmähliche Vergrößerung. Dieses von Salzsäure so verschiedene Verhalten der Salpetersäure läßt sich gut unter Zugrundelegung der Theorie der elektrischen Lokalströme erklären.

Über den chemischen Reaktionsvorgang bei der Einwirkung von Zink auf Salpetersäure bestehen mehrere Ansichten. Die eine nimmt an, daß Wasserstoff im status nascendi von der Salpetersäure oxydiert werde; eine zweite Theorie besagt, daß die Re-

Tabelle 7.

Reaktionsgeschwindigkeiten der bei 180° gewalzten Metallproben mit 5%iger Salpetersäure bei konstanter Konzentration der Säure.

Reaktionsdauer in Minuten	Reines <sup>1</sup> Raффnadeszink		Raффnadeszink <sup>1</sup> mit 1/2% Kadmium		Raффnadeszink <sup>1</sup> mit 1/4% Kadmium		Raффnadeszink <sup>1</sup> mit 1% Kadmium	
	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit
1	24.8	24.8	26.7	26.7	26.2	26.2	28.6	28.6
8	74.0	24.7	75.1	25.0	76.5	26.2	79.4	26.5
5	109.7	21.9	112.7	22.5	116.8	23.4	126.8	26.4
10	229.1	22.9	235.8	23.6	236.4	23.6	249.2	24.9
15	345.6	23.0	352.6	23.5	358.6	23.9	367.5	24.5
20	428.2	21.3	468.5	23.4	476.7	23.8	496.5	24.8
Durchschnitt. Reaktions- geschwindigkeit	23.1		24.1		24.8		25.8	

Tabelle 8.

Reaktionsgeschwindigkeiten der auf 270° erhitzten Metallproben mit 5%iger Salpetersäure bei konstanter Konzentration der Säure.

Reaktionsdauer in Minuten	Reines <sup>1</sup> Raффnadeszink		Raффnadeszink <sup>1</sup> mit 1/2% Kadmium		Raффnadeszink <sup>1</sup> mit 1/4% Kadmium		Raффnadeszink <sup>1</sup> mit 1% Kadmium	
	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit	Aufgelöstes Metall in mg	Reaktionsge- schwindigkeit
1	26.7	26.7	28.1	28.1	29.0	29.0	30.6	30.6
8	78.2	26.1	81.5	27.2	84.0	28.0	86.5	28.8
5	121.1	24.2	129.2	25.8	137.6	27.5	140.7	28.1
10	243.1	24.3	253.9	25.4	270.1	27.0	283.6	28.4
15	367.5	24.5	389.5	25.9	406.8	27.1	423.4	28.2
Durchschnitt. Reaktions- geschwindigkeit	25.2		26.5		27.7		28.8	

<sup>1</sup> Analysen siehe Tabelle 1.

\* Die Analyse ergab: Blei 0.81%; Kadmium 0.732%; Eisen 0.03%; Kupfer Spur; Arsen Spur.

duktionsprodukte der Salpetersäure sich durch direkte Einwirkung der Säure auf das Zink bilden, wodurch von dem Auftreten des freien Wasserstoffs abgesehen wird. MONTEMARTINI<sup>1</sup> bestätigte letztere Ansicht, indem er annimmt, daß die Salpetersäure auf das Zink als Oxydationsmittel wirke, welches den Sauerstoff zum Teil auf das Metall überträgt und sich dabei in niedrigere Stickstoffoxyde verwandelt.

Beide Theorien ergeben, daß durch die Salpetersäure bei der Einwirkung auf das Zink das Auftreten vom freien Wasserstoffgas größtenteils verhindert werde. Die Salpetersäure ist daher ein kräftiges Depolarisationsmittel für Wasserstoff.<sup>2</sup> Dadurch kommt die Überspannung, welche die elektrolytische Abscheidung von Wasser am Kadmium hervorruft, nicht zur Geltung. Die elektromotorische Kraft des die Auflösung bedingenden Lokalstromes erfährt somit keine Schwächung, wie dies dagegen bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Zink der Fall ist; demnach muß sich mit der Erhöhung des Kadmiumzusatzes die Auflösungsgeschwindigkeit steigern.

**δ) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten von auf 270° erhitzten Metallproben in 5% iger Salpetersäure bei konstanter Konzentration der Säure.**

Bekanntlich wird das in Blech gewalzte Zink beim starken Erhitzen wieder kristallinisch (Rekristallisation), wobei mit der geänderten physikalischen Struktur eine Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit zu erwarten war.

Durch eine Reihe von Versuchen fand ich, daß die Rekristallisation des gewalzten Zinks zwischen 150—160° beginnt. In derselben Weise verläuft der Prozeß bei höheren Temperaturen als 150—160°, wobei die Rekristallisation in kürzerer Zeit beendet ist. Für meine nachstehende vergleichende Versuchsreihe wurden die bei 120° C gewalzten Metallplättchen in einem Trockenofen durch 15 Minuten auf 270° C<sup>3</sup> erhitzt, dann gleicherweise wie bei allen

<sup>1</sup> MONTEMARTINI, *Gazz. Chim. Ital.* 22, 1.

<sup>2</sup> ERICSON-AUREN und PALMAER, *Zeitschr. phys. Chem.* 45, 193.

<sup>3</sup> Die Temperatur von 270° wurde gewählt, weil für Zwecke der Photozinkotypie (nämlich beim sogenannten amerikanischen Emailverfahren) das photographische Chromat-Leimbild auf ungefähr diese Temperatur erhitzt werden muß, damit es der nachfolgenden Behandlung mit Ätzflüssigkeit genügend Widerstand leistet; siehe EDER, *Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik*, 6. Aufl., 1905, S. 96.

vorhergegangenen Versuchsreihen adjustiert und unter Beobachtung der in Abschnitt  $\beta$ ) beschriebenen Versuchsanordnung in 5% iger Salpetersäure geätzt. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Tabelle 8 (S. 436) eingetragen.

Durch die starke Erhitzung wird, wie schon erwähnt, das gewalzte Zink in seiner Struktur verändert, indem eine teilweise Rekristallisation eintritt. Die Änderung der Struktur bringt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Metallproben in Salpetersäure mit sich. Der Vergleich von gewalztem Zinkblech, welches zur Rekristallisation erhitzt wurde, mit bloß gewalztem Blech ergibt (siehe Tabelle 7 und 8) eine durchschnittliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um 6–10%, welche durch die Rekristallisation des Zinks bedingt wurde.

Aus diesen meinen Versuchen geht hervor, daß nicht nur die elektrischen Lokalströme, sondern auch die physikalische Struktur von Zinksorten deren Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Säuren beeinflusst. Die Rekristallisation des Zinks bedingt, daß nach kurzer Einwirkung der Salpetersäure eine rauhere Fläche entsteht, als bei dem nicht erhitzten gewalzten Zink. Weil dadurch der Säure vermehrte Angriffsflächen ausgesetzt sind, muß eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eintreten.

**ε) Untersuchung des Einflusses von höherem Bleigehalt des Zinks auf seine Reaktionsgeschwindigkeit.**

Das hüttenmännische, durch Destillation gewonnene Zink enthält immer Blei, welches aus dem die Zinkerze begleitenden Bleiglanze stammt. Das geschmolzene Zink vermag nun zirka 2% Blei aufzulösen, umgekehrt löst das Blei zirka  $1\frac{1}{2}$ % Zink auf.<sup>1</sup> KARSTEN<sup>2</sup> hat zuerst die Tatsache festgestellt, daß das Zink und das Blei sich nicht in jedem Verhältnis zusammenschmelzen lassen, sondern sich stets in zinkhaltiges Blei und bleihaltiges Zink trennen. Überschreitet daher der Bleigehalt des Zinks 2%, so ist der Überschuß des Bleis in dem erstarrten Metall nicht mehr in Form von fester Lösung vorhanden, sondern mechanisch beigemischt. In den Kreisen der praktischen Graphiker herrscht nun vielfach die Meinung vor, daß der Bleigehalt des Zinks auf dessen Verhalten

<sup>1</sup> PERCY, Die Metallurgie des Bleis.

<sup>2</sup> Ebendas.



gegen Säure einen wesentlichen und zwar ungünstigen Einfluss übe. Deshalb erschien es angezeigt, auch nach dieser Richtung hin volle Klarheit zu schaffen.

Es wurden deshalb Zinklegierungen mit  $\frac{1}{2}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$  und 2% Bleigehalt, und ein mit Zink gesättigtes Blei<sup>1</sup> auf ihre Reaktionsgeschwindigkeiten gegen 5% ige Salpetersäure untersucht; es wurde dabei dieselbe Versuchsanordnung, wie in  $\beta$ ) angegeben, gewählt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 (S. 440) enthalten.

Es ergibt sich, daß die Variation des Bleigehaltes innerhalb der früher angegebenen Löslichkeitsgrenzen, nämlich von  $\frac{1}{2}$ —2% keine wesentliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Hingegen zeigt das mit Zink gesättigte Blei eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit, ungefähr  $\frac{1}{30}$  der Reaktionsgeschwindigkeit des  $\frac{1}{2}$ —2% Blei enthaltenden Zinks. Ätzt man Zink, welches außer dem in Form von fester Lösung enthaltenen Blei noch mechanisch beigemengtes Blei enthält, so bekommt man sehr rauhe Ätzflächen. Tafel IV Fig. 1 zeigt die Ätzfläche eines aus solchem Material gefertigten Klischees in vierfacher Vergrößerung. Die Rauigkeit entsteht offenbar dadurch, daß beim Ätzen die mechanisch verteilten Bleiteilchen (Blei mit geringem Zinkgehalt) sich nicht so rasch lösen, wie das umgebende Zink mit in Form von fester Lösung enthaltenem Blei. Aus alledem ist die Schlussfolgerung zu ziehen, daß die Meinung, Zink sei um so besser für Ätzzwecke, je weniger Blei es enthalte, dahin richtig gestellt werden muß, daß das im hüttenmännisch gewonnenen raffinierten Zink in fester Lösung normal enthaltene Blei, d. i. bis zu 2% praktisch ohne Bedeutung ist, dagegen das mechanisch beigemengte Blei schädlich wirkt, weil die Reaktionsgeschwindigkeit desselben gegen Salpetersäure allzusehr von der des Zinks verschieden ist.

### C. Einfluss des Kadmiumgehaltes auf die kristallinische Struktur des bleihaltigen Zinks.

Das bleihaltige Zink zeigt, wenn es geschmolzen und erstarren gelassen wird, an den Bruchflächen grob kristallinische Struktur, ähnlich wie Spiegeleisen. Durch Zufügen von geringen Mengen von Kadmium wird diese kristallinische Struktur des Zinks verändert,

<sup>1</sup> Das in Verwendung genommene mit Zink gesättigte Blei wurde bei der Entbleiung des Rohzinks in Cilli gewonnen. Die Analyse desselben ergab 98.6% Blei und 1.4% Zink.

Tabelle 9.

Reaktionsgeschwindigkeiten von bleihaltigem Zink und zinkhaltigem Blei (gewalzt bei 120° C) in 5%iger Salpetersäure bei konstanter Konzentration der Säure.

Reaktions- dauer in Minuten	Chemisch reines Zink legiert mit								Blei legiert mit	
	1/3 % Blei		1 % Blei		1 1/3 % Blei		2 % Blei		1.4 % Zink	
	Aufgelöst, Metall in mg	Reaktions- geschwindig- keit	Aufgelöst, Metall in mg	Reaktions- geschwindig- keit	Aufgelöst, Metall in mg	Reaktions- geschwindig- keit	Aufgelöst, Metall in mg	Reaktions- geschwindig- keit	Aufgelöst, Metall in mg	Reaktions- geschwindig- keit
1	24.3	24.3	23.9	23.9	24.9	24.9	24.6	24.6	1.3	1.3
3	67.9	22.6	68.3	22.8	68.4	22.8	69.0	23.0	4.3	1.4
5	112.7	22.5	113.3	22.7	113.1	22.6	114.7	22.9	5.2	1.0
10	223.9	22.4	225.2	22.5	223.2	22.8	223.4	23.3	9.1	0.9
15	340.8	22.7	339.1	22.6	337.8	22.5	336.7	22.4	16.4	1.1
Durch- schnittlich. Reaktions- geschwin- digkeit	22.9		22.9		23.1		23.2		1.14	

indem die Kristallflächen an den Bruchstellen kleiner erscheinen. Die Unterschiede der kristallinen Struktur zwischen bleihaltigem Zink und dessen Kadmiumlegierungen zeigen sich häufig schon an der Oberfläche der erstarrten Metalle. (Siehe in Fig. 6 und 7 die autotypische Reproduktion der photographischen Aufnahmen derartiger Metalloberflächen in gleicher Gröfse).

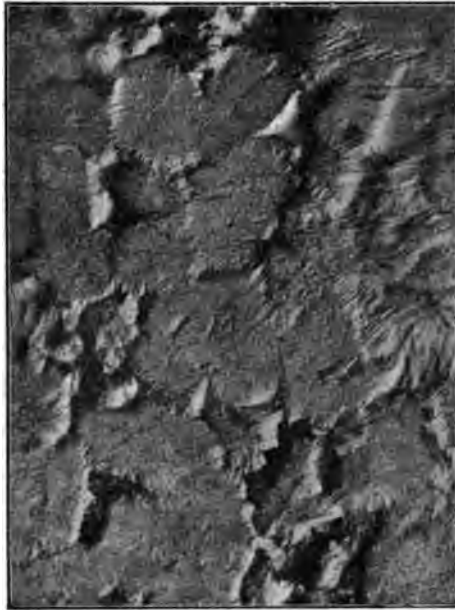


Fig. 6. Kristallinische Struktur an der Oberfläche des nach dem Schmelzen erstarrten Raffinadezinks ohne Kadmiumzusatz (gleiche Gröfse).

Wie aus Figur 6 und 7 ersichtlich ist, bewirkt der Kadmiumgehalt im bleihaltigen Zink eine aus kleineren Kristallen gebildete kristallinische Struktur, außerdem zeigt die Struktur jenes Aussehen, das die Mineralogen als gestrickt bezeichnen.

Die Untersuchung der Struktur wurde auch auf gewalzte Metallproben ausgedehnt. Walzt man gegossenes Zink bei der richtigen Walztemperatur<sup>1</sup> zu Blechen aus, so werden durch den mechanischen Druck der Walze die Oberflächen der gegossenen Platte geglättet und die Kristalle zermalmt. Gewalzte Bleche aus bleihaltigem Zink und dessen Kadmiumlegierungen besitzen sehr feinkörnige Bruchflächen. Zur Prüfung auf eventuell vorhandene Strukturunterschiede

<sup>1</sup> Siehe S. 424.

wurden die feinst polierten Bleche mit fünfprozentiger Salpetersäure durch zwei Minuten geätzt und die Ätzstelle auf mikrophotographischem Wege 40 mal vergrößert.

Fig. 1 in Tafel V zeigt die in Lichtdruck reproduzierte mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des bei 120° gewalzten reinen Elektrolytzinks ohne Kadmiumzusatz; Figur 1 in Tafel VI

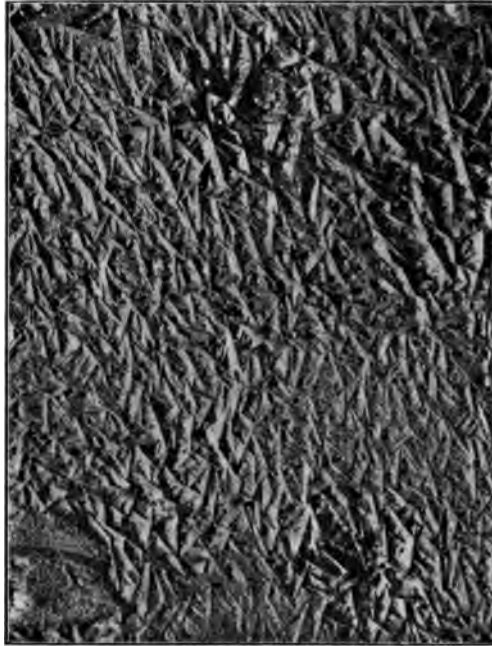


Fig. 7. Kristalline Struktur an der Oberfläche des nach dem Schmelzen erstarrten Raffinadezinks legiert mit  $\frac{1}{2}$  % Kadmium (gleiche Größe).

zeigt die in Lichtdruck reproduzierte mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des bei 120° gewalzten Elektrolytzinks, legiert mit 0.4 % Kadmium in 40 facher Vergrößerung.

Der Vergleich der beiden Aufnahmen ergibt keinen besonderen Unterschied in der Struktur. Die Rauheiten der Ätzfläche sind Reste von zertrümmerten Kristallen, die bei der Ätzung keine regelmäßigen Kristallflächen mehr erkennen lassen. Durch Erhitzen des gewalzten Zinks tritt eine teilweise Rekristallisation ein; zerbricht man stark erhitztes bleihaltiges Zinkblech, so sind die Bruchflächen ziemlich grobkristallinisch, während die Bruchflächen der stark erhitzten mit Kadmium legierten Zinkbleche feinkörnig kristallinisch

aussehen. Mikrophotographische Aufnahmen der Ätzflächen von erhitzten Proben geben den Unterschied der Struktur, der schon bei geringem Kadmiumsatz auftritt, noch deutlicher. Figur 2, Tafel V zeigt die in Lichtdruck reproduzierte mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des auf 270° erhitzten reinen Elektrolytzinks; Figur 2, Tafel VI zeigt die in Lichtdruck reproduzierte mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des auf 270° erhitzten mit 0.4 % Kadmium legierten Elektrolytzinkbleches. In beiden Fällen wurde mit fünfprozentiger Salpetersäure 2 Minuten geätzt und 40fache Vergrößerung angewendet. Die Betrachtung der beiden Aufnahmen zeigt deutlich die grobe Rekristallisation des reinen Elektrolytzinks,<sup>1</sup> während die Zink-Kadmiumlegierung eine sehr zarte, kleinkristallinische Struktur aufweist.

Ganz dieselben Resultate ergab die mikrophotographische Prüfung des bleireicheren Raffinadezinks und seiner Kadmiumlegierungen.

#### D. Einfluss des Kadmiums auf die Härte des Zinks.

Zur Beurteilung der Härte bestimmte ich nach der Methode von Prof. ROSIWAŁ den Gewichtsverlust, den die Metallproben beim Schleifen mit Schmirgelpulver erleiden.

Zu diesem Zwecke wurden kreisförmige Metallbleche (von 27 mm Durchmesser) mit 100 mg Schmirgelpulver (vom Schleifwerte 0.756 des reinen Korund) und etwas Wasser auf einer Spiegelglasscheibe so lange mit dem Finger gerieben, bis das Schmirgelpulver vollständig zermahlen war. Es genügten 8 Minuten vollständig, um zu diesem Resultate zu kommen. Tabelle 10 enthält die Gewichtsver-

Tabelle 10.

Gewichtsverluste der Metallproben<sup>2</sup> beim Schleifen mit 100 mg Schmirgelpulver (vom Schleifwerte 0.756 des reinen Korund) in mg.

Zustand der Platte	Elektrolytzink			Raffinadezink				Chem. rein. Zink	
	ohne	mit	mit	ohne	mit	mit	mit	mit	mit
	Cd	0.25 % Cd	0.4 % Cd	Cd	0.5 % Cd	0.75 % Cd	1 % Cd	1.5 % Blei	2 % Blei
gewalzt bei 120°	31.4	23.0	28.5	29.9	27.8	38.5	41.9	30.2	30.7
erhitzt auf 270°	34.8	27.1	33.9	35.2	30.6	42.3	44.9	—	—

<sup>1</sup> Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß Elektrolytzink nicht chemisch rein ist; das vorliegende Material enthielt durchschnittlich 0.1 % Blei.

<sup>2</sup> Analysen siehe Tabelle 1.

luste, welche die Versuchsproben beim Schleifen mit Schmirgel erlitten haben, in Milligrammen ausgedrückt.

Es ergibt sich, daß durch Legierung mit  $\frac{1}{4}\%$  Kadmium die Härte des Zinks gesteigert wird; bei  $\frac{1}{2}\%$  Kadmiumgehalt ist die Härte der Legierung ungefähr gleich der des ursprünglichen Materials. Bei mehr als  $\frac{1}{2}\%$  Kadmiumgehalt verringert sich die Härte noch weiter und die Legierung wird weicher als das ursprüngliche Material. Durch Erhitzen auf  $270^\circ$  sinkt bei allen Blechen die Härte: dabei bleibt aber die Legierung mit  $\frac{1}{4}\%$  Kadmium noch immer härter als bei  $120^\circ$  gewalztes Zink ohne Kadmiumgehalt. Der Bleigehalt innerhalb der Grenzen der festen Lösung übt auf die Härte des Zinks keinen Einfluss.

### **E. Einfluss des Kadmiams auf die Dehnung und Zugfestigkeit des bleihaltigen Zinks.**

Es erschien mir sehr wünschenswert, die von mir hergestellten und genau quantitativ analysierten Zinkbleche mit geringem Kadmiumgehalt auch in bezug auf ihre Zugfestigkeit und Dehnung zu untersuchen. Hofrat Professor LUDWIG VON TETMAJER bot mir dazu die Gelegenheit in seinem mechanisch-technischen Laboratorium, indem über mein Ersuchen Herr Konstrukteur OSWALD MEYER die von mir beigegebenen Zinksorten bezüglich ihrer Zugfestigkeit und Dehnung untersuchte; da Herr Konstrukteur MEYER die ausführlichen Tabellen seiner Versuchsergebnisse an anderer Stelle selbständig publizieren wird, so teile ich nur in Kürze einige wenige Daten aus seiner Untersuchungsreihe mit, welche die von mir aufgestellten Schlusfolgerungen über den Einfluss kleiner Mengen fremder Metalle im Zink bestätigen.

MEYER fand, daß ein Gehalt von  $\frac{1}{4}\%$  Kadmium den TETMAJERschen Qualitätskoeffizienten<sup>1</sup> des bleihaltigen Zinks bedeutend erhöht; bei  $0.5\%$  Kadmiumgehalt ist der Qualitätskoeffizient ungefähr gleich dem des ursprünglichen Materials. Eine Erhöhung des Kadmiumgehalts über  $0.5\%$  bewirkt eine weitere Verkleinerung des Qualitätskoeffizienten.

Dieses Resultat steht im schönen Einklang mit meinen Ergebnissen der Härteuntersuchung und den Walzversuchen von Zink-Kadmiumlegierungen.

<sup>1</sup> Der Qualitätskoeffizient nach TETMAJER ist das Produkt aus der Bruchbelastung und der Dehnung nach dem Bruch geteilt durch 100. Er ist demnach eine der zum Zerreißen des Stabes aufgewendeten Arbeit proportionale Größe

## F. Zusammenfassung der Resultate.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit lassen sich durch folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Vermehrung des Kadmiumgehalts in bei 120° gewalztem bleihaltigem Zink bewirkt eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salzsäure und eine Verlängerung der Induktionszeit.

2. Der Kadmiumgehalt in bei 120° gewalztem bleihaltigem Zink bedingt die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure.

3. Durch Erhitzen auf 270° rekristallisiertes Zinkblech, sowie Kadmiumlegierungen davon zeigen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten, beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure, als dieselben Metallproben, wenn sie bei 120° gewalzt wurden.

4. Die Änderung des Bleigehaltes im Raffinadezink von  $\frac{1}{2}$  % bis 2 % (innerhalb der Grenzen der festen Lösung) übt keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure.

5. Die gesättigte feste Lösung von Zink in Blei hat eine viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure als die gesättigte feste Lösung von Blei in Zink.

6. Die theoretische Erklärung der in 1—5 enthaltenen Sätze wurde auf der Theorie der elektrischen Lokalströme basiert.

7. Geringer Zusatz von Kadmium ( $\frac{1}{4}$  %) zum Zink bewirkt, dass dieses nach dem Walzen und starkem Erhitzen eine feinkörnigere Struktur bei der Rekristallisation annimmt als das kadmiumfreie Zink.

8. Enthält das Zink  $\frac{1}{4}$  % Kadmium, so ist ferner seine Härte und Zugfestigkeit erhöht, dagegen seine Sprödigkeit vermindert; ein höherer Gehalt an Kadmium (über 0.5 %) macht aber das Zink weicher, spröder und weniger fest, als das ursprüngliche Material war, und beeinflusst daher die Qualität des Zinks ungünstig.

*Wien, K. K. Graphische Lehr- und Versuchsanstalt.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1905.

## Über die Dichte des Chlorgases.

Von

F. P. TREADWELL und W. A. K. CHRISTIE.

Mit 1 Figur im Text.

Bei der Analyse von kohlendioxidgehaltigem Chlorgas (elektrolytisches Chlor) verfährt man am besten wie folgt. Das vollständig trockene Gasgemisch wird in einer genau geeichten Gasbürette abgemessen, dann die Summe des Chlors + Kohlendioxyd mittels einer gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$  norm.  $\text{KH}_2\text{AsO}_3$ -Lösung absorbiert, und der Überschuss der arsenigen Säure mit  $\frac{1}{10}$  norm. Jodlösung zurücktitriert. Die Differenz gibt also die absorbierte Chlormenge in Grammen an.

Um aus dem Gewicht des Chlors das Volum berechnen zu können, muß die Dichte des Chlorgases bekannt sein. Früher nahm der eine von uns<sup>1</sup> an, daß ein Grammolekül Chlor (70.9 g) bei 0° und 760 mm 22.39 Liter einnehme, wonach 1 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. arsenige Säurelösung (= 0.003545 g Chlor) 1.1195 ccm entsprechen würde. Allein Versuche, die in dieser Richtung mit reinem Chlorgas angestellt wurden, ergaben, daß man so viel zu hohe Werte für das Chlorvolum erhält. Es mußte daher das angenommene Molekularvolum des Chlors (22.39) bedeutend zu hoch gegriffen sein.

Legt man der Berechnung die von MOISSAN und BINET DU JASSONEIX<sup>2</sup> bei 0° ermittelte Dichte 2.490 (Luft = 1) zugrunde, so erhält man für das Molekularvolum des Chlors 22.02 Liter. Da die kritische Temperatur des Chlordampfes weit oberhalb der gewöhnlichen Versuchstemperatur (10—20°) liegt, nämlich bei +140° C, so war anzunehmen, daß die Ausdehnung des Chlordampfes nicht

<sup>1</sup> TREADWELL, Lehrbuch, Bd. II, 2. Aufl., S. 541.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 137 (1903), S. 1198.



streng nach den Gasgesetzen erfolgt. Am richtigsten wäre es, für das Molekularvolum des Chlors die Zahl zu wählen, die sich aus dessen Dichte bei der jeweiligen Versuchstemperatur (also bei 10° und 20°) berechnet. Bei 10° liegen unseres Wissens überhaupt keine Dichtebestimmungen des Chlors vor, und die bei 20° angegebenen Werte weisen derartige Schwankungen auf,<sup>1</sup> daß wir es für notwendig fanden, die Dichtebestimmung des Chlordampfes bei 10° und 20° auszuführen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Chlor wurde dargestellt durch Erhitzen von Kaliumdichromat mit Salzsäure (3 Teile konzentrierte Salzsäure + 1 Teil Wasser) in einem Glaskolben mit eingeschliffenem Scheidetrichter und angeschmolzenem Gasentbindungsrohr. Das so erhaltene Gas wurde, behufs Entfernung von Salzsäuredämpfen, zunächst durch zwei mit Wasser beschickte Waschflaschen, sodann um es zu trocknen, durch konzentrierte Schwefelsäure, dann um etwa vorhandene Oxyde des Chlors zu zerstören, durch eine 30 cm lange und mit Asbestfasern gefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre von schwerschmelzbarem Glase, dann nochmals durch Schwefelsäure, hierauf durch eine lange abgekühlte, mit Glasperlen gefüllte U-Röhre und schließendlich durch eine lange Chlorcalciumröhre direkt in das Meßgefäß geleitet. Das so dargestellte Chlor enthielt eine geringe Menge Luft, was aber, wie weiter unten ersichtlich sein wird, die Genauigkeit der Resultate in keiner Weise beeinflussen konnte.

Von Chlorwasserstoff war das Gas völlig frei, denn als 100 ccm desselben in neutrale Jodkaliumlösung geleitet und das ausgeschiedene Jod mittels neutraler Natriumthiosulfatlösung zu Jodnatrium reduziert wurde, reagierte die Flüssigkeit neutral.

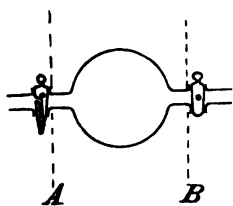
Zur Ausführung der Dichtebestimmung verfahren wir im wesentlichen nach BUNSEN. Es wurden zwei Glaskugeln von genau gleichem Inhalt und fast gleichem Gewicht zu den Versuchen verwendet.

Jede Kugel wurde an dem einen Ende mit einem einfach durchbohrten Hahn, am anderen Ende mit einem Patenthahn abgeschlossen, wie dies die Figur veranschaulicht. Das Volumen beider Kugeln wurde

---

<sup>1</sup> LUDWIG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1868, 232, fand die Dichte des Chlors bei 20° = 2.4807, bei 50° zu 2.4783 und JAHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1882, 1242, 2.4821; LEDUC, *Compt. rend.* 116 (1893), 968, fand die Werte 2.4865 und 2.491. FRIEDEL und CRAFTS, *Compt. rend.* 107 (1888), 301, fanden die Dichte des Chlors bei 21° zu 2.471.

durch Auswägen mit Wasser von bekannter Temperatur genau ermittelt, (die Wägungen bei diesen Bestimmungen wurden alle auf den luftleeren Raum reduziert), und in die grössere Kugel so viel Glas in Form von fein ausgezogenen Stäbchen zugegeben, bis der Inhalt beider Kugeln genau gleich war. Der leichteren Kugel wurde dann ein Zulagegewicht in Form eines Glasstabes beigegeben, dessen Gewicht der Gewichts-differenz beider Kugeln entsprach. Es hat jedoch keinen Zweck, beide Kugeln vollständig gleich schwer zu machen, weil das Gewicht derselben bei jedem Versuch infolge der frisch eingefetteten Hähne ein verschiedenes ist.



Das Volumen jeder Kugel, mit Einschluss der Hahnfüllungen, war 393.80 ccm, das Gewicht etwa 78 g.

Beide Kugeln wurden mit trockener Luft von derselben Temperatur und demselben Druck gefüllt und gegeneinander gewogen, wobei die eine Kugel an dem linken, die andere mit dem Glasstück an dem rechten Wagebalken hing; die sich ergebende kleine Differenz wurde notiert. Dann wurde die eine Kugel mit Chlor und die andere mit trockener Luft von einer bestimmten, aber in beiden Kugeln gleichen Temperatur gefüllt und wieder gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen gibt dann das Gewicht von  $x$  ccm Chlor, vermindert um das Gewicht von  $x$  ccm Luft, und, da wir das Gewicht von  $x$  ccm Luft kennen, so lässt sich die Dichte des Chlors berechnen. Einfacher wäre es, mit einer Kugel zu arbeiten, sie zuerst mit Luft und dann mit Chlor zu füllen und zu wägen. Mit zwei Kugeln aber ist man viel unabhängiger von den Wägungsfehlern, welche bei der Wägung eines 400 ccm fassenden Glasgefäßes bedeutend sein können. Auch kommen allfällige Fehler bei Temperatur- und Druckmessungen nicht so stark in Betracht wie beim Arbeiten mit einer einzigen Kugel.

Um die Kugeln bei einer bestimmten Temperatur mit Gas füllen zu können, wurde ein Luftthermostat gebraucht. Dasselbe bestand aus einem kupfernen Kasten, bei dem 5 Seiten doppelwandig waren. Zwischen den Wänden floß ein langsamer Wasserstrom hindurch. Die vordere Seite des Kastens war nur einwandig; sie war in horizontaler Richtung in zwei Teile geteilt, die, nachdem man die Kugeln in den Kasten gestellt hatte, von oben und unten dicht aneinander geschoben werden konnten. Die hintere Doppel-

wand besafs zwei Löcher, die gerade grofs genug waren, um die einfach durchbohrten Hähne durchzulassen. Diese Löcher konnte man durch Schieber von mit Asbest ausgekleideten Kupferblechen so schliessen, dafs die Kugeln von *A* bis *B* sich ganz im Thermostat befanden und nur die Hähne hervorragten. Ein mit einem Normal-Thermometer verglichenes Thermometer ging durch die obere Doppelwand hindurch, so dafs sein Quecksilbergefafs sich zwischen beiden Kugeln befand. Das Kühlwasser flofs von oben durch ein bis zum Kastenboden reichendes Glasrohr zwischen den Wandungen ein und durch ein oben an der diagonal liegenden Ecke angebrachtes Rohr wieder aus. In dem Wasser befand sich ein Quecksilberthermoregulator, der mit einem Brenner unten kommunizierte und die Temperatur der Luft in dem Kasten regulierte. Der ganze Kasten war mit dicken Asbestplatten umkleidet, und innerhalb der verschiebbaren Türen wurde eine grofse Asbestplatte über die Rohrstücke zwischen Kugeln und Hähnen geschoben. Durch beide Kugeln wurde zu gleicher Zeit Luft hindurchgesogen, welche zuerst durch Kalilauge, dann über festes Kaliumhydrat und schliesslich über Chlorcalcium geleitet worden war.

Sobald das Thermometer die gewünschte Temperatur konstant zeigte, wurde die Saugpumpe für die Luft abgedreht und die Kugeln eine Minute lang in Verbindung mit einer Chlorcalciumröhre gelassen. Die Hähne wurden dann gut verschlossen, die Kugeln mit Hirschleder abgewischt und mit Hilfe von Aluminiumdrähten an den Wagebalken aufgehängt. Die Glastara wurde dann der leichteren Kugel beigefügt und die kleine Gewichts-differenz ermittelt. Dann wurde die Kugel, die keine Glasstäbe enthielt, mit Chlor gefüllt, das in der auf S. 447 angegebenen Weise gereinigt war.

Das Chlor wurde etwa 2 Stunden lang in die eine Kugel eingeleitet, während dieselbe aufrecht stand, so dafs das von unten einströmende Chlor die Luft sicherer verdrängen würde. Dann wurden beide Kugeln in den Thermostat gestellt und wieder Chlor durchgeleitet, bis die Temperatur auf der erwünschten Höhe konstant blieb. Dann schlofs man die Hähne der mit Chlor gefüllten Kugel und liefs sie einige Zeit stehen. Danach verband man jede Kugel mit einer Chlorcalciumröhre, öffnete den Hahn einen Augenblick, schlofs ihn wieder, wartete dann eine Minute lang, bis die infolge der Druckänderung entstandene Temperaturänderung sich ausgeglichen hatte, und öffnete wieder einen Moment. Die Kugeln wurden dann geschlossen und die Temperatur und der Barometer-

stand notiert. Das Chlor, welches sich in den Rohrstücken vor den Hähnen befand, wurde vor der Wägung weggesogen. Nach dem Putzen der Kugeln mit Hirschleder wurden sie auf denselben Seiten der Wage aufgehängt und gewogen, wie früher.

Es wurde dann die in der Kugel vorhandene Menge Chlor bestimmt, weil das Gas noch kleine Beimengungen von Luft enthielt. Zu diesem Zwecke wurde das mit Dreiweghahn versehene Ende der aufrecht gehaltenen Kugel mit einem grossen Niveaurohr verbunden und letzteres mit Natronlauge gefüllt. Durch Drehung des Dreiweghahnes liess man die etwa  $\frac{1}{5}$  norm. Natronlauge in die Kugel fliessen und absorbierte durch Schütteln der Kugel alles Chlor. Das Wasser für die Herstellung der Natronlauge wurde vorher längere Zeit ausgekocht, um es von gelösten Gasen zu befreien. Nach der völligen Absorption wurde der Dreiweghahn geschlossen, der Niveauschlauch weggenommen und durch einen mit einer Bürette verbundenen Schlauch ersetzt. Dieser Schlauch wurde durch Ausfliessenlassen von Wasser durch das Schwanzstück des Hahnes von Luft befreit. Die Bürette wurde dann mit Lauge aufgefüllt und der Hahn so gedreht, dass beide Gefässe kommunizierten. Dann wurde die Kugel in die Höhe gehalten und mit Hilfe einer Pipette die Höhe der Lauge in der Bürette genau auf den Nullstrich gebracht, während die Flüssigkeit in beiden Gefässen auf dem gleichen Niveau stand. Der Gasrest stand dann unter atmosphärischem Druck. Der obere, einfach durchbohrte Hahn wurde darauf sorgfältig geöffnet und die Kugel etwas tiefer gehalten, so dass der unabsorbierte Gasrest ausgetrieben wurde. Sobald die Lauge die untere Seite des Hahnes erreicht hatte, wurde dieser geschlossen, die Flüssigkeit wieder auf das gleiche Niveau mit der Bürette gebracht und die Ablesung an letzterer notiert. Die Kugel wurde dann entleert und die Temperatur des Gasrestes gleich derjenigen der Lauge gesetzt.

Nach Entleerung der Kugel wurde sie mit verdünnter Salzsäure, mehrmals mit destilliertem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, und schliesslich mit absolutem Äther ausgewaschen. Durch einen trockenen Luftstrom wurde sie getrocknet.

Die Ablesung der Bürette gibt das Volumen des Gasrestes bei der Temperatur der Lauge und dem Atmosphärendruck an, vermindert um die Tension des Wasserdampfes über der Lösung. Dieses Volumen muss also auf die im Thermostat bei dem Versuche

vorhanden gewesenen Temperatur- und Druckzustände reduziert werden. Das geschieht nach der Gleichung:

$$v_t = \frac{v_1(273 + t) \times (B - w)}{(273 + t_1) \times B},$$

wobei  $t$  die Versuchstemperatur,  $t_1$  die Temperatur des Gasrestes und  $B$  den Barometerstand bedeutet. Da die Menge des Gasrestes klein ist, macht man einen nicht in Betracht kommenden Fehler, wenn man  $w$ , d. h. die Tension des Wasserdampfes über der Hypochloritlösung, gleich der Tension des Dampfes über Wasser bei derselben Temperatur annimmt.

Dieser kleine Rest wurde als Luft angenommen und in Abzug gebracht. Wenn derselbe auch nicht reine Luft ist, so kann doch der an diese Annahme geknüpfte Fehler vernachlässigt werden. (Wenn z. B. der Rest reiner Sauerstoff wäre, würde der Fehler weniger als 0.03 % betragen.)

Es sei hier ein Beispiel angegeben:

Die zwei Kugeln  $A$  und  $B$  wurden mit trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gefüllt und dann gewogen.

Links	Rechts
Kugel $B$ + Luft	Kugel $A$ + Luft
+ 0.0061 g	

$A$  wurde dann mit Chlor gefüllt,  $B$  mit Luft, und zwar beide bei 20.3° und 728.0 mm. Sie wurden dann wieder gewogen.

Links	Rechts
Kugel $B$ + Luft	Kugel $A$ + Luft
+ 0.6788 g	

Nach der Absorption mit  $\frac{1}{5}$  norm. Natronlauge betrug der feuchte Gasrest bei 12° = 1.50 ccm.

Bei 20.3° in trockenem Zustande dagegen:

$$\begin{aligned} v_{20.3^\circ} &= \frac{v_{12^\circ} (273 + 20.3)(728 - 10.4)}{(273 + 12) \times 728} \\ &= \frac{1.50 \times 293.3 \times 717.6}{285 \times 728} \\ &= 1.52 \text{ ccm.} \end{aligned}$$

Das Volumen beider Kugeln ist 393.80 ccm.

Aus den Wägungen folgt:

1.  $A + 393.80 \text{ ccm Luft} = B + 393.80 \text{ ccm Luft} + 0.0061 \text{ g}$
2.  $A + (393.80 - 1.52) \text{ ccm Chlor} + 1.52 \text{ ccm Luft} = B + 393.80 \text{ ,, ,,} + 0.6788 \text{ g}$

Durch Subtraktion der Gleichung 1 von Gleichung 2 folgt:

$$(393.80 - 1.52) \text{ ccm Chlor} + 1.52 \text{ ccm Luft} = 393.80 \text{ ccm Luft} + 0.6727 \text{ g.}$$

$$\therefore 392.28 \text{ ccm Chlor} = 392.28 \text{ ccm Luft} + 0.6727 \text{ g.}$$

Das Gewicht von 1 ccm Luft bei  $20.3^\circ$  und 760 mm beträgt:

$$0.0012034 \text{ g,}^1 \text{ bei } 728.0 \text{ mm also } 0.0012034 \times \frac{728.0}{760} = 0.0011527 \text{ g.}$$

Das Gewicht von 392.28 ccm Luft bei  $20.3^\circ$  und 728.0 mm ist somit = 0.4522 g.

392.28 ccm Chlor wiegen somit  $(0.4522 + 0.6727) \text{ g} = 1.1249 \text{ g}$  und die Dichte des Chlors bei  $20.3^\circ$  und 728 mm (Luft von derselben Temperatur und demselben Druck = 1) ist:

$$\frac{1.1249}{0.4522} = 2.4876.$$

Die von uns gefundenen Werte sind in folgender Tabelle angegeben.

Dichte des Chlors.

Temperatur in $^\circ$	Druck in mm	Dichte
20.3	732.9	2.487
20.3	732.2	2.489
20.3	728.0	2.488
9.9	731.7	2.491
10.0	719.0	2.488

Im Mittel ist die Dichte des Chlors bei  $20^\circ$  und 730 mm Druck 2.488 und bei  $10^\circ$  und 725 mm Druck 2.489. Bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck ist die Dichte des Chlors nach MOISSAN und BINET DU JASSONEIX 2.490.

<sup>1</sup> LANDOLT und BÖRNSTEIN, Physikal.-chemische Tabellen (1894), S. 14.

Berechnet man das Molekularvolum des Chlors unter Zugrundelegung dieser Werte für die Dichte des Chlors, so erhält man:

1. Für 20° C:

$$\frac{70.9}{0.001293 \cdot 2.488} = 22039.2 \text{ ccm.}$$

2. Für 10° C:

$$\frac{70.9}{0.001293 \cdot 2.489} = 22030.0 \text{ ccm.}$$

3. Für 0° C:

$$\frac{70.9}{0.001293 \cdot 2.489} = 22021.6 \text{ ccm.}$$

Bestimmt man daher in einer Gasprobe von  $t^{\circ}$  und  $B$  mm Barometerstand das Chlor durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung, so entspricht jeder Kubikzentimeter dieser Lösung (= 0.003545 ccm Cl), wenn der Versuch bei 20° ausgeführt wurde, 1.1019 ccm Chlor bei 0° und 760 mm Druck, 1.1015 ccm, wenn bei 10°, und 1.1010 ccm, wenn bei 0° gearbeitet wurde. War das ursprüngliche Gasvolumen  $v$ , die Temperatur 15° C, der Barometerstand  $B$  und die zur Titration des Chlors verwendete Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung  $n$ , so entsprechen diese:

$n \cdot 1.1015$  ccm Chlor von 0° und 760 mm Druck

und bei 15.5° und  $B$  mm Druck:

$$v = \frac{n \cdot 1.1015 \cdot 760 \cdot (273 + 15.5)}{B \cdot 273}.$$

Um die Bedeutung dieser Formel zu zeigen, führen wir folgendes Beispiel an:

In 100 ccm Gas (gemessen bei 105 und 730 mm Druck) von der Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Cl <sub>2</sub>	= 92.43
CO <sub>2</sub>	= 5.00
Luft	= 2.57
	100.00

<sup>1</sup> Dieses Gas wurde bereitet durch Mischen der drei Bestandteile in dem gegebenen Verhältnis, vergl. unsere demnächst in der *Zeitschr. angew. Chem.* erscheinende Abhandlung über die Analyse von elektrolytischem Chlorgas; ferner CHRISTIE, Dissert., Basel 1905, S. 19.

wurden zur Titration des Chlors 77.49 ccm  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung<sup>1</sup> verbraucht, entsprechend:

$$v = \frac{77.49 \cdot 1.1015 \cdot 760.283.5}{730.273} = 92.28 \text{ ccm}$$

statt der wirklich vorhandenen Menge 92.43 ‰.

Würde man aber den früher benutzten Faktor 1.1195 benutzen, so würden wir gefunden haben:

$$v = \frac{77.49 \cdot 1.1195 \cdot 760.283.5}{730.273} = 93.79!$$

also um 1.51 ‰ Chlor zu viel.

Für Temperaturen von	0— 5°	gilt der Faktor			1.1010
„	„	„ 10—15°	„	„	1.1015
„	„	„ 15—20°	„	„	1.1019

---

<sup>1</sup> Vergl. TREADWELL, Lehrbuch, Bd. II, 3. Aufl., S. 571.

Zürich, Analytisch-chem. Laborat. d. eidgen. Polytechnikums, 9. Okt. 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1905.



# Über die Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung für den festen Zustand.

Von

CARL BENEDICKS.

Mit 1 Figur im Text.

Mit Recht bezeichnet J. TRAUBE<sup>1</sup> die bekannte VAN DER WAALSSche Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1)$$

die für den gasförmigen und für den flüssigen Zustand gilt, als eine der Grofstaten der physikalischen Chemie. Von hervorragender Bedeutung wäre auch zweifellos der Beweis seiner Gültigkeit für den festen Zustand.

Diesen Beweis geliefert zu haben beansprucht J. TRAUBE,<sup>2</sup> welcher Forscher bekanntlich diesem Gebiet eine rege Aufmerksamkeit gewidmet hat.

Unter Vernachlässigung des äußeren Druckes  $p$  schreibt er die obige Gleichung:

$$\frac{a}{v^2}(v - b) = RT, \quad (2)$$

wo  $v$  = Atomvolumen (Atomgewicht : Dichte) des festen oder flüssigen Elementes;

$T$  = die absolute Temperatur;

$a/v^2$  = der innere Druck, und

$b$  = das atomare „Eigenvolumen“;  $v - b$  wird als „Kovolumen“ bezeichnet.

<sup>1</sup> *Verh. d. d. phys. Ges.* 7 (1905), 200.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 413. — BOLTZMANN-Festschrift (1904), S. 430. — TRAUBE, Grundriss d. phys. Chemie (1904), S. 208; *Verh. d. d. phys. Ges.* 7 (1905), 207.

Für zwei Temperaturen setzte TRAUBE in (2) die entsprechenden Werte von  $v$  ein und berechnete dadurch die als Konstanten aufgefaßten Größen  $a$  und  $b$ . Der eine dieser  $v$ -Werte war das Atomvolumen bei der Temperatur  $t_1$ , meist  $0^\circ$ ; der zweite wurde alsdann mit Hilfe der kub. Ausdehnungskoeffizienten  $3\beta$ , gültig für die mittlere Temperatur  $t_2$ , für eine zweite Temperatur berechnet.

Es stellte sich nun heraus, daß der Ausdruck:

$$\frac{v}{v-b} \cdot 3\beta,$$

d. h. der kubische Ausdehnungskoeffizient  $3\beta$  mit  $v/v-b$  multipliziert und dadurch auf das Kovolumen  $v-b$  bezogen, sehr annähernd gleich

$$\frac{1}{T}$$

ist.

In diesem Befund, daß der „Ausdehnungskoeffizient des Kovolumens“ demjenigen der Gase gleich ist, sieht TRAUBE, wie er wiederholentlich hervorhebt, den Beweis dafür, daß die Gasgesetze in der Form der VAN DER WAALSschen Gleichung auf den festen Zustand und damit auf alle drei Aggregatzustände Anwendung finden.

Gegen diese Schlußweise muß ich, in Anbetracht des Gewichts der vorliegenden Anwendung der VAN DER WAALSschen Gleichung, entschieden opponieren.

Gleichung (2) gibt:

$$\log a - 2 \log v + \log (v - b) = \log R + \log T.$$

Da  $a$  und  $b$  als Konstanten angenommen werden, bekommt man durch Differenzieren:

$$-2 \frac{dv}{v} + \frac{dv}{v-b} = \frac{dT}{T},$$

oder

$$\frac{1}{v-b} \frac{dv}{dT} - \frac{2}{v} \frac{dv}{dT} = \frac{1}{T}.$$

Indem wir beachten, daß

$$\frac{dv}{dT} = v \cdot 3\beta$$

ist, erhalten wir schliesslich:

$$\frac{v}{v-b} 3\beta = \frac{1}{T} + 6\beta. \quad (3)$$

Da  $6\beta$  im Vergleich mit  $1/T$  klein ist, so ist es eine mathematische Notwendigkeit, dass, wie TRAUBE gefunden hat, der auf das Kovolumen bezogene Ausdehnungskoeffizient  $v \cdot 3\beta/v - b$  annähernd gleich  $1/T$  ist, wenn man die Werte  $v - b$  aus der Gleichung (2) berechnet. Über deren wahre Gültigkeit sagt dieses Verhältnis absolut nichts aus.

Dass die Gleichung (3) tatsächlich erfüllt wird, geht aus folgender Tabelle hervor, wo neben den diesbezüglichen Angaben TRAUBES die zugehörigen Werte von  $1/T + 6\beta$  angegeben sind.

(S. Tabelle, S. 458.)

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass in den meisten Fällen die Übereinstimmung zwischen TRAUBES Zahlen und  $1/T + 6\beta$  eine genügende ist; zu beachten ist allerdings, dass die von diesem Forscher angewendete Berechnungsweise, wenn nicht mehr als fünfstellige Logarithmen benutzt werden, zu ungenauen Werten von  $v \cdot 3\beta/v - b$  führt.

In mehreren Fällen aber ist keine Übereinstimmung mit den Werten  $1/T + 3\beta$  vorhanden; für diese Fälle ergibt sich, dass TRAUBE, ohne den Grund anzugeben, die Rechnung für die höheren Temperaturen  $t_2$  ausgeführt hat, wie aus der letzten Kolumne der Tabelle zu ersehen ist. Es ist ja übrigens ganz selbstverständlich, dass die Gleichung (3) erfüllt sein muss, wenn nur richtig gerechnet wurde.

Zu bemerken ist noch, dass die Werte für Chlor und Brom, wie TRAUBE<sup>1</sup> hervorgehoben, viel grösser sind als die anderen — wie man sie nach TRAUBE sonst nur bei Verbindungen trifft. Der Grund ist (gemäß Gleichung [3]) der hohe Wert des Ausdehnungskoeffizienten, wozu noch für Chlor hinzukommt, dass die Temperatur  $T$  sehr niedrig ist. Man muss also unbedingt Herrn TRAUBE<sup>1</sup> bestimmen, wenn er meint, es wäre zu kühn, auf Grund der hohen Werte für die Halogene an ihrer elementaren Natur zu zweifeln.

Der Befund, dass  $v \cdot 3\beta/v - b$  sehr nahe  $= 1/T$  und (exakte Rechnung vorausgesetzt) genau  $= 1/T + 6\beta$ , ist eine durchaus not-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 34 (1903), 418.

Elemente	$t_1 = T - 273$	$v$	$3\beta$	$t_2 = T_2 - 273$	$\frac{1}{T} + 6\beta$	$\frac{v - b \cdot 3\beta}{\text{nach TRAUBE}}$	$\frac{1}{T_2} + 6\beta$
Kalium fest . . . . .	15	45.0	0.0,249	0	0.00397	0.0040	—
„ flüssig . . . . .	90	47.1	0.0,299	90	0.00386	0.0034	—
Natrium fest . . . . .	0	23.58	0.0,216	0	0.00409	0.0042	—
„ flüssig . . . . .	100	24.8	0.0,278	100	0.00324	0.0033	—
Blei fest . . . . .	20	18.20	0.0,882	40	0.00359	0.0036	—
„ flüssig . . . . .	325	19.95	—	—	—	—	—
Thallium . . . . .	0	17.22	0.0,924	40	0.00384	0.0039	—
Magnesium . . . . .	0	14.00	0.0,819	40	0.00382	0.0037	—
Kadmium . . . . .	0	13.02	0.0,930	0	0.00385	0.0039	—
Zinn . . . . .	40	16.23	0.0,675	50	0.00333	0.0033	—
Aluminium . . . . .	0	10.50	0.0,696	40	0.00380	0.0038	—
Quecksilber flüssig	0	14.66	0.0,181	0	0.00402	0.0041	—
Kupfer . . . . .	0	7.13	0.0,504	40	0.00376	0.0037	—
Silber . . . . .	0	10.25	0.0,576	40	0.00378	0.0033	0.00332
Gold . . . . .	20	10.21	0.0,435	40	0.00350	0.0035	—
Platin . . . . .	20	9.06	0.0,27	40	0.00346	0.0035	—
Palladium . . . . .	0	9.30	0.0,354	40	0.00373	0.0033	0.00327
Osmium . . . . .	0	8.51	0.0,197	40	0.00370	0.0036	—
Eisen . . . . .	0	7.12	0.0,366	40	0.00373	0.0037	—
Nickel . . . . .	0	6.60	0.0,384	40	0.00374	0.0032	0.00328
Wismut . . . . .	0	21.27	0.0,396	40	0.00374	0.0037	—
Antimon . . . . .	0	17.88	0.0,345	40	0.00373	0.0033	0.00327
Arsen . . . . .	0	13.09	0.0,174	40	0.00369	0.0033	0.00323
Tellur kr. . . . .	0	19.84	0.0,1032	0	0.00387	0.0039	—
Selen kr. . . . .	0	16.83	0.0,148	0	0.00396	0.0039	—
Schwefel . . . . .	0	15.50	0.0,137	0	0.00393	0.0039	—
Phosphor fest . . . . .	0	16.89	0.0,375	0	0.00441	0.0046	—
„ flüssig . . . . .	44	17.66	0.0,54	40	0.00423	0.0044	—
Silicium . . . . .	0	12.91	0.0,231	40	0.00371	0.0033	0.00325
Graphit . . . . .	0	5.22	0.0,237	40	0.00371	0.0034	0.00325
Diamant . . . . .	0	3.41	0.0,375	40	0.00367	0.0031	0.00321
Chlor flüssig . . . . .	-80	21.35	0.0,141	-80	0.00800	(0.0086)	0.00860 <sup>1</sup>
Brom flüssig . . . . .	0	25.38	0.0,1219	0-59	0.00610	0.0066	0.00656 <sup>2</sup>

wendige Konsequenz der benutzten Gleichung (2) und beweist für ihre wahre Gültigkeit absolut nichts, solange nicht die Werte  $v - b$  auf anderem Wege als eben aus (2) abgeleitet sind.

Eine auf anderem Wege erbrachte Stütze glaubt zwar TRAUBE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>  $T_2 = 273 - 100^\circ$ .

<sup>2</sup>  $T_2 = 273 - 30^\circ$ .

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 34 (1903), 420.

auf folgende Weise gefunden zu haben. Unter Voraussetzung, daß ein festes Metall, wie Eisen, von einem zweiten Element, wie Kohlenstoff, gerade so viel zu lösen vermag als in dem Kovolumen  $v - b$  des Metalls Platz findet, berechnet er einen Wert für die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen, der sehr nahe zusammenfällt mit demjenigen, den ich aus gewissen anderen Voraussetzungen gefolgert habe.<sup>1</sup>

Zu bemerken ist dabei, daß, wenn dies mehr als Zufall wäre, man ja sehr einfach die Löslichkeit auch anderer Elemente müßte berechnen können. Man würde also z. B. für Silicium etwa dieselbe Löslichkeit erhalten wie für Kohlenstoff (Dichte sehr annähernd gleich für Silicium und Graphit), während tatsächlich die Löslichkeit des Siliciums eine mindestens 20 mal grössere ist.

Ein anderer Grund — der tatsächlich sehr bemerkenswert erscheint — für die Anwendbarkeit der Gleichung (2) ist nach TRAUBE<sup>2</sup> darin zu sehen, daß die nach dieser Gleichung berechneten inneren Drucke  $a/v^3$  der festen Elemente parallel gehen den Härten (und anderen Festigkeitseigenschaften) der Elemente. Um dies möglichst deutlich zu zeigen, habe ich in folgender Figur die von TRAUBE berechneten inneren Drucke  $a/v^2$  graphisch wiedergegeben und darüber die Härtekurve nach J. R. RYDBERG<sup>3</sup> reproduziert, dessen Angaben auch von TRAUBE benutzt wurden.

Nebst den von TRAUBE angegebenen Werten  $a/v^3$  habe ich in der Fig. noch die folgenden sechs eingetragen, die der Berechnung zugänglich sind (LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen).

Elemente	Atomgewichte	Dichte	$t_1$	$3\beta$	$\frac{a}{v^3}$ Atm.
Indium . . .	113.7	7.421	20	0.0,2510	45.900
Iridium . . .	193.2	22.42	20	0.0,2100	460.500
Kobalt . . .	59	8.6	0	0.0,3708	330.000
Rhodium . . .	103	12.1	0	0.0,2550	384.000
Ruthenium . . .	101.7	12.26	0	0.0,2889	348.100
Zink . . .	65.4	7.15	0	0.0,8754	107.500

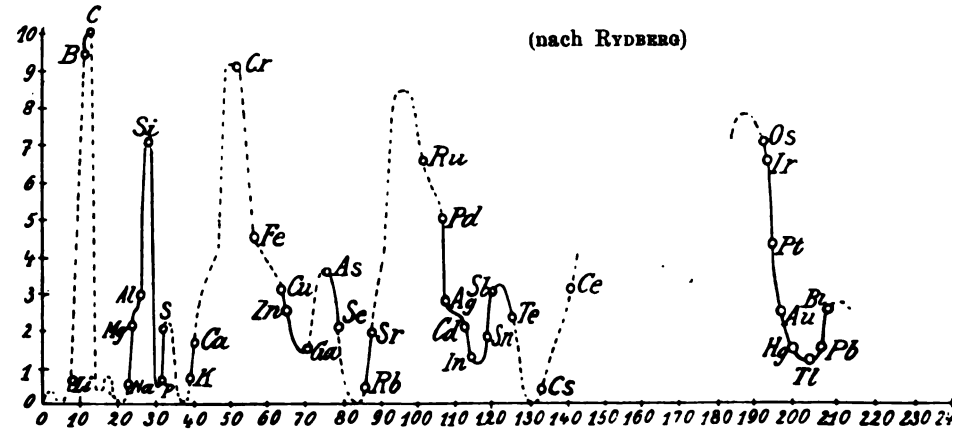
Die von TRAUBE entdeckte Parallelität von  $a/v^3$  und Härte (nach MOHS' SKALE) ist ja sehr auffällig.

<sup>1</sup> BENEDICKS, *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 545.

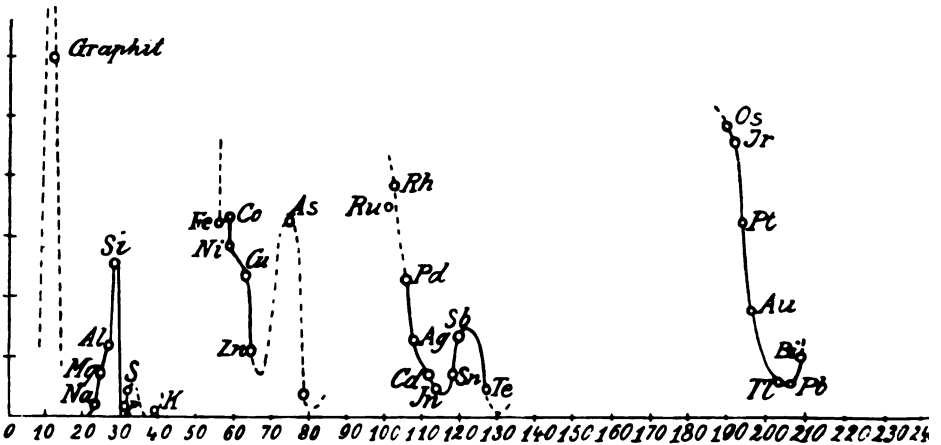
<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 419.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 33 (1900), 353.

Früher wurde von mir<sup>1</sup> hervorgehoben, daß im großen und ganzen die Härten parallel gehen mit den umgekehrten Werten der Atomvolumina. Es ist nicht zu leugnen, daß die Werte  $a/v^3$  eine unvergleichlich bessere Parallelität mit den Härten aufweisen.



$$\frac{a}{v^3} = \frac{R}{v \cdot 8\beta}$$



Hierzu kommt noch, daß TRAUBE eine sehr ausgesprochene Proportionalität gefunden hat zwischen seinen inneren Druckwerten  $a/v^3$  und denjenigen, die von TH. W. RICHARDS<sup>2</sup> auf anderem Wege berechnet wurden. RICHARDS ist der Ansicht — ich zitiere die

<sup>1</sup> BENEDICKS, *Zeitschr. phys. Chem.* 36 (1901), 529.

<sup>2</sup> *Proc. Am. Acad. Arts and Sc.* 37 (1901), No. 1; *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 176.

Worte TRAUBES — dafs die einem Elemente zugeführte Wärme  $C dt$  gleich ist der Arbeit, welche mit der Überwindung des inneren Druckes  $K$  verbunden ist, d. h.  $= K dv$ ; danach wäre der innere Druck  $K = C dt/dv$ , d. h. gleich dem Quotienten aus spezifischer Wärme und Ausdehnungskoeffizienten. Der Quotient  $K/\frac{a}{v^2}$  wurde von TRAUBE als zwischen 2.9 und 3.1 liegend gefunden.

Jetzt bleibt die Frage zu beantworten: beweisen diese beiden Tatsachen, wie TRAUBE meint, die Anwendbarkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung?

Die Gleichung (3) ergibt:

$$v - b = \frac{v \cdot 3\beta}{\frac{1}{T} + 6\beta}$$

Wird dieser Wert  $v - b$  in (2) eingesetzt, so bekommt man:

$$\frac{a}{v^2} = \frac{R}{v} \left[ \frac{1}{3\beta} + 2T \right]. \quad (4a)$$

In der Tat erhält man  $a/v^2$  viel einfacher nach dieser Gleichung, als auf dem von TRAUBE benutzten Rechnungswege.

Nach der RICHARDSchen Betrachtung wird der innere Druck:

$$K = \frac{C}{v \cdot 3\beta}, \quad (5)$$

wo nach dem DULONG-PETITSchen Gesetz die Atomwärme im allgemeinen eine Konstante

$$C = 6.3$$

ist.

Es ist zu beachten, dafs in (4a)  $2T$  klein ist im Vergleich mit  $1/3\beta$ ; bei  $T = 273$  und einem durchschnittlichen Wert  $3\beta = 0.0,10$  beträgt  $2T$  nur etwa 5% von  $1/3\beta$ ; mit genügender Genauigkeit kann also im Anschluß an VAN DER WAALS Gleichung

$$\frac{a}{v^2} = \frac{R}{v \cdot 3\beta} \quad (4b)$$

gesetzt werden. Die Differenz zwischen den Werten  $a/v^2$ , die nach dieser Gleichung, und denjenigen, die nach (4a) berechnet werden, ist so klein, dafs sie bei der graphischen Darstellung kaum zum Vorschein kommt; die Härtekurve (oder die sehr ähnliche Schmelz-

punktkurve) gestattet also nicht zu entscheiden, welche von den Gleichungen (4a) oder (4b) die richtigere ist.

Aus einem Vergleich von (4b) und (5) geht deutlich hervor, daß der Quotient  $K/a/v^2$  (da  $R = 1.99$ ) gleich  $6.3/1.99 = 3.17$  sein muß; bei Benutzung von (4a) muß der Quotient im allgemeinen etwa 5% niedriger ausfallen, wie das auch TRAUBE gefunden hat.

Es mag dahingestellt bleiben, ob die RICHARDSSche Betrachtungsweise zutreffend ist; nimmt man ihre Richtigkeit (bis auf einen konstanten Koeffizienten) vorläufig an, so besagt sie in dieser Beziehung nur, daß jede für den festen Zustand akzeptierte Zustandsgleichung einen inneren Druck  $K$  ergeben muß, der der Gleichung (5) genügt. Diese aus der RICHARDSSchen Theorie gefolgerte Bedingung wird ja, wie wir gesehen haben, von der VAN DER WAALSSchen Gleichung approximativ erfüllt. Dieselbe ist aber bei weitem nicht die einzige Gleichung, die dieser Forderung genügt.

Würde man z. B. eine Gleichung

$$Pv = R(T + N)$$

versuchsweise annehmen, wo  $P$  der innere Druck und  $N$  eine beliebige Konstante ist, so wird man durch Differenzieren, nach einer einfachen Umformung, den Ausdruck

$$P = \frac{1}{3\beta} \left( \frac{R}{v} - \frac{dP}{dT} \right)$$

bekommen. Wird auch hier angenommen, daß der Einfluß der Temperatur auf  $P$  zu vernachlässigen ist, so erhält man auch in diesem Falle

$$P = \frac{R}{3\beta \cdot v}.$$

Dadurch ist indessen die Richtigkeit dieser hypothetischen Zustandsgleichung durchaus nicht erwiesen.

Die Bedeutung der übereinstimmenden Ergebnisse der Theorien TRAUBES und RICHARDS (Ähulichkeit der Gleichungen (4b) und (5)) dürfte also darauf zu reduzieren sein, daß die VAN DER WAALSSche Gleichung eine nach RICHARDS Betrachtungsweise nötige Forderung approximativ erfüllt; andere einfache Gleichungen können indessen aufgestellt werden, die diese Bedingung erfüllen. Dazu kommt noch, daß TRAUBE<sup>1</sup> (wegen des Wertes 3.1 für den Quotienten  $K/a/v^2$ ) die

<sup>1</sup> *Verh. d. d. phys. Ges.* 7 (1905), 208 (Fußnote).



Richtigkeit der RICHARDSSchen Annahme bestreitet: nur ein gewisser Teil von  $Cdt$  soll nach ihm der Volumzunahme entsprechen; dabei macht aber TRAUBE gar keinen Versuch darzulegen, daß immer ein konstanter Bruchteil ( $1/3$ ) für die Volumarbeit verwandt werden müsse, dies ist eine bloße Annahme seinerseits.

Es geht also aus dem Angeführten hervor, daß wir auch in den zuletzt besprochenen Beziehungen keinen Beweis für die Zulässigkeit der VAN DER WAALSSchen Gleichung erblicken können.

Aus obigen Auseinandersetzungen, die in keiner Weise erschöpfend zu sein beanspruchen, scheint sich mir doch als recht bemerkenswert zu ergeben, daß die einfache Gleichung:

$$K = \frac{R}{v \cdot 3\beta}$$

von besonderem Interesse ist.

Daß diesem inneren Druck  $K$  eine reelle Bedeutung zukommt, dürfte aus der obigen Fig. hervorgehen.

Im übrigen führt TRAUBE noch einige andere Gründe an, wie z. B. die mögliche Vorausberechnung der Verdampfungswärmen, die zu gunsten der VAN DER WAALSSchen Gleichung sprechen sollen. Darauf möchte ich nicht eingehen, um so weniger, als das diesbezügliche Zahlenmaterial ein sehr beschränktes ist. Bestreiten möchte ich allerdings auf keine Weise, daß nicht Verhältnisse vorhanden sind, die auf die Zulässigkeit der VAN DER WAALSSchen Gleichung hinzudeuten scheinen.

Nur sei im Interesse einer streng rationellen Bearbeitung dieses wichtigen Gebietes ausdrücklich hervorgehoben, daß, wenn die Gleichung VAN DER WAALS für den festen Zustand anwendbar ist, dafür noch der strikte Beweis erbracht werden muß. Durch den Hauptbeweis TRAUBES (Ausdehnungskoeffizient des „Kovolumen“ gleich  $1/T$ ) ist dies ebensowenig bewiesen worden, als es möglich ist, den Charakter einer unbekanntenen Kurve nur dadurch feststellen zu wollen, daß die Kurve durch zwei bestimmte Punkte geht.

*Upsala, Universitätslaboratorium, September—Oktober 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1905.

# Über Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden.

Von

OTTO BRILL.

Mit 1 Figur im Text.

NERNST und RIESENFELD haben vor einiger Zeit<sup>1</sup> darauf hingewiesen, daß sich die NERNSTSCHE Mikrowage<sup>2</sup> namentlich auch zur Bestimmung des Atomgewichts der seltenen Erden gut eignen würde.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. W. NERNST habe ich es nun unternommen, diese Methode auszuarbeiten und ihre Anwendbarkeit insbesondere für Bestimmung des mittleren Atomgewichts von Fraktionen, wie man sie bei der Trennung der seltenen Erden erhält, zu prüfen.

Dabei wurden einige neue Resultate erhalten, einige bisher noch nicht beschriebene Verbindungen der seltenen Erden wurden gefunden und namentlich ergaben sich auch einige Anhaltspunkte zur Beurteilung der sogenannten „Sulfatmethode“ zur Bestimmung des Atomgewichts der seltenen Erden.

## I. Zur Kritik der Sulfatmethode.

Außer den malsanalytischen Methoden<sup>3</sup> wird zur Bestimmung des Atomgewichts der seltenen Erden fast ausschließlich die Sulfatmethode angewendet, die zuerst von G. KRÜSS<sup>4</sup> genauer beschrieben

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 2090.

<sup>2</sup> Beschreibung derselben l. c. S. 2086. Über den Gebrauch der Mikrowage für Analysen vergl. auch die seither erschienenen Arbeiten: JÄENICKE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1904, 547; ferner BRILL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 140; BRILL, *Z. anorg. Chem.* 45, 275.

<sup>3</sup> KRÜSS und LOOSE, *Z. anorg. Chem.* 4, 161. — WILD, *Z. anorg. Chem.* 38, 194.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 3, 44.

wurde. Von den beiden möglichen Verfahren: Glühen des Sulfats zu Oxyd oder Überführung des Oxyds durch Abrauchen mit konzentrierter  $H_2SO_4$  in Sulfat wählt man dabei in der Regel das letztere, zunächst wohl deshalb, weil man sehr stark und lange glühen muß, um das Sulfat vollständig in Oxyd überzuführen.

✓Gegen die Methode von KRÜSS sind nun in letzter Zeit eine Reihe von Einwänden erhoben worden, die sich besonders gegen folgende Vorschrift von KRÜSS wenden: „Die Überführung in wasserfreies Sulfat ist vollkommen exakt durchführbar, wenn man die Temperatur zunächst auf 200—220° erhält und dann allmählich über 290° hinaus bis auf ca. 350° erhitzt.“

Von mehreren Seiten wie von JONES,<sup>1</sup> W. WILD,<sup>2</sup> BRAUNER und PAVLIČEK<sup>3</sup> wird nun bezweifelt, daß man bei dieser Temperatur alles saure Sulfat, das sich beim Abrauchen mit  $H_2SO_4$  bildet, in neutrales Sulfat überführen kann. WILD hat acidimetrisch festgestellt, daß erst, wenn die Temperatur auf 450—500° gesteigert wurde, die Sulfate neutral waren. In einer vor kurzer Zeit erschienenen Arbeit<sup>4</sup> haben BRAUNER und PAVLIČEK das Verhalten der sauren Sulfate der seltenen Erden bei höherer Temperatur untersucht, aber sie haben leider das Erhitzen im Vakuum vorgenommen<sup>5</sup> und es geht wohl nicht an, daraus Schlüsse auf die Temperatur zu ziehen, bei der sich diese sauren Sulfate an der Luft, also unter normalen Umständen zersetzen. Immerhin glaubt BRAUNER annehmen zu können, daß sich die sauren Sulfate auch bei höheren Temperaturen nur unvollständig zu normalen Sulfaten zersetzen und „daß mit diesem Fehler wahrscheinlich sämtliche im Laufe des 19. Jahrhunderts nach dieser (synthetischen) Methode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen behaftet sind“.

Es war also von Wichtigkeit festzustellen, bei welcher Temperatur nach kurzer Zeit Gewichtskonstanz des normalen Sulfats zu erzielen ist, ohne daß bereits Zersetzung eintritt. Zugleich sollte festgestellt werden, ob in der Tat erst bei sehr hoher Temperatur das Sulfat vollständig in Oxyd übergeht.

Zu diesem Zwecke bediente ich mich folgender einfacher Versuchsanordnung, die im wesentlichen dieselbe ist, wie sie zum Zwecke

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* 28, 23.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Proc. Chem. Soc.* 17, 63.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* 38, 335.

<sup>5</sup> l. c. S. 336.

der Untersuchung der Dissoziation der Erdalkal karbonate von mir verwendet worden war.<sup>1</sup>

Ein elektrischer Platindrahtofen<sup>2</sup> war vertikal aufgestellt und in demselben konnte mittels eines geeigneten Stativs ein kleines Tiegelchen aus 0.015 mm dickem Platinblech, wie sie zu Analysen mit der Mikrowage benützt werden, hineingeführt werden. Die Temperatur wurde durch ein neben dem Tiegelchen fixiertes Thermoelement, das an ein vorher geeichtes Galvanometer von KRISER und SCHMIDT angeschlossen war, auf ca. 5° genau bestimmt. Das Tiegelchen und die darin befindlichen 2—3 mg Substanz nahmen infolge ihrer sehr geringen Wärmekapazität momentan die Temperatur der Umgebung an und es konnte daher die jeweilige Erhitzungsdauer auf 10—15 Minuten beschränkt werden. Nachdem diese kurze Zeit hindurch bei der betreffenden konstanten Temperatur erhitzt worden war, wurden Tiegelchen mit Substanz jedesmal auf der Mikrowage gewogen.<sup>3</sup>

In den folgenden Tabellen sind als Gewichte in der 3. Kolumne die abgelesenen Skalenteile angegeben, die ja den absoluten Gewichten proportional sind.

Die Empfindlichkeit der Wage betrug bei diesem und den folgenden Versuchen 24.90 Skalenteile Ausschlag pro 1 mg.

Zu dieser Untersuchung wurden mir von Herrn Prof. NERNST einige Milligramme von außerordentlich reinen Präparaten, die ihm von Herrn Prof. CLEVE und Frau ASTRID CLEVE-EULER überlassen waren, zur Verfügung gestellt, wofür ich auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Es wurde nun so verfahren, daß aus den Oxyden zunächst in etwas größeren Platintiegeln durch Auflösen in Salzsäure und Abrauchen mit Schwefelsäure genau nach der Vorschrift von KRÜSS, also unterhalb 360°, im elektrischen Ofen die (sauren) Sulfate hergestellt, 2—3 mg davon in das Wagschälchen gebracht, auf der Mikrowage genau abgewogen und dann das Verhalten dieser Substanz beim weiteren Erhitzen, wie oben beschrieben, geprüft wurden.

(S. Tabelle, S. 467.)

Übersichtlicher zeigt diese Resultate das Diagramm (Fig. 1), in welchem als Abszissen die Temperaturen, als Ordinaten die Ge-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 275.

<sup>2</sup> Beschrieben von NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 253.

<sup>3</sup> Das Gewicht der stark wasseranziehenden Sulfate konnte dabei in gleicher Weise wie später beschrieben genau festgestellt werden.

1. Yttriumoxyd (von Prof. CLEVE).

Zeit in Min.	Temperatur in ° C	Gewicht nach dem Erhitzen	Bemerkung
15	360	66.90	
15	400	66.60	
15	450	66.50	} neutrales Sulfat
15	550	66.50	
15	650	66.45	
15	700	66.00	
15	750	64.20	
15	800	59.65	
15	850	44.05	
15	900	42.95	} basisches Sulfat
15	950	42.95	
15	1000	39.20	
15	1100	32.35	} Oxyd
15	1150	32.35	

wichte der Substanz, nachdem sie 15 Minuten bei der betreffenden Temperatur erhitzt worden war, eingetragen sind.

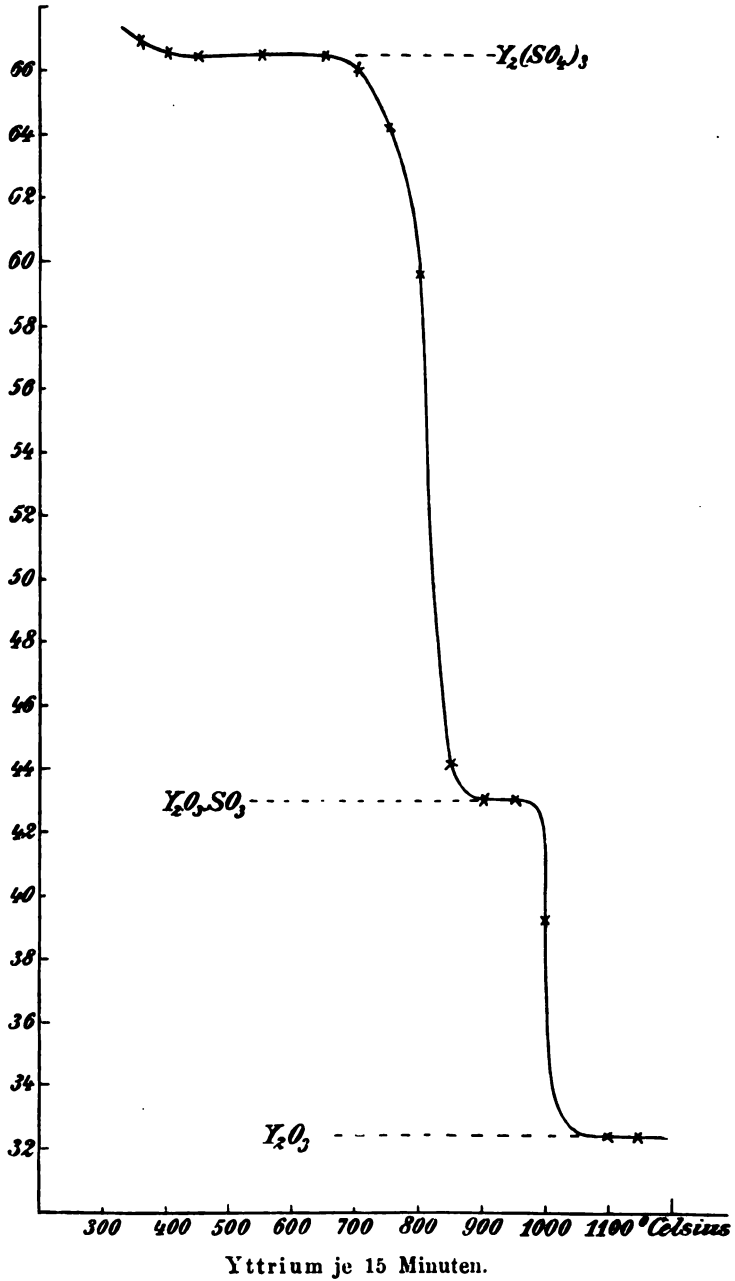
2. Erbiumpräparat (von Prof. CLEVE).

Zeit in Min.	Temperatur in ° C	Gewicht nach dem Erhitzen	Bemerkung
15	360	92.90	
15	400	92.45	
15	500	92.35	} neutrales Sulfat
15	550	92.35	
15	650	91.60	
15	750	88.80	
15	800	80.35	
15	850	68.85	
15	900	68.35	} basisches Sulfat
15	950	66.85	
15	1000	58.45	
15	1100	56.55	
15	1150	56.55	} Oxyd
15	1200	56.55	

Dieser Tabelle entspricht eine Kurve, die ganz ähnlich der Fig. 1 gezeichneten verläuft.

Auch dieser Tabelle entspricht eine analoge Kurve wie Fig. 1, nur dafs sie rascher abfällt.

*Gew. in Skalenteilen.*



3. Ytterbium (von Frau ASTRID CLEVE-EULER).

Zeit in Min.	Temperatur in ° C	Gewicht nach dem Erhitzen	Bemerkung
10	360	107.95	
10	400	106.65	
10	450	106.00	} neutrales Sulfat
10	550	106.00	
10	650	106.00	
10	700	105.90	
10	750	103.90	
10	800	100.45	
10	810	98.40	
10	820	91.65	
10	850	79.50	} basisches Sulfat
10	880	79.45	
10	950	68.60	
10	1000	65.90	} Oxyd
10	1100	65.90	

Als Beispiele aus der Gruppe der Cerit-Erden wurden in gleicher Weise Lanthanoxyd und Samariumoxyd untersucht.

4. Lanthan (ein sehr reines Präparat von Lanthanoxyd).

Zeit in Min.	Temperatur in ° C	Gewicht nach dem Erhitzen	Bemerkung
10	360	76.30	
10	400	75.50	
10	500	75.35	} neutrales Sulfat
10	550	75.35	
10	600	75.30	
10	650	75.05	
10	730	74.85	
10	800	74.65	
10	850	72.30	
10	950	54.05	} basisches Sulfat
10	1000	54.05	
10	1050	54.05	
10	1150	50.65	
10	1200	48.50	} Oxyd
10	1200	48.45	

5. Samarium (von Prof. CLEVE).

Zeit in Min.	Temperatur in ° C	Gewicht nach dem Erhitzen	Bemerkung
10	360	84.35	} neutrales Sulfat
10	400	84.20	
10	500	84.00	
10	550	84.00	
10	600	84.00	
10	650	83.90	
10	750	83.05	
10	800	76.40	
10	850	62.80	} basisches Sulfat
10	950	61.20	
10	1000	61.20	
10	1050	60.80	
10	1100	52.05	} Oxyd
10	1200	49.85	
10	1200	49.85	

Fassen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen, so geht daraus folgendes hervor: Nach 10—15 Minuten langem Erhitzen in dem kleinen Platintiegelchen ist bei 360° noch durchaus keine Konstanz erzielt, sondern erst bei ungefähr 450°. Dabei verhalten sich die untersuchten Erden ziemlich gleich. Bei dieser Temperatur von 450° tritt noch durchaus keine Zersetzung dieses normalen Sulfats ein. Ein eigener Versuch zeigte speziell für Ytterbium (das als die am schwächsten basische Erde betrachtet wird), daß selbst nach einstündigem Erhitzen bei 550° in dem kleinen Platintiegelchen noch keine Gewichtsabnahme erfolgte.

Hält man dieses Ergebnis zusammen mit den acidimetrischen Versuchen von WILD,<sup>1</sup> so erhellt daraus zur Genüge, daß die Temperaturangabe von KRÜSS in der Tat unrichtig ist. Man wird sie durch die Vorschrift ersetzen können, nach dem Abrauchen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Sulfate bei einer Temperatur von 450° (etwa im elektrischen Ofen oder nach dem Vorgang von BRAUNER im Schwefelbad) zu erhitzen, um rasche Gewichtskonstanz zu erzielen.

Wenn man nun den Verlauf der Zersetzung der normalen Sulfate an der Hand der obigen Tabellen oder noch besser der nach Art von Fig. 1 daraus abgeleiteten Diagramme studiert, so findet man, daß die Zersetzung erst viel höher als 450° erfolgt, erst bei

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



etwa 600° beginnt. In den untersuchten Fällen führt diese weitere Zersetzung nun (wie am klarsten aus der Kurve Fig. 1 hervorgeht) bei etwa 850° abermals zur Gewichtskonstanz. Diese Gewichte entsprechen offenbar basischen Sulfaten.

Da dieselben noch nicht beschrieben wurden, so wurden etwas größere Mengen dieser basischen Sulfate auf gleiche Weise, wie eben beschrieben, unter genauer Einhaltung der Temperatur hergestellt und analysiert.

**Basisches Yttriumsulfat:**

	Berechnet für:	Erhalten:		
	$Y_2O_3 \cdot SO_3$	I.	II.	III.
Prozent $Y_2O_3$	73.84	74.12	74.05	73.87

**Basisches Ytterbiumsulfat:**

	Berechnet für:	Erhalten:		
	$Yb_2O_3 \cdot SO_3$	I.	II.	III.
Prozent $Yb_2O_3$	83.11	82.95	83.05	83.09

**Basisches Erbiumsulfat:**

	Berechnet für:	Erhalten:		
	$Er_2O_3 \cdot SO_3$	I.	II.	III.
Prozent $Er_2O_3$	82.60	82.73	82.64	82.83

Diese basischen Sulfate wurden als weiße Nadeln, pseudomorph mit den neutralen Sulfaten erhalten. Dieselben waren in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, lösten sich aber in heißer konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure.

Von den folgenden basischen Sulfaten konnten die Eigenschaften nicht untersucht werden, da mir nur wenige Milligramme von den reinen Präparaten zur Verfügung standen. Doch sind die folgenden Formeln durch Analyse auf der Mikrowage festgestellt worden.

**Basisches Lanthansulfat:**

	Berechnet für $La_2O_3 \cdot SO_3$ :	Erhalten:	
Prozent $La_2O_3$	80.28	80.48	80.12

**Basisches Samariumsulfat:**

	Berechnet für $Sa_2O_3 \cdot SO_3$ :	Erhalten:	
Prozent $Sa_2O_3$	81.30	81.42	81.55

Der weitere Verlauf der Erhitzungskurven zeigt die vollständige Überführung zu Oxyd erst bei 1100°, einer Temperatur, wie man sie in großen Platintiegeln erst nach längerem Erhitzen über dem Gebläse erreicht.

Nun sind aber die erhaltenen Kurven noch in anderer Beziehung von Interesse. Wenn dieselben auch nicht direkt vergleichbar sind (besonders weil bei zweien derselben je 15 Minuten, bei den anderen je 10' bei den betreffenden Temperaturen erhitzt wurde), so scheint doch daraus hervorzugehen, daß die Reihenfolge der Zersetzbarkeit der neutralen und speziell die der basischen Sulfate übereinstimmt mit der Reihenfolge der Basizität der seltenen Erden,<sup>1</sup> wie sie sich aus deren sonstigem Verhalten ergibt.

Diese Reihenfolge wäre dann etwa von der schwächsten zur stärksten Base:

	Yb	Er	Y	Sa	La
die Temperaturen, bei denen sich das bas. Sulfat zersetzt, etwa: }	900°	950°	1000°	1050°	1150°

Ganz scharfe Punkte der Zersetzung (Dissoziationstemperaturen)<sup>2</sup> muß man erhalten, wenn man die Zersetzung der Sulfate bei konstant gehaltenem SO<sub>3</sub>-Druck vornimmt, also wenn man z. B. im SO<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub>-Dampf unter Atmosphärendruck arbeitet.

Da die Frage der Reihenfolge der Basizität der seltenen Erden bekanntlich für ihre Einreihung in das periodische System von großer Wichtigkeit ist, so wurden derartige Versuche begonnen und es soll über deren Ergebnisse seinerzeit berichtet werden.

## II. Die Bestimmung des Atomgewichts mit Hilfe der Mikrowage.

Die Benutzung der Mikrowage bietet für die Bestimmung des Atomgewichtes der seltenen Erden eine Reihe von wichtigen Vorteilen: Zunächst kann die bequemere und leichter ausführbare von den beiden Krüssschen Methoden benutzt werden, nämlich die Überführung des Sulfats zu Oxyd, da die für diese Überführung notwendigen hohen Temperaturen in dem für die Mikrowage verwendeten Tiegelchen aus Platinfolie in wenigen Sekunden im elektrischen

<sup>1</sup> Schon BRAUNER u. PAVLIŔEK schreiben (l. c.): „Wir glauben beobachtet zu haben, daß bei der gleichen Temperatur das Lanthansulfat beständiger ist als das Sulfat einer schwächeren Base, z. B. des Neodymoxyds“.

<sup>2</sup> Vergl. BRILL, *Z. anorg. Chem.* 45, 275.

Ofen oder sogar über einem Bunsenbrenner sich erreichen lassen. Sodann genügen für eine Atomgewichtsbestimmung wenige Milligramme der Erde, was besonders bei Fraktionierungen von Wichtigkeit ist, wo man sich durch Bestimmung des Atomgewichtes häufig von der fortschreitenden Trennung überzeugen muß und für diese Bestimmungen nicht zu viel von der kostbaren Substanz verwenden darf.

Schließlich aber hilft die Benutzung der Mikrowage auch über einen Hauptnachteil der Sulfatmethode hinweg, der in der sehr starken Hygroskopizität der Sulfate der seltenen Erden besteht.

Da die Wage eine momentane Wägung erlaubt, so kann nach  $\frac{1}{2}$  Minute, nach  $1\frac{1}{2}$ , 2 usw. Minuten von dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Ofen an gerechnet, gewogen werden und aus diesen Gewichtsbestimmungen auf das genaue Gewicht dieses Sulfats in diesem Moment der Abkühlung zurückextrapoliert werde.<sup>1</sup>

Es wurde also folgendermaßen verfahren:

In einem etwas größeren Platintiegel<sup>2</sup> wurden 5—6 mg des Oxyds zunächst in konzentriertem HCl gelöst, dann im oben beschriebenen elektrischen Ofen mit 3—4 Tropfen konzentriertem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 360° abgeraucht. 2—3 mg des gebildeten sauren Sulfats wurden in das kleine Wagschälchen aus Platinfolie gebracht, 10 Minuten lang auf 480° erhitzt, (wobei in der Regel bereits Gewichtskonstanz eintritt), und das Gewicht der neutralen Sulfate auf eben beschriebene Weise auf der Mikrowage festgestellt. Darauf wurde gleichfalls im elektrischen Ofen 10 Minuten lang auf 1150° erhitzt und die Oxyde auf derselben Wage gewogen. Beim Wägen der Oxyde ist die erwähnte Extrapolation nicht erforderlich.

Die Berechnung der Atomgewichte erfolgte für die dreiwertigen Erden nach der Formel  $R^{III} = \frac{a}{b-a} \times 120 - 24$ , worin  $a$  das Gewicht des Oxyds,  $b$  dasjenige des Sulfats bedeuten.

Im folgenden sind einige der an den reinen Präparaten nach dieser Methode vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen angeführt:

<sup>1</sup> Vergl. NERNST und RIESENFELD, l. c., ferner BRILL, l. c.

<sup>2</sup> Sehr gut brauchbar erwiesen sich Platintiegel von 10 mm Durchmesser und 2 cm Höhe, ca. 2 ccm fassend, aus dünnem Platinblech, die von C. W. Heraeus in Hanau um den Preis von 4 Mk. bezogen wurden und sich auch für andere (mit Hilfe von gewöhnlichen Wagen vorgenommenen) Analysen sehr gut verwendbar zeigten.

Yttriumoxyd.

Gewicht d. Sulfats <i>b</i>	Oxyd <i>a</i>	$R = \frac{a}{b-a} \times 120 - 241$ Atomgewicht berechn.	Atomgewicht nach der A.G.-Tabelle
*66.50	32.35	89.7	89.0
119.30	58.00	89.5	

Die mit einem \* bezeichneten Zahlen sind aus den obigen Tabellen entnommen.

Erbiumoxyd.

Gewicht des Sulfats	Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach der Atomgewichtstabelle
*92.35	56.55	165.6	166.0
36.75	22.60	167.5	

Ytterbiumoxyd.

Gewicht des Sulfats	Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach CLEVE-EULER
*106.00	65.90	173.2	173.0
92.35	57.30	172.2	

Lanthansulfat.

Gewicht des Sulfats	Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach der Atomgewichtstabelle
*75.35	43.45	139.5	139.0
56.30	32.50	139.8	

Samariumoxyd.

Gewicht des Sulfats	Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach der Atomgewichtstabelle
71.60	42.35	151.2	150.3
61.10	39.75	150.5	

Neodymsulfat (von v. SCHEELE „mit Spuren von Pr verunreinigt“).

Gewicht des Sulfats	Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach der Atomgewichtstabelle
69.40	40.25	141.8	143.6
62.65	36.45	143.0	

Um auch die Anwendbarkeit der Methode auf die Bestimmung des sogenannten mittleren Atomgewichts von Gemischen von seltenen Erden zu prüfen, wurden einige von diesen Gemischen, wie sie z. B. für Herstellung der elektrolytischen Glühkörper benutzt werden, untersucht. Auch diese Präparate hat mir Herr Professor NERNST gütigst zur Verfügung gestellt.

Zur Kontrolle wurde in diesen Fällen das Atomgewicht volumetrisch nach der Methode von WILD<sup>1</sup> bestimmt.

Gemisch 1.

Gewicht des		Atomgewicht	
Sulfats	Oxyds	berechnet	volumetrisch
32.30	17.20	112.8	113.2
114.90	59.60	112.8	

Gemisch 2.

Gewicht des		Atomgewicht	
Sulfats	Oxyds	berechnet	volumetrisch
63.05	32.95	107.3	107.8
77.35	40.60	108.6	

Gemisch 3.

Gewicht des		Atomgewicht	
Sulfats	Oxyds	berechnet	volumetrisch
70.00	36.25	104.9	104.3
68.05	35.25	105.0	

Aus den angegebenen Zahlen dürfte wohl hervorgehen, dass sich die Methode für solche Atomgewichtsbestimmungen, besonders für Bestimmung des mittleren Atomgewichts der seltenen Erden recht gut eignet.

**Zusammenfassung.**

1. Es wurde gezeigt, dass die KRÜSSsche Temperaturangabe für die Bildung des normalen Sulfats unrichtig ist und dass man die sauren Sulfate bei ca 480° erhitzen muss, um rasch Gewichtskonstanz zu erhalten. Bei dieser Temperatur tritt unter normalen Verhältnissen noch keine weitere Zersetzung ein.

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

2. Es wurden eine Reihe von basischen Sulfaten der seltenen Erden dargestellt. Die Reihenfolge der Zersetzbarkeit derselben ergibt die der Basizität der seltenen Erden.

3. Es wurde an einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß die NERNSTsche Mikrowage für die Bestimmung des Atomgewichts der seltenen Erden eine Reihe von Vorteilen bietet, und eine entsprechende Methode ausgearbeitet.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. W. NERNST für die Anregung zu dieser Arbeit und sein reges Interesse an derselben wärmstens danken.

*Göttingen, Institut f. physikalische Chemie, März 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1905.



#### Druckfehlerberichtigung.

Bd. 47. S. 198. Zeile 19 von oben soll es heißen:

„Das Nitrosylfluorid reagiert mit Jod nicht, während das Nitrilfluorid mit demselben . . . . .“



Fig. 1.  
40% Eisen + 60% Mangan.  
40fache Vergrößerung.



Fig. 2.  
70% Eisen + 30% Mangan.  
40fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
50% Eisen + 50% Mangan (schnell abgekühlt).  
100fache Vergrößerung.

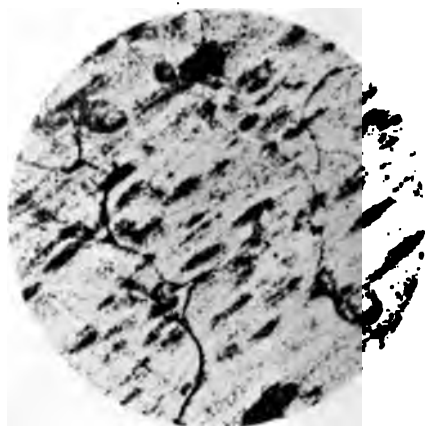


Fig. 4.  
50% Eisen + 50% Mangan (langsam abgekühlt).  
100fache Vergrößerung.





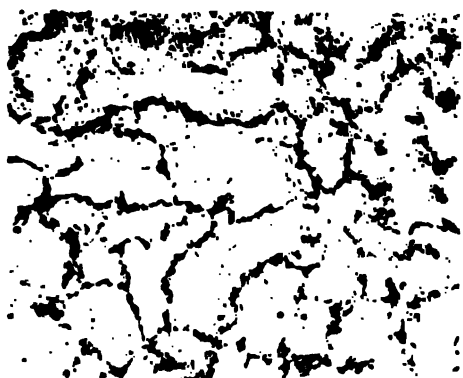


Fig. 1.  
68,8 Atomproc. Fe. + 31,2 Atomproc. Si  
40fache Vergrößerung.

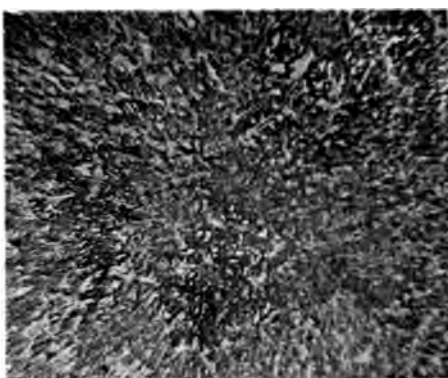


Fig. 2.  
65,3 Atomproc. Fe. + 34,7 Atomproc. Si  
200fache Vergrößerung.

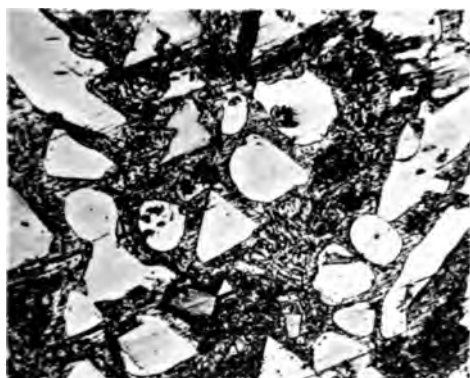


Fig. 3.  
61,4 Atomproc. Fe. + 38,6 Atomproc. Si  
100fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
57,6 Atomproc. Fe. + 42,4 Atomproc. Si  
80fache Vergrößerung.

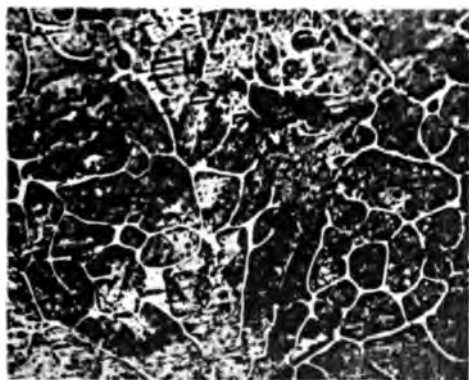


Fig. 5.  
50 Atomproc. Fe. + 50 Atomproc. Si  
50fache Vergrößerung.

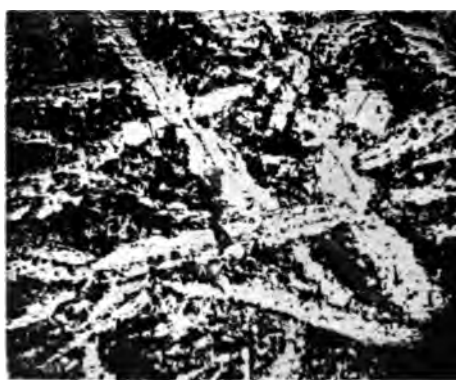


Fig. 6.  
15,8 Atomproc. Fe. + 84,2 Atomproc. Si  
40fache Vergrößerung.





Fig. 3. 4.2 Atomproc. S.

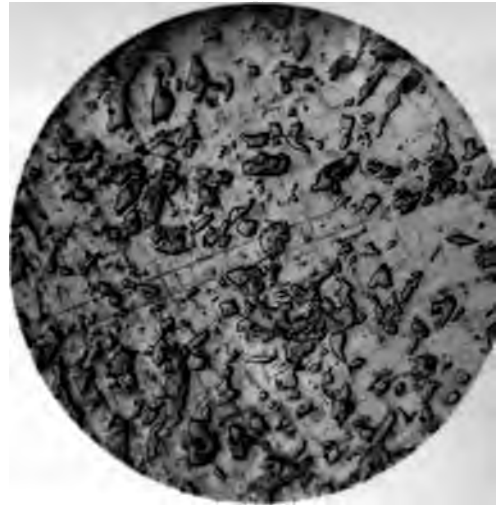


Fig. 4. 17.2 Atomproc. S.



Fig. 5. 28.8 Atomproc. S.

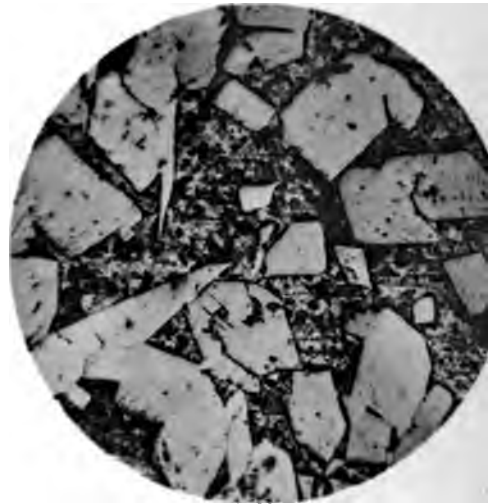


Fig. 6. 40.7 Atomproc. S.



Fig. 7. 46.0 Atomproc. S.



Fig. 8. 52.4 Atomproc. S.



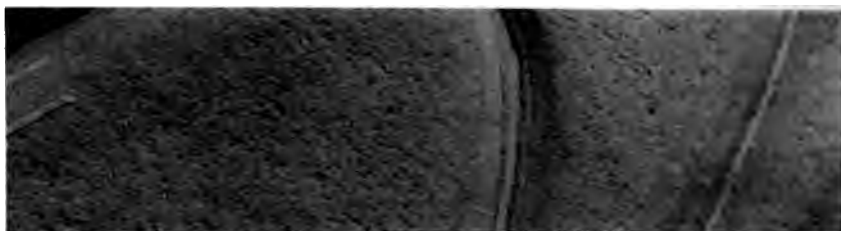


Fig. 1. Raube Ätzfläche eines Teils eines Zinklischees aus einem Zink, welches mechanisch beigemengtes Blei enthält. (Vergrößerung 4 fach.)

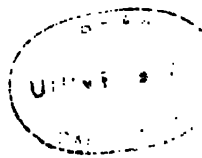


Fig. 2. a) Streifenförmige Struktur infolge ungleichmäßiger Legierung eines mit 0.2 % Kadmium legierten Elektrolytzinks.

b) Tiefgeätzte künstliche Zeichnung, an den geraden Streifen unegale Ätzrauhheiten. (Gleiche Gröfse.)



Fig. 3. Ungleichmäßige Legierung eines mit 0.75 % Kadmium legierten Raffinadezinks. (Ätzfläche in gleicher Gröfse.)



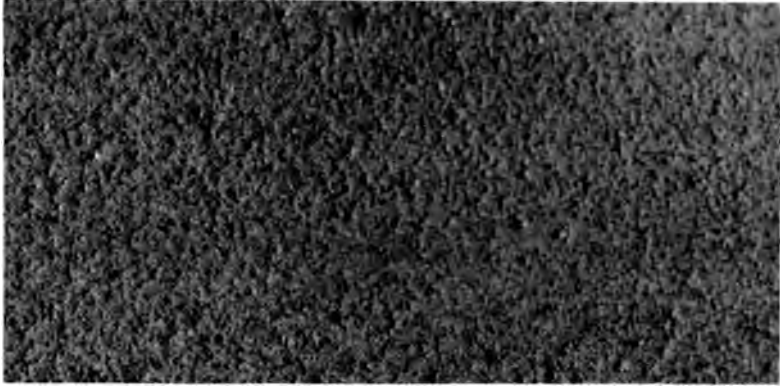


Fig. 1. Mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des bei 120° gewalzten reinen Elektrolytzinks. (Vergrößerung 40 fach.)



Fig. 2. Mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des auf 270° erhitzten reinen Elektrolytzinks. (Vergrößerung 40 fach.)







Fig. 1. Mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des bei 120° gewalzten mit 0.4% Kadmium legierten Elektrolytzinks. (Vergrößerung 40 fach.)



Fig. 2. Mikrophotographische Aufnahme der Ätzfläche des auf 270° erhitzten mit 0.4% Kadmium legierten Elektrolytzinks. (Vergrößerung 40 fach.)

LIBRARY  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
CALIFORNIA









U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036236615

10/10/23

① 1

Z37

V47

