

**224. A. Meusser: Metallchlorate.  
Studien über die Löslichkeit der Salze. X.**

[Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 29. März 1902.)

In einer früheren Arbeit über Metallnitrate<sup>1)</sup> hatte Funk eine gewisse Regelmässigkeit in den Löslichkeitsgraden von Metallverbindungen der Salpetersäure und Schwefelsäure gefunden. Dies gab Veranlassung, auch die Salze der Jodsäure und Chlorsäure in Betracht zu ziehen, die den Nitraten gegenüber viel mehr Analogie bieten als die Sulfate, da die empirische Zusammensetzung der Säuren ganz analog ist, die Constitution von vielen<sup>2)</sup> identisch dargestellt wird. Wenn die Löslichkeit im letzten Grunde eine Function der Eigenschaften der zusammensetzenden Bestandtheile ist, so ist zu erwarten, dass Gesetzmässigkeiten am ehesten bemerkbar werden bei Verbindungen, die ein gleiches und ein ähnliches Ion haben. Diese Ueberlegung begründet die folgende Untersuchung.

Die oben erwähnte Arbeit von Funk berücksichtigt die Nitrate des Mangans, Zinks, Magnesiums, Kobalts, Nickels, Kupfers, Eisens, welche alle in der Form von Hexahydraten stabil sind, und ausserdem noch das Cadmiumnitrat. Von den Chloraten konnte nur die des Zinks, Magnesiums, Kobalts, Nickels, Kupfers, Cadmiums in den Bereich der Untersuchung gezogen werden. Die entsprechenden Salze vom Mangan und Eisen sind so unbeständig, dass sie nicht in fester Form isolirbar sind. Das Kobaltsalz ist in wässriger Lösung wenigstens noch bis 60° so haltbar, dass man Löslichkeitsbestimmungen mit einiger Sicherheit machen kann. Dagegen zersetzt sich das Mangansalz in etwa zehnprocentiger Lösung bei 15°, das Eisensalz bei gleicher Concentration schon bei 0° innerhalb einiger Stunden. Die isolirbaren Chlorate sind in Wasser noch leichter löslich als die entsprechenden Nitrate und werden in der Löslichkeit nur von wenigen Salzen übertroffen.

Dargestellt wurden fast alle Chlorate zuerst von Wächter<sup>3)</sup>, meist indem er die Metallsulfate mit Baryumchlorat umsetzte. Die zur vorliegenden Untersuchung verwendeten Präparate waren von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, offenbar in derselben Weise gewonnen worden. Sie waren grossentheils sehr rein, vereinzelt jedoch enthielten sie unzersetztes Baryumchlorat und mussten davon durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Zur Bereitung der wasserärmeren Hydrate wurden beliebige Salzengen wenig oberhalb der Umwandlungs-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 418 [1899] u. f.

<sup>2)</sup> Michaelis, Lehrbuch der anorgan. Chem., Braunschweig 1878.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 30, 321.

temperaturen im Thermostaten digerirt, bis nur noch sehr langsame Gewichtsabnahme stattfand. Die möglichst sorgfältig zwischen Filtrirpapier oder auf Thon getrockneten Krystalle wurden analysirt.

Die Sättigung für die Löslichkeit wurde durch Rühren in starkwandigen Reagensröhren bewirkt; sie war bei allen Salzformen in höchstens einer Stunde erreichbar. Zur Analyse wurden die Lösungen mit Pipetten entnommen. Magnesium, Kobalt und Nickel wurden als Sulfat, Kupfer und Zink als Sulfür resp. Sulfid gewogen.

Die Umwandlungspunkte wurden thermometrisch<sup>1)</sup> ermittelt.

### 1. Magnesiumchlorat.

#### a) Hexahydrat, $Mg(ClO_3)_2 + 6 H_2O$ .

Den Wassergehalt des bei gewöhnlicher Temperatur beständigsten Hydrates bestimmte Wächter<sup>2)</sup> zu sechs Molekülen, als Schmelzpunkt fand er 40°. Die Krystalle sind sehr zerfliessliche Rhomboëder und enthalten die genannte Wassermenge, wie die Analyse beweist.

1.8806 g Sbst.: 0.7504 g  $MgSO_4$ .

$Mg(ClO_3)_2 + 6 H_2O$ .	Ber.	$Mg(ClO_3)_2$	63.93,	$H_2O$	36.07.
	Gef.	»	63.39,	»	36.61.

Gemäss Wächter's Beobachtungen kann man die Krystalle des Hexahydrates bei 40° zum Schmelzen bringen; genauere Versuche ergaben aber, dass bei 35° ein Umwandlungspunkt existirt, bei welchem unter theilweiser Verflüssigung die Abscheidung einer wasserärmeren Salzform erfolgt. Diese ist

#### b) das Tetrahydrat, $Mg(ClO_3)_2 + 4 H_2O$ .

0.3559 g Sbst.: 0.1611 g  $MgSO_4$ .

$Mg(ClO_3)_2 + 4 H_2O$ .	Ber.	$Mg(ClO_3)_2$	72.66,	$H_2O$	27.34.
	Gef.	»	71.93,	»	28.07.

Die Krystalle erscheinen ebenfalls als Rhomboëder und sind sehr hygroscopisch. Wenn man sie auf 65° erhitzt, schmelzen sie zum Theil, während nunmehr ein

#### c) Dihydrat, $Mg(ClO_3)_2 + 2 H_2O$ ,

zurückbleibt.

0.4866 g Sbst.: 0.2604 g  $MgSO_4$ .

$Mg(ClO_3)_2 + 2 H_2O$ .	Ber.	$Mg(ClO_3)_2$	84.17,	$H_2O$	15.83.
	Gef.	»	85.03,	»	14.97.

Die isolirten Krystalle mussten auf Thon gestrichen und im Schwefelsäureexsiccator bei ca. 70° getrocknet werden. Bei ca. 80° beginnt langsame Zersetzung des Salzes unter Auftreten basischer Salze

<sup>1)</sup> Studien der Chem. Dynamik, van't Hoff, Cohen 1896, 189.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 30, 321.

und Abscheidung von Chlor, sodass es nicht gelingt, wasserfreies Salz darzustellen.

Löslichkeit von Magnesiumchlorat in Wasser.

Hydratform	t°	Procentgehalt der Lösung an Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	-18	51.64	10.05
	0	53.27	10.73
	18	56.50	12.22
	29	60.23	14.25
	35	63.65	16.48
Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	42	63.82	16.60
	65.5	69.12	20.08
Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	39.5	65.37	17.76
	61	69.46	21.40
	68	70.69	22.69
	93	(73.71)	(26.38)

Abscheidung von Eis aus Chloratlösung.

-12°	26.35	3.36
- 8	22.24	2.69

Die Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen wurden unmöglich, weil einerseits die Lösungen immer zäher wurden, andererseits wegen Zersetzung nicht einwandfrei waren. Es entwickelte sich Sauerstoff neben Chlor, und basische Salze blieben neben Magnesiumchlorid zurück.

## 2. Zinkchlorat.

Darstellungsmethoden für dieses Salz geben Henry<sup>1)</sup>, Wächter<sup>2)</sup>, Vauquelin<sup>3)</sup>; nach Letzterem scheinen die Krystalle reguläre Octaeder zu sein, vermuthlich sind sie monoklin. Alle Forscher stimmen darin überein, das

### a) Hexahydrat, Zn(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O,

vor sich gehabt zu haben — ein auffallender Umstand. Denn wie aus der nach thermometrischen Beobachtungen aufgestellten Tabelle hervorgeht, findet die Umwandlung schon bei 14—15° statt.

Zeit: . . . . .	5.20' Uhr	5.34'	5.50'	5.57'	6.13'	6.30'	7.23'	7.50'
» Differenz in Minuten:		14'	16	7	16	17	53	27
t° . . . . .	8°	11.1	13	13.4	14.4	14.7	14.8	15.8.

Diese Hydratform wird aber erhalten, wenn das Tetrahydrat in der berechneten Menge Wasser gelöst und abgekühlt wird.

0.6195 g Sbst.: 0.1755 g ZnS.

Zn(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Ber. Zn(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 68.27, H<sub>2</sub>O 31.73.

Gef. » 67.57, » 32.43.

<sup>1)</sup> Journ. Pharm. 25, 269.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. 95, 113.

Die deutliche Constanz der Temperatur während der Zeit von 6.13' Uhr bis 7.23' und die Analyse der neben der Schmelze entstehenden Krystalle beweisen, dass bei 14.5—15° die Umwandlung des Hexahydrates in das

b) Tetrahydrat,  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , stattfindet.

1.0774 g Sbst.: 0.3408 g ZnS.

$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$  76.35,  $\text{H}_2\text{O}$  23.65.  
Gef. » 75.44, » 24.56.

Diese Salzform zeigt ähnlichen Habitus wie das Hexahydrat und beginnt bei 55° zu schmelzen, während Vauquelin 60° angiebt. Die Schmelze ist sehr viscos, und mit Sicherheit konnte nicht entschieden werden, ob Dihydrat zur Abscheidung gelangte oder nicht geschmolzenes Tetrahydrat vorlag. Es ist sehr schwierig, die viscosen Lösungen vollständig von den Krystallen zu trennen.

c) Das Dihydrat  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , zu isoliren, ist indessen dadurch möglich gewesen, dass die obige Schmelze mehrere Tage bei 65° gehalten wurde; es trat dann beim Umrühren eine Krystallisation auf, die nach der Analyse vorwiegend das vorstehende Hydrat enthält.

0.5514 g Sbst.: 0.1956 g ZnS.

$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$  86.57,  $\text{H}_2\text{O}$  13.43.  
Gef. » 84.61, » 15.39.

#### Löslichkeit von Zinkchlorat in Wasser.

Hydratform	t°	Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
Hexahydrat	—18	55.62	9.70
	0	59.19	11.08
	8	60.20	11.72
	15	67.32	15.96
Tetrahydrat	18	66.52	15.39
	30	67.66	16.20
	40	69.06	17.29
	55	75.44	24.00

#### Abscheidung von Eis aus Zinkchloratlösung

—13	30.27	3.36
—9	26.54	2.80

Die Löslichkeit des Dihydrats in Wasser zu bestimmen, musste aus denselben Gründen wie beim entsprechenden Hydrat des Magnesiumchlorats aufgegeben werden.

### 3. Kobaltchlorat

wurde von Wächter<sup>1)</sup> durch Umsetzung von schwefelsaurem Kobalt mit Baryumchlorat hergestellt und als

<sup>1)</sup> loc. cit.

a) Hexahydrat isolirt. Es lassen sich durch Eindunsten gesättigter Lösungen unterhalb 18° über Schwefelsäure beträchtliche Krystalle erzielen, die von rhombischen Umrissen, aber so zerfließlich sind, dass man sie schwerlich wird messen können.

0.3332 g Sbst.: 0.1520 g CoSO<sub>4</sub>.

Co(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Ber. Co(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 67.77, H<sub>2</sub>O 32.33.

Gef. » 66.50, » 33.50.

Diese Modification ist indessen nur bis ca. 18.5° beständig, wo sie unter Abscheidung von Krystallen eines

b) Tetrahydrates schmilzt. Nach Befreiung derselben von der Schmelze durch Absaugen und Pressen erhielt ich bei einer Analyse folgende Daten.

0.5612 g Sbst.: 0.2988 g CoSO<sub>4</sub>.

Co(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. Ber. Co(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 75.84, H<sub>2</sub>O 24.16.

Gef. » 75.74, » 24.46.

In dieser Form erfährt das Salz bei ca. 61° noch ein Mal eine Umwandlung in ein wasserärmeres Hydrat; doch entwickeln sich bereits unterhalb dieser Temperatur Chlor und Sauerstoff, während Kobalt-superoxyd sich bildet.

Nur durch anhaltendes Trocknen über Phosphor-pentoxyd ist es möglich gewesen, auch das

c) Dihydrat zu isoliren, welches sich durch hellrothe Färbung von den dunkelrothen beiden anderen Hydraten unterscheidet.

0.3511 g Sbst.: 0.2090 g CoSO<sub>4</sub>.

Co(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. Co(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 86.28, H<sub>2</sub>O 13.72.

Gef. » 86.78, » 13.22.

Die Verbindung der Chlorsäure mit dem Kobalt ist nur sehr locker, um so mehr, je geringer der Wassergehalt des Salzes ist. Aber auch die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Zersetzung ist jedoch so gering, dass sie das Ergebniss der Löslichkeitsbestimmungen nicht berührt.

Löslichkeit von Kobaltchlorat in Wasser.

Hydratform	t°	Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
Co(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	—21	53.30	9.08
	—19	53.61	9.20
	0	57.45	10.75
	10.5	61.83	12.90
Co(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	18	64.19	14.28
	21	64.39	14.51
	35	67.09	16.10
	47	69.66	18.29
	61	76.12	25.39
	Abscheidung von Eis aus Kobaltchloratlösung		
	—22	37.40	4.76
	—12	29.97	3.41

## 4. Nickelchlorat.

Dieses Salz hat Wächter in derselben Weise gewonnen wie das Kobaltchlorat.

a) Das Hexahydrat, welches er allein isolirt hat, bildet nach seinen Beobachtungen reguläre Octaëder; mir schienen die Krystalle rhombisch zu sein. Hinsichtlich des von ihm angegebenen Schmp.  $80^{\circ}$  muss bemerkt werden, dass bei  $39^{\circ}$  die Umwandlung des Hexahydrates in das

b) Tetrahydrat vor sich geht, welches allerdings zu Verwechslung Anlass giebt, da beide Salzformen im Habitus sehr ähnlich sind.

Die folgenden Analysen kennzeichnen die beiden Hydrate:

I. 0.5012 g Sbst.: 0.2276 g  $\text{NiSO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$  67.62,  $\text{H}_2\text{O}$  32.38.

Gef. » 65.54, » 34.46.

II. 0.4948 g Sbst.: 0.2570 g  $\text{NiSO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$  75.76,  $\text{H}_2\text{O}$  24.24.

Gef. » 75.81, » 24.19.

Das Tetrahydrat schmilzt bei etwa  $80^{\circ}$ , aber es konnte wegen theilweiser Zersetzung nicht entschieden werden, ob es sich um gleichzeitige Umwandlung in Dihydrat handelt. Die Löslichkeit vom Dihydrat konnte deswegen nicht bestimmt werden.

## Löslichkeit von Nickelchlorat in Wasser.

Hydratform	t°	Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	—18	49.55	7.84
	— 8	51.52	8.49
	0	52.66	8.88
	18	56.74	10.47
	40	64.47	15.35
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	48.5	67.60	16.65
	55	68.78	17.59
	65	69.05	18.01
	79.5	75.50	24.68

## Abscheidung von Eis aus Nickelchloratlösung.

—13.5	31.85	3.73
— 9	26.62	2.90

Während die bisher beschriebenen Salze in mindestens zwei Hydratmodifikationen auftraten und wenigstens Andeutungen für eine dritte vorlagen, konnte bei den noch zu besprechenden Chloraten vom Kupfer und Cadmium nur je ein einziges abgeschieden werden.

## 5. Kupferchlorat

ist nach Angabe von Wächter ein Hexahydrat mit dem Schmp.  $65^{\circ}$ . Bei der vorgenommenen analytischen Nachprüfung fand sich, dass das mir vorliegende Salz nur 4 Moleküle Krystallwasser enthielt und bei  $73^{\circ}$  schmolz und erstarrte.

Wahrscheinlich ist es, dass dieser Temperaturpunkt einen Umwandlungspunkt darstellt, doch konnte mit Sicherheit nicht die Abscheidung eines niederen Hydrates festgestellt werden, da schon bei dieser Temperaturhöhe Zersetzung des Salzes eintrat, indem Chlor entwich. Dieser Umstand verhinderte die Gewinnung eines niederen Hydrates. Auch wenn der Dampfdruck des Wassers in der Umgebung durch Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur stark erniedrigt wurde, erfolgte neben dem Wasserverlust eine beträchtliche Zersetzung, ohne dass ein einheitliches Product gewonnen werden konnte. Ebenso sind Versuche, ein wasserreicheres Hydrat zu erzielen, ergebnisslos verlaufen. Die abgeschiedenen Krystalle zeigten sich bei der Analyse immer als das oben genannte Tetrahydrat.

1.6576 g Sbst.: 0.4316 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$  76.18,  $\text{H}_2\text{O}$  23.82.

Gef. » 76.90, » 23.10.

Die Löslichkeit des Tetrahydrates vom Kupferchlorat ist in der folgenden Tabelle verzeichnet.

$t^{\circ}$	Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
-31	54.59	9.39
-21	57.12	10.41
0.8	58.51	11.02
18	62.17	12.84
45	66.17	15.28
59.6	69.42	17.73
71	76.90	25.57
Abscheidung von Eis aus der Chloratlösung.		
-12	30.53	3.43
-25	39.14	5.02

## 6. Cadmiumchlorat.

Das Salz hat Wächter<sup>1)</sup> in der gewöhnlichen Weise durch Umsetzung gewonnen und richtig als Dihydrat erkannt. Auch seine Angaben, dass es in prismatischen Krystallen auftritt, sehr zerfliesslich

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 30, 321.

und leicht löslich in Alkohol und Wasser ist, haben sich bestätigt. Als Schmelzpunkt giebt er  $80^{\circ}$  an. Ich fand  $79^{\circ}$  als Schmelz- und Erstarrungs-Punkt. Abscheidung von wasserärmerem Hydrat konnte nicht beobachtet werden. Die Schmelze des Salzes ist schwach gelb gefärbt, und sich entwickelnde Gasblasen zeigen, ebenso wie ein schwacher Chlorgeruch und die Reaction mit Silbernitrat, Zersetzung des Salzes an.

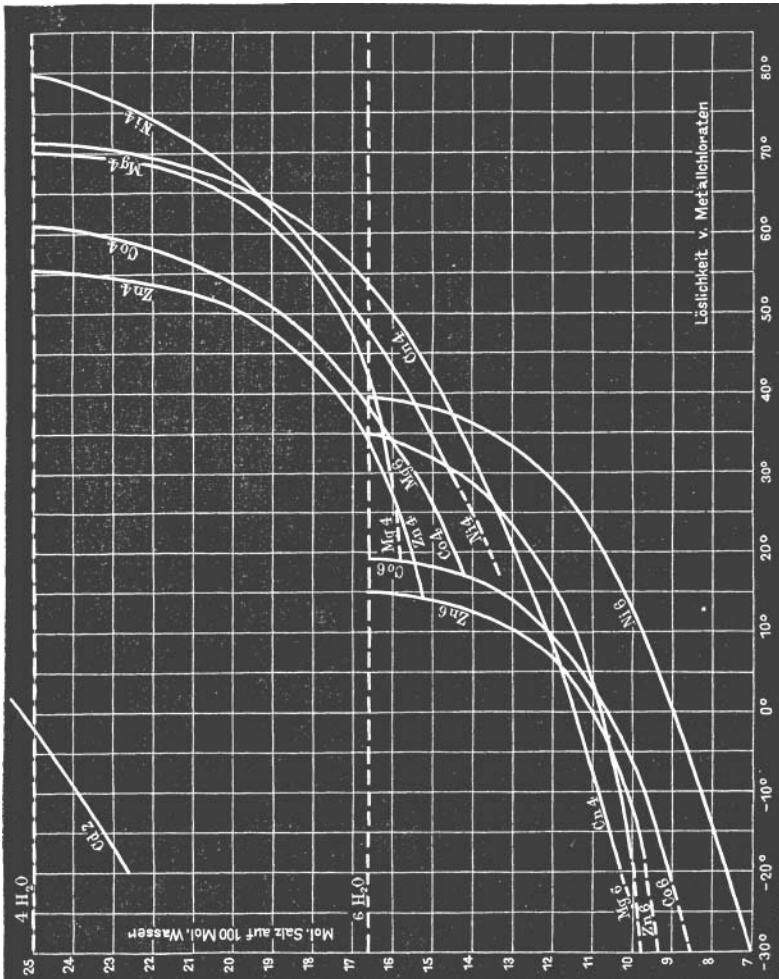
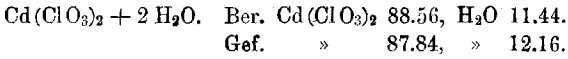


Fig. I.



## Löslichkeit von Cadmiumchlorat in Wasser.

t°	Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz	Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser
— 20	72.18	22.47
— 15	72.53	22.87
0	74.95	25.92
18	76.36	27.98
49	80.08	34.82
65	82.95	42.14

## Abscheidung von Eis aus Cadmiumchloratlösung.

— 13	52.36	9.52
— 6.5	26.18	3.07

Die vorstehenden Daten der Löslichkeit von Metallchloraten sind graphisch in die Curventafel Fig. I<sup>1)</sup> und II eingetragen.

Man erkennt aus Fig. I, dass einerseits die Hexahydrate, andererseits die Tetrahydrate sich im Ganzen ähnlich verhalten. Die durch den Uebergangspunkt gegebene Grenze der Löslichkeit liegt bei der ersteren Salzform innerhalb der Temperaturen von 15—40°, bei der letzteren zwischen 60° und 83°; diese Erscheinungen sind also ähnlich wie bei den analogen Nitraten. Mit den übrigen Chloraten lässt sich indessen das Kupfersalz nicht in Vergleich stellen, weil es nicht als Hexa-, sondern nur als Tetra-Hydrat auftritt, dessen Existenzgebiet sich auf mindestens 100° erstreckt. Noch weniger kann das Cadmiumchlorat für eine Vergleichung in Betracht kommen, da dieses Salz ausschliesslich als Dihydrat beständig ist.

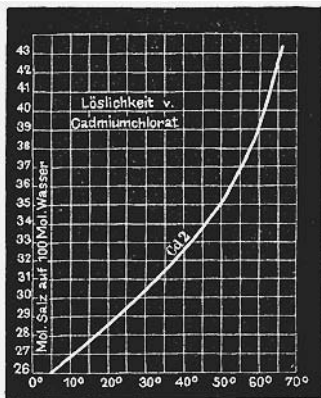


Fig. II.

Für Temperaturen von 5—15° erscheint am grössten die Löslichkeit des Zinkchlorates, wenn man vom Cadmiumsalz absieht. Jenes ist bei 15° in der Form des Hexahydrats in jedem Verhältniss in Wasser löslich. Für 18° kommt nur das Tetrahydrat in Betracht. Man erhält folgende Reihenfolge der Löslichkeit bei 18°, bezogen auf die stabilen Salz-moleküle.

<sup>1)</sup> Die neben das Metall geschriebenen Zahlen bezeichnen die Zahl der Wassermoleküle, welche mit dem Salz als Bodenkörper verbunden sind.

Bodenkörper	Mol. wasserfreies Salz auf 100 Mol. Wasser	Spec. Gew. der Lösung
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	27.98	2.284
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	15.39	1.916 <sup>1)</sup>
$\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	14.28	1.861
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	12.84	1.695
$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	12.22	1.564 <sup>1)</sup>
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	10.47	1.661

Bei anderen Temperaturen treten mannigfache Verschiebungen auf, da die Löslichkeitscurven sich vielfach kreuzen. Von einer Reihenfolge der Löslichkeit nach dem elektrochemischen Charakter des Metalls, wie sie Funk bei den Nitraten fand, kann bei den mittleren Beobachtungsgebieten schwerlich die Rede sein. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, dass eine der Spannungsreihe analoge Folge auftritt, falls die Löslichkeitscurven nach rückwärts, also in niedere Temperaturgebiete verfolgt werden. Von etwa  $-25^\circ$  schliesst sich dann dem am leichtesten löslichen Salz des Magnesiums, das Zink, Kobalt und Nickel mit abnehmender Löslichkeit an, eine Anordnung, die sich bei den Tetrahydraten von  $14^\circ$  ab wiederholt und durch das Kupfersalz vervollkommenet wird.

Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch für die Löslichkeit der Chlorate ebenso wie für die der Sulfate und Nitrates die thermischen und elektrochemischen Gesichtspunkte maassgebend sind, auf welche Nernst<sup>2)</sup>, Bodländer und Abegg<sup>3)</sup> hingewiesen haben. Auf die hydratische Form der Salze konnten diese Gesichtspunkte bisher nicht angewandt werden.

Als Resultat der Untersuchung sind folgende Punkte hervorzuheben:

1. Chlorate vom Zink, Magnesium, Kobalt, Nickel können als Hexa- und Tetra-Hydrate gewonnen werden.

2. Dihydrate vom Magnesium-, Zink-, Kobalt-, Nickel-Chlorat sind isolirbar, vom Cadmium allein beständig.

3. Vom Kupfersalz wurde nur ein Tetrahydrat aufgefunden.

4. Das Hydratwasser ändert sich bei allen Chloraten mit der Zahl 2, während der Sprung bei den entsprechenden Nitraten durch die Zahl 3 geschieht.

5. Die Löslichkeit der Chlorate ist durchweg grösser als die der Nitrates.

<sup>1)</sup> Mylius u. Funk, diese Berichte 30, 1718 [1897] fanden als spec. Gew. für die Zinksalzlösung 1.914, für die Magnesiumsalzlösung 1.594.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1547 [1897].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 20, 457 ff. [1899] und Zeitschr. für physikal. Chem. 27, 55 [1898].

6. Die Reihenfolge der Löslichkeiten der in erster Linie zu vergleichenden Hexahydrate von Chloraten und Nitraten verräth keine Beziehung; aber es zeigt sich eine analoge Folge bei den rückwärts verlängerten Curven, die mit der für normale Lösungen ermittelten Spannungsreihe zusammenfällt.

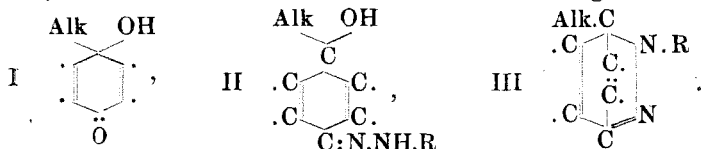
7. Der Wasserverlust ist mit einer tiefgehenden Zersetzung des Salz moleküls verbunden.

Charlottenburg, März 1902.

## 225. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Hydrazinbasen auf Chinole, nebst Bemerkungen zur Geschichte der Chinole.

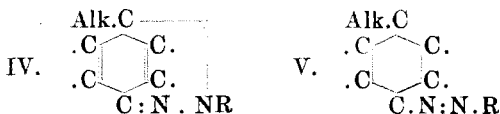
(Eingegangen am 26. März 1902.)

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über Chinole (I) mitgetheilt, dass die aus Letzteren unter der Einwirkung von *p*-Ni-



trophenylhydrazin und von Semicarbazid entstehenden Hydrazone (II) sich spontan anhydrisiren; die Producte des Anhydrisirungsvorganges wurden als bicyclische Chinolderivate (III) betrachtet<sup>1)</sup>.

Die in dieser Formel wiedergegebene Auffassungsweise hat sich als unrichtig erwiesen. Auf experimentellem Wege liess sich feststellen, dass der Austritt der Wassermolekel aus den Chinolhydrazonen mit einer Bindungsverschiebung verknüpft ist; jene Anhydride sind keine bicyclischen Chinolabkömmlinge, sondern monocyclische Azokörper, also Benzolderivate im engeren Sinne des Worts. Das frühere Symbol (IV) ist daher durch das Folgende (V) zu ersetzen<sup>2)</sup>.



Das Irrthümliche meiner ursprünglichen Deutung wurde mir klar bei Gelegenheit einer (noch unabgeschlossenen) Untersuchung über

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3621 [1900]; ferner *ibid.* S. 3656, 3657.

<sup>2)</sup> Die Bedeutung der Arylhydrazinreaction für die Constitution der Chinole (diese Berichte 33, 3621 [1900]) wird dadurch selbstredend nicht berührt.