

einem fast horizontalen und einem aufsteigenden Aste zusammen. Die beiden Curvenknicke liegen bei 19.0 und 0.7 Milliäquivalenten noch nicht verbrauchten Baryts.

II. Orsellinsäure. 10 Millimole wurden in 60 ccm Barytwasser — 45.9 Milliäquivalenten gelöst und ebenfalls mit Salzsäure titirt. Die Leitfähigkeit-curve hat dieselbe Gestalt; die beiden Knicke liegen bei 20.2 und 0.1 Milliäquivalenten noch nicht verbrauchten Baryts.

III. Orcincarbonsäure. 10 Millimole wurden in 50 ccm Wasser suspendirt und nach und nach mit kleinen, gemessenen Mengen Barytwasser versetzt. Die Leitfähigkeit fällt erst langsam, dann rapide, um ebenso plötzlich wieder anzusteigen und allmählich immer kleinere, regelmässige Zunahmen zu zeigen. Das Minimum der Leitfähigkeit liegt scharf bei 10.0 Milliäquivalenten Baryt.

Das beobachtete Verhalten weist bei I. auf merkliche Hydrolyse hin; bei II. und III. ist Hydrolyse nicht zu erkennen.

Die ausführlichen Tabellen und Curven sollen in der ausführlichen Mittheilung über alle noch in Arbeit befindlichen Versuche folgen.

Mit der Ausdehnung unserer Untersuchungen auf die acidimetrischen Verhältnisse der verschiedensten Klassen hydroxylhaltiger aromatischer Stoffe sind wir beschäftigt; wir hoffen auch, quantitative Beiträge zur Kenntniss des Säurecharakters des aromatischen Hydroxyls liefern zu können.

Münster (Westfalen), Chem. Inst. der Universität. October 1905.

669. Arthur Staehler und Wilhelm Scharfenberg:
Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Wismuthes und seiner
Trennung von Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Silber.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. November 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Von den quantitativen Bestimmungsformen des Wismuthes giebt das Oxyd, Bi_2O_3 , die genauesten Resultate, da es sich an der Luft bei mässigem Glühen nicht verändert. Bei Gegenwart von Salz- oder Schwefel-Säure ist die Methode jedoch nicht anwendbar, da in diesem Falle zugleich mit dem Oxyd oder Carbonat basisches Salz ausgefällt wird, in Folge dessen die Resultate zu hoch ausfallen. Liegt eine salz- oder schwefel-saure Lösung von Wismuth vor, so wird man dieses von anderen Metallen meist in der Form des unlöslichen Oxychlorides oder Oxyulfates trennen. Diese werden dann in starker Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff das Wismuth als Sulfid, Bi_2S_3 .

ausgefällt. Die Bestimmung als Sulfid ist jedoch sehr wenig zu empfehlen, da es einerseits Schwefel einschliesst, andererseits sich beim Trocknen äusserst leicht oxydirt, sodass die Resultate stets zu hoch ausfallen. Besser ist, das Sulfid nach H. Rose¹⁾ durch Schmelzen mit Cyankalium in das Metall überzuführen. Diese Methode giebt zwar gute Resultate, ist jedoch umständlich, da fast regelmässig der verwendete Porcellantiegel hierbei zerstört wird. Scheidet man das Wismuth als Metall aus der Lösung ab, z. B. nach dem Verfahren von Vanino und Treubert²⁾ mittels unterphosphoriger Säure, so erhält man es in so feiner Form, dass es sich an der Luft sehr leicht oxydirt.

Auf elektrolytischem Wege ist es bisher noch nicht gelungen, Wismuth in dichter, metallischer Form quantitativ niederzuschlagen.

Andere Wege sind noch von Jannasch und Löwe vorgeschlagen worden. Jannasch³⁾ benutzt die Flüchtigkeit des Wismuthbromides, um es vom Blei zu trennen. Löwe⁴⁾ bestimmt das Wismuth als Chromat.

Die besten Aussichten bietet nun neuerdings die Anwendung des Wismuth-Arsenates sowie -Phosphates. Die Unlöslichkeit des Wismuthphosphates in verdünnter Salpetersäure ist schon im Jahre 1860 von Chancel⁵⁾ zur quantitativen Abscheidung und Bestimmung der Phosphorsäure benutzt worden. Später zeigte Salkowsky⁶⁾, dass die Unlöslichkeit des Wismutharsenates in verdünnter Salpetersäure für die Abscheidung des Wismuthes gut verwendet werden könne, und wies zugleich auf die Möglichkeit hin, dass nach den beim Arseniat gemachten Erfahrungen auch das Wismuthphosphat für die quantitative Bestimmung geeignet sein dürfte. Auf seine Veranlassung hat dann 35 Jahre später Sendhoff⁷⁾ in Münster eine Preisarbeit veröffentlicht mit dem Thema: »Ob und wieweit die Bestimmung des Wismuthes als Phosphat zu seiner quantitativen Trennung von anderen Schwermetallen benutzt werden könne«.

Sendhoff kam zu dem positiven Ergebnisse, dass die Abscheidung des Wismuthes in der Wärme scharf und glatt durch wässrige Phosphorsäure aus schwach salpetersaurer Lösung bewerkstelligt werden kann, sodass die Trennung von zahlreichen Metallen auf diese Weise möglich wurde.

¹⁾ Pogg. Ann. 110, 425.

²⁾ Diese Berichte 31, 1303 [1898]; vergl. Muthmann und Mauron, Zeitschr. für anorg. Chem. 13, 209.

³⁾ Diese Berichte 25, 124 [1892]. ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 464.

⁵⁾ Compt. rend. 50, 417; Jahresber. 13, 622 [1860].

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 104, 172; Jahresber. 1868, 231.

⁷⁾ Dissertat., Münster 1904.

Andererseits hat aber der Verfasser durch eine grosse Zahl von Beleganalysen, die schon von Chancel (loc. cit.) gemachte Angabe bestätigt, dass bei Gegenwart von Chlorionen die Fällung des Wismuthphosphates als quantitative Bestimmung völlig versagt, da dasselbe in Salzsäure leicht löslich ist. Auch die Concentration der angewandten Salpetersäure war von wesentlichem Einflusse, da eine Säure von höherem specifischen Gewichte als 1.02—1.03 schon erhebliche Mengen Phosphat zu lösen im Stande war, wodurch natürlich die Resultate leicht zu niedrig ausfallen konnten.

Bei der guten Beschaffenheit des Wismuthphosphates lag es nun nahe, seine Anwendbarkeit so zu verallgemeinern, dass die Gegenwart irgendwelcher starken Säuren völlig belanglos würde. Dies ist uns nun auf sehr einfache Weise gelungen, indem wir, statt wie Salzkowsky-Sendhoff in salpetersaurer, in phosphorsaurer Lösung arbeiteten, worin, wie wir fanden, das Wismuthphosphat völlig unlöslich ist. Da eine grosse Zahl anderer Metallphosphate in Phosphorsäure löslich ist, kann auch deren Trennung von Wismuth auf demselben Wege vollzogen werden. Auf diese Weise haben wir bisher das Wismuth vom Kupfer, Cadmium, Silber und Quecksilber getrennt. Bei der technisch wichtigen Trennung von Blei und Wismuth haben wir jedoch bislang noch kein befriedigendes Resultat erzielt, weil das Bleiphosphat in Phosphorsäure nur wenig löslich ist. Durch geeignete Modification dürfte sich zweifellos auch hierfür später ein Ausweg finden lassen. Bei der Ausführung der Trennung von Wismuth und Quecksilber haben wir ausserdem eine schnellere und genauere Ausführung der Quecksilbersulfidmethode angegeben.

Die für die Ausfällung des Wismuthphosphates erforderliche phosphorsaure Lösung erhielten wir folgendermaassen: Nach dem Massenwirkungsgesetz war zu erwarten, dass, sobald zu einer stark salpeter- oder salz-sauren Wismuthlösung ein hinreichender Ueberschuss von tertiärem oder secundärem Natriumphosphat gesetzt würde, der Einfluss der Chlor- und Nitrat-Ionen so zurückgedrängt werden würde, dass praktisch eine phosphorsaure Lösung vorliegen würde. Da Sendhoff die Fällung des Wismuthes mit Phosphorsäure vornahm, konnte er den lösenden Einfluss der Salzsäure nicht unterdrücken.

Auf Grund dieser Erwägung konnten wir dann auch in der That feststellen, dass das Wismuth durch Natriumphosphat ohne Rücksicht auf anwesende Chloride oder auf die Stärke der verwendeten salpetersauren Lösung auch bei saurer Reaction der Flüssigkeit quantitativ abgeschieden wurde.

Zur Ausführung der Fällungen wurde eine 10-procentige Lösung von Trinatriumphosphat benutzt. Selbstverständlich ist auch Dina-

riumphosphat brauchbar, bei starker Säureconcentration erhält man in diesem Falle jedoch leicht zu grosse Flüssigkeitsmengen.

I. Abscheidung des Wismuthes.

Die Wismuthlösung war hergestellt worden durch Auflösen von reinem Wismuthmetall (»Kahlbaum«) in starker Salpetersäure. Der Gehalt der Lösung wurde durch je zwei Bestimmungen als Oxyd und Phosphat nach Sendhoff festgestellt.

In je 20 ccm der Lösung wurden gefunden:

1. 0.2241 g Bi_2O_3 = 0.2013 g Bi
2. 0.2245 g » = 0.2017 g »
3. 0.2937 g BiPO_4 = 0.2017 g »
4. 0.2930 g » = 0.2013 g »

Der Mittelwerth 0.2015 g Bi in 20 ccm wurde als Titer der Wismuthlösung angenommen. Zu dieser Lösung wurden bei der Ausführung der Fällung mit Natriumphosphat wechselnde Mengen von Ammoniumchlorid oder concentrirter Salzsäure hinzugefügt.

Je 10—20 ccm obiger Wismuthlösung wurden mit Wasser auf 300—400 ccm verdünnt und zum Sieden erhitzt. Ein etwaiger Niederschlag von basischem Salz wurde durch möglichst wenig Salpetersäure wieder in Lösung gebracht. In die siedende Flüssigkeit giesst man tropfenweise unter tüchtigem Umrühren mit einem mit Gummikappe versehenen Glasstabe die gleichfalls siedend heisse Natriumphosphatlösung. Die zuzusetzende Menge richtet sich je nach der vorhandenen freien Säure. Bei Gegenwart von viel Salzsäure ist ein grosser Zusatz von Natriumphosphat erforderlich, der aber belanglos ist, solange die Flüssigkeit sauer bleibt. Sollte diese alkalisch geworden sein, so säuert man mit wenig Salpetersäure wieder an. Man kocht einige Zeit unter Umrühren und entfernt dann die Flamme. Der Niederschlag setzt sich nunmehr sehr leicht ab und erlaubt eine neue Prüfung mit Natriumphosphat. War die Fällung vollständig, so lässt man in der Wärme noch einige Minuten stehen und filtrirt noch heiss durch einen ausgeglühten Gooch-Tiegel. Darauf wäscht man heiss mit 1-procentiger Salpetersäure, der man eine Spur Ammoniumnitrat zugesetzt hat, aus. Man unterlasse nie, das Filtrat von neuem zu prüfen. Da der Niederschlag sich sehr gut auswaschen lässt, so ist es rathsam, nach drei- bis fünf-maligem Auffüllen des Gooch-Tiegels damit aufzuhören, zumal das Wismuthphosphat, wie zahlreiche andere Niederschläge dazu neigt, nach zu langem Contact mit ionenarmen Flüssigkeiten colloidal zu werden. Nachdem der Gooch-Tiegel bei 120° getrocknet worden ist, glüht man über einen grossen Bunsen-Brenner 5—10 Minuten und wägt dann als BiPO_4 .

Analysen:

a) Bei Abwesenheit von Chlorionen:

1. 10 ccm: 0.1480 g BiPO_4 = 0.1016 g Bi statt 0.1008 g Bi.
2. 20 » : 0.2924 » » = 0.2009 » » » 0.2015 » »
3. 10 » : 0.1452 » » = 0.0998 » » » 0.1008 » »
4. 20 » : 0.2924 » » = 0.2009 » » » 0.2015 » »
5. 15 » : 0.2206 » » = 0.1515 » » » 0.1512 » »

Bei No. 5 wurde mit secundärem Natriumphosphat gefällt.

b) bei Anwesenheit von Salzsäure (5—10 ccm):

1. 10 ccm: 0.1473 g BiPO_4 = 0.1012 g Bi statt 0.1008 g Bi.
2. 10 » : 0.1474 » » = 0.1012 » » » 0.1008 » »
3. 10 » : 0.1455 » » = 0.1000 » » » 0.1008 » »
4. 10 » : 0.1466 » » = 0.1007 » » » 0.1008 » »
5. 15 » : 0.2196 » » = 0.1508 » » » 0.1512 » »

Bei No. 5 wurde secundäres Natriumphosphat verwendet.

II. Trennung von Wismuth und Kupfer.

Als Kupferlösung wurde eine salpetersaure Lösung von elektrolytischem Kupfer (»Kahlbaum«) verwendet, deren Gehalt elektrolytisch und gewichtsanalytisch (Cu_2S) zu 0.1015 g Cu in 10 ccm ermittelt wurde.

Die Fällung des Wismuths wurde genau wie in I bewerkstelligt. Im Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff das Kupfer als Sulfid CuS abgeschieden und als Cuprosulfid Cu_2S gewogen. Die Elektrolyse erwies sich bei Anwesenheit von Salzsäure als nicht empfehlenswerth.

Analysen:

a) Bei Abwesenheit von Salzsäure:

- 10 ccm Bi: gef. 0.1462 g BiPO_4 = 0.1004 g Bi statt 0.1008 g Bi
 10 » Cu: » 0.1272 g Cu_2S = 0.1016 » Cu » 0.1015 » Cu.

b) Bei Gegenwart von Salzsäure:

1. 15 ccm Bi: 0.2210 g BiPO_4 = 0.1520 g Bi statt 0.1512 g Bi
 10 » Cu: 0.1022 » Cu (elektrol.) » 0.1015 » Cu
2. 15 » Bi: 0.2200 » BiPO_4 = 0.1511 » » » 0.1512 » Bi
 10 » Cu: 0.1280 » Cu_2S = 0.1022 » Cu » 0.1015 » Cu
3. 20 » Bi: 0.2936 » BiPO_4 = 0.2017 » Bi » 0.2015 » Bi
 10 » Cu: 0.1276 » Cu_2S = 0.1019 » Cu » 0.1015 » Cu.

III. Trennung von Wismuth und Cadmium.

Als Cadmiumlösung lag eine Lösung von Cadmiumsulfat vor, deren Titer zu 0.1132 g Cd in 10 ccm ermittelt worden war.

Nachdem das Wismuth nach I gefällt und bestimmt worden war, wurde bei Abwesenheit von Salzsäure des Cadmium aus ammoniakalischer Lösung, der etwas Cyankalium zugesetzt war, elektrolytisch abgeschieden. Bei Gegenwart von Salzsäure wurde das Cadmium

in dem Filtrat von Wismuth durch Schwefelwasserstoff das Sulfid CdS abgeschieden. Dieses wurde seiner leichten Oxydirbarkeit wegen nicht zur Wägung gebracht, sondern in schwacher Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Kalilauge und Cyankalium elektrolysiert.

Analysen:

a) Bei Abwesenheit von Salzsäure:

- | | | | | | | |
|----|------------|--------------------------|---|-------------|-------------|---------------|
| 1. | 20 cem Bi: | 0.2924 g BiPO_4 | = | 0.2009 g Bi | statt | 0.2015 g Bi |
| | 15 » Cd: | | | 0.1698 » Cd | » | 0.1698 » Cd |
| 2. | 20 » Bi: | 0.2937 » | » | = | 0.2017 » Bi | » 0.2015 » Bi |
| | 15 » Cd: | | | 0.1698 » Cd | » | 0.1698 » Cd. |

b) Bei Gegenwart von Salzsäure:

- | | | | | | | |
|----|------------|--------------------------|---|-------------|-------------|---------------|
| 1. | 20 cem Bi: | 0.2946 g BiPO_4 | = | 0.2023 g Bi | statt | 0.2015 g Bi |
| | 15 » Cd: | | | 0.1698 » Cd | » | 0.1698 » Cd |
| 2. | 20 » Bi: | 0.2926 » | » | = | 0.2010 » Bi | » 0.2015 » Bi |
| | 15 » Cd: | | | 0.1696 » Cd | » | 0.1698 » Cd |
| 3. | 20 » Bi: | 0.2924 » | » | = | 0.2009 » Bi | » 0.2015 » Bi |
| | 10 » Cd: | | | 0.1130 » Cd | » | 0.1132 » Cd. |

IV. Trennung von Wismuth und Quecksilber.

Chemisch reines Quecksilber wurde in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Brom aufgelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser das überschüssige Brom im Kohlensäurestrom verjagt. Nach der Sulfidmethode fielen sämtliche Titerbestimmungen zu hoch aus, auch als zur Entfernung des eingeschlossenen Schwefels lange Zeit mit Schwefelkohlenstoff oder Natriumsulfid gekocht worden war. Folgende Methode führte schliesslich zu einer einwandfreien und schnellen Titerbestimmung der Quecksilberlösung. Bekanntlich löst sich der aus einer Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak gefällte, weisse Präcipitat in heisser Ammoniumchloridlösung wieder auf. Aus dieser Lösung wird das Quecksilber nicht durch Natronlauge, wohl aber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Hat man von vornherein eine stark salz- oder salpeter-saure Quecksilberlösung, dann gelingt es, sie ammoniakalisch zu machen, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aus dieser ammoniakalischen Lösung musste es möglich sein, das Quecksilbersulfid ohne eine Spur Schwefel zu erhalten. Quecksilbersulfid ist in kaltem Schwefelammonium nur spurenweise, in heissem dagegen und in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium ganz unlöslich¹⁾. Wir verfahren daher folgendermaassen:

Bestimmte Volumina obiger Quecksilberlösung wurden mit viel concentrirter Salzsäure versetzt und mit Ammoniak übersättigt. Wenn sich hierbei ein Niederschlag bildete, so wurde dieser wieder in Salzsäure gelöst und darnach wieder Ammoniak hinzugefügt. Wir erhielten so durch richtiges Ab-

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse, I, 183.

messen eine Lösung, die dann zum Sieden erhitzt und sofort mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Nach 5—10 Minuten hatte sich das Quecksilbersulfid vollkommen frei von überschüssigem Schwefel abgesetzt; es wurde durch einen Gooch-Tiegel abfiltrirt und mit heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Dann wurde einige Minuten bei 105° getrocknet und gewogen.

Titer der salzsauren Quecksilberlösung: 0.1500 g Hg.

1. Gefunden in 10 ccm: 0.1744 g HgS = 0.1503 g Hg
2. » » 10 » : 0.1742 » » = 0.1501 » »
3. » » 10 » : 0.1742 » » = 0.1501 » »
4. » » 10 » : 0.1743 » » = 0.1502 » »
5. » » 10 » : 0.1742 » » = 0.1501 » »
6. » » 10 » : 0.1744 » » = 0.1503 » »

Bei der Trennung des Quecksilbers vom Wismuth wurde zur Abscheidung des Letzteren genau nach I verfahren. Im Filtrat wurde nach Zusatz von Salzsäure und Ammoniak das Quecksilber, wie soeben angegeben, bestimmt.

Bei allen Analysen waren reichliche Mengen freier Salzsäure zugegen.

Analysen:

1. 15 ccm Bi: 0.2202 g BiPO₄ = 0.1512 g Bi statt 0.1512 g Bi
15 » Hg: 0.1748 » HgS = 0.1506 » HgS » 0.1500 » Hg
2. 10 » Bi: 0.1461 » BiPO₄ = 0.1004 » Bi » 0.1008 » Bi
20 » Hg: 0.2326 » HgS = 0.2005 » Hg » 0.2000 » Hg
3. 10 » Bi: 0.1463 » BiPO₄ = 0.1005 » Bi » 0.1008 » Bi
15 » Hg: 0.1744 » HgS = 0.1503 » Hg » 0.1500 » Hg
4. 15 » Bi: 0.2197 » BiPO₄ = 0.1507 » Bi » 0.1512 » Bi
10 » Hg: 0.1164 » HgS = 0.1003 » Hg » 0.1000 » Hg

V. Trennung von Wismuth und Silber.

Die verwendete Silbernitratlösung enthielt 0.1075 g Ag in 10 ccm. Die Abscheidung des Wismuths konnte natürlich nur bei Abwesenheit von Salzsäure bewerkstelligt werden. Im Filtrate wurde das Silber als AgCl (Anal. 1 und 2) oder mit Rhodanammonium titrimetrisch (Anal. 3 und 4) bestimmt.

Analysen:

1. 15 ccm Bi: 0.2190 g BiPO₄ = 0.1505 g Bi statt 0.1512 g Bi
15 » Ag: 0.2136 » AgCl = 0.1608 » Ag » 0.1614 » Ag
2. 20 » Bi: 0.2930 » BiPO₄ = 0.2013 » Bi » 0.2015 » Bi
10 » Ag: 0.1420 » AgCl = 0.1069 » Ag » 0.1075 » Ag
3. 15 » Bi: 0.2193 » BiPO₄ = 0.1507 » Bi » 0.1512 » Bi
15 » Ag: = 0.1610 » Ag » 0.1614 » Ag
4. 10 » Bi: 0.1467 » BiPO₄ = 0.1007 » Bi » 0.1008 » Bi
20 » Ag: = 0.2140 » Ag » 0.2150 » Ag

Zusammenfassung:

1. Das Wismuth kann durch Natriumphosphat auch bei Gegenwart von Salzsäure quantitativ als Phosphat abgeschieden werden.
2. Das Cadmium ist am genauesten elektrolytisch abzuscheiden; das Sulfid ist daher in Salpetersäure zu lösen und zu elektrolysiren.
3. Das Quecksilber wird schnell und genau aus heisser, ammoniakalischer Lösung als Sulfid vollkommen frei von überschüssigem Schwefel abgeschieden.

Zum Schluss sollen, da der Eine von uns vorläufig verhindert ist, die Versuche über die Trennung von Blei und Wismuth aus salzsaurer Lösung fortzusetzen, noch einige kurze Bemerkungen hierüber angeschlossen werden. Bleiphosphat wird durch Natriumphosphat quantitativ aus neutraler Lösung abgeschieden. Die mikroskopische Untersuchung des Niederschlages zeigt jedoch, dass es aus mindestens drei verschiedenen Phosphaten besteht. Durch längeres Kochen gehen diese in tertiäres Bleiphosphat über. Dieses Verhalten zeichnet den Weg zur Trennung von Blei und Wismuth bei Gegenwart von Salzsäure vor. Man fällt zunächst mit Natriumphosphat beide Phosphate und entfernt dann durch Kochen mit 1-proc. Salpetersäure das Blei. Bekanntlich hat auch Sendhoff das bei Abwesenheit von Salzsäure gefällte Wismuthphosphat auf dieselbe Weise vom mitgerissenen Bleiphosphat befreit.

Ein zweiter Weg, der zweifellos zum Ziele führen wird, ist der, das Gemisch von Wismuthoxychlorid und Bleichlorid in einem Strom von Schwefelchlorür und Chlor auf 500° zu erhitzen. Das Wismuth geht bei 447° als Chlorid über, während das Bleichlorid zurückbleibt. Dieser Weg ist neuerdings von Matignon zur Trennung anderer ähnlicher Chloride benutzt worden.

Cambridge, Mass., 5. November 1905.

670. A. Gutbier und A. Krell: Zur Kenntniss des Palladiums.
 [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.]
 (Eingegangen am 20. November 1905.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchung über Derivate des Palladosammins ¹⁾ fanden wir, dass die alkylierten Aniline und ihre Halogenhydrate den Palladohalogeniden gegenüber ein eigentümliches Verhalten zeigen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2105 und 2107 [1905]. Z. anorg. Chem. 46, 23 [1905].