

Kruste, die sich in heißem Wasser, sowie in Alkohol ohne Rückstand auflöst. Die alkoholische Lösung (200 ccm Alkohol) dieses Rohproduktes wurde auf dem Wasserbade noch etwa zwei Stunden erwärmt und beim Erkalten mit 800 ccm Wasser versetzt. Es scheiden sich bald darauf amorphe, rötlich-gelb gefärbte Flocken einer Substanz aus, die sich nach ihren Eigenschaften mit dem von Engelhardt¹⁾ und auch von Schiff²⁾ auf anderem Wege hergestellten Phenyl-imesatin als identisch erwies. Die weitere Reinigung der Substanz geschieht wie gewöhnlich durch nochmaliges Lösen derselben in Alkohol, Behandeln mit Tierkohle und Ausfällen mit Wasser. Die Ausbeute an gereinigter Substanz beträgt 8 g, also 24 % der theoretisch möglichen Menge. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze lieferte diese Substanz ca. 3 g Isatin, das, aus Wasser umkrystallisiert, in Übereinstimmung mit Literaturangaben bei 200° schmolz³⁾.

Ich halte es für meine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. L. Tschugaeff für seine stets freundliche Teilnahme an meinen Arbeiten und für manche wertvollen Ratschläge, sowie für die liebenswürdige Überlassung mehrerer Präparate meinen innigsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen. Einige Verbrennungsanalysen sind von Praktikanten in dem Laboratorium des Hrn. Prof. L. Tschugaeff ausgeführt worden.

725. Wilhelm Bilts und Friedrich Zimmermann: Über die Einwirkung von Silbernitrat und Mercurinitrat auf einige anorganische Hydroxyde.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1907.)

Befeuchtet man frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd mit einer Lösung von Silbernitrat, so färbt sich das Hydrogel durch Ausscheidung von Silberoxyd gelbbraun. Hier, wie in anderen Fällen, unterrichtet diese Reaktion in denkbar einfachster Weise schnell und scharf über die Basicität des gefällten Hydroxyds im Verhältnis zu der des Silberhydroxyds. Merkwürdigerweise scheint sie indessen der neueren Lehrbuch- und Zeitschriftenliteratur ganz fremd zu sein, und wir konnten nur aus dem Jahre 1857 Angaben von H. Rose⁴⁾ darüber finden, der umgekehrt das Fällungsvermögen von Silberoxyd den

¹⁾ Jahresber. über die Fortschr. der Chemie 1855, 54.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 51.

³⁾ Baeyer u. Oekonomides, diese Berichte 15, 2094 [1882].

⁴⁾ Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss., Berlin 1857, 30. April, S. 245; 14. Mai, S. 287; 11. Juni, S. 311.

Salzen anderer Metalle gegenüber studierte. Wir haben daher das Anwendungsgebiet dieser Silbernitratreaktion aufs neue geprüft und ergänzend zugleich das entsprechende Verhalten des Mercurinitrats zur Untersuchung herangezogen.

Die Hydroxyde der nachstehenden Metalle wurden mit Ammoniak aus der siedend heißen Lösung ihrer Salze gefällt, bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion ausgewaschen und mit $1/10$ -n. Silbernitratlösung durchtränkt.

Be	Mg	Zn	Cd	Al	In	Zr	Sn ^{IV}	Pb	Sb	Bi
0	stark braungelb	Spur bräunlich	stark braungelb	0	0	0	0	etwas violettbraun	0	0

Wie man sieht, versagen die meisten dieser Hydroxyde, und man kann somit leicht und scharf die reaktiven erkennen, z. B. also Magnesium- und Aluminiumhydroxyd unterscheiden. Die Ionenlöslichkeit des letzteren liegt unterhalb der des Silberhydroxyds. Für dieses liegen Messungen einerseits von A. A. Noyes¹⁾, andererseits von M. G. Levi²⁾ vor. Noyes fand die Löslichkeit von AgOH zu $4.32 \cdot 10^{-4}$ Mole pro Liter und den Dissoziationsgrad zu 70 %; Levi maß die Löslichkeit zu $5.6 \cdot 10^{-4}$ und den Dissoziationsgrad in der gesättigten Lösung zu 39 %. Beide Angaben führen zu den ziemlich gut übereinstimmenden Werten der Ionenlöslichkeit $3.02 \cdot 10^{-4}$ und $2.2 \cdot 10^{-4}$. Magnesium- und Cadmiumhydroxyd müssen nach der Silbernitratreaktion leichter löslich sein. Die für $1/2$ Mg(OH)₂ und $1/2$ Cd(OH)₂ angegebenen Werte $4 \cdot 10^{-4}$ ³⁾ und $5.2 \cdot 10^{-4}$ ⁴⁾ stimmen hiermit überein. Zinkhydroxyd von der Ionenlöslichkeit für $1/2$ Zn(OH)₂ = $0.8 \cdot 10^{-4}$ ⁵⁾ vermag nur Spuren von Silberhydroxyd zu fällen und ebenso Bleihydroxyd, dessen Löslichkeit W. Böttger⁶⁾ zu ca. $1 \cdot 10^{-4}$ bestimmte. Die Bewertung der Reaktion bei Blei ist insofern etwas unsicher, als das Hydroxyd als Reduktionsmittel wirken und somit »Silberoxyd« abscheiden kann, worauf auch der violette Ton der Färbung deutet. In starkem Masse ist dies, wie bereits Rose betonte, beim Manganhydroxyd und beim Zinnoxidulhydrat der Fall;

1) Ztschr. für physikal. Chem. **42**, 338 [1903].

2) Gazz. chim. **31**, II, 1 [1901].

3) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 202 [1898].

4) Herz, Ztschr. für anorgan. Chem. **24**, 126 [1900].

5) Mittel der Werte von Herz (Ztschr. für anorgan. Chem. **23**, 227 [1900]) $5.2 \cdot 10^{-5}$ und von Kohlrausch und Holborn (l. c.) $10 \cdot 10^{-5}$.

6) Ztschr. für phys. Chem. **46**, 521 [1903].

beide Male färbte sich das Hydrogel sofort tiefschwarz. Das fällt beim Arbeiten mit Mercurinitratlösung nicht so stark ins Gewicht, da Quecksilberoxyd oder -hydroxyd minder stark oxydieren. Es wurde in gleicher Weise verfahren und als Reagens eine $\frac{1}{10}$ -mol. n. Mercurinitratlösung verwandt, die auf 1 l Lösung 5 ccm konzentrierter Salpetersäure enthielt. Außer den heiß gefällten Hydroxyden wurden auch kalt gefällte und kalt ausgewaschene geprüft, ohne daß sich hier ein wesentlicher Unterschied zeigte. Das gefällte Quecksilberoxyd war — nach bekannten Erfahrungen, offenbar entsprechend der Fällungsgeschwindigkeit — entweder von rein gelber oder gelbroter Farbe.

Be	Mg	Zn	Cd	Al	In	Zr	Pb	Sb	Bi	Mn	
gelbrot	stark gelbrot	schwach gelb	stark gelbrot	langsam schwach gelbrot	0	0	gelbrot	0	0	ei-gelb ¹⁾	heiß gefällt
gelbrot	stark gelbrot	schwach gelb	stark gelbrot	schwach gelb	—	—	gelbrot	—	—	ei-gelb ¹⁾	kalt gefällt

Die Ionenlöslichkeit des Mercurihydroxyds ist von der Größenordnung 10^{-9} , die Reaktion ist demgemäß umfassender, als die Silbernitratreaktion, wird aber durch die nicht zu umgehende Anwesenheit freier Salpetersäure etwas gestört. Bleihydroxyd ist hiernach in guter Übereinstimmung mit den Löslichkeitsmessungen etwas schwächer basisch als Magnesiumhydroxyd. Für Berylliumhydroxyd wurde im Verein mit dem negativen Ausfall der Silbernitratprobe auf eine Ionenlöslichkeit der Größenordnung 10^{-5} zu schätzen sein. Der Unterschied von Zink und Cadmium tritt sehr deutlich hervor. Ebenso ergibt sich hier ein Unterschied zwischen Aluminium und Indium. Die Löslichkeit des Hydroxyds des ersteren ist nach Bodländers thermochemischer Berechnung von der Größenordnung 10^{-19} ²⁾, doch dürfte dieser Wert hiernach zu niedrig sein. Die schwache Basizität des letzteren kommt u. a. in der Bildung des Magnesiumindates zum Ausdruck. Auf das möglicherweise verschiedene Verhalten verschiedener Modifikationen dieser Hydroxyde wurde hier nicht näher eingegangen.

Zur Untersuchung der seltenen Erden wurden die Sulfate (Präparate von Drossbach) in gleicher Weise gefällt und geprüft.

¹⁾ Auf einer frisch bloßgelegten Fläche des beim Auswaschen oberflächlich oxydierten Niederschlages.

²⁾ A beggs Handbuch II, 2, 630 [1905].

³⁾ Ztschr. für physikal. Chem. 27, 66 [1898].

Silbernitratreaktion.

La	Pr	Nd	Y	Sa	Er	
0	wird langsam grau	0	gelbbraun	gelbbraun etwas grau	sehr schwach violettgrau	heiß gefällt
stark grau bis graubraun	wie La	wie La	hell. als La gelbbraun	wie Y	heller als Y	kalt gefällt

Mercurinitratreaktion.

La	Pr	Nd	Ce ^{III}	Y	Sa	Er	
gelb	schwächer gelb	gelb, etwas rotgelb	gelb ¹⁾	stark gelbrot	stark gelbrot	stark gelbrot	heiß gefällt
gelb	gelb	gelbrot	gelb ¹⁾	stark gelbrot	gelbrot	schwächer gelbrot	kalt gefällt

Bei der Silbernitratreaktion fällt zunächst auf, daß der Farbton bei den Cererden (La, Pr, Nd) mehr grau als gelbbraun ist, daß also diese Hydroxyde offenbar stärkere Reduktionsmittel sind, als die des Yttriums, Samariums und Erbiums und etwas Silberoxydul abzuscheiden vermögen. In der Reihe dieser zeigte sich deutlich die Abstufung von dem verhältnismäßig stärker basischen Yttrium zum Erbium. Der Vergleich mit der Basizität der Cererden leidet unter der erwähnten Veränderung des Farbtons und ebenso bei der Quecksilbernitratreaktion unter der jeweils verschiedenen Farbe des ausgeschiedenen Oxyds. Das Cerhydroxyd ließ sich als starkes Reduktionsmittel nicht der Reihe der Silbernitratreaktionen vergleichbar einordnen, da es sich augenblicklich tief schwarz färbt. Ähnlich, wie dies H. Rose für die Reduktion von Silberoxyd durch Ferrosalze beschrieben hat, ließ sich dies Verhalten zu einer sehr empfindlichen Cerprobe ausgestalten. Versetzt man eine Cerosalzlösung — benutzt wurde ein Sulfat von Drossbach — mit einer Silbernitratlösung, die mit soviel Ammoniak vermischt ist, daß der anfänglich entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist, und erwärmt gelinde, so scheidet sich aus konzentrierteren Lösungen ein tiefschwarzer, flockiger Niederschlag der Adsorptionsverbindung von Cerhydroxyd und Silberoxydul ab; sehr verdünnte Lösungen färben sich zunächst nur braunschwarz oder braun. Ein Überschuß von Ammoniak verlangsamt das Eintreten der Reaktion. Wir konnten in 2 ccm Lösung bei Tageslicht durch diese Reaktion noch 0,001—0,004 mg Cerosalz deutlich er-

¹⁾ Mit dem braunen Stich des Cerhydroxyds.

kennen. Da beim Arbeiten mit seltenen Erden reduzierende Agenzien ähnlicher Wirksamkeit nicht vorzuliegen pflegen, so kann man die Reaktion wohl als charakteristisch und sehr empfindlich empfehlen.

Des weiteren prägt sich bei der Silbernitratreaktion der Cererden ein Unterschied zwischen der Löslichkeit der heiß gefällten und kalt gefällten Hydroxyde aus. Jene sind viel weniger wirksam, ähnlich, wie dies u. a. für die Berylliumhydroxyde von Haber und van Oordt¹⁾ beschrieben worden ist. Wir untersuchten dieses Auftreten verschieden löslicher Modifikationen, in dem unzweifelhaft ein Aocedens bei der Schwierigkeit der analytischen Trennung der Erden zu erblicken ist, etwas genauer beim Thorium. Als Ausgangsmaterial dienen ein Thoriumnitrat und -sulfat von Drossbach, ein Thoriumnitrat von Chenal, Douilhet & Cie. in Paris und ein Thoriumhydroxydhydrogel, das vor ca. 4 Jahren aus einem von Drossbach besonders gereinigten Nitrat hergestellt und feucht aufbewahrt worden war. Dieses Präparat zeigte mit Silbernitrat keinerlei Veränderung. In Salpetersäure aufgelöst, wurde es mit den anderen zu folgenden Fällungs- und Färbungsversuchen mit Silbernitrat verwandt:

	kalt gefällt	heiß gefällt	heiß gefällt und 15 Min. gekocht
Thoriumnitrat Drossbach	sofort gelbbraun	fast sofort gelbbraun	0
Thoriumnitrat Paris	sofort gelbbraun	langsam gelbbraun	0
Altes Hydrat in HNO ₃ gelöst	stark braun, etwas violett	sehr langsam braunviolett	0
Thoriumsulfat Drossbach	erst nach 12 Stdn. etwas gelbbraun	erst nach 12 Stdn. etwas gelbbraun	0

Ähnliche Ergebnisse hatten wir mit Mercurinitrat. Thoriumhydroxyd kann demnach in mindestens zwei Modifikationen durch Fällung erhalten werden, deren eine etwa von der Ionenlöslichkeit des Cadmiumhydroxyds, deren zweite etwa von der Wirksamkeit des Aluminiumhydroxyds und eher noch etwas schwächer ist. Dieser Umstand scheint um so merkwürdiger, als sich äußerlich kaum eine Verschiedenheit bemerken läßt; höchstens waren die gekochten Hydroxyde manchmal ein wenig schleimiger und schwieriger zu waschen. Ein pulveriges und, wie sich zeigte, ebenfalls unwirksames Hydroxyd ist bereits

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **88**, 377 [1904].

von Krüss und Palmaer¹⁾ durch Kochen festen Sulfats mit Ammoniak erhalten worden. Auch bei der Fällung aus Lösung ist, wie die letzte Reihe der mitgeteilten Versuche zeigt und ein Kontrollversuch mit Thoriumsulfat, das aus dem französischen Nitrat bereitet war, zu bestätigen schien, Anwesenheit von Sulfat der Bildung der wenig löslichen Modifikation günstig. Ob und inwieweit außer der physikalischen Beschaffenheit des Niederschlages etwa noch die Anwesenheit von Spuren fremder Erden den Farbton des Thoriumhydroxyds beeinflußt, ist eine andere Frage, die nur durch Anwendung größerer Materialmengen zu entscheiden wäre.

An Olivin, Enstatit, Kalkspat und Dolomit wurde eine Stichprobe gemacht, ob sich die Silbernitratreaktion auch zur Unterscheidung von Mineralien eignet. Ein Olivin von Dockweiler in der Eifel und ein Enstatit von Kupferberg wurden in fein gepulvertem Zustande zur Entfernung etwa anwesenden Kalkgesteins mit heißer Essigsäure gewaschen, mit Wasser von Säure befreit und mit Silbernitratlösung erwärmt. In beiden Fällen trat eine schwach graue bis graubraune Färbung auf, doch konnte der als Orthosilicat stärker basische Olivin nicht mit Sicherheit als wirksamer von dem Metasilicat Enstatit unterschieden werden. Gepulverter Kalkspat fällte unter gleichen Bedingungen hellgelbes Silbercarbonat, dolomitischer Kalkspat färbte sich entsprechend der stärkeren Hydrolyse des Magnesiumcarbonats schnell tiefdunkel.

726. W. Manchot und W. Kampschulte: Über die sauren Eigenschaften des Ozons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1907.)

Vor mehreren Jahren haben Baeyer und Villiger²⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß das Ozon ein Säureanhydrid sei. Diese Vermutung gründete sich auf ihre Beobachtung, daß Kalium-, Natrium- und Rubidiumhydroxyd im festen Zustande oder in sehr konzentrierten wäßrigen Lösungen durch Ozon orangebraun bezw. gelblich gefärbt werden.

Diese Beobachtung von Baeyer und Villiger ist unseres Wissens seither die einzige experimentelle Unterlage für die sauren Eigenschaften des Ozons geblieben.

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **14**, 361 [1897].

²⁾ Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 3038 [1902].