

essigsaurer Lösung unter Umkehrung der angegebenen Reihenfolge Fe^{\cdots} oberhalb des Zn^{\cdots} adsorbiert, entsprechend der geringeren Löslichkeit des Eisen-oxychinolats in Säuren. Auch die Trennung von Ni^{\cdots} und Co^{\cdots} , deren Oxychinolate in Wasser nahezu gleich gut löslich sind, erfolgt erst beim Entwickeln mit verdünnter Essigsäure¹). Die Schärfe der Zonen hängt deutlich von der Löslichkeit ab. Bei der Empfindlichkeit des Nachweises spielt natürlich die Intensität der Farbe eine Rolle, sodass z. B. von Fe^{\cdots} noch 2 γ gut als schwarze Zone zu erkennen sind. Für die qualitative, bzw. halbquantitative Analyse wird sich diese chromatographische Methode z. B. bei der Untersuchung von gewissen Legierungen mit Erfolg verwenden lassen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

168. Über eine schnelle Methode zur Halogenbestimmung in gasförmigen mit Chlor und Fluor substituierten Kohlenwasserstoffen

von W. D. Treadwell und M. Zürcher.

(5. X. 39.)

In der Kältetechnik findet Difluordichlormethan als Wärmeüberträger verbreitete Anwendung. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einer raschen und einfachen Analyse des Gases. Die technische Prüfung wird im allgemeinen mit einer Bestimmung der Dichte des Gases und des Gehaltes der Halogene in einem gemessenen Volumen auskommen.

Zur Dichtebestimmung genügt es, ca. 250 cm^3 fassende, dünnwandige Glaskugeln mit dem Gas bei Atmosphärendruck zu füllen und zweckmässig unter Verwendung einer gleich grossen, mit Luft gefüllten Kugel als Tara auf der gewöhnlichen analytischen Waage zu wägen.

Zur Halogenbestimmung erwies sich die Zersetzung des Gases mit überschüssiger Luft an glühendem Kalk (Methode von *Carius*) wegen ihrer Umständlichkeit als ungeeignet. Orientierende Versuche ergaben, dass die Zersetzung beim Überleiten des Gases über geschmolzenes Natriumperoxyd nicht vollständig ist.

Bessere Resultate waren mit der Ammoniakmethode von *Chablay*²) zu erwarten. Bei dieser Methode wird die halogenhaltige

¹) Die grössere Löslichkeit des Kobalt-oxychinolats in Essigsäure wird in gleicher Weise bei der üblichen Bestimmung von Ni^{\cdots} in Gegenwart von Co^{\cdots} mit Oxychinolin benutzt. *R. Berg*, loc. cit. S. 82.

²) *Ann. Chim.* [9] 1, 510 (1914). Weitere Lit. *Treadwell*, Tabelle d. quant. Analyse 201.

organische Substanz in eine Lösung von metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak eingetragen, wobei eine rasche und vollständige Umsetzung zu Natriumhalogenid eintritt, unter Austausch des Halogens gegen den Aminrest. Nach beendeter Zersetzung kann der Überschuss des Natriums durch einen Zusatz von Ammoniumnitrat zur Lösung des flüssigen Ammoniaks nach:



zerstört werden.

Bei unseren orientierenden Versuchen wurden gemessene Volumina von Difluordichlormethan im Kreislauf bis zur völligen Zersetzung durch die Lösung des Natriummetalls geleitet und dann der Überschuss des Natriums in der eben angegebenen Weise zerstört. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wurde das gebildete Chlorion argentometrisch und das Fluorion mit Eisen(III)-chlorid¹⁾, beide mit elektrometrischer Endpunktbestimmung, titriert. Nun zeigten sich aber bei der Fluortitration unerwartete Schwierigkeiten, verursacht durch kleine Mengen von Natriumnitrit, welche bei der Zerstörung des Natriums nach Gleichung (1) entstanden waren. Es zeigte sich ferner, dass die Titrationskurve der Fluorbestimmung durch das in der Lösung noch vorhandene Ammoniumsalz bedenklich verflacht wurde²⁾. Um die elegante elektrometrische Fluortitration beibehalten zu können, müsste noch eine geeignete Aufarbeitung der Ammoniaklösung gefunden werden.

Wir zogen es einstweilen vor, einen andern Weg für die Zersetzung des Gases anzuwenden. Es wurde versucht, das halogenhaltige Gas in einer Wasserstoff-Flamme zu verbrennen und die gebildeten Halogenwasserstoffe durch Kondensation oder Absorption den Flammgasen zu entziehen. Formal entspricht dies der bekannten Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas und in Brennfüssigkeiten nach *Drehschmidt*³⁾, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrannt wird. Analog lassen sich auch kleine Mengen von Phosphorwasserstoff in einem grossen Überschuss von Wasserstoff zu Phosphorpentoxyd verbrennen und im Kondensat analytisch bestimmen⁴⁾.

Bei der Verbrennung von Halogenkohlenstoffverbindungen in einer Wasserstoff-Flamme zur quantitativen Bildung von Halogenwasserstoff liegen nun aber die energetischen Verhältnisse wesentlich anders als bei den vorerwähnten Beispielen und rechtfertigen daher vorerst eine kurze theoretische Betrachtung. Wir betrachten zunächst den Fall der Chlorwasserstoffbildung:

¹⁾ Vgl. Helv. **8**, 500 (1925).

²⁾ Nach orientierenden Versuchen mit Herrn cand. chem. *H. Kirchensteiner*.

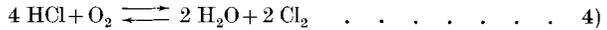
³⁾ *Bert-Lunge*, Techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 4, S. 97.

⁴⁾ Vgl. die Phosphorbestimmung in Aluminium, Helv. **15**, 1023 (1932).

nach dem Ansatz von *Lewis* und *Randall*¹⁾, der praktisch vollständig mit dem Ansatz von *Pollitzer*²⁾ übereinstimmt, ergibt sich, dass der Chlorwasserstoff beim Austritt aus der Flamme, also nach Fig. 1 bei 1200° C (K_p 1473°K = $10^{-7,38}$) nur zu 0,2% nach:



gespalten ist. Sowie nun aber Frischluft mit dem heissen Chlorwasserstoff in Berührung kommt, ist nach der *Deacon*-Reaktion:



deren Gleichgewichtskonstante über das gesamte Temperaturgebiet der Flammengrenze von Fig. 1 hinreichend genau durch den Ansatz:

$$\log \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}} = \log K_p = \frac{6034}{T} - 6,972 \quad \dots \quad 5)$$

dargestellt wird³⁾, mit einer Oxydation des Chlorwasserstoffs zu rechnen. Nun bilden sich in der Wasserstoff-Flamme stets merkliche Mengen von Wasserstoffperoxyd, welche freies Chlor nach



zu reduzieren vermöchten.

Bei der Abschätzung einer möglichen Oxydation des Chlorwasserstoffs am äusseren Rand der Wasserstoff-Flamme, ist nun zu beachten, dass der *Deacon*-Prozess nach Gleichung (4), obgleich er eine Reaktion höherer Ordnung darstellt, offenbar doch eine sehr beträchtliche Aktivierungsenergie benötigt⁴⁾.

Zur Orientierung über diese Oxydation wurde eine Wasserstoff-Flamme mit 500 cm³/Min. je 10 Minuten mit einem Zusatz von 25 cm³ Difluordichlormethan und ohne diesen brennen gelassen. Das Kondenswasser der Flamme wurde sodann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und nach Zusatz von Kaliumjodid und Stärke mit 0,01-n. Thiosulfat titriert, wobei der folgende Unterschied beobachtet wurde:

Flamme mit 25 cm ³ CF ₂ Cl ₂ . . .	0,60 cm ³ 0,01-n. Na ₂ S ₂ O ₃
Flamme ohne Zusatz	0,16 cm ³ 0,01-n. Na ₂ S ₂ O ₃
Gebildetes Chlor	0,44 cm ³ 0,01-n. Na ₂ S ₂ O ₃

Von dem gesamten Chlor aus dem zugesetzten Freongas sind demnach $0,044 \times 100/20 = 0,2\%$ am Saum der Flamme oxydiert worden. Ein näheres Studium dieser Oxydation vom reaktionskinetischen Standpunkt aus ist beabsichtigt.

Beim Fluorwasserstoff ist eine analoge Verbrennung nicht zu erwarten.

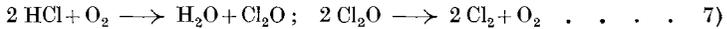
¹⁾ Thermodynamik, deutsche Ausg., S. 471.

²⁾ Berechnung chemischer Affinitäten, S. 90.

³⁾ Vgl. Z. El. Ch. **13**, 177 (1917).

⁴⁾ Vgl. C. N. *Hinschelwood*, Reaktionskinetik, S. 89 (1928); s. auch H. J. *Schumacher*, Chemische Gasreaktionen, S. 90 (1939).

Wenn wir die *Deacon*-Reaktion als trimolekularen Vorgang mit Bildung von Cl_2O als unbeständigem Zwischenprodukt annehmen, im Sinne der folgenden Gleichungen:



so können wir hier wenigstens die Aktivierungsenergie der *Deacon*-Reaktion durch die folgenden Betrachtungen roh abschätzen: Die Zahl z der sekundlichen Zusammenstöße von 2 Chlorwasserstoffmolekeln bei 1 Atm. und Zimmertemperatur setzen wir mit Benützung von

$$z = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot n^2 \cdot \bar{u} = 4 \times 10^{28} \quad 8)$$

Durch die Erhitzung des Brenngases auf die mittlere Reaktionstemperatur, welche wir aus Fig. 1 zu 760°C entnehmen, steigt sein Volumen auf das Dreifache. Am Flammenrand beträgt der Gehalt der Brenngase nach den weiter oben gemachten Angaben ca. 1% HCl. Die Häufigkeit der zur Umsetzung nötigen Dreierstöße z' setzen wir zu $z' = 10^{-3} \times z$ und beachten, dass bei jedem solchen Stoss 2 Molekeln Chlorwasserstoff umgesetzt werden. So ergibt sich dann die Zahl der Chlorwasserstoffmolekeln $N_{\text{theoret.}}$, die sekundlich reagieren könnten, zu:

$$N_{\text{theoret.}} = 2z \times \frac{10^{-4}}{9} \times 10^{-3} = 0,9 \times 10^{21} \quad 9)$$

Im Kondensat der Flammendämpfe wurden $2\frac{0}{00}$ freies Chlor gefunden. Ferner kennen wir den Partialdruck des Chlorwasserstoffs am Flammenrand. Derselbe betrug bei unseren Versuchen $\frac{1}{3} \times 10^{-2}$ Atm. Die Verweilzeit von je 1 cm^3 des Flammengases auf der mittleren Reaktionstemperatur berechnet sich aus den weiter oben gemachten Angaben über die Oberfläche der Flamme, die Strömungsgeschwindigkeit der Gase und die Breite der Reaktionszone, zu $1,1 \times 10^{-3} \text{ Sek./cm}^3$.

Somit ergibt sich die Zahl der Chlorwasserstoffmolekeln, welche pro cm^3 und Sek. tatsächlich zu Chlor oxydiert worden sind zu:

$$N_{\text{beob.}} = 2,7 \times 10^{19} \times \frac{1}{3} \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-3} \times 1,1 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{11}$$

Hierin bedeutet der erste Faktor die Zahl der Molekeln in 1 cm^3 bei 1 Atm., der zweite Faktor den Partialdruck des Chlorwasserstoffs, der dritte Faktor den Gehalt an freiem Chlor und der letzte Faktor die Verweilzeit von 1 cm^3 des Gases auf der mittleren Reaktionstemperatur, welche aus Fig. 1 zu $T = (760 + 273)^\circ \text{K}$ abzulesen ist.

Nun gilt:

$$\frac{N_{\text{beob.}}}{N_{\text{theoret.}}} = \frac{1,8 \times 10^{11}}{0,9 \times 10^{21}} = 2 \times 10^{-10} = e^{-\frac{U}{RT}} \quad 10)$$

woraus $U = 45,5$ Kcal. Unsere Abschätzung liefert also für die *Deacon*-Reaktion eine Aktivierungsenergie von ähnlicher Grösse wie beim klassischen Beispiel des Jodwasserstoff-Zerfalls. Hierfür ist bekanntlich aus den Beobachtungen von *Bodenstein*¹⁾ ein Wert von 44 Kcal berechnet worden²⁾. Der hohen Aktivierungsenergie von ca. 45,5 Kcal ist es offenbar zuzuschreiben, dass der gebildete Chlorwasserstoff praktisch ohne Zersetzung aus der Flamme entweichen kann.

Im Folgenden soll nun über die Ergebnisse der Bestimmungen des Chlor- und Fluorions im Kondensat der Freon-Wasserstoff-Flamme berichtet werden.

Zur Ausführung der Verbrennung diente Wasserstoff aus einer Bombe, welchen man im Tempo von 500 cm³/Min. aus einer Platinkapillare von 20 mm Länge und 1 mm lichter Weite, welche in die Gaszuleitung eingeschmolzen war, brennen liess. Dem Wasserstoff wurde im Verlauf von ca. 10 Minuten das halogenhaltige Gas durch eine regulierbare Zweigleitung, die nach einem Blasenähler an den Hauptstrom des Wasserstoffs angeschlossen war, zugeführt. Um die Verbrennung des Kohlenstoffs von der Molekel des Gases zu erleichtern, wurde dem halogenhaltigen Kohlenwasserstoff etwa ein gleiches Volumen Luft zugemischt.

Flüchtige halogenhaltige Flüssigkeiten wurden von einem zusätzlichen Wasserstoffstrom mitgeführt und dem Hauptgas im gewünschten Tempo beigemischt. Um die Abmessung der Probe einer leicht verdampfenden Flüssigkeit zu erleichtern, empfiehlt es sich, eine grössere Menge davon in reinem Alkohol zu lösen und einen aliquoten Teil der Lösung für die Bestimmung zu verwenden. Zur Verdampfung wird die Probe in eine kleine Waschflasche gebracht und der Hilfsstrom des Wasserstoffs über die Lösung streichen gelassen, ohne dass das Einleitungsrohr in dieselbe eintaucht.

Um die kleine, etwa 1,5 cm hohe Wasserstoff-Flamme sichtbar zu machen, wurde ein dünnes Platindrähtchen mit einer Öse auf die Mündung des Brenners gesteckt, sodass das obere Ende in der kaum sichtbaren Flamme zum schwachen Glühen kam.

Zur Kondensation der Verbrennungsgase wurden verschiedene Versuchsanordnungen erprobt. Im Folgenden sollen drei derselben, welche zu analytisch brauchbaren Resultaten geführt haben, etwas näher beschrieben werden.

Sehr einfach gelingt die Kondensation der Flammendämpfe, indem man die Flamme in einen passend ausgehöhlten Eisklotz aus destilliertem Wasser von ca. 1 kg brennen lässt. Die Höhlung, von ca. 8 cm Tiefe und 5 cm Weite, wird am einfachsten mit der reinen

¹⁾ Z. physikal. Ch. **29**, 295 (1899).

²⁾ Vgl. *C.N. Hinshelwood*, deutsche Ausgabe, . 43.

Wasserstoff-Flamme ausgeschmolzen, worauf im Verlauf von etwa 10 Minuten eine gemessene Probe von etwa 25 cm³ des halogenhaltigen Gases aus einer *Hempel*-Bürette in gleichmässigem Tempo in den Wasserstoffstrom eingeführt wird. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber, welches zweckmässig mit Hilfe einer mechanischen Hebevorrichtung mit Zahnradspernung zur Verdrängung des Analysengases gehoben wird.

Bei der Verbrennung der Gasprobe werden etwa 3—4 cm³ Kondenswasser gebildet, die ca. 170 g Eis bei ihrer Kondensation abschmelzen. Die abtropfende Flüssigkeit wurde in einer blanken Silberschale in verdünnter Natronlauge gesammelt. Nach dem Eindampfen der Lösung auf ca. 50 cm³ wurde in der einen Hälfte das Chlorion, in der anderen Hälfte das Fluorion elektrometrisch titriert, wie weiter unten angegeben. Die Kondensation im Eisblock stellt insbesondere mit Rücksicht auf die Fluorbestimmung eine bequeme Methode für Einzelbestimmungen dar, welche mit sehr einfachen Mitteln auskommt.

Wenn es sich darum handelt, eine grössere Versuchsreihe auszuführen, so empfiehlt sich die Verwendung eines doppelt wirkenden Kühlers, in welchem die nicht kondensierbaren Verbrennungsgase am oberen Ende abgesaugt werden, wodurch ein gleichmässiger Zug entsteht, der ein ruhiges Brennen der Flamme sichert. Günstige Resultate wurden so mit dem in Fig. 2 dargestellten Glaskühler

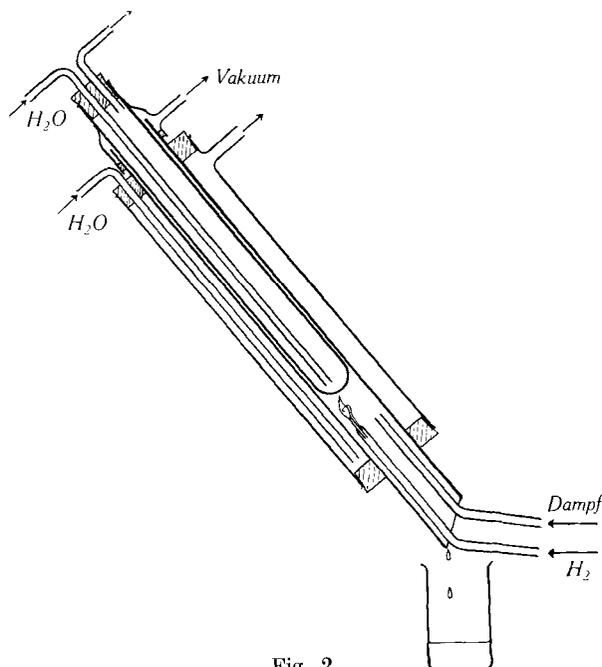


Fig. 2.

erzielt. Um unter allen Umständen eine vollständige Kondensation der gebildeten Salzsäure zu sichern, erwies es sich als zweckmässig, auf der obern Seite der Flamme einen Strom von Wasserdampf in den Kühler zu leiten, sodass derselbe dauernd von einer Haut von Flüssigkeit bedeckt ist. Die Menge des verdampfenden Wassers wird so bemessen, dass im Verlauf einer Verbrennung, die etwa 4—5 cm³ Wasser liefert, etwa 35 cm³ Wasser mitkondensiert werden, sodass die Anwendung von 25 cm³ Freongas (CF₂Cl₂) ein Gemisch von ca. 0,1-n. HF + 0,1-n. HCl liefert.

Wegen der auftretenden Ätzung des Glases durch den Fluorwasserstoff des Freongases empfiehlt es sich, in der für die Bestimmung der Fluorwasserstoffsäure dienenden Probe des Kondensates, die Kieselsäure vor der Titration zu entfernen. Diese Mühe wird man sich durch die Verwendung eines geeigneten, nicht angreifbaren Kühlers ersparen können.

Um Flammen mit verschieden rascher Aussenkühlung untersuchen zu können, lässt man dieselben zweckmässig in einer geschlossenen Glocke brennen, welche von aussen auf einer konstanten Temperatur gehalten wird, und kondensiert in diesem Fall die oben aus der Glocke abziehenden Verbrennungsgase in einer mit verdünnter Lauge beschickten Waschflasche von hoher Leistung. Als solche eignet sich eine Flasche mit Glasfilterboden oder das Absorptionsgerät von *Grote und Krekeler*¹⁾. Eine mit Wasserdampf beheizte Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt.

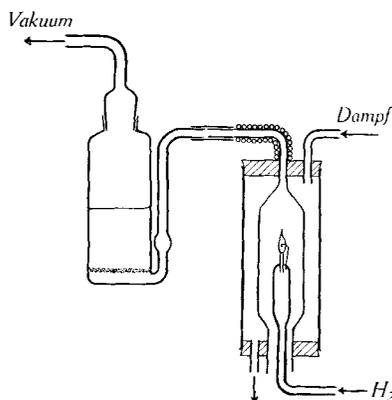


Fig. 3.

Die Titration des Chlorions erfolgte in bekannter Weise mit 0,1-n. bis 0,01-n. AgNO₃ in schwach salpetersaurer Lösung und elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes.

¹⁾ Z. angew. Ch. 46, 106 (1933).

Die Probe zur Bestimmung der Fluorwasserstoffsäure wurde mit Natriumchlorid gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen Alkohol auf ca. 40 cm³ verdünnt. Nach Einstellung auf p_H = 4,7 wurde die Lösung in einem Strom von Kohlendioxyd mit 0,1-n. FeCl₃ unter Verwendung einer blanken Platinelektrode als Potentialsonde titriert.

Kieselsäurehaltige Lösungen werden mit frisch gefälltem Cadmiumhydroxyd aufgeköcht und hierauf in dem praktisch kieselsäurefreien Filtrat die Titration des Fluorions in der eben beschriebenen Weise ausgeführt.

Eine Reihe von Bestimmungen, welche die analytische Brauchbarkeit des Verfahrens zeigen sollen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verbrennung von halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen in der Wasserstoff-Flamme¹⁾.

Kohlenwasserstoff	cm ³	° C	mm Hg	mg Cl		mg F		Cl: F	Art der Kondensation
				gef.	Soll	gef.	Soll		
CF ₂ Cl ₂	22,75	20	715	31,0	31,4	16,7	16,8	0,992	Im Eisblock
„	19,95	20	717	27,2	27,6	14,6	14,8	0,994	
„	18,80	20	717	25,4	26,0	13,2	13,7	1,029	
„	21,65	20	717	29,8	29,9	16,0	15,9	0,997	
„	19,90	20	715	27,2	27,5	14,6	14,7	0,995	
CF ₂ Cl ₂	25,80	23	723	71,4	71,6	—	—	—	Am Glaskühler mit zusätzlichen Wasserdampf
CHCl ₃		119,4 mg		104,9	106,4				
CCl ₄		76,9 mg		69,8	70,9				
C ₆ H ₅ Cl		112,5 mg		34,7	35,5				
CHCl ₃		91,8 mg		80,5	81,8				Verbrennung in der geheizten Glocke und Absorption in einer Gaswaschflasche.
CHCl ₃		46,6 mg		41,1	41,5				
CHCl ₃		24,8 mg		21,3	22,1				
CHCl ₃		3,7 mg ²⁾		3,0	3,3				
CHCl ₃		1,7 mg ²⁾		1,2	1,5				

Zur Kontrolle von Freongasmustern eignet sich ferner eine einfache Dichtebestimmung, aus der das Molekulargewicht berechnet wird. Zu dem Zweck diente uns eine dünnwandige Hahnpipette von ca. 250 cm³, welche erst mit trockener Luft gefüllt, dann mit einer Freongasfüllung gewogen wurde.

1) Der Firma *Therma*, Schwanden, möchten wir für die freundliche Überlassung von Freonmustern zu dieser Untersuchung bestens danken.

2) Substanzprobe als 10-proz. alkoholische Lösung angewandt.

Bezeichnet man die gefundene Gewichtszunahme mit Δp , das Volumen der Pipette in cm^3 mit V , die absolute Temperatur der Gasproben mit T , den Druck in mm Hg mit B , die Dichte der Luft mit $\delta_L = 1,293$ und endlich das Molekulargewicht in mg mit M , so gelten die folgenden Beziehungen:

$$p_F - p_L = \Delta p; \quad p_F = \Delta p + p_L = \text{Freongasfüllung}$$

$$\frac{p_F}{V_0} \cdot 22,4 = M; \quad V_0 = \frac{273 \cdot B \cdot V}{T \cdot 760}$$

$$p_L = \delta_L \cdot V_0$$

woraus

$$M = 22,4 \left[\delta_L + \frac{\Delta p \cdot 760 \cdot T}{273 \cdot B \cdot V} \right] \dots \dots \dots 11)$$

Mit zwei verschiedenen Freongasmustern wurden so Molekulargewichte im Betrage von 117 und 115 (Sollwert für reines $\text{CF}_2\text{Cl}_2 = 120,9$) erhalten. Vom erstgenannten Muster wurde auch das Verhältnis Cl:F bestimmt und dafür im Mittel 1,002 erhalten. Hieraus darf geschlossen werden, dass die untersuchte Freonprobe aus reinem CF_2Cl_2 bestanden hat, dem kleine Mengen eines halogenfreien Gases, z. B. Wasserstoff, Methan oder Luft beigemischt waren. Um das theoretische Molekulargewicht von 120,9 auf 117 herabzudrücken, wäre ein Zusatz von 3,3% H_2 bzw. 3,7% CH_4 bzw. 4,3% Luft erforderlich.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass bei der Verbrennung von chlor- und fluorhaltigen Kohlenwasserstoffen in einer Wasserstoff-Flamme, welche etwa den hundertfachen Überschuss an Wasserstoff enthält, die Halogene praktisch vollständig in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen übergeführt werden können. Um jegliche Verluste zu vermeiden, erwies es sich als zweckmässig, den Flammgasen noch so viel Wasserdampf zuzuführen, dass bei der Kondensation ca. 0,1-n. Lösungen der Halogenwasserstoffe entstehen.

Es wurde gezeigt, dass Spuren von freiem Chlor in der Wasserstoff-Flamme gebildet werden. Aus der Menge derselben wurde versucht, die Aktivierungsenergie der *Deacon*-Reaktion abzuschätzen.

Es werden erprobte Anordnungen für die Verbrennung halogenhaltiger Kohlenwasserstoffgase und die Absorption der gebildeten Halogenwasserstoffe beschrieben und hierzu einige Analysenresultate mitgeteilt.

Bei der Ausführung der analytischen Bestimmungen hat Hr. cand. rer. nat. *R. Keller* mitgewirkt.

Anorganisch-chemisches Laboratorium Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.