

# Über den kapillaren Aufstieg von Salzen

von

Zd. H. Skraup, A. v. Biehler, R. Lang, E. Philippi und  
J. Priglinger.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Über den kapillaren Aufstieg von Salzen ist schon in den früheren Mitteilungen<sup>1</sup> einiges angegeben worden. Es dürfte nicht überflüssig sein, die wichtigsten Beobachtungen zusammenzufassen, ehe die neuerdings gemachten beschrieben werden.

Von den Salzen werden einige von Papier sehr wenig adsorbiert und steigen infolgedessen im Papier fast so hoch auf wie das Wasser. Genauere Messungen hierüber konnten seinerzeit wegen Tücken der Objekte nur in einigen Fällen ausgeführt werden. Andere werden erheblich adsorbiert und ihre Steighöhen werden in dem Maße um so kleiner, je verdünnter die Lösungen sind. Bei nahezu allen Salzen ist beim kapillaren Aufstieg Hydrolyse wahrzunehmen, durch mehr oder weniger auffällige Farbenänderungen im Azolitminpapier, mitunter auch durch Eigentümlichkeiten der Steighöhe. Auch der Grad der elektrolytischen Dissoziation ist auf die Steighöhe von Einfluß. Schwach dissoziierte Salze steigen höher wie stark dissoziierte.

Was die experimentelle Durchführung der neuen Versuche betrifft, sei auf die experimentellen Kapitel dieser Abhandlung verwiesen und an dieser Stelle nur eines bemerkt. Beim Aufsteigen ein und derselben Lösung in verschiedenen Streifen

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie.

erhält man sehr oft Steighöhen, die auf den Millimeter übereinstimmen. Mitunter sind die Differenzen aber größer und können auch mehrere Millimeter betragen. Es rührt dies davon her, daß auch derselbe Bogen derselben Papiersendung an verschiedenen Stellen eine ungleiche Beschaffenheit und infolgedessen eine verschiedene Adsorptionsfähigkeit hat. Um diesem Umstande zu begegnen, sind die Messungen in der Regel wiederholt worden und, wo es sich um relativ kleine Unterschiede handelte, die Streifen aus demselben Bogen in der Mitte desselben herausgeschnitten worden.

Wir sind bei Berücksichtigung der Differenzen bei verschiedenen Objekten möglichst kritisch vorgegangen. Im experimentellen Teile finden sich an verschiedenen Stellen Abweichungen in den Steighöhen, die wir für möglich, aber nicht für sichergestellt ansehen und auf die im theoretischen Teile deshalb nicht weiter eingegangen worden ist.

Zunächst sei einiges bemerkt, was vorwiegend die mehr physikalische Seite des kapillaren Aufstieges betrifft.

Werden Steigversuche in geschlossenen, nicht zu großen Gefäßen vorgenommen, so zeigt sich bei sehr verdünnten Lösungen an der Innenwand ganz regelmäßig ein sehr leichter Beschlag von Wassertröpfchen. Diese Erscheinung ist ein Beweis für die Veränderung des Oberflächendruckes im adsorbierenden Stoff und ist ein leicht auszuführender Vorlesungsversuch. In den Lehrbüchern von Ostwald und Freundlich sind damit im Zusammenhang stehende Angaben, leicht wenigstens, nicht zu finden.

Beim Steigen von Flüssigkeiten gewinnt ein geübtes Auge schon beim Besehen des Papiers den Eindruck, als wenn in der oberen feuchten Zone weniger Flüssigkeit wäre als in der unteren, auch dann, wenn das Steigen in gesättigter Luft erfolgt. Dieses wurde für Wasser auch experimentell außer Zweifel gestellt. Andererseits konnte keine sichere Beobachtung dafür gemacht werden, daß auch die Konzentration des gelösten Stoffes in den verschiedenen Niveaus der Steighöhe eine verschiedene wäre.

Was aschenhaltiges und aschenfreies Papier anbelangt, so ist auch neuerdings bei verschiedenen Stoffen gefunden worden,

daß ersteres energischer adsorbiert als letzteres. Es hat sich aber auch weiterhin bestätigt, daß die größere Adsorptionsfähigkeit des etwas Asche enthaltenden Papiers nicht etwa auf chemische Prozesse gewöhnlicher Art, etwa auf Neutralisationsvorgänge und Fällungen zurückzuführen ist, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Steigerung der Adsorptionsfähigkeit durch vorwiegend mechanischen Einfluß der Asche. Hiefür sprechen unter anderem die späterhin erwähnten Beobachtungen bei Metallsalzen. Bemerkenswert ist, daß gewaschenes Papier die frühere Adsorptionskraft wieder erlangt, wenn ihm die ursprüngliche Asche wieder zugeführt wird.

Es hat sich weiter gezeigt, daß Temperaturerhöhung nicht nur, was ja von vornherein so gut wie sicher war, die Steigzeit herabsetzt, sondern daß sie auch die Adsorptionsfähigkeit des Papiers beeinflußt, derart, daß mit steigender Temperatur jene etwas steigt. Diese Veränderung ist aber nicht sehr groß und scheint nur innerhalb bestimmter Temperaturänderungen einzutreten. Sicher ist, daß die kleinen Temperaturänderungen, denen die Laboratoriumsräume unterworfen sind, bei Messungen merkliche Fehler nicht herbeiführen können.

Weiterhin wurde gefunden, daß auch sogenannte indifferente Beimischungen des Wassers auf Steigzeit und Steighöhe eines gelösten Stoffes Einfluß haben.

Für Mischungen von Wasser und Alkohol wurde gefunden, daß, gleichgültig ob sie noch einen dritten Stoff enthalten oder nicht, die Steigzeit für jenes Mischungsverhältnis die größte ist, bei welcher die größte Kontraktion eintritt. Auch das konnte erwartet werden. Die Steighöhe der in Wasser gelösten Stoffe aber wird durch Alkoholzusatz in verschiedener Weise beeinflußt; die der Säuren und der Salze wird nicht merklich verändert, wohl aber die der basischen Hydroxyde, und zwar bei diesen sehr wesentlich erniedrigt.

Dabei ist recht auffallend, daß diese Erniedrigung wieder am größten ist, wenn der Alkohol ungefähr 50prozentig ist, und geringer wird, wenn der Alkoholzusatz wieder steigt oder wieder fällt.

Daß Glycerinzusatz die Steigzeiten sehr erhöht, ist selbstverständlich. Glycerin verhält sich dem Alkohol insofern auch

ähnlich, als es die Steighöhe von Säure oder Salz nicht beeinflusst, wohl aber die der Natronlauge. Auffallend ist, daß aber die Steighöhe hier nicht gedrückt, sondern gesteigert wird.

Von dem Einfluß, den ein dritter Stoff auf die Steighöhe übt, von dem eine chemische Wirkung auf einen zweiten mit in Lösung befindlichen angenommen werden kann, wird noch später die Rede sein.

Salze verhalten sich, wie schon eingangs erwähnt worden ist, sehr verschieden und zerfallen in zwei Hauptklassen. Die eine steigt fast so hoch wie das Wasser und diese umfaßt die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, die andere Klasse steigt viel weniger hoch und enthält die anderen Salze, die komplexen fast ausnahmslos mit inbegriffen. Wenn man von den Salzen absieht, die infolge geringer Dissoziation hierin eine Art Mittelstellung einnehmen, stehen sich diese zwei Klassen ziemlich unvermittelt gegenüber.

Bei der ersten Hauptklasse wurde ganz allgemein gefunden, daß beim Aufsteigen in Papier aus den Lösungen zwar etwas Wasser austritt und voraneilt, es findet dieses aber nur in geringem Maße statt. Um einen Vergleich zu ermöglichen, sei angeführt, daß, während aus einer  $N/_{100}$ -Lösung eines Ferro-, Mangan-, Kobalt-, Zink- etc. Salzes für den Aufstieg der Flüssigkeit bis 100 *mm* Anion und Kation nur bis etwa 40 *mm* aufsteigen, bei den Salzen der anderen Gruppe der Anstieg nahezu bis 100 *mm* geht.

Weiterhin ist für diese erste Klasse charakteristisch, daß die Steighöhe, also auch die Adsorption von der Konzentration der Lösung ganz unabhängig ist. Es sei dabei ausdrücklich bemerkt, daß diese und auch die folgenden Angaben selbstverständlich für Versuche in vollständig gesättigter Luft gelten, Verdunstung also als Ursache nicht in Betracht kommen kann.

So war in Papierstreifen, in die Jodidlösungen bis 500 *mm* aufgestiegen waren, mittels salpetriger Säure Jod nachweisbar bis:

	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$
(KJ) . . . . .	—	470	480	470	469	—
( $\text{NH}_4\text{J}$ ) . . . . .	474	479	479	477	473	473

Bei Ferro- und Ferricyankalium gelang der Nachweis des Anions mit Eisensalzen bei einem Aufstieg bis 100 *mm* noch bei:

	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{1000}$
Ferrocyankalium . . .	100	98	78
Ferricyanikalium . . .	100	100	95

Ganz Ähnliches gilt beim Kaliumnitrat, Natriumnitrit, verschiedenen Chromaten der Alkalien und alkalischen Erden etc.

Dagegen tritt beim Kaliumcyanid mit steigender Verdünnung eine Abnahme der Steighöhe ein, ganz so wie es schon bei den Alkalicarbonaten, dem Borax und dem Natriumphosphat konstatiert worden ist.

Man kann deshalb ganz allgemein annehmen, daß Salze, die ausgesprochen hydrolysiert sind, merklich adsorbiert werden, dagegen jene, die nicht merklich hydrolysiert sind, so gut wie nicht adsorbiert werden.

Warum bei solchen Salzen, die, wenn auch sehr wenig, doch nachweislich adsorbiert werden oder, anders gesagt, beim kapillaren Aufstieg doch etwas hinter dem Wasser zurückbleiben, bei wachsenden Verdünnungen immer dieselben Abstände bei den Steigversuchen ergeben, ist nicht so leicht zu erklären. So viel ist nur sicher, daß die Adsorptionsgesetze bei ihnen nicht so gelten können wie bei anderen Substanzen.

Bei den Salzen, die den erwähnten anormalen Aufstieg zeigen, tritt aber noch eine andere sehr merkwürdige Erscheinung auf. Wenn man nicht zu konzentrierte Lösungen von Jodiden (von etwa  $N/_{10}$  abwärts) in weißem Papier aufsteigen läßt und dann mit salpetriger Säure das Jod frei macht, so wird das Papier bei verdünnten Lösungen blau gefärbt. Die Färbung ist von Null der Teilung angefangen bis gegen das oberste Ende ganz gleichförmig, nur die letzten Millimeter (in der Regel etwa 10) sind viel intensiver gefärbt und bei sehr verdünnten Lösungen tritt überhaupt nur in der erwähnten Strecke Blaufärbung auf, während der andere Teil des Papiers nicht mehr gefärbt ist. Vergleichende kolorimetrische Versuche haben ergeben, daß die Jodkonzentration in dieser oberen Zone ungefähr die drei- bis vierfache ist als die der Lösung, die aufgestiegen ist. Dieselbe Erscheinung ist bei allen Jodiden

wahrzunehmen. Es wurde festgestellt, daß die erwähnte Anhäufung nicht von abgespaltenen Spuren freien Jodes, nicht von durch Hydrolyse frei gewordener Jodwasserstoffsäure herühren kann, und es ließ sich weiter nachweisen, daß sie keine mit dem Jod enger verbundene Reaktion ist, da ganz dasselbe zu beobachten ist, wenn Natriumnitrit aufsteigt und das Papier durch verdünnte Jodwasserstoffsäure gezogen wird. Dieselbe Anhäufung zeigt sich ferner beim Kaliumnitrat, bei den verschiedensten Chromaten, den Eisencyaniden, beim Kalium- und Ammoniumchloroplatinat und bei anderen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, bei welchen geringe Hydrolyse anzunehmen ist.

Man kann deshalb wohl annehmen, daß die beiden Anomalien, nach welchen einmal wenig hydrolysierte Salze der Alkalien und alkalischen Erden zwar doch etwas adsorbiert werden, aber bei verschiedenen Konzentrationen dieselben Steighöhen haben, andererseits beim Anstieg die aufgestiegene Salzlösung in dem oberen Ende eine Konzentrationszunahme erfährt, in einem inneren Zusammenhange stehen dürften. Um diesen zu erkennen, müßten natürlich zuvor die beiden Anomalien erklärbar sein.

Bei den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden wurde auch die Steigzeit gemessen, um zu erfahren, ob die Wertigkeit der Metalle oder etwa ihr Atomgewicht auf die Steigzeit Einfluß hat. Bei verdünnten Lösungen (unter  $N/2$ ) war ein solcher nicht nachzuweisen, bei  $N/2$  Lösungen wurde gefunden, daß die Lösung von Chlorbarium langsamer steigt als äquivalente Lösungen von Kalium- und Ammoniumchlorid, daß aber auch Magnesium- und Lithiumchromat langsamer steigen als Kaliumchromat ( $K_2CrO_4$ ). Demnach hat weder Valenz noch Atomgewicht allein Einfluß, sondern auch der allgemeine chemische Charakter. Das Li scheint hierbei den ihm verwandten Erdalkalimetallen sich mehr anzuschließen als den Alkalimetallen.

Die zweite Klasse der Salze, bei denen erheblich Adsorption im Streifen stattfindet und bei welchen mit wachsender Verdünnung die Steighöhen abnehmen, enthält die Schwermetalle und von den Leichtmetallen das Aluminium.

In folgender Tabelle sind die Messungen der  $N/100$  Lösungen zusammengestellt. Der Zähler der Brüche bedeutet die Steighöhe des Kations, der Nenner die des Anions. Letztere war nicht in allen Fällen bestimmbar.

Bei Zusammenstellung der Tabelle wurden die Kationen derart angeordnet, daß analoges und verschiedenes Verhalten relativ leicht auffällt.

	Ferro	Mangano	Kobalto	Nickelo	Zink	Cadmium	Kupfer	Blei	Quecksilber
Sulfat . . . . .	$\frac{39}{39}$	$\frac{43}{}$	$\frac{40}{}$	$\frac{46}{36}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{37}{}$	$\frac{35}{31}$	—	—
Chlorid . . . . .	$\frac{35}{36}$	$\frac{40}{}$	$\frac{40}{}$	—	—	—	$\frac{34}{36}$	$\frac{32}{32}$	$\frac{55}{56}$
Nitrat . . . . .	—	—	$\frac{39}{}$	—	—	—	$\frac{25}{30}$	$\frac{27}{28}$	—
Acetat . . . . .	—	—	$\frac{36}{}$	$\frac{35}{}$	—	—	$\frac{23}{38}$	$\frac{22}{45}$	—

	Ferri	Aluminium	Chrom	Stanno	Stanni	Cero	Ceri	Silber
Sulfat . . . . .	$\frac{22}{23}$	$\frac{25}{25}$	$\frac{30}{18}$	—	—	—	—	$\frac{43}{}$
Chlorid . . . . .	$\frac{18}{23}$	$\frac{28}{28}$	$\frac{33}{16}$	$\frac{23}{20}$	$\frac{25}{12}$	—	—	—
Nitrat . . . . .	—	—	$\frac{35}{}$	—	—	$\frac{27}{27}$	$\frac{17}{18}$	$\frac{43}{}$
Acetat . . . . .	$\frac{9}{47}$	—	—	—	—	—	—	$\frac{37}{47}$

Was die Steighöhe der Kationen betrifft, so ist ersichtlich, daß Ionen von ähnlicher Natur übereinstimmende Steighöhen haben, so in der Gruppe der analytischen Eisengruppe inklusive das diesen Metallen nahestehende Cadmium, so bei Ferri Eisen und Aluminium. Kationen desselben Metalls, aber verschiedener Valenz haben verschiedene Steighöhe, so Eisen, Cer und Zinn. Beim Eisen und Cer hat das niedriger wertige Ion die größere Steighöhe, beim Zinn ist es umgekehrt. Letzteres soll später noch besprochen werden.

Kupfer und Blei haben niedrigere Steighöhen als die Metalle der Eisengruppe, noch niedrigere das Cer im drei- und vierwertigen Zustand, etwas höhere hat das Silber, noch höhere

das Quecksilber. Da solches für das Quecksilber, und zwar in erhöhtem Maße auch beim Cyanid gefunden wurde, beruht solches zweifellos auf der geringen elektrolytischen Dissoziation der Quecksilbersalze.

Ein erheblicher Einfluß des Anions auf die Steighöhe des Kations ist im allgemeinen nicht zu bemerken. Es finden sich zwar Abweichungen, doch sind dieselben nicht viel größer wie die Fehlerzellen.

Bei den Acetaten des Kupfers, des Bleis, des Silbers und dem Ferriacetat sieht man aber, daß nicht nur das Anion höher steigt, was nicht auffallen kann, da freie Essigsäure höher steigt wie die starken Säuren, sondern es ist auch bei diesen Salzen die Steighöhe des Kations erheblich geringer als bei den Sulfaten, Chloriden und Nitraten. Bei den anderen untersuchten Acetaten (Co, Ni) ist ein solcher Unterschied gegenüber anderen Salzen mit demselben Kation viel kleiner. Für das Silberacetat ist noch zu bemerken, daß bei demselben genau so wie beim Bleiacetat im Azolitminpapier eine obere rote und eine untere blaue Zone zu sehen ist, deren Höhe übereinstimmt mit der Färbung, die Schwefelwasserstoff liefert, bis zu welcher also das Silber gelangt ist.

Ein Vergleich der Höhen des Anions und Kations desselben Salzes zeigt, daß in vielen Fällen ein merklicher Unterschied nicht besteht und daß im allgemeinen in den Salzen das Anion höher steigt als in der freien Säure.

Ausnahmen hiervon bilden die Ferri-, die Aluminium-, die Zinnsalze, während die Chromisalze, die den erstgenannten sonst in so vielen Stücken ähneln, was die Adsorption betrifft, von diesen abweichen.

Ferri-, Aluminium- und Zinnsalze haben gemein, daß in ihnen die Steighöhe der Säure ungefähr so hoch ist, als wenn sie im freien Zustande vorhanden wäre, und das gilt bei den Ferrisalzen, selbst für die konzentrierteren Lösungen, sehr genau.

Man könnte das durch die Annahme erklären, daß die Salze hydrolytisch vollständig zerlegt sind, und dasselbe könnte man für Natrium- und Kaliumcarbonat annehmen, die beide in konzentrierteren Lösungen größere, in sehr verdünnten Lösungen, also z. B. der  $N/_{200}$ , aber ganz dieselben Steighöhen



haben als äquivalente Lösungen ihrer Hydroxyde. Prof. Wegscheider hatte die Freundlichkeit, zu berechnen, daß die Hydrolyse einer wässerigen  $N/_{200}$  Natriumcarbonatlösung nur bis etwa zur Hälfte anzunehmen ist.

Die Frage spitzt sich demnach dahin zu, ob der Zustand einer Lösung in kapillaren Gefäßen ein anderer sein kann als sonst.

Bei Erörterung dieser Frage kommt man von einer Ungewißheit zur anderen und möchte ich deshalb nur in aller Kürze hervorheben, daß eine vollständige Hydrolyse des Ferrichlorides nur unter der weiteren Annahme statthaft ist, wenn man für das durch Hydrolyse entstandene Eisenhydroxyd einen anderen Zustand annimmt als den des Sols. Meine Erfahrungen über Kolloide sind recht gering,<sup>1</sup> ich habe aber doch gefunden, daß sie viel kräftiger adsorbiert werden als das Eisen in den Ferrisalzen. Man müßte also entweder annehmen, daß ein Sol bei Gegenwart freier Säure an Absorbierbarkeit verliert, oder gar, daß beim kapillaren Aufstieg eine Art Sol entsteht, das in seinen Eigenschaften von dem, was bisher Sol genannt wird, abweicht.

Was die Chromsalze anbelangt, so unterscheiden sie sich von analogen Eisen- und Aluminiumsalzen dadurch, daß das Anion niedriger, das Kation höher aufsteigt als bei diesen. Es steht dieses in guter Übereinstimmung damit, daß Chromsalze sehr leicht in komplexe Verbindungen übergehen.

Die gleiche Höhe der Zinnzone beim Aufstieg von äquivalenten Lösungen von Zinndichlorid und Zinntetrachlorid steht wohl damit in Zusammenhang, daß beide Salze stark hydrolysiert sind, während Ferro- und Ferrisalze, die verschiedene Steighöhen haben, verschieden stark hydrolysiert werden.

Für die ganz vereinzelt stehende Erscheinung beim Cerinitrat, daß nämlich im Papier zwei Zonen, in welchen das Cer nachweisbar ist, durch eine dritte getrennt sind, in welcher fast kein Cer vorhanden ist, fehlt vorläufig Analogie und Erklärung.

---

<sup>1</sup> Prof. Fichter in Basel hat mir kurz nach meiner ersten Veröffentlichung mitgeteilt, daß unter seiner Leitung die Adsorption von Kolloiden studiert wird. Über sein Ersuchen habe ich das Thema vorläufig beiseite gelassen.

Bei den komplexen Salzen war ein Vergleich zwischen diesen und den einfachen Salzen nur in wenig Fällen möglich, da die hierfür notwendigen Objekte entweder ganz unbekannt oder, wie bei den einfachen Kobaltverbindungen, so zersetzlich sind, daß der kapillare Aufstieg nicht studiert werden kann.

Indessen zeigte sich doch bei einem Vergleich von Kupfersulfat und dem Kupferammoniumsulfat, daß im letzteren das Cu viel niedriger ansteigt, also in diesem Falle das komplexe Ion.

Gerade das Entgegengesetzte wurde bei dem komplexen Ferrikaliumoxalat und -malonat gefunden, in welchen das Eisen höher steigt wie im Eisenoxalat. Allerdings könnte man hier die Erhöhung des Steigens auch dem begünstigenden Einfluß von Kaliumoxalat zuschreiben, da, wie noch später besprochen wird, Alkalisalze den Aufstieg des Kations in den gewöhnlichen Schwermetallsalzen erhöhen. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß gerade bei Ferrisalzen dieser begünstigende Einfluß sonst nicht besteht, daß weiter die Differenz in den Steighöhen bei den genannten Eisensalzen viel größer ist als z. B. zwischen einem Metallsulfat und einem Metallkaliumsulfat und daß die gefundenen Differenzen sicherlich noch zu klein gefunden wurden, da das Ferrioxalat beim Versuch wegen vorhandener freier Säure eine größere Steighöhe geben müßte, als ihm im reinen Zustande zukäme.

Beim Silber konnte festgestellt werden, daß im Kaliumsilbercyanid das Silber viel höher steigt als in den einfachen Silbersalzen und die Steighöhe mit der Verdünnung nicht abnimmt.

Dagegen wurde beim Chrom ein Unterschied zwischen dem Chromnitrat und dem komplexen Chromhexaminnitrat nicht gefunden.

Ein Unterschied zeigte sich zwischen dem blauen Chromchlorid, dem Hexaaquochromichlorid und dem grünen Chromchlorid, welche beide dieselbe Steighöhe für Chrom haben wie die gerade genannten zwei Chromsalze, aber, was die Steighöhe des Anions betrifft, sich voneinander merklich unterscheiden.

Bei den komplexen Ammoniakverbindungen des Kobalts und des Platins waren aus schon erwähnten Gründen Vergleiche

mit Salzen einfachster Zusammensetzung undurchführbar. Es konnte aber doch gefunden werden, daß zwischen ihnen einmal wesentliche Konstitutionsunterschiede sehr geringe Unterschiede herbeiführen, andererseits anscheinend geringere die Steighöhe merklich beeinflussen.

So ist die Steighöhe für Kobalt fast gleich beim Hexaminchlorid, Pentaminchlorid, Tetraminchlorid und Tetraminaquochlorid (für  $N/_{100}$  in allen Fällen  $= \frac{Co}{3}$ ), ungefähr 35 bis 40, ebenso Natriumkobaltnitrit während das Erdmann'sche Salz bei allen Konzentrationen die Steighöhe 95 hat.

Die Salze der Chloroplatinwasserstoffsäure haben gleichfalls eine bei allen Konzentrationen gleichbleibende große Steighöhe (100), das Reiset'sche Chlorid und das Platinidiammoniumchlorid sind in ihren Steighöhen gleich.

Bei den Kobaltiaken zeigt sich auch noch eine Erscheinung, die die früher erwähnte Vermutung, beim kapillaren Aufstieg vollziehen sich chemische Veränderungen energischer wie sonst, unterstützen.

Beim Aufstieg des Hexaminchlorids in Azolitminpapier wird dieses intensiv gebläut, die Bläuung nimmt zum Pentaminsalz und darüber zum Tetraminsalz ab, während die verwendeten Salze beim Tränken kaum reagierten.

Schließlich hat sich für Lösungsgenossen, von denen jeder eine bestimmte Steighöhe besitzt, einiges Bemerkenswerte ergeben.

Schwermetallsalze, die mit Alkalisalzen Doppelsalze geben, erfahren in ihrem Aufstieg eine Erhöhung, wenn solche Alkalisalze im Molverhältnis zugesetzt werden. Da aber dieses nicht immer zutrifft, wie bei den Ferrisalzen, und, wenn es zutrifft, bei steigendem Zusatz des Alkalisalzes die Erhöhung weiter schreitet, wird vorläufig eine mehr mechanische Einwirkung der Alkalisalze angenommen werden müssen. Vor allem kann man nicht annehmen, daß daraus auf das Vorhandensein der Doppelsalze in so verdünnten Lösungen geschlossen werden könnte.

Dafür spricht auch noch der Umstand, daß Magnesiumsulfat, mit Kupfer- oder Ferrosulfat gemischt, die Steighöhen

fast genau so hoch hinaufdrängt als äquivalente Mengen von Kaliumsulfat.

Eine solche Beeinflussung durch Alkalisalze tritt nun nicht immer ein und, wo es der Fall ist, nicht im selben Sinne. Starke Mineralsäuren werden durch Zusatz von Alkalisalzen gar nicht beeinflußt und die Hydroxyde der Alkalien werden in ihrer Steighöhe sogar gedrückt.

Bei Schwermetallsalzen wird die Steighöhe auch durch Säuren erhöht, um so mehr, je konzentrierter die Säure ist. Die Steighöhe der Säure wird durch das Salz kaum merklich verändert, was ja auch bei den Alkalisalzen gilt.

Auch die Schwermetallsalze beeinflussen sich gegenseitig, aber der Einfluß ist verschieden.

Werden z. B. einer Kupfersulfatlösung von  $N/100$  steigende Mengen von  $\text{FeSO}_4$  zugesetzt, so daß das Eisen von  $N/100$  bis  $9/100$  steigt, so wird die Steighöhe des Kupfers eben nur merklich erhöht, nach dem ersten Zusatz von 35 auf 41; die Steighöhe nimmt bis zum Zusatz von  $9/100$  Eisen aber nur noch bis 46 zu.

Wird aber bei gleichbleibender Konzentration des Eisens die Konzentration des Kupfers in derselben Weise erhöht, so nimmt die Steighöhe des Eisens sukzessive zu, und zwar von 46 bei 0 Cu auf 55 bei  $1/100$  und bis auf 87 bei  $9/100$  Cu.

Ganz Ähnliches wurde bei Mischungen von Kupfer- und Kobaltsulfat beobachtet. Kupfer hat eine geringere Steighöhe als Eisen und Kobalt; es scheint demnach, daß das höher steigende Metall die Steighöhe des niedriger steigenden weniger beeinflußt als umgekehrt, oder, anders ausgedrückt, der leichter adsorbierbare Stoff wird durch einen schwieriger adsorbierbaren weniger beeinflußt als verkehrt.

Bei der Verschiedenartigkeit der untersuchten Objekte war es nicht leicht, den experimentellen Teil entsprechend anzuordnen. Daß bei der gewählten Zusammenstellung manches Zusammengehörige zerrissen wurde, war nicht zu vermeiden.

Meine Mitarbeiter haben sich gegenseitig und mich kontrolliert. Herr v. Biehler hat außerdem ganz vorzugsweise den mehr physikalischen Teil bearbeitet, Herr Lang die Eisen-, Aluminium- und Silbersalze sowie die Chromate, Herr

Priglinger die komplexen Kobaltsalze, Herr Philippi die komplexen Platinsalze und Jodide untersucht.

## Experimenteller Teil.

### Physikalische Verhältnisse des kapillaren Aufstieges.

Bei dieser Untersuchung erfolgte der Aufstieg mit einigen besonders vermerkten Ausnahmen in mit Wasserdampf gesättigter Luft unter Anwendung der Vorrichtungen, die in der Mitteilung »Über den kapillaren Aufstieg von Säuren«<sup>1</sup> beschrieben worden ist. Wo der Aufstieg in gewöhnlicher Luft untersucht wurde, wird es durch die Bemerkung »Luft« bezeichnet werden. Wenn der Deutlichkeit halber besonders darauf hingewiesen werden soll, daß der Aufstieg in gesättigter Luft vor sich ging, steht »Rohr«.

Bei dieser Untersuchung wird noch häufig der Kunstgriff gebraucht, auf neutralem Azolitminpapier die Farbenänderung beim Aufstieg sehr schwach sauer reagierender Salze dadurch deutlicher zu machen, daß man es vorübergehend in Ammoniakgas hängt und dann etwa 10 Minuten an freier Luft liegen läßt. Auch dieses ist in der eben zitierten Abhandlung schon beschrieben. Wenn bei der Beschreibung der Versuche »NH<sub>3</sub>« steht, so ist dieser Kunstgriff damit gemeint.

In einigen Fällen erwies es sich notwendig, den Aufstieg auf größere Strecken hin zu verfolgen. Bei vertikal gestellten Streifen ist die Versuchsanordnung unbequem, außerdem hat sich gezeigt, daß das Papier, horizontal gelegt, Wasser rascher aufnimmt. In solchen Fällen wurde eine feuchte Kammer benutzt, die bei Besprechung der Versuche mit Jodkalium beschrieben werden wird.

Wo nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, stiegen die untersuchten Flüssigkeiten immer bei 100 *mm* auf.

Für das Adsorptionsvermögen des Löschpapiers von Munkell in Grycksbo in Schweden, welches bei den Versuchen dieser Mitteilung verwendet worden ist, gilt gleichfalls die

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1910.

Bemerkung der zitierten Mitteilung »Über den kapillaren Aufstieg von Säuren«, daß es etwas weniger adsorbiert wie das früher verwendete, die Steighöhen infolgedessen größer sind.

Zur Orientierung seien die Zahlen für Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure noch einmal angeführt. Sie wurden durch Messung im »Rohr« erhalten, während bei den ersten Versuchen mit den anderen Papiersorten in »Luft« untersucht wurde. Zum Vergleich sind die Zahlen vermerkt, welche das neue Papier in »Luft« gibt.

		$N_{/1}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Salzsäure:							
Altes Papier	Luft . . . .	—	72	57	34	19	10
Neues Papier	Luft . . . .	99	77	66	44	27	14
	Rohr . . . .	—	73	60	39	23	13
Schwefelsäure:							
Altes Papier	Luft . . . .	98	65	53	—	18	—
Neues Papier	Luft . . . .	100	80	64	42	27	15
	Rohr . . . .	100	76	60	40	26	15
Salpetersäure:							
Altes Papier	Luft . . . .	96	67	54	—	21	—
Neues Papier	Rohr . . . .	99·5	77	—	—	25	15

Auch der Aufstieg von Salzen und anderen Stoffen erfolgt in der neuen Papiersorte höher als in der alten. Es wird hierauf bei verschiedenen Untersuchungsobjekten noch eingegangen werden.

Diese Verschiedenheiten der Papiersorten rühren von einem verschiedenen Aschengehalt wohl nicht her; die frühere enthielt in  $1 \text{ cm}^2$   $0\cdot0000744 \text{ g}$  Asche, die jetzige  $0\cdot000761 \text{ g}$ .

### Beschlag im Rohre.

Läßt man Lösungen in einem Streifen aufsteigen, der entweder mit einem oben geschlossenen Glasrohr umgeben ist, das die Verdunstung hindert, oder in einem allseitig geschlossenen Gefäße, das aber rohrartig verengt ist, so beobachtet man an der Innenwand des Rohres das Auftreten eines leichten Beschlages von Wassertröpfchen, der ungefähr eine Höhe von 40 bis 50 *mm* hat. Die Erscheinung ist anfänglich als zufällig betrachtet worden, sie hat sich aber später immer

wieder eingestellt und trat regelmäßig ein, wenn sorgfältig darauf gesehen wurde, daß vorher alle in Betracht kommenden Teile gleiche Temperatur angenommen haben. Ausnahmslos haben wir die Erscheinung bei verdünnteren Lösungen, von  $N/_{10}$  angefangen, bemerkt, bei normalen Lösungen blieb sie so gut wie immer aus. Daraus geht hervor, daß verdünntere Lösungen im Streifen einen höheren Dampfdruck besitzen, als unter sonst gleichen Umständen der Flüssigkeit für sich zukommt.

### Verteilung der Flüssigkeit im Streifen beim Aufstieg.

In einem Streifen stieg in der feuchten Kammer destilliertes Wasser auf. Als dieses bis 440 *mm* angekommen war, wurde der Streifen in die Stücke 380 bis 440, 310 bis 370, 170 bis 230, 100 bis 160 und 30 bis 90 *mm*, also in je 60 *mm* lange Stücke zerschnitten, diese in Wägegläschen gewogen und nach dem Trocknen auf 100° wieder gewogen. Das abgegebene Wasser betrug bei den einzelnen Stücken in der angegebenen Reihenfolge:

0·2144    0·2954    0·3355    0·3527    und    0·3540 *g*.

Das Gewicht der trockenen Streifen schwankte zwischen 0·1811 und 0·1929 *g*. Rechnet man die Wassermengen auf 1 *g* trockenes Papier, so bekommt man:

1·114    1·55    1·83    1·91    1·96 *g* Wasser.

Trägt man die Werte als Ordinaten auf, während als Abszissen die Mitten der eben genannten Strecken genommen werden, so erhält man folgende Kurve.

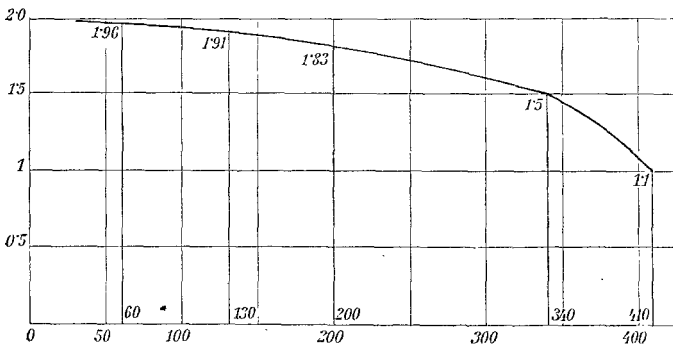


Fig. 1.

Das Papier ist demnach in den höheren Schichten weniger feucht als in den unteren.

Es ist anzunehmen, daß die abfallende Kurve im wesentlichen dieselbe Form hat, wenn der Aufstieg nur bis 100 geht. Dafür sprechen die Erscheinungen, die eintreten, wenn man durch Eintauchen in ein Gas oder eine Flüssigkeit Farbenveränderungen hervorruft. Sie treten im oberen Teile der Strecke, die überhaupt gefärbt wird, stets rascher und deutlicher ein wie im unteren, wenn das Papier zuvor zwischen Filtrierpapier nicht abgepreßt wird, sind aber sofort ganz gleich, wenn solches geschieht. Der erwähnte Unterschied gleicht sich allmählich aber aus. Der obere, weniger feuchte Teil saugt eben das Reagens rascher ein als der untere, feuchtere und infolgedessen muß die Farbenreaktion im oberen sich rascher vollziehen. Aus der Form der Kurve geht hervor, daß bei Steigversuchen mit geringen Konzentrationen, also geringer Steighöhe des Gelösten, der gelöste Stoff bloß in jenen Bereich gelangt, in welchem die Kurve nur allmählich fällt.

Bei größeren Konzentrationen reicht aber die Steighöhe auch in jenen Teil der Kurve, der stark abfällt, es sollte daher im Papier das Gelöste im oberen Teile eine größere Konzentration haben als im unteren. Dem gegenüber sei aber bemerkt, daß wir bei den sehr zahlreichen Versuchen (vom Cerinitrat abgesehen, bei welchem wahrscheinlich komplizierte Vorgänge im Papier selber eintreten), bei welchen im Papier Farbenreaktionen eingeleitet wurden, eine Verschiedenheit der Färbung in den einzelnen Höhen der Zone, die überhaupt gefärbt wird, nicht wahrgenommen haben.

### Mit Salzsäure gewaschenes und nicht gewaschenes Papier.

Schon in der ersten Mitteilung wurde festgestellt, daß die Adsorptionsfähigkeit des Papiers durch Waschen verringert wird, bei ihm also die Steighöhen größer sind. Wir haben, um den seinerzeit erwähnten Schwierigkeiten mit den Indikatoren zu begegnen, neuerdings Chromsäure untersucht, deren Eigen-



farbe im Papier leicht zu sehen ist und die mit Silbernitrat einen gefärbten Niederschlag gibt.

Die Lösungen stiegen bis 100 *mm* auf, beim ungefärbten Papier wurde die obere Grenze der Gelbfärbung, beim Azolitmin die obere Grenze der Rotfärbung abgelesen. Hierauf wurden die Streifen in Silbernitrat getaucht. Wie schon in der zitierten Mitteilung angegeben ist, wird hierdurch die Zone von Null bis zum oberen Ende von Rot im Azolitminpapier licht, die Zone von Rot bis zum oberen Ende dunkel rot.

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ Wasser 100.	Gewaschenes Papier weiß		Nicht gewaschenes			
			$N/_{10}$		$N/_{100}$	
	$N/_{10}$	$N/_{100}$	weiß	Azolit.	weiß	Azolit.
Gelbfärbung.....	87	—	97	77	—	28
Silberreaktion .....	83	50	77	78	30	28

Beim gewaschenen Papier geht also auch hier die Adsorption höher hinauf als im ungewaschenen. Der Indikator hat bei letzteren kaum Einfluß.

Beim Aufsteigen im weißen Papier ist, gleichgültig ob es gewaschen ist oder nicht, das obere Ende der gelben Zone (6 bis 8 *mm*) etwas lichter, wenn die  $N/_{10}$  Lösung steigt, dagegen merklich tiefer gelb bei der  $N/_{100}$ .

Es wurden auch Kobaltsulfat und Kupferchlorid untersucht. Papier weiß.

**Kobaltsulfat.**

Wasser 100.	$N/_{10}$		$N/_{50}$		$N/_{100}$		$N/_{200}$	
	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.
Färbung durch $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ .....	100	95	69	63	51	38	30	22

Im gewaschenen Papier erfolgt auch das Steigen ganz allgemein viel rascher wie im nicht gewaschenen. Bei der  $N/_{200}$ -Lösung wurden die Steighöhen für diese Zeiten verglichen. Die Flüssigkeit war nach gleichzeitigem Eintauchen gestiegen auf:

Gewaschenes Papier .....	50	60	70	80	90	100 <i>mm</i>
Nicht gewaschenes Papier ..	39	47	54	61	68	74 <i>mm</i>

**Kupferchlorid.**

	$N/5$		$N/50$		$N/100$	
	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.	gew.	n. gew.
SH <sub>2</sub> -Färbung . . . .	94	87	62	44	42	32

Beide Metallsalze steigen im gewaschenen Papier höher.

In der früher zitierten Mitteilung wurde angegeben, daß das Waschen des Papiers für die Adsorption von Natronlauge im Gegensatz zu Säuren und Salzen fast ohne Einfluß ist; neuerliche Versuche haben das bestätigt. Bei den Säuren kann, wie schon früher erwähnt wurde, die Herabsetzung der Steighöhe im nicht gewaschenen Papier daher kommen, daß die alkalische Asche des ungewaschenen Papiers einen Teil der Säure neutralisiert.

Daß damit die Erscheinungen nicht so ohne weiteres erklärt werden können, wurde auch schon hervorgehoben. Um so mehr schien es notwendig, für die Salze festzustellen, ob die erheblichere Adsorption im nicht gewaschenen Papier auf eine Ausfällung der Salze durch die Asche zurückzuführen ist.

Es wurde hiezu  $1/100$  CuCl<sub>2</sub>- und  $1/50$  CoSO<sub>4</sub>-Lösung mit sorgfältig gewaschenem Calciumcarbonat im Überschuß versetzt und eine halbe Stunde, also ungefähr die Dauer des Anstieges im Papier, geschüttelt. Sodann wurde filtriert, der Filterinhalt sorgfältig ausgewaschen und nach dem Lösen in Salzsäure mit SH<sub>2</sub>, beziehlich S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> auf einen Metallgehalt geprüft.

Der Kalk von der Behandlung des Kupfersalzes gab eine eben nur wahrnehmbare Färbung, der vom Kobalt allerdings eine starke Färbung und nach einigem Stehen einen leichten Niederschlag. Das Kupfer ist also so gut wie nicht ausgefällt worden und deshalb kann nicht angenommen werden, daß das Zurückbleiben im nicht gewaschenen Papier auf die Ausfällung als solche zurückzuführen ist. Vermutlich hat stärker aschehaltiges Papier ein stärkeres Adsorptionsvermögen als ascheärmeres Papier. Der Unterschied, von dem die Rede ist, gehört also dann ausschließlich in das Kapitel der Adsorptionserscheinungen.

Bemerkenswert ist, daß der mit dem Kupfersalz in Berührung gestandene Kalk trotz der eben nur nachweisbaren

Kupfermenge doch eine deutliche Grünfärbung angenommen hatte. Der Kalk von der Behandlung des Kobaltsalzes war trotz größeren Kobaltgehaltes eben nur wahrnehmbar rötlich gefärbt.

Beim Kobalt ist die Fällung durch Kalk viel erheblicher. Es rührt dieses daher, daß, wie leider beim Versuch übersehen wurde, bei den eingehaltenen Konzentrationen Gips und damit auch Kobalhydroxydul oder ein basisches Salz ausfallen muß.

Anschließend daran wurde noch untersucht, ob gewaschenes Papier, neuerlich auf den Aschegehalt des ungewaschenen gebracht, auch die Adsorptionsfähigkeit des letzteren annimmt.

Bei dem Aschegehalt des verwendeten Papiers war solches leicht zu erreichen, indem das gewaschene in Kalkwasser getaucht, rasch zwischen Papier abgetrocknet, längere Zeit in einer Kohlensäureatmosphäre belassen, dann bei 100° getrocknet wurde. Um wieder normale Feuchtigkeit anzunehmen, blieb es dann einige Stunden an freier Luft liegen. Es wurde wieder  $\frac{1}{50}$   $\text{CoSO}_4$  und  $\frac{1}{100}$   $\text{CuCl}_2$  100 *mm* aufsteigen gelassen und die Steighöhe der Metalle mit  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ , beziehungsweise  $\text{SH}_2$  bestimmt.

1. Papier gewaschen, 2. nicht gewaschenes, 3. imprägniertes Papier.

	1	2	3
$\text{CoSO}_4$ . . . . .	66	56	55
$\text{CuCl}_2$ . . . . .	47	27	28

Die Imprägnierung hat also in der Tat dem gewaschenen Papier die im ungewaschenen Zustand eigentümliche größere Adsorptionsfähigkeit wiedergegeben.

Dagegen ist die Schnelligkeit des Steigens nicht auf dasselbe Maß gekommen. Das imprägnierte Papier ließ allerdings etwas langsamer steigen als das gewaschene, aber doch viel rascher als das ungewaschene. Das Verhältnis der Steighöhen war bei den drei Papieren 1, 2 und 3 wie 85 : 62 : 77.

### Einfluß der Temperatur.

Bei verschiedenen Temperaturen muß die Steigzeit bei gleicher Steighöhe der Flüssigkeit und gleicher Beschaffenheit

des Papiers sich ändern, da die Reibung der Flüssigkeit sich ändert. Ob auch die Steighöhe der gelösten Substanz geändert wird, war von vornherein nicht sicher. Die Feststellung dieser Tatsache hatte einiges theoretisches Interesse, für die Steigversuche auch noch eine praktische Bedeutung; denn erstlich ist es für die Messungen von Wichtigkeit, ob die herrschende Temperatur vernachlässigt werden kann. Weiterhin könnten, wenn letzteres gilt oder der Einfluß der Temperatur sicher in Rechnung gezogen werden kann, Steigversuche erheblich abgekürzt werden, indem sie bei höherer Temperatur, also bei viel geringerer Steigzeit ausgeführt werden.

Versuche mit  $N/_{50}$  HCl und Azolitminpapier zeigten folgendes:

In der ersten Reihe sind die Steighöhen der Flüssigkeit, in der zweiten die Steighöhen der Salzsäure bei Zimmertemperatur angegeben. Die dritte gibt die Steighöhen der Säure bei 60°, die vierte der wieder auf Zimmertemperatur abgekühlten Flüssigkeit an. Die fünfte gibt die Säurezahlen für gewöhnliche Temperatur, die sechste für 70°, die siebente für 100°.

	Steigzeit in Minuten									
1. Flüssigkeit . . . . .	20	30	40	50	60	70	80	90	100	20
2. Säure bei Zimmer- temperatur . . . . .	8	14	17	21	25	28	30	36	41	—
3. 60° . . . . .	7	12	14	18	22	25	28	32	36	—
4. Wieder Zimmer- temperatur . . . . .	—	—	16	19	24	28	30	35	40	—
5. Zimmertemperatur	12	—	17	22	26	29	33	37	41	20
6. 70° . . . . .	—	11	15	17	21	26	28	33	37	7
7. 100° . . . . .	—	—	14	16	22	25	29	33	37	4·5

Aus der Tabelle geht hervor, daß das Steigen, je höher die Temperatur ist, desto rascher erfolgt, ferner daß bei steigender Temperatur die Säure weniger hoch steigt wie bei gewöhnlicher und nach dem Abkühlen wieder höher ansteigt. Die Differenzen sind überhaupt nicht sehr groß und hat weiter steigende Temperatur keinen sichtlichen Einfluß mehr.

Die Streifen hingen in Kolben, an welchen Glasröhren angeschmolzen waren. Die Kolben standen in Doppelbecher-

gläsern mit Wasser der angegebenen Temperatur. Ein einfacher Korkverschluß gestattete, das Papier in die Salzsäure erst dann einzutauchen, wenn gleichmäßige Erwärmung anzunehmen war.

### Einfluß indifferenten Lösungsgenossen.

Auch dieses festzustellen hatte theoretisches und praktisches Interesse. Viele organische Stoffe lösen sich in Wasser so wenig, daß mit diesem nur sehr verdünnte Lösungen herstellbar sind, weit besser aber in Alkohol, selbst wenn er verdünnt ist. Es wurde der Einfluß von Alkohol und von Glycerin untersucht.

#### Alkohol.

50  $cm^3$   $N/50$  Salzsäure und  $N/50$  NaOH wurden einmal mit Wasser, das andere Mal mit Alkohol auf 100  $cm^3$  gebracht. Die letzteren Mischungen hatten also als Lösungsmittel etwa 50prozentigen Alkohol. Die Steighöhe für Flüssigkeit, für Salzsäure und Ätznatron waren:

Flüssigkeit . . . . .	30	40	50	60	70	80	90	100
$N/100$ ClH ohne Alkohol . . . . .	—	13	15	16	18	21	24	27
$N/100$ ClH mit Alkohol . . . . .	—	10	12	15	17	19	22	24
$N/100$ NaOH ohne Alkohol . . . . .	18	23	27	—	—	40	47	52
$N/100$ NaOH mit Alkohol . . . . .	8	—	—	18	20	24	26	27

Die Steigzeit ist bei den alkoholischen Lösungen doppelt so groß wie bei den rein wässrigen, bei der  $N/100$  NaOH war sie 45, beziehlich 22 Minuten.

Bei der Salzsäure übt die Gegenwart von Alkohol einen sehr geringen Einfluß auf die Steighöhe, bei dem Natriumhydroxyd aber einen sehr großen; Alkohol drückt die Steighöhe des Natriumhydroxydes auf etwa die Hälfte.

Da auch bei verdünnt alkoholischen Salzlösungen eine viel größere Steigzeit zu beobachten war, haben wir die Steigzeiten einiger Gemische von Alkohol und Wasser festgestellt.

Die Lösungen wurden nach Volumprozenten hergestellt.

Alkohol	Wasser	Steigzeit in Minuten
100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	22·5
75	25	34
50	50	58
25	75	29
0	100	19

Es ergibt sich somit, daß 50prozentiger Alkohol die größte Steigzeit hat und diese sowohl gegen reinen Alkohol wie gegen reines Wasser fällt. Die Steigzeit ist also bei jenen Mischungen am größten, bei welchen die größte Kontraktion auftritt, die also die größte innere Reibung besitzen.

Der Unterschied zwischen reinem Alkohol und reinem Wasser ist verhältnismäßig gering.

Bemerkenswert ist, daß der erwähnte Abfall der Steigzeiten verändert ist, wenn Alkohol verschiedenen Prozentgehaltes Natriumäthylat, beziehlich Natriumhydroxyd gelöst enthält.

Zu diesen Versuchen wurde das Azolitminpapier im Vakuum über  $H_2SO_4$  bei  $120^\circ$  getrocknet und die Streifen möglichst rasch in die mit den alkoholischen Lösungen schon beschickten Kolben eingeführt.

Die Färbung, die Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung auf getrocknetem Papier hervorruft, ist grünlich, undeutlich abgegrenzt und deshalb schwierig abzulesen. Es tritt blaue Färbung ein, wenn die rasch abgepreßten Streifen durch Wasser gezogen werden. Da dieser Farbumschlag, wenn auch wenig, doch aber immerhin einige Zeit braucht und eine Art Verwaschung der Grenzen eintritt, sind auch diese Ablesungen ziemlich ungenau. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind die Ablesungen des alkoholfeuchten Streifens, die eingeklammerten die nach dem Anfeuchten in Wasser. Aufstieg bis 100 *mm*.

**Natriumäthylatlösung**  $N_{/100}$ , der Alkoholgehalt war 100, 80, 60, 50, 40, 20 und 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Alkohol . . . . .	100	80	60	50	40	20	10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Färbung . . . . .	(35)	23 (22)	24 (24)	(27)	25 (25)	35 (35)	35 (35)
Steigzeit in Minuten .	19	27	39	45	—	31	37

Die Steigzeit ist auch hier bei den Lösungen von 50prozentigem Alkohol am größten, sie fällt gegen 100prozentigen Alkohol ganz so wie bei den Mischungen, die nur Alkohol und Wasser enthalten; gegen den zehnpromzentigen Alkohol ist der Abfall aber ein viel geringerer.

Was den Aufstieg des Natriumäthylates, beziehlich des Natriumhydroxydes anbetrifft, so ist er höher bei den Lösungen,

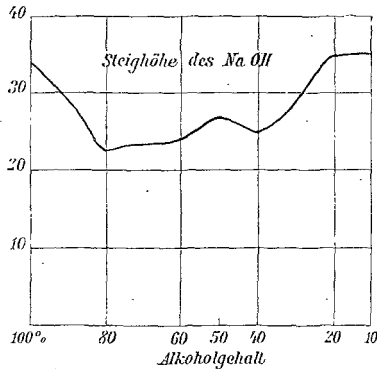


Fig. 2.

in denen Alkohol oder Wasser stark vorwaltet, niedriger bei den Mischungen, in denen der Unterschied zwischen Alkohol- und Wassergehalt geringer ist. Die beiden Äste der Kurve zeigen einen deutlichen Unterschied. Dieser ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei hochprozentigem Alkohol Natriumäthylat, bei niedrigprozentigem so gut wie ausschließlich Natriumhydroxyd gelöst ist.

Um festzustellen, wie sich die Steighöhe von Natriumäthylat verhält zu der Steighöhe von Natriumhydroxyd in Wasser, wurden absolut alkoholische Lösungen von Natriumäthylat von verschiedener Konzentration untersucht. Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene. Auch hier wurden die Streifen durch Wasser gezogen. Diese Ablesungen sind wieder eingeklammert.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Färbung	81 (80) 82 (80) 74 (74)	75 (65)	? (60)	? (25) (25) (30)
Steigzeit in Minuten	19, 16	—	16	18, 18

Der Gehalt an Natriumäthylat hat auf die Steigzeit kaum einen Einfluß.

Die Ablesungen geben wechselnde Zahlen, sie zeigen aber doch, daß bei gleichem Natriumgehalt die Adsorption für Natriumäthylat eine andere ist als für Natriumhydroxyd.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	
Natriumäthylat.....	78	70	60	30	(Mittel der Zahlen)
Natriumhydroxyd <sup>1</sup> ....	71	66	53	43	

Bei den konzentrierteren Lösungen steigt Natriumäthylat höher auf, bei der verdünntesten, der  $1/_{100}$  Lösung aber sprunghaft viel niedriger.

Alkoholzusatz zu wässerigen Lösungen erniedrigt, wie gezeigt worden ist, die Steighöhe des Natriumhydroxydes sehr erheblich, die der Salzsäure so gut wie nicht.

Letzteres gilt auch für das Kupferchlorid.

Es wurden  $N/_{100}$  Lösungen hergestellt, von welchen die eine als Lösungsmittel reines Wasser, die andere 50prozentigen Alkohol enthielt. Aufstieg in Azolitminpapier bis 100, zum Schlusse wurde der Aufstieg des Metalls mit Schwefelwasserstoff festgestellt.

									$\text{SH}_2$ -	Steigzeit
Flüssigkeit	30	40	50	60	70	80	90	100	Reaktion	in Minuten
Wasser.. . . . .	—	13	—	19	22	25	28	32	(32)	25
Verd. Alkohol ..	10	13	17	19	23	25	27	30	(30)	52

Die Steigzeit ist also auch bei einem Metallsalz bei verdünntem Alkohol doppelt so groß wie bei Wasser. Die Steighöhen des Salzes werden durch einen Alkoholzusatz nicht merklich beeinflusst.

### Glycerin.

Ähnlich wie beim Alkohol wurde für das Glycerin beobachtet, daß ein Zusatz desselben, gleichgültig, welcher Stoff gelöst ist, die Steigzeit vergrößert. Da ein Zusatz von 50% Glycerin die Steigzeit sehr unbequem verlängerte, wurde mit

<sup>1</sup> Besonderer Versuch.



Ausnahme eines Versuches nur der Zusatz von 25% untersucht.

Was die Steighöhen der gelösten Stoffe anbetrifft, fand sich Ähnliches wie beim Alkohol. Salzsäure und ein Schwermetallsalz (Nickelsulfat) erfahren keine Veränderung, wohl aber Natriumhydroxyd, und zwar ist hier keine Verminderung, sondern im Gegenteil eine Erhöhung zu konstatieren.

**Salzsäure.** Aufstieg bis 100.

$N_{/20}$	Reines Wasser	50% Glycerin
Rotfärbung...	61	60

Die für das 50prozentige Glycerin angegebene Zahl ist aus den bis 70 mm Feuchtigkeitsaufstieg beobachteten Werten extrapoliert worden, da ein weiteres Steigen von da ab außerordentlich langsam verlief. Von 30 bis 70 mm hatte der Aufstieg eine Stunde gedauert.

<b>Salzsäure</b> $\frac{1}{100}$ .	Lösung in	
	reinem Wasser	25% Glycerin
	Rotfärbung.....	23                      24
	Steigzeit in Minuten . . . . .	20                      55

**Natronlauge.** Aufstieg bis 100.

	Lösung in	Steigzeit in		Steigzeit in
	reinem Wasser	Minuten	25% Glycerin	Minuten
$N_{/20}$ Blaufärbung .	68	21	83	48
$N_{/100}$ Blaufärbung	50	21	67	48

**Kalilauge.**

$N_{/20}$ .....	68	—	83	—
$N_{/100}$ .....	50	—	60	—

**Nickelsulfat.** Reaktion mit  $S(NH_4)_2$

	Lösung in	Steigzeit in		Steigzeit in
	reinem Wasser	Minuten	25% Glycerin	Minuten
$N_{/20}$ .....	73	}                      25	70	}                      43
$N_{/100}$ .....	33		30	

Anschließend an diese Versuche wurde noch ermittelt, welchen Einfluß ein Glycerinzusatz bei Borsäurelösungen hat. Es war anzunehmen, daß die Borsäure, die in rein wässrigen Lösungen als schwache Säure relativ hoch aufsteigt, durch Glycerinzusatz in eine stärkere Säure verwandelt wird und

relativ niedriger aufsteigt. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, doch sind die Unterschiede nicht sehr groß. Zum Vergleich sind die für wässrige Borsäurelösung schon früher angegebenen Werte nochmals angeführt.

**Borsäure.** Glycerinzusatz 25 $\frac{0}{10}$ . Aufstieg bis 100. Azolitminpapier.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{100}$
25 $\frac{0}{10}$ Glycerin . . . .	78	73	43
Wasser allein . . . . .	85	80	(?)

## Salze der Alkalien und alkalischer Erden.

### Primäres und sekundäres Natriumcarbonat.

Beim sekundären Natriumcarbonat wurde früher gefunden, daß dieses bei größeren Konzentrationen Azolitminpapier höher blau färbt als eine äquivalente Lösung von Natriumhydroxyd, daß aber bei sehr kleinen Konzentrationen dieser Unterschied aufhört. Dieses läßt auf vollständige Hydrolyse schließen. Wir verdanken aber Prof. Wegscheider die Mitteilung, daß nach den bekannten Messungen für eine  $N/_{200}$  Sodalösung nur Hydrolyse auf die Hälfte besteht. Es wäre nun nicht ausgeschlossen, daß bei Kapillarvorgängen die Hydrolyse überhaupt weiter geht, weil bei solchen  $\text{CO}_2$  gasförmig entweichen und dadurch schon die Hydrolyse vollständiger werden kann.

Wir haben zunächst Natriumhydrocarbonat untersucht und zunächst gefunden, daß dieses viel höher steigt als das sekundäre Salz. Die ersten drei Konzentrationen rufen unter der »feuchten« Zone deutliche Blaufärbung hervor, die  $N/_{100}$  und  $N/_{200}$  nur Violett färbung.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Färbung bis . . . . .	96	96	93	88	84

Dieselben Lösungen stiegen nun in allseitig geschlossenen Gefäßen auf, in denen die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt war. Es trat keine Blaufärbung, sondern nur schwache Violett färbung auf. Schneidet man aber die Streifen, nachdem die Flüssigkeit bis 100 gestiegen war, bei 0 und 100 ab und läßt sie an der Luft liegen, so tritt Blaufärbung ein.

	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
	70 bis 100	70 bis 95	70 bis 95

Läßt man die Streifen mit  $N/_{200}$  Lösung, die in Luft, beziehlich  $CO_2$  sich getränkt hatten, an der Sonne eintrocknen, so treten folgende Färbungen auf:

		Violett	Blau
Kohlendioxyd . . . . .	rot bis 45	bis 85	95 bis 100
Luft . . . . .	bis 15 violett, bis 55 bläulich	85	rot 85 bis 100

So viel ist sicher, daß beim Aufstieg in Kohlensäureatmosphäre die alkalische Reaktion weiter hinaufgeht als in Luft. Das Bicarbonat kann also auch bei großen Verdünnungen ebenso hoch wie andere Alkalisalze steigen, während das sekundäre Carbonat, wie erwähnt, Steighöhen hat, die sehr niedrig sind. Es ist leicht möglich, daß der Einfluß der Kohlensäureatmosphäre darauf zurückzuführen ist, daß der Zerfall in sekundäres Carbonat beeinträchtigt ist.

Deshalb wurde auch versucht, beim sekundären Salz festzustellen, ob die Hydrolyse desselben etwa dadurch herabzudrücken ist, wenn sich der Streifen zwischen Glasplatten befindet. Das Entweichen von  $CO_2$  war dabei ja berücksichtigt. Es haben sich aber Unterschiede nicht ergeben.

		$N/_{100}$	$N/_{300}$
Rohr	} Blaufärbung bis {	52	18
Glasplatten		52	19

Jodkalium, 1.66 g in 160  $cm^3 = N/_{10}$ . Aufstieg in weißem Papier bis 100. Die bei 100 abgeschnittenen Streifen wurden in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Nitrit getaucht.

	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$	$N/_{1000}$
Reaktion bis . . . . .	95	94	95	95	95	95
	(braun)	(braun)	(braun)	(blau)	(blau)	(blau)
Stärkere Färbung..	keine	90 bis 94	92 bis 93	91 bis 94		

Bei den letzten drei Lösungen trat die Blaufärbung zwischen 91 und 94 fast augenblicklich, in der Zone 0 bis 91 aber erst nach einiger Zeit und um so später ein, je verdünnter die Lösung war.

Es zeigt sich also zunächst, daß beim Jodkalium eine geringe Adsorption zwar eintritt, die Steighöhen aber mit

steigender Verdünnung nicht abnehmen, was mit den sonstigen Beobachtungen nicht übereinstimmt.

Um hierüber genaueren Aufschluß zu erhalten, wurde der Aufstieg bis auf 500 *mm* ausgedehnt. Da sich gezeigt hatte, daß die Steigzeit für gleiche Strecken in horizontal liegenden Streifen viel geringer ist als in vertikal stehenden, wurde eine feuchte Kammer hergestellt, in welcher die Streifen auf schmalen Glaslinealen lagen. Das eine Ende war abgeknickt und tauchte in schmale Glaströge 10 *mm* ein. Die Glaströge faßten 70 *cm*<sup>3</sup>, also so viel, daß die eintauchenden Streifen praktisch bis zum Schlusse gleich tief eintauchen mußten. Unterhalb der Glaslineale war feuchte Watte eingelegt. Die Kammer war ein niedriger Holzkasten, 81 *cm* lang, 14 *cm* breit und 6 *cm* hoch. Sie wurde innen mit Paraffin überzogen, mit Glasplatten zugedeckt und war genug geräumig, um vier Tröge und Glaslineale aufzunehmen. Die Steigzeit wird besonders bei so langen Strecken schon durch relativ geringe Temperaturschwankungen stark beeinflußt. Da uns für die ziemlich voluminösen Kammern ein Thermostat nicht zur Verfügung stand, wurde dort, wo es sich um Ermittlung der Steigzeiten handelt, in der Kammer vergleichsweise stets auch destilliertes Wasser aufsteigen gelassen und so die Temperaturschwankungee eliminiert.

Da es immerhin möglich war, daß das Verhältnis der Strecken, bis zu welchen Salz, beziehlich Wasser aufsteigen, mit der absoluten Steighöhe sich ändert, wurde in einem Fall eine  $\frac{N}{100}$  Jodkaliumlösung bis 100, 200, 300 und 400 *mm* aufsteigen gelassen und mit salpetriger Säure die Strecken, bis zu welchen Jod nachweisbar ist, bestimmt.

Steighöhe	Jodreaktion	Für 100 berechnet	Steigzeit in Minuten	Diese für 100 berechnet
100.....	95	95	20	20
200.....	190	95	80	40
300.....	285	95	165	55
390.....	370	95	510	130

Das Jodkalium steigt demnach im Verhältnis zum Wasser immer gleich hoch auf. Die Steigzeit nimmt, auf die gleiche Strecke reduziert, aber immer mehr zu, was durch die vermehrte Reibung unschwer zu erklären ist.

Vergleichende Versuche mit verschiedenen konzentrierten Lösungen von Jodkalium in der feuchten Kammer ergaben folgendes.

Die Tabelle anbelangend, sei erwähnt, daß bei jeder neuen Beschickung der feuchten Kammer auch Wasser zum Aufstieg kam. Die zusammengehörigen frühzeitig untersuchten Streifen sind in der Tabelle mit Klammern zusammengefaßt. Wenn die Flüssigkeit auf 500 gestiegen war, wurde bei 500 abgeschnitten und durch salpetrige Säure gezogen.

		Jodreaktion	
{	H <sub>2</sub> O bei 500 nach 404 Minuten . . . . .	—	
	$N_{/50}$ KJ » » » 420 » . . . . .	470 mm	
{	$N_{/200}$ KJ » » » 385 » . . . . .	470	
	H <sub>2</sub> O » » » 417 » . . . . .	—	
{	$N_{/100}$ KJ » » » 395 » . . . . .	480	
	H <sub>2</sub> O 2 » » » 405 » . . . . .	—	
{	1. $N_{/500}$ KJ » » » 415 » . . . . .	469	
	2. $N_{/500}$ KJ » » » 394 » . . . . .	469	

Bei allen diesen Steigversuchen, auch bei solchen, wo reines H<sub>2</sub>O oder Salze, die kein Jod enthalten, untersucht wurden, zeigte sich etwas unterhalb der Grenze der feuchten Zone eine schwache Braunfärbung, die bestimmt nicht von Jod herrührt und die von mitgeführten Verunreinigungen des Papiers herrühren dürfte. Goppelsroeder hat das Auftreten dieser braunen Zone auch schon bemerkt.

Ob diese die braune Jodzone ist, die Goppelsroeder beschreibt, können wir nicht beurteilen; es ist sicher, daß ihre Färbung von Jod nicht herrührt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß selbst, wie dieses tatsächlich geschehen, die Streifen aus der Mitte eines und desselben Papierblattes geschnitten werden, die Steigzeiten des Wassers nicht gleich sind. Die geringen Unterschiede, die bei den Salzlösungen derselben Konzentration auftreten, sind also ganz belanglos.

Die Versuche mit dem 500 mm langen Streifen zeigen abermals, daß zwischen den Konzentrationen von  $N_{/10}$  bis  $N_{/100}$  ein Unterschied in der Steighöhe nicht eintritt, was von den meisten anderen Beobachtungen bei den Steigversuchen

abweicht und ebenso von den Gesetzmäßigkeiten bei Adsorptionsversuchen im allgemeinen.

Bei dem Aufstieg der KJ-Lösungen wurde die Beobachtung gemacht, daß nicht nur an der oberen Grenze des Aufstieges eine stärkere Reaktion auf Jod stattfand, sondern auch tiefer liegende Stellen des Papiers, die zufälligerweise geknickt waren. Diese stärkeren Färbungen an der oberen Grenze der Reaktion konnten deshalb möglicherweise daher rühren, daß diese Papiere an diesen Stellen trockener sind als an den anderen, deshalb mehr salpetrige Säure einsaugen und deshalb relativ mehr Jod frei wird als an den feuchten Stellen, in die relativ weniger salpetrige Säure eindringen kann.

Um dieses festzustellen, wurde ein Streifen, in dem Jodkalium ( $N/_{100}$ ) bis 100 aufgestiegen war, bei 50, 75, 90, 95 und 100 zerschnitten, die Teile im Vakuum getrocknet und dann mit den getrockneten Stücken die Reaktion mit  $HNO_2$  vorgenommen. Auch hier, wo alle Papierstücke die salpetrige Säure gleich rasch aufsaugen müssen, war die Jodabscheidung bei 90 bis 95 am stärksten.

Ganz dieselbe Erscheinung trat auch bei 500 *mm* langen Streifen ein, die nach dem Zerschneiden in kleine Stücke im Vakuum getrocknet wurden. Auch hier trat eine stärkere Reaktion in den Streifenteilen ein, in denen sie auch im ungetrockneten Zustand des Streifens auftrat.

Ganz Ähnliches wurde bei anderen Jodiden gefunden.

Jodammonium. Das käufliche, schwach gelbe Präparat wurde mit einer Mischung von Alkohol und Ammoniak verrieben, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Kalk getrocknet.

Beim Aufstieg in der feuchten Kammer zeigte sich wiederum, daß die Konzentration auf die Steigzeit so gut wie keinen Einfluß hat. Temperaturschwankungen wurden, so wie es beim Jodkalium beschrieben, eliminiert.

Konzentration.....	$1/_{10}$	$1/_{100}$	$1/_{200}$	$1/_{500}$
Steigzeit für 500 <i>mm</i> .....	7h 45m	7h 39m	7h 47m	8h 05m
Konzentration.....	0	$1/_{10}$	$1/_{50}$	$1/_{1000}$
Steigzeit für 500 <i>mm</i> .....	7h 07m	7h 04m	6h 43m	6h 40m
Konzentration.....	0	$1/_{100}$	$1/_{200}$	$1/_{300}$
Steigzeit für 500 <i>mm</i> .....	6h 45m	6h 59m	7h 18m	7h 14m

Konzentration.....	0	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{500}$
Steigzeit für 500 mm .....	6 <sup>h</sup> 56 <sup>m</sup>	6 <sup>h</sup> 51 <sup>m</sup>	6 <sup>h</sup> 58 <sup>m</sup>

Es wurde bei dieser Gelegenheit auch untersucht, ob die Breite des Streifens einen Einfluß auf die Steigzeit hat, ein solcher aber nicht beobachtet. In Streifen von 5, 10 und 20 mm war die Steigzeit einer und derselben Lösung ( $\frac{1}{100}$ ) 7<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, 7<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, 7<sup>h</sup> 12<sup>m</sup>.

Beim Aufstieg von Jodammonium war eine Blaufärbung niemals wahrzunehmen. Es zeigte sich im obersten Teile der feuchten Zone bloß die braungelbe Färbung, die, wie schon früher erwähnt wurde, von zusammengeschwemmten Staubteilchen herrühren dürfte.

Beim Eintauchen der Streifen in salpeterige Säure trat bei den konzentrierten Lösungen Braunfärbung, bei den verdünnten Blaufärbung ein; bei letzteren war das obere Ende aber 10 bis 20 mm dunkler gefärbt. Der Unterschied in der Färbung ist um so größer, je verdünnter die Lösung ist; bei der  $\frac{1}{10}$  Lösung ist ein Unterschied nicht wahrzunehmen. Bei der  $\frac{1}{1000}$  Lösung ist die Färbung im unteren Teil des Streifens fast gar nicht, ganz oben aber sehr deutlich wahrzunehmen.

	$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$	$N_{/300}$	$N_{/500}$	$N_{/1000}$
Jodreaktion bis .....	474	479	479	477	476	473	473

Es wurde versucht, festzustellen, ob neben der Jodanhäufung im oberen Streifen auch eine Anhäufung von  $NH_3$  nachzuweisen ist. Zu diesem Behufe wurde  $\frac{N}{500} NH_4J$  in zwei Streifen bis 500 mm aufsteigen gelassen, diese wie gewöhnlich bei 500 abgeschnitten und zwischen Filtrierpapier abgepreßt; der eine Streifen wurde durch verdünnte  $HNO_2$ -Lösung, der andere durch Nessler's Reagens gezogen.

Bei der Behandlung mit  $NHO_2$ -Lösung zeigte sich graubraune Färbung, die nach wenigen Minuten in Blau überging. Dieselbe reichte bis 473, das oberste Stück (von 463 bis 473) war intensiver gefärbt. Nach einigen Stunden verschwand die Färbung ganz.

Der zweite Streifen wurde durch Nessler's Reagens gezogen, wobei er sich von 0 bis 475 gleichmäßig gelb und von 475 bis 500 intensiv orange färbte. Nach einigen Minuten

gingen beide Färbungen in Grau über, das von 475 bis 500 deutlich dunkler war. Es war an jenen Stellen, bei denen durch  $\text{NO}_2\text{H}$  Dunklerfärbung eintrat, eine Dunklerfärbung durch Nessler'sches Reagens nicht wahrzunehmen.

Es ist mehr wie wahrscheinlich, daß der negative Ausfall mit dem Nessler'schen Reagens nicht dahin zu deuten ist, daß in der Zone der Jodanhäufung eine Ammoniakanhäufung fehlt, sondern damit, daß im Papier die Jodreaktion empfindlicher ist als die auf Ammoniak.

Weiterhin wurde das Aufsteigen einer wässrigen Jodlösung untersucht.

Jod. Mehrfach sublimiert, gesättigte wässrige Lösung, nach der Titration nahezu  $N/_{500}$ . Es stieg gleichzeitig die gesättigte und die halbgesättigte (nahezu  $N/_{1000}$ ) Lösung auf. Das Papier wurde von der eindringenden Flüssigkeit blau gefärbt.

		Steigzeit			
		0h 30m	2h 30m	5h 20m	
Feucht	{	$N/_{500}$ . . . . .	129	277	400
		$N/_{1000}$ . . . . .	104	266	395
Blaufärbung	{	$N/_{500}$ . . . . .	129	140	130
		$N/_{1000}$ . . . . .	104	125	120

Während demnach am Anfang das Jod ebenso rasch steigt wie das Wasser, bleibt es späterhin zurück und wird seine Strecke sogar kürzer. Späterhin verblaßt die Jodfärbung und, wenn das Wasser bis 500 *mm* gedrunken ist, sieht man kaum mehr eine Färbung. Die gesättigte und die halbgesättigte Lösung zeigen keine wesentlichen Unterschiede.

Jod-Jodkalium. In 100 *cm*<sup>3</sup> einer gesättigten wässrigen Jodlösung (zirka  $N/_{500}$ ) wurden 0.166 *g* Jodkalium eingetragen, so daß dieselbe also in bezug auf Jodkalium  $N/_{100}$  war.

		Steigzeit				
		0h 24m	1h 04m	2h 06m	4h 38m	7h 51m
Feucht . . . . .	105	184	253	375	500	
Blau . . . . .	100	130	140	160	160	

Die Blaufärbung während des Aufsteigens ist deutlich wahrnehmbar. Die Erscheinungen sind ähnlich wie bei wässe-



riger Jodlösung und ist die Färbung bis zum Schlusse wahrzunehmen. Beim Durchziehen durch Nitritlösung färbt sich der Streifen bis 468 blaugrau, von 455 bis 468 reicht eine intensivere Zone; das untere Ende des Streifens, bis 160, wo schon vor der Nitritreaktion Blaufärbung vorhanden war, wird durch das Durchziehen noch intensiver gefärbt, und zwar ungefähr so wie die oberste Zone 455 bis 468. Die obere Zone (455 bis 468) und die untere (0 bis 160) sind ungefähr gleich stark gefärbt.

Jodwasserstoffsäure. Dieselbe wurde zur Reinigung über rotem Phosphor destilliert. Steigversuche, weißes Papier: Nur bei  $N/_{10}$  ist während des Ansteigens Blaufärbung zu sehen.

$N/_{10}$ HJ . . . . .	feucht 137	220	302	452	feucht 500
	blau 100	blau 165	blau 230	blau 340	blau 380
$N/_{200}$ HJ . . . . .	feucht 114	feucht 185	feucht 257	feucht 388	feucht 500
$N/_{500}$ HJ . . . . .	» 114	» 185	» 256	» 382	» 500

Die Blaufärbung während des Ansteigens der  $N/_{10}$  Lösung ist gleichmäßig, d. h. sie zeigt keine intensivere Zone am oberen Ende. Beim Durchziehen durch Nitritlösung färbt sich der Streifen von 0 bis 380 intensiv braunrot, von 380 bis 440 weniger intensiv (graubraun, Stich ins Bläuliche), von 440 bis 465 wieder stärker (rotbraun, aber lichter und weniger intensiv wie zwischen 0 und 380), von 465 bis 475 graubraun, ungefähr der Farbe zwischen 380 und 440 entsprechend. Oberhalb 475 keine Reaktion. Es sind also folgende Zonen zu beobachten: 1. 0 bis 380 intensiv rotbraun (vor der Reaktion blau); 2. 380 bis 440 lichter, graubraun, Stich ins Bläuliche; 3. 440 bis 465 rotbraun, der Intensität nach wenig schwächer wie 1, deutlich stärker wie 2; 4. 465 bis 475 graubraun, wie 2.

$N/_{200}$ . Vor der Reaktion mit  $\text{NO}_2\text{H}$  ist keine Färbung wahrzunehmen. Mit Nitritlösung tritt bis 472 graubraune Färbung ein; dieselbe ist von 0 bis 75 und von zirka 460 bis 472 intensiver. Die beiden intensiveren Färbungen sind ungefähr gleich stark.

$N/_{500}$ . Vor der Reaktion ist auch hier keine Färbung zu sehen. Mit Nitritlösung färbt sich der Streifen bis 465 graubraun; auch hier ist das untere Ende (0 bis 35) und das obere (zirka 450 bis 465) etwas stärker gefärbt.

Die stärkere Färbung im oberen Ende der Streifen, in welche Jodwasserstoff aufgestiegen ist, rühren aller Wahrscheinlichkeit daher, daß die Mineralbestandteile des Papiers Jodide gebildet haben, die sich dann in ähnlicher Art verhalten, wie es beim Jodkalium beschrieben worden ist.

Man kann deshalb auch behaupten, daß die Jodanhäufung, die bei Jodkalium und Jodammonium auftritt, nicht von einer eventuellen Hydrolyse der Jodide herrührt.

Es wurde versucht, ob eine Ammoniakanhäufung vielleicht bei einem anderen Ammoniumsalz wahrzunehmen ist.

Chlorammonium.  $N/_{10}$  und  $N/_{100}$  Lösung, Aufstieg bis 100. Nach dem Zerschneiden der Streifen in 10 mm lange Stücke ist bei beiden Lösungen Chlor in allen Abschnitten nachweisbar. Nessler'sches Reagens zeigte im oberen Teile keine stärkere, im Gegenteil schwächere Reaktion als im unteren Teil. Bei der  $1/_{100}$ -Lösung war die Gelbfärbung, nebenbei bemerkt, nicht intensiver als in einem Streifen, in welchen destilliertes Wasser eingedrungen war.

Folgende Versuche mit verschiedenen Jodiden und Chromaten wurden ausgeführt, um einmal festzustellen, ob bei ihnen ähnliche Anhäufungen vorkommen und weiterhin ob die Steigzeit äquivalenter Lösungen mit dem Atomgewicht der Metalle und ihrer Wertigkeit in Beziehung steht.

Bariumjodid. Das käufliche Präparat war gelblich gefärbt, bis auf eine sehr geringe Menge von Carbonat aber rein. Es wurde vollständig weiß erhalten, als es in einem Platinschiffchen in einem Strome von Wasserstoff erhitzt wurde, der über erhitztes Jod strich.  $19 \cdot 5685 \text{ g auf } 100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$ . Aufstieg im feuchten Kasten bis 500.

	H <sub>2</sub> O	$N/_{10}$	H <sub>2</sub> O	$N/_{100}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Zeit in Minuten . . .	455	497	438	418	415	432
Jodreaktion . . . . .	—	473	—	473	472	473

Bei den drei verdünntesten Lösungen war die Jodanhäufung in den letzten 10 mm wieder deutlich, bei der  $N/_{10}$  Lösung trat sie nicht auf. Was die Steigzeit betrifft, so ist zwischen der des Wassers und der der verdünnteren Lösung ein sehr geringer Unterschied; letztere steigen sogar etwas rascher wie Wasser, die  $N/_{10}$  Lösung dagegen merklich langsamer.

Um über die Konzentration der Jodanhäufung einigen Anhaltspunkt zu bekommen, wurden bei neuerlichen Versuchen gleichzeitig Papierstreifen in verschieden konzentrierte Jodkaliumlösung gebracht, abgepreßt, alle Streifen gleichzeitig in salpeterige Säure getaucht, dann zwischen zwei Glasplatten gelegt und kolorimetrisch die Streifen verglichen. Durch diese Annäherungsmethode wurde gefunden, daß die Jodanhäufungen in ihrer Intensität entsprechen bei

$$N_{/100} \quad N_{/200} \quad N_{/500}$$

einer Jodkaliumlösung von

$$N_{/50} \quad N_{/100} \quad N_{/150}$$

Da Bariumjodid in konzentrierter Lösung langsamer aufzusteigen scheint als äquivalentes Jodkalium, wurden noch Vergleichsversuche angestellt, wieder bis zu 500 *mm* und im feuchten Kasten.

	$N_{/2}$ Lösungen		$N_{/10}$ Lösungen	
	Steigzeit in Minuten	Jod- reaktion	Steigzeit in Minuten	Jod- reaktion
H <sub>2</sub> O .....	415	—	431	—
KJ .....	420	472	417	472
NH <sub>4</sub> J .....	428	473	408	473
BaJ <sub>2</sub> .....	464	473	443	470

Es wurde also für das BaJ<sub>2</sub> mit dem größten Molgewicht die größte Steigzeit gefunden, aber nur in relativ konzentrierter Lösung. Dasselbe wurde für die Chloride gefunden.

	$N_{/2}$	$N_{/10}$
	Steigzeit in Minuten	Steigzeit in Minuten
H <sub>2</sub> O .....	387	406
KCl .....	290	420
NH <sub>4</sub> Cl .....	380	413
BaCl <sub>2</sub> .....	441	427

Verdünntere Lösungen von BaCl<sub>2</sub> steigen nahezu gleich rasch:

	H <sub>2</sub> O	$N_{/50}$ BaCl <sub>2</sub>	$N_{/40}$	$N_{/200}$
Zeit in Minuten . . .	412	409	412	434

Versuche mit Chromaten zeigten dasselbe. Die Papiere, in welchen schon ohne weiteres eine intensivere gelbe Zone von der farblosen Wasserzone unterschieden werden konnte, wurden in  $\text{AgNO}_3$  getaucht.

	$N/2$ Lösungen		$N/10$ Lösungen			
	Steigzeit in Minuten	Chrom- reaktion	Steigzeit in Minuten	Chrom- reaktion	Steigzeit in Minuten	Chrom- reaktion
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	439	—	455	484	—	—
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ . . . . .	454	480	449	435	474	477
$\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . . . . .	491	483	432	431	477	476
$\text{MgCrO}_4$ . . . . .	515	488	492	488	481	479

	$N/150$ Lösungen						
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{CaCrO}_4$	$\text{SrCrO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{CrO}_4$	$\text{MgCrO}_4$
Steigzeit (Minuten)	411	414	414	437	434	411	435
Chromreaktion . . .	—	468	468	470	—	466	469

Die Steigzeiten sind bei verschiedener Konzentration sehr divergierend; für die konzentrierteren scheint die größere Steigzeit, für das Magnesium- und das Strontiumsalz zum mindesten wahrscheinlich. Dann dürfte aber die größere Steigzeit nicht vom Molekulargewicht, sondern von anderen Einflüssen abhängen.

Bei den Steigversuchen mit den Chromaten in langen Streifen zeigte sich eine ähnliche Erscheinung wie bei den Jodiden.

Während die Rotfärbung durch Silbernitrat bei den größeren Konzentrationen der ganzen Länge nach gleichmäßig war, zeigte sich bei den  $1/150$ -Lösungen am oberen Ende wieder eine viel lebhaftere Färbung. Kolorimetrische Versuche zeigten, daß die Färbung zwischen jenen lag, die  $N/25$  und  $N/50$  Chromatlösungen geben.

Ferrocyankalium. Das Salz wurde umkrystallisiert und die abgenutzten Krystalle zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt.  $4.727\text{ g}$  auf  $400 = N/10$  berechnet für K. Auf Lackmuspapier keine Reaktion. Weiße Streifen. Berlinerblaureaktion (Eintauchen in etwa fünfprozentiges Ferrichlorid).

$N/100$	$N/200$	$N/1000$
100	98	78

Die Grenze der Berlinerblaufärbung verschiebt sich beim Liegen des Streifens nach einiger Zeit nach oben.

Ferricyankalium. Die warme konzentrierte Lösung wurde durch Alkohol gefällt, das Salz abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und 3 Tage an einem dunkeln Ort an freier Luft getrocknet.  $10 \cdot 961 \text{ g}$  auf  $100 \text{ cm}^3 = N/1$  Lösung (berechnet für K). Auf Azolitminpapier keine Reaktion. Die Steighöhe wurde durch Eintauchen in  $\text{FeSO}_4$  ermittelt.

$N/100$	$N/200$	$N/1000$
100	100	95

Beim Aufsteigen der  $1/100$ - und  $1/200$ -Lösung sieht man am oberen Ende einen zirka  $1 \text{ mm}$  breiten, gelblichen Rand, der auch viel stärkere Reaktion mit dem Ferrisulfat gibt.

Kaliumnitrat.  $10 \cdot 116 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/1$  Lösung. Die Lösungen wurden in weißen Streifen aufsteigen gelassen und nach dem Abpressen in eine halbprozentige Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure gelegt. Hierbei trat zuerst Blaufärbung bis zur angegebenen Grenze ein. Nach kurzer Zeit wird zwar der Streifen der ganzen Länge nach durch Verkohlung zersetzt. Bevor diese eintritt, sieht man aber die erwähnte Blaufärbung, deren Länge für den Anstieg des Salzes als gültig anzusehen ist. Diese Blaufärbung tritt am oberen Ende zuerst und bei verdünnten Lösungen dort auch stärker ein. Sie reichte beim Aufstieg der Lösung bis 100, bei  $N/10$ ,  $N/20$ ,  $N/50$  und  $N/100$  auch bis 100.

Die  $N/50$  Lösung wurde im langen Streifen bis 500 aufsteigen gelassen.<sup>1</sup> Hierbei trat die Diphenylaminreaktion bis 495 ein und war deutlich oben zuerst zu sehen.

Anschließend an das Kaliumnitrat seien Versuche mit dem Kobaltnitrat angeführt, die den Zweck hatten, festzustellen, wie sich die Steighöhen von Kation und Anion verhalten. Der Aufstieg erfolgte in weißem Papier. Ein Streifen wurde durch Schwefelammonium, ein anderer durch eine Lösung von  $1 \text{ g}$  Diphenylamin in  $100 \text{ g}$  konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gezogen. Die Blaufärbung trat sofort nur im obersten Teile des Streifens,

<sup>1</sup> Die Versuchsanordnung ist bei den Jodiden näher beschrieben.

wie es in der Tabelle angegeben ist, ein, im unteren Teile viel später, von der  $1/400$ -Lösung angefangen überhaupt nicht mehr.

° Daß beim Aufstieg eine Konzentration des  $\text{NO}_3$ -Restes stattfindet, geht daraus hervor, daß die Diphenylaminreaktion am obersten Teile viel stärker ist, wenn die Lösungen aufgestiegen sind, als wenn das trockene Papier durch dieselben Lösungen hindurchgezogen worden war.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ :	$1/50$	$1/100$	$1/200$	$1/400$	$1/800$
S( $\text{NH}_4$ )-Reaktion	48	40	24	—	—
Diphenylamin...	92 bis 100	94 bis 100	96 bis 100	97 bis 100	98 bis 100

Die Anhäufung der Salpetersäure ist wahrscheinlich auf dieselben Ursachen zurückzuführen wie die früher schon erwähnte Anhäufung von Jod und von Chromsäure. In diesem Falle dürfte die Asche des Papiers Veranlassung zur Bildung von Calciumnitrat gegeben haben, welches sehr wenig adsorbiert wird und ebenso rasch aufsteigt wie Wasser. Ähnliches wurde beim Cadmiumjodid bemerkt.

Cadmiumjodid.  $4 \cdot 5925 \text{ g}$  in  $250 \text{ cm}^3 = N/10$ . Aufstieg im feuchten Schrank. Je zwei Streifen  $1/10$ ,  $1/100$ - und  $1/200$ -Lösung und reines Wasser.

	Stand der Flüssigkeit nach Minuten, jedesmal vom Beginn gerechnet					Reaktion mit	
	30	85	162	230	330	$\text{NO}_2\text{H}$	$\text{SH}_2$
Wasser ...	130	213	290	357	420	—	—
$1/10$ .....	120	203	277	334	404	400	—
	125	208	282	338	407	—	320
	123	204	277	334	400	—	—
$1/100$ .....	123	204	278	334	400	395	—
	118	203	282	340	412	—	150
$1/200$ .....	124	210	290	348	420	410	—
	123	207	283	340	412	—	100

Beim Durchziehen durch eine verdünnte Lösung von salpeteriger Säure wurde der Streifen  $N/10$  von unten bis oben dunkelbraun, eine Zone aber,  $30 \text{ mm}$  lang, von 400 nach unten, war auffallend lichter. Der Streifen  $N/100$  wurde von Null nach oben grauviolett, 380 bis 390 wurde braunrot. Die Bräunung verschwand in einigen Sekunden, die Zone wurde dann genau

grauviolett wie die untere. Bei  $\frac{1}{200}$  ähnlich wie bei  $\frac{1}{100}$ , die braune Zone, lichter wie bei  $\frac{1}{100}$ , lag zwischen 395 und 405.

Beim Einhängen in Schwefelwasserstoffgas war eine obere Zone stärkerer Cadmiumkonzentration nicht wahrnehmbar; im Gegenteil blaßte die Gelbfärbung nach oben zu ab.

Die Erscheinungen sind zu erklären, wenn man Hydrolyse des Salzes und weiter noch annimmt, daß ein Teil der Jodwasserstoffsäure mit den Aschebestandteilen des Papiers Salze gebildet hat, die, hydrolytisch kaum verändert, sich beim Steigen ähnlich verhalten wie Kaliumjodid und analoge Salze.

Für die bei den Jodiden beobachtete Jodanhäufung sind durch die beschriebenen Versuche eine Reihe von Ursachen ausgeschlossen, so Zersetzung des Jodkaliums, die Hydrolyse desselben. Daß sie eine nicht nur den Jodiden allein zugehörige Erscheinung ist, geht daraus schon hervor, daß sie bei komplexen Cyaniden und bei Chromaten gleichfalls auftritt, am schlagendsten noch daraus, daß sie umgekehrt auch hervorgerufen wird, wenn Natriumnitrit aufsteigt und die Streifen durch Jodwasserstoff, beziehlich eine mit Schwefelsäure vermischte Jodkaliumlösung gezogen werden.

$\text{NaNO}_2$ . Das reine Handelspräparat, aus Wasser umkrystallisiert.  $13.812\text{ g}$  in  $200\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$  gelöst =  $N/1$ . Steigversuche im feuchten Kasten bis 500. Steigzeiten bei den Lösungen:

$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
8h 00m	7h 42m	7h 40m	7h 45m	8h 05m	7h 45m

Die Färbungen durch HJ reichen hier bis zur  $N/500$  Lösung bis 500 mm, also so weit die Flüssigkeit überhaupt gestiegen ist, doch ist von 490 mm an der Ton viel schwächer. Von der  $N/500$  Lösung angefangen sind die letzten 10 mm ganz ungefärbt. Von der  $N/100$  Lösung angefangen sieht man ganz deutlich, daß die bis etwa 490 reichende Braunfärbung in den letzten 10 bis 15 mm viel dunkler ist. Noch auffallender ist solches bei der  $\frac{1}{500}$ - und  $\frac{1}{1000}$ -Lösung zu beobachten, bei welchen das Papier bis 470 nur bläulich, die Strecke 470 bis 490 aber braun gefärbt wird. Diese Braunfärbung ist bei den drei verdünntesten Lösungen ungefähr so intensiv wie die Färbung bei  $N/100$  Lösung in der Strecke 0 bis 480. (Zieht man mit

Wasser befeuchtetes Papier durch die ungesäuerte Jodkaliumlösung, so tritt auch eine sehr schwache Blaufärbung auf.)

Das Natriumnitrit steigt noch höher auf wie Jodkalium, bei 500 *mm* Steighöhe bis 490, während Jodkalium bis etwa 470 aufsteigt.

Schließlich sei noch bemerkt, daß Natriumnitrit beim Steigen in Azolitminpapier in verdünnterer Lösung keine Farbenänderung hervorruft; nur die  $N/1$  Lösung bewirkt eine kaum bemerkbare Blaufärbung.

Kaliumcyanid. Dieses Salz ist in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert; es hatte darum Interesse, festzustellen, wie sich sein Steigvermögen verhält und in welcher Beziehung es zu den gleichfalls stark hydrolysierten Carbonaten der Alkalimetalle steht. Gleichzeitig wurde versucht, auch die Höhe zu bestimmen, bis zu welcher das Cyanion nachweisbar ist. Letzteres ist möglich, weil Papier, das Cyankalium aufgenommen hat, beim aufeinanderfolgenden Durchziehen durch Ferrosulfat und Ferrochlorid eine grüne bis blaue Färbung zeigt. Daß diese nicht von Hydroxyden des Eisens herrührt, geht daraus hervor, daß sie durch Einwirkung der Luft nicht verändert wird. Diese Färbung ist aber nur bei  $N/100$  Lösung noch deutlich wahrnehmbar. Es war möglich, daß beim Aufsteigen der Cyankaliumlösung in Papierstreifen auch dann, wenn diese von einem Glasrohr umgeben ist, Cyanwasserstoff abdunstet. Deshalb wurden die Adsorptionsversuche auch zwischen Glasplatten im Kreise vorgenommen und die gefundenen Werte auf 100 *mm* feuchten Durchmesser umgerechnet.

Wir geben in folgender Tabelle für diese Kreisversuche sofort die umgerechneten Werte für 100 *mm* Steighöhe der Lösung.

Azolitmin, Blaufärbung:	$N/1$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Streifen .....	99	87	73	61	—
Kreis .....	100	97	74	63	55
Weißes Papier, Eisenreaktion:					
Streifen .....	94	84	64	61	—
Kreis .....	100	83	58	61	—

Die Versuche im Streifen und Kreise stimmen im allgemeinen gut überein, es zeigt sich auch übereinstimmend,



daß die Blaufärbung auf Azolitmin mit der Eisencyanreaktion sich nahezu deckt. Sehr auffallend ist, daß die für die verdünnten Lösungen ermittelten Steighöhen viel höher sind als für äquivalente Lösungen von Soda oder Pottasche, welche, wie seinerzeit erwähnt wurde, sich den Steighöhen äquivalenter Lösungen von Natriumhydroxyd nähern.

Wenn letzteres von zunehmender und endlich völliger Hydrolyse herrühren sollte, dann müßte man annehmen, daß Kaliumcyanid weniger hydrolysiert sei als das Carbonat, was sehr unwahrscheinlich ist. Möglicherweise spielt hier der Umstand eine Rolle, daß die Blausäure im freien Zustande auch abnorme Werte hat und ihre Steighöhen mit zunehmender Verdünnung wenig abnehmen.

Daten über das Kaliumsilbercyanid finden sich später bei den Silbersalzen.

### Schwermetallsalze.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, fällt bei diesen mit steigender Verdünnung die Steighöhe und ist bei diesen eine »Anhäufung« im oberen Streifenteile nicht wahrzunehmen.

Ferrosulfat  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ . 13·9025 g eines sehr reinen Handelspräparates wurden mit vorher ausgekochtem und bei Luftabschluß erkaltetem Wasser auf 100 gebracht (Normalösung). Auch zum Verdünnen wurde luftfreies Wasser verwendet. Das Azolitminpapier war mit Ammoniak gebläut. Ganz neutrales Azolitminpapier zeigt überhaupt keine Farbänderung. Es werden bloß die für 100 Steighöhe der Flüssigkeit beobachteten Farbenhöhen mitgeteilt.

Rohr, Azolitmin:	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Rote Zone . . . . .	87	75	56	39	26
Eisenreaktion . . . . .	87	75	55	39	26
Weiß, Eisenreaktion . . . . .	93	—	—	43	—

Als bis 100 aufgestiegen war, wurde bei 100 mit der Schere abgeschnitten und der Streifen in Ferricyankalium getaucht. Die Höhe der eingetretenen Blaufärbung ist als »Eisenreaktion« angegeben. Vergleichsweise wurde auch in

weißem Papier aufsteigen gelassen und mit diesem die Eisenreaktion ausgeführt.

Ferroammoniumsulfat  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Käufliches Präparat.  $19.6115\text{ g}$  in  $200\text{ cm}^3$  luftfreien Wassers gibt die  $N/2$  Lösung. Versuchsanordnung wie bei Ferrosulfat.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	
Rohr	{ rote Zone . . . . .	94*	81	63	47	32
	{ Eisenreaktion . . . . .	94*	81	63	47	32
Freie Luft	{ rote Zone . . . . .	100*	87*	69	51	36
	{ Eisenreaktion . . . . .	100*	87*	69	51	35

Die mit \* bezeichneten Werte sind durch Umrechnung aus den für 70, beziehlich 80 *mm* Steighöhe beobachteten berechnet worden, da von diesen Strecken ab das Steigen außerordentlich langsam wurde.

Ein Vergleich mit den Werten für Ferrosulfat zeigt, daß äquivalente Lösungen des Doppelsalzes auch bei der größten Verdünnung viel höher steigen.

Mischungen von 1 Mol Ferrosulfat mit 4 Mol Kaliumsulfat zeigten, daß die Vermehrung des Alkalisulfates die Steighöhe noch steigert.

$1.3903\text{ g}$  Ferrosulfat mit  $3.4872\text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf  $100\text{ cm}^3$  gibt  $N/10$  Lösung. Anordnung sonst wie bei Ferrosulfat und alkalischem Salz.  $1/10$ - und  $1/20$ -Lösung steigen wieder äußerst langsam. Die Werte für 100 sind wieder extrapoliert.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	
Rohr	{ rot . . . . .	100*	95	75	58	40
	{ Eisenreaktion . . . . .	100*	95	75	58	40
Freie Luft	{ rot . . . . .	100*	98	79	61	40
	{ Eisenreaktion . . . . .	100*	98	79	60	39

Es ist wohl anzunehmen, daß der Einfluß, den Kaliumsulfat auf die Steighöhe des Eisens übt, derselbe ist wie der des Ammoniumsulfates. Dann ergibt der Vergleich, daß der Einfluß des ersten Mols ein relativ größerer ist, als einem weiteren Mol zukommt.

Eisendichlorid  $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Das käufliche Präparat wurde mit Blumendraht in Normalsalzsäure heiß gelöst und nach dem Abgießen sehr langsam abgekühlt. Es entstehen

dann große Krystalle, die abgesaugt und möglichst rasch zwischen geglättetem Filtrierpapier von Mutterlauge befreit wurden. 9·943 g auf 100 gaben  $N/1$  Lösung. Anordnung wie bei den anderen Ferrosalzen. Die Normal- und die Zehntel- lösung steigen sehr langsam, besonders von etwa 60 mm auf. Ihre Zahlen für 100 sind wieder extrapoliert.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Rohr	rot . . . . . 100	88	72	55	36	20
	Eisen . . . . . 100	88, 88	73, 74	53, 57	35, 38	19, 21

Sowohl die Rot- als auch die Eisenfärbung geht beim Dichlorid des Eisens etwas weniger hoch wie bei äquivalenter Lösung des Ferrosulfates.

Ein Zusatz von Chlorkalium steigert auch beim Eisenchlorid die Steighöhe. Dieses geht aus Versuchen hervor, bei welchen je 100 cm<sup>3</sup> einmal 9·943 FeCl<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O und 7·46 KCl, das andere Mal 9·943 FeCl<sub>2</sub> und 14·92 KCl enthielten. Beide Lösungen waren für Fe normal, die erste (I) war für KCl einfach, die zweite (II) zweifach normal. Versuchsordnung wie bei den anderen Ferrosalzen.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
I. Rohr	rot . . . . . 93	78	58	43	27
	Eisen . . . . . 93, 88	78, 79	58, 65	42, 44	25, 25
II. Rohr	rot . . . . . 88, 88	80, 81	62, 61	47, 47	29, 29
	Eisen . . . . . 88, 90	80, 81	62, 60	46, 47	27, 29

Der Zusatz von 1 Mol KCl bewirkt eine merkliche Steigerung, die durch das zweite Mol KCl aber nur mehr wenig erhöht wird.

Ferrisulfat. Es wurde ein käufliches Präparat (Merck) verwendet. Es war qualitativ rein und enthielt Eisen und Schwefelsäure im richtigen Verhältnis. Die analysierte konzentrierte Lösung wurde zur Normalität verdünnt, die Lösungen sofort nach der Herstellung untersucht. Die Steighöhe des Eisens wurde durch Eintauchen in Ferrocyankalium ermittelt. Die zweite Versuchsreihe wurde mit Lösungen ausgeführt, die vom Anfang an von neuem bereitet worden waren.

Die rote saure Zone ist weit deutlicher zu sehen wie bei dem Ferrosulfat.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Rot.....	75	59	39	23	14
Eisen.....	73	56	37	22	11
Rot.....	—	58	38	24	12
Eisen.....	—	50	34	20	10

Die Lösungen wurden nach 24stündigem Stehen wieder untersucht (I), außerdem wurden gewogene Mengen in Platintiegeln eine halbe Stunde am Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten und Auffüllen auf das frühere Gewicht gleichfalls aufsteigen gelassen (II).

I. Rohr	{ rot.....	75	64	41	27	15
	{ Eisen.....	73	63	40	25	10
II. Rohr	{ rot.....	80	65	40	27	15
	{ Eisen.....	80	64	39	26	0

Die Berlinerblaureaktion war bei der erhitzten  $N/_{100}$  Lösung kaum zu sehen, bei der  $N/_{200}$  Lösung trat sie überhaupt nicht ein. Es sei erwähnt, daß sämtliche Lösungen beim Erhitzen stark getrübt wurden.

Der Unterschied zwischen den ursprünglichen Lösungen und den später untersuchten ist ein sehr kleiner.

Auch beim Ferrisulfat wurden Lösungen untersucht, die außerdem Alkalisulfat, beziehlich Ammoniumsulfat enthielten.

Eisenammoniakalaun  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Käufliches Präparat, rein,  $16 \cdot 075 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$ .

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	
Rohr { rot.....	100	71	56	34	21	11
{ Eisen.....	100	69	54	32	18	7

Ferrisulfat und Kaliumsulfat:

I.  $\frac{\text{Fe}_2\text{SO}_4}{3} + \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{3}$ .  $100 \text{ cm}^3$  enthalten  $6 \cdot 6656 \text{ g}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$  und  $2 \cdot 906 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4 = N/_{10}$  für Fe.

II.  $\frac{\text{Fe}_2\text{SO}_4}{3} + \text{K}_2\text{SO}_4$ .  $100 \text{ cm}^3$  enthalten  $6 \cdot 6656 \text{ g}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$  und  $8 \cdot 718 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4 = N/_{10}$  für Fe.

		$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
I. Rohr	{ rot .....	76	69	46	24	14
	{ Eisen .....	74	59	38	22	11
II. Rohr	{ rot .....	76	60	38	24	14
	{ Eisen .....	74	59	36	22	11

In einer zweiten Versuchsreihe war:

Fe .....	$N/_{100}$	$N/_{100}$	$N/_{100}$
K .....	$N/_{100}$	$8N/_{100}$	$8N/_{100}$
Reaktion, Azolitmin .....	23	24	28
Ferrocyan .....	21	22	24

Nur bei einem großen Überschuß von Kaliumsulfat wird die Steighöhe geändert.

Die gemischten Lösungen zeigen zum Unterschied von jenen, die Ferrosulfat enthalten, so gut wie keinen Unterschied von jenen, die ausschließlich Ferrisulfat enthalten.

Ferrichlorid. Sublimiertes Eisenchlorid wurde zu einer mehr als normalen Lösung gebracht und diese nach dem Ergebnis einer quantitativen Analyse zur normalen verdünnt. Reagens für den Eisenanstieg Rhodankalium. Die Steighöhen sind nahezu dieselben wie beim Ferrisulfat; \* extrapoliert.

		$N/_{1}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Rohr	{ rot .....	100*	72	59	37	23	13
	{ Eisen .....	99*	71	57	35	18	12

Ebenso wie die Steighöhe des Ferrisulfates durch Alkalisulfate nicht merklich beeinträchtigt wird, ist solches beim Ferrichlorid durch Alkalichloride der Fall.

Es wurden (I) ein Gemisch hergestellt, das für  $FeCl_3$  und KCl normal, und ein zweites (II), welches für KCl doppelnormal war.  $100\text{ cm}^3$  des ersten enthielten neben  $5 \cdot 408\text{ g}$   $FeCl_3$   $7 \cdot 46\text{ g}$  KCl, des zweiten  $5 \cdot 408$ , beziehlich  $14 \cdot 92\text{ g}$ . Eisenreagens Ferrocyankalium.

		$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
I. Rohr	{ rot .....	70	56	37	23	13
	{ Eisen .....	69	56	36	18	9
II. Rohr	{ rot .....	70	58	37	23	13
	{ Eisen .....	69	55	36	19	11

Hydrolyse des Ferrichlorids. Da wässrige Lösungen des Eisenchlorids beim Erwärmen stark hydrolysiert werden, war es von Interesse, dieser Erscheinung auch bei den Steigversuchen näher zu treten.

Zu diesem Behufe wurden die Lösungen von  $N/1$  bis  $N/200$  unter verschiedenen Umständen erhitzt. Die Normallösung trübte sich stark und wurde etwas lichter, die anderen blieben klar und wurden dunkler.

Beim Aufsteigen im Papierstreifen zeigte sich nun unter der »feuchten« violettroten Zone die ausgesprochen rote saure Zone und unter dieser eine rostbraune, welche zweifellos das Eisenhydroxyd als Sol oder Gel enthält.

Beim Durchziehen der Streifen durch Ferrocyankaliumlösung zeigt sich folgendes.

Bei den größten Verdünnungen ( $1/100$  und  $1/200$ ) tritt in der sauren Zone gar keine Blaufärbung ein, aber auch so gut wie keine in der rostbraunen, auch keine in dem Ende (bis Null), welches in die Flüssigkeit eingetaucht hatte.

Bei der  $N/50$  Lösung ist die Eisenreaktion der braunen Zone etwas deutlicher wie bei den verdünnteren und nach dem Eintauchen in Ferrocyankalium sind ihre Grenzen oben und unten weniger scharf, weil auch in der sauren Zone und im eingetauchten Teile schwache Blaufärbung eintritt.

Bei der  $N/10$  und  $N/20$  Lösung wird durch Ferrocyankalium die rostbraune Zone dunkelblau, die saure fast bis zur oberen roten Grenze lichtblau, ebenso wird die eintauchende Zone lichtblau. Die rostbraune Abscheidung ist auch nach Eintritt der Berlinerblaureaktion noch wahrnehmbar.

Die  $N/1$  Lösung zeigt die rostbraune Zone nicht, sondern überhaupt nur eine rötliche und Ferrocyankalium gibt in allen Schichten eine gleichmäßige Färbung.

Aus diesen Erscheinungen geht hervor, daß in den verdünntesten Lösungen die Hydrolyse eine nahezu vollständige ist. Nebenbei sei bemerkt, daß die Reaktionslosigkeit des Ferridrosols mit Ferrocyankalium nicht nur im Papierstreifen, sondern auch im Reagensglas auftritt. Eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung gibt, gekocht und wieder erkaltet, mit gelbem

Blutlaugensalz kein Berlinerblau; dieses entsteht dann erst, wenn Salzsäure zugefügt und erwärmt wird.

Da im Rohr infolge des Beschlages von Wassertröpfchen feine Farbenunterschiede sehr schlecht wahrzunehmen sind, wurden die folgenden Steigversuche mit  $\text{FeCl}_3$  meist an freier Luft vorgenommen; wenn sie doch im Rohr geschahen, ist es ausdrücklich bemerkt. In den Tabellen ist unter »braun« die obere Grenze der durch Eisensol (oder Gel) entstandenen, von Null anfangenden Ablagerung zu verstehen.

Die Lösungen wurden in Eprouvetten bis zum starken Aufwallen erhitzt, sodann abgekühlt. Der Versuch wurde unter möglichst gleichen Umständen zweimal ausgeführt. Das Auftreten der braunen Zone ist anfänglich schwer zu konstatieren. In folgender Tabelle sind die bei verschiedenen Steighöhen gemachten Messungen angegeben. Die Striche — geben an, wo die braune Zone noch nicht deutlich zu sehen war.

Feucht	$N/1$		$N/10$		$N/20$		$N/50$		$N/100$		$N/200$	
	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun
<b>Versuch 1.</b>												
60.....	60	—	46	13	37	18	25	—	16	—	—	—
70.....	70 <sup>1</sup>	—	53	15	44	21	—	—	19	—	10	—
80.....	—	—	62	17	51	22	34	18	22	12	12	6
90.....	—	—	70	18	57	24	38	20	26	14	14	7
100.....	—	—	78	20	66	26	43	21	28	16	15	8
Eisenreaktion ...	70	—	77	—	65	—	—	—	—	—	—	—
<b>Versuch 2.</b>												
60.....	—	—	46	11	36	11	24	13	15	5	9	—
70.....	—	—	53	12	43	12	28	15	18	7	10	5
80.....	—	—	62	14	49	13	34	18	21	9	12	6
90.....	—	—	69	14	56	15	38	20	24	10	13	6
100.....	—	—	77	15	64	18	43	21	27	10	15	6
Eisenreaktion ...	—	—	76	—	62	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Von hier ab trat kein weiteres Steigen ein.

Bei Versuch 1 diene Ferrocyankalium, bei 2 Rhodankalium als Indikator.

Während die meisten Erscheinungen bei beiden Versuchen ganz gleich sind, ist die Höhe der Solzone mitunter abweichend, so auch bei der  $\frac{1}{20}$ -Lösung.

Es wurde deshalb bei dieser Konzentration der Versuch noch zweimal ausgeführt und die Bedingungen beim Kochen etc. möglichst gleich gewählt. Es zeigte sich untereinander völlige Übereinstimmung und diese auch mit dem ersten Versuch.

	Versuch 1.		Versuch 2.	
	Rot	Braun	Rot	Braun
60.....	37	15	37	15
70.....	43	17	43	16
80.....	50	19	50	19
90.....	57	21	57	21
100.....	64	23	64	23
Eisen .....	63	—	64	—

Es zeigt sich daher, daß nicht wahrnehmbare Unterschiede im Kochen auf die Hydrolyse von Einfluß sein können.

Die Dauer des Erhitzens übt einen merklichen Einfluß nicht aus. Das geht aus Versuchen hervor, bei welchen die Flüssigkeiten in mit Kapillaren verschlossenen Röhren eine halbe, beziehlich  $1\frac{1}{2}$  Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt wurden. Die  $N_{/1}$  war dabei ganz hell und stark getrübt worden,  $N_{/20}$ ,  $N_{/50}$  und  $N_{/100}$  waren dunkler geworden, die  $N_{/100}$  aber auch noch trüb, die  $N_{/200}$  heller und trüb. Die Dauer des Erhitzens zeigte keinerlei Unterschied.

	Steighöhe 100									
	$N_{/10}$		$N_{/20}$		$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/100}$	
	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun	rot	braun
Versuch 1 ( $\frac{1}{2}$ Stunde)	80	26	64	22	46	11	27	5	8	1
Eisen.....	80	—	64	—	—	—	—	—	—	—
Versuch 2 ( $1\frac{1}{2}$ Stunden)	79	11	66	13	44	8	28	0	14	0
Eisen.....	78	—	65	—	—	—	—	—	—	—



Die Abnahme der braunen Zone bei längerem Erhitzen könnte andeuten, daß Eisensol in Gel übergegangen ist.

Durch Verdünnung der konzentriertesten Lösung frisch bereiteter Lösungen wurde sofort und nach 24-, beziehlich 48stündigem Stehen untersucht.

	Frische Lösungen						Nach 24 Stunden					
	$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$		$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$	
Eisen . . . .	44	—	27	—	16	—	44	—	27	1	15	6
	44	—	27	—	16	—	44	—	27	—	12	—

	Nach 48 Stunden					
	$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$	
Eisen . . . . .	44	—	28	4	16	6
	44	—	28	—	13	—

Man sieht, daß auch beim längeren Stehen die Abscheidung des Sols, die anfänglich nicht zu sehen war, immer wahrnehmbarer wird.

Um dem Einwand zu begegnen, daß die erwähnten Erscheinungen auf Alkali zurückzuführen seien, welches aus dem Glase stammt, wurden die Lösungen endlich noch in Platinfäßen erwärmt. Es wurde eine Viertelstunde am Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten auf das frühere Gewicht gebracht. Die Resultate decken sich mit denen, die mit Glasgefäßen erhalten wurden, der erwähnte Einwand ist deshalb gegenstandslos.

	Versuch mit Rohr											
	$N_{/1}$		$N_{/10}$		$N_{/20}$		$N_{/50}$		$N_{/100}$		$N_{/200}$	
Eisen . . . .	100	2	74	21	60	20	38	13	24	9	13	2
	100	—	74	—	60	—	—	—	—	—	—	—

	Versuch in freier Luft											
	$N/1$		$N/10$		$N/20$		$N/50$		$N/100$		$N/200$	
Eisen . . . .	100	2	79	24	65	21	44	17	28	9	16	7
	100	—	79	—	64	—	—	—	—	—	—	—

Bei einem Vergleich zwischen Ferro- und Ferrisalzen ergibt sich folgendes.

Ferro- und Ferrisalze verhalten sich verschieden. Äquivalente Lösungen der Ferrosalze haben eine größere Steighöhe, als die freien Säuren besitzen. Bei verschiedenen Anionen ist auch die Steighöhe des Kations anscheinend etwas verschieden, doch sind die Unterschiede so gering, daß es schärferer Untersuchungen noch bedarf. Bei den Ferrisalzen ist die Steighöhe gleich der der Säuren.

Wird einem Ferrosalz ein Alkalisalz desselben Anions zugesetzt, entweder im Verhältnis der bekannten Doppelsalze oder darüber hinaus, so werden die Steighöhen immer größer. Geschieht Analoges bei den Ferrisalzen, so tritt eine Erhöhung der Steighöhe so gut wie nicht ein, beim Ferriammoniumsulfat eher eine Erniedrigung.

Für die Ferrisalze kommt noch zu berücksichtigen, daß bei ihnen die Steighöhe des Anions genau so hoch ist wie in den äquivalenten freien Säuren. Man kann deshalb annehmen, daß beim Aufstieg im Papier die Hydrolyse vollständig ist und daß der Unterschied zwischen dem Verhalten der kalt bereiteten und den gekochten Lösungen darauf zurückzuführen sei, daß bei letzteren Gelbfärbung eingetreten ist.

Komplexe Ferrioxalate und Ferrimalonate. Bekanntlich haben die komplexen Ferri- und Ferroalkalioxalate und -malonate die Eigentümlichkeit, daß die Ferrodoppelsalze gelb, die Ferridoppelsalze grün gefärbt sind, daß also bei den Doppelsalzen das Verhältnis der Färbungen verkehrt ist wie bei den einfachen Ferro- und Ferrisalzen.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob das Verhältnis der Steighöhen bei den komplexen Salzen dem der einfachen Salze entspricht oder etwa auch verkehrt ist. Das Ferrokalium-

doppelsalz der Oxalsäure ist leider so leicht oxydabel, daß bei demselben Steigversuche nicht durchführbar waren und wohl nur mit Anwendung besonderer Vorsicht möglich sind. Es wurde deshalb nur das Ferrikaliumdoppelsalz der Oxalsäure sowie der Malonsäure und versuchsweise das Ferrioxalat untersucht.

Ferrioxalat. Es wollte nicht gelingen, das Salz rein zu erhalten. Nach den Angaben von Eder und Valenta wurde frisch gefälltes und sorgfältig gewaschenes Eisenhydroxyd in eine zur Neutralisation unzureichende Oxalsäurelösung eingetragen und bei Luftabschluß 6 Tage geschüttelt. Am vierten und sechsten Tage wurde Eisen und Oxalsäure bestimmt und gefunden, daß nur etwa drei Viertel der Oxalsäure neutralisiert war. Dieses Verhältnis änderte sich vom vierten zum sechsten Tag nicht mehr. Da das Salz nicht zum Krystallisieren zu bringen war, wurde unbekümmert um den Säureüberschuß so weit verdünnt, daß die Lösung für Ferriion normal wurde.

Das Salz tingiert auch in verdünnter Lösung weißes Papier so stark, daß die feuchte und die Salzzone bei durchfallendem Lichte leicht ohne weiteren Kunstgriff abgelesen werden konnten. Es wurde auch noch die Berlinerblaureaktion ausgeführt. Aufstieg bis 100.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eisenreaktion.....	82	72	52	40	26

Die Berlinerblaureaktion ist im eintauchenden Ende merkwürdigerweise schwächer als im oberen Teile des Streifens.

Nach Beobachtungen über den Einfluß von H-Ionen auf die Steighöhe der Salze ist anzunehmen, daß die hier ermittelten Werte zu hoch sind.

Ferrikaliumoxalat  $\text{FeK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz wurde nach der Methode dargestellt, welche Scholz<sup>1</sup> für das Ferrikaliummalonat angewendet hat, d. i. durch Kochen von 1 Mol Eisenhydroxyd mit einer konzentrierten Lösung von 1·5 Mol Oxalsäure und 1·5 Mol Kaliumoxalat. Gelöst 16·3792 g auf 100  $\text{cm}^3 = N/_{1}$ . Das Salz wurde in weißem und in Azolitminpapier untersucht und dabei Unterschiede wahr-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1908.

genommen, die in demselben Maße bei keinem der vielen sonst untersuchten Objekte wieder aufgetreten sind.

Weißes-Papier. Aufstieg bis 100. Reaktion mit Berlinerblau.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
	95	85	72	56	42
Eisenreaktion.....	94	86	70	58	40

Azolitminpapier ( $\text{NH}_3$ ):

Rotfärbung.....	95	93	81	72	?
Eisenreaktion .....	95	93	81	72	?

Die Versuche mit Azolitminpapier, auch mit solchem, welches nicht mit  $\text{NH}_3$  gebläut, sondern ganz neutral war, gaben jedesmal dieselben höheren Werte. Dasselbe fand ein anderer Beobachter bei gleichzeitigem Vergleich der verschiedenen Papiere mit derselben Lösung.

	Papier weiß	Azolitmin gebläut	Azolitmin nicht gebläut
$N/_{50}$ , Eisenreaktion und rote Zone	{ 71	83	81
	{ —	83	—
$N/_{100}$ , Eisenreaktion und rote Zone	{ 56	70	70
	{ —	70	—

Wir sind nicht in der Lage, eine Erklärung dafür abzugeben; beim Ferrisulfat zeigt sich diese Anomalie nicht. Es wurden zwei verschiedene Konzentrationen, die nicht ganz genau bekannt waren, gewählt.

	Weiß	Azolitmin nicht gebläut	Azolitmin gebläut
Reaktionen.....	{ 43	45	44
	{ 46	48	47

Ferrikaliummalonat  $\text{FeK}_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Wurde nach Scholz<sup>1</sup> dargestellt.  $17 \cdot 18 \text{ g}$  auf  $100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$ . Versuche mit weißem Papier (Rohr).

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eisenreaktion .....	{ 100	100	100	69	48
	{ 100	100	100	68	49

Bei den Konzentrationen  $N/_{10}$  bis  $N/_{50}$  war der oberste Rand stärker blau wie der übrige Streifen, bei den Konzentrationen  $N/_{100}$  und  $N/_{200}$  die Eintauchstelle lichter.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1908.

Mit neutralem Azolitminpapier reagiert das Salz nicht. Es zeigt sich aber ebenso wie beim Ferrikaliumoxalat, daß im Azolitminpapier der Aufstieg höher geht als im weißen.

	Papier weiß	Azolitmin gebläut	Azolitmin nicht gebläut
$N_{/100}$ , Eisenreaktion ...	69	79	80
$N_{/200}$ , Eisenreaktion ...	50	55	55

Ferriacetat. Wir haben darauf verzichtet, diese Verbindung, welche nach den Untersuchungen von Weinland und Grusmann<sup>1</sup> das Acetat der Hexaacetatotriferribase ist, rein darzustellen, sondern haben lediglich die Lösung untersucht, die durch Vermischen äquivalenter Lösungen von Ferrichlorid und krystallisiertem Natriumacetat entsteht. Beide waren  $1/10$  normal, die Mischung also  $N_{/20}$ . Diese wurde dann entsprechend verdünnt. Beim Aufstieg in Azolitminpapier zeigte sich deutlich Farbumschlag, außerdem noch unterhalb der roten Zone eine dunkel braungelbe Zone, welche noch deutlicher am weißen Papier zu sehen war. Beim Eintauchen in Ferrocyankalium wird nur die braune Zone blau gefärbt. Es sei bemerkt, daß das eintauchende Ende die Braunfärbung weniger intensiv zeigt als der in Luft stehende Teil des Papierstreifens.

	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$	
Azolitmin {	rot .....	82	63	47	30
	braun .....	27	16	9	4
	Eisenreaktion .....	27	16	9	4
Weiß {	braun .....	31	19	12	6
	Eisenreaktion .....	31	19	12	6

Ein Vergleich mit Ferrisulfat und -chlorid zeigt, daß unter gleichen Konzentrationen in diesen der Aufstieg des Eisens und auch der des Anions viel höher geht als im Acetat.<sup>2</sup> Daß dieses darauf zurückzuführen ist, daß das Acetat viel leichter

<sup>1</sup> Ber., 42, 3881 (1909), und Zeitschr. anorg. Chem., 66, 157 (1910).

<sup>2</sup> Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, daß hier wie auch später unter Steighöhe des Anions entweder die Höhe der tatsächlichen Reaktion desselben, also z. B. bei  $\text{NO}_3^-$ -Ion der Diphenylaminreaktion, oder, da ja eine selbständige Existenz von Anion und Kation wegen der hierbei auftretenden großen Spannungsdifferenz nicht leicht denkbar wäre, die Höhe der roten Reaktion auf Lackmus angegeben ist.

basisches Salz abscheidet als die beiden anderen Salze, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Mangansulfat. Das käufliche Salz wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Von dem lufttrockenen Salze wurde eine Wasserbestimmung gemacht, nach welcher es 75·22%  $\text{MnSO}_4$  enthält. 10·06 g des Salzes in 100  $\text{cm}^3 = N/1$  Lösung. Auf Azolitminpapier tritt keine Reaktion ein. Weiße Streifen,  $\text{MnO}_2$ -Reaktion mit  $\text{KOB r}$ .

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$	
	91	81	72	59	43	21	11	
			$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
$\frac{\text{MnSO}_4}{2} + \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2}$	.....	95	85	80	70	46	27	
$\frac{\text{MnSO}_4}{2} + \frac{2\text{K}_2\text{SO}_4}{2}$	.....	93	—	—	75	53	32	

Als die  $N/200$  Lösung mit festem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gesättigt wurde, ging die Färbung durch Bromlösung bis 55 mm (Wasser 100). Die Steighöhen des Mn sind bis inklusive der  $1/100$ -Lösung von denen des Ferro wenig verschieden, doch etwas größer. Alkalisulfat hat auch denselben Einfluß wie dort.

Mangandichlorid. 32 g des käuflichen Salzes wurden in 200  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  gelöst. In 10  $\text{cm}^3$  dieser Lösung wurde das Mn bestimmt; nach der Bestimmung waren 1·022 g  $\text{MnCl}$  vorhanden; es wurden deshalb 12·5  $\text{cm}^3$  auf 200 verdünnt =  $N/5$  Lösung.

Auf Azolitmin keine Reaktion. Aufstieg im weißen Streifen bis 100, Reaktion mit alkalischer Bromlösung.

	$N/1$	$N/5$	$N/10$	$N/25$	$N/50$	$N/100$
$\text{MnCl}_2$ .....	95	91	86	75	60	40
$\frac{\text{MnCl}_2 + \text{KCl}}{2}$ .....	93	92	87	75	59	40
	$N/1$		$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
$\frac{\text{MnCl}_2}{2} + 2\text{KCl}$ .....	95 (unscharf)	85	80	60	43	

Die Steighöhen des  $\text{MnCl}_2$  sind auch wieder etwas größer wie die des  $\text{FeCl}_2$ . Der Einfluß von  $\text{KCl}$  ist hier aber kaum zu merken.

Wir haben, obzwar solches etwas aus dem Rahmen unserer Untersuchung fällt, auch noch das  $\text{MnO}_2$ -Hydrosol untersucht, welches nach E. Deiss<sup>1</sup> leicht darzustellen ist.

6·328 g  $\text{KMnO}_4$  und 5·940 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  + 1·123 g KOH wurden in je 1 l Wasser gelöst, wodurch  $N/_{25}$  Lösungen erhalten wurden. Je 100  $\text{cm}^3$  dieser beiden Lösungen wurden nun bei 75° vermischt, wobei das  $\text{MnO}_2$  ( $N/_{50}$ ) in Lösung blieb. Wir haben die Salze durch Dialyse nicht entfernt, sondern die Lösung ohne weiteres untersucht. Bei Steigversuchen im weißen Papier stieg das Mangansol als braune Zone auf bis:

$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$
10	9	8	7	9

Die Ablesung war sehr unsicher, da die Grenzlinie sehr unregelmäßig ist und überdies im unteren, weiß gebliebenen Teil einzelne braune Flecke auftraten.

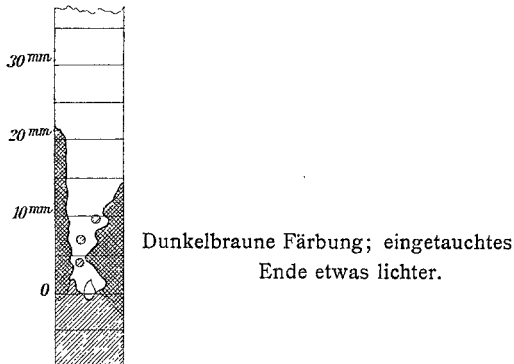


Fig. 3.

Das Manganhydrosol steigt nur wenig auf und ist der Aufstieg von der Konzentration so gut wie unabhängig.

Nickelsulfat  $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .  $N/_{5}$ , 1·6272 g auf 100  $\text{cm}^3$  (Luft). Azolitminpapier, auch wenn es durch  $\text{NH}_3$  gebläut ist, wird nur sehr schwach gerötet. Grenzen sind nicht abzulesen. Es wurden auch Lösungen untersucht, die Kaliumsulfat enthielten.

<sup>1</sup> Zeitschr. für Kolloide, VI, 69 (1910).

Aufstieg bis 100 mm.	NiSO <sub>4</sub>				NiK <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	2				2	
	N <sub>1/5</sub>	N <sub>10</sub>	N <sub>1/50</sub>	N <sub>1/100</sub>	N <sub>1/10</sub>	N <sub>1/100</sub>
S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Färbung, Azolitmin. . . . .	99	90	56	40	98	45
S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Färbung, weiß . . . . .	100	92	54	36	100	45

Die eintauchenden Enden des Azolitminpapiers von  $\frac{1}{50}$  und  $\frac{1}{100}$  werden rötlich, die konzentrierteren fast nicht. Der Zusatz von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht die Steighöhe des Ni merklich.

Nickelacetat Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O (Luft). Das Salz wurde aus käuflichem Nickelcarbonat dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. 12·435 g in 100 cm<sup>3</sup> = N<sub>1</sub> Lösung.

	N <sub>1</sub>	N <sub>10</sub>	N <sub>20</sub>	N <sub>50</sub>	N <sub>100</sub>	N <sub>200</sub>
S(NH <sub>4</sub> )-Reaktion, gebläutes Azolitmin . . . . .	100	84	71	52	35	25
S(NH <sub>4</sub> )-Reaktion, weißes Papier —	—	—	74	—	37	—

Die Höhen sind von denen bei Nickelsulfat wenig verschieden.

Was die Azolitminreaktion anbetrifft, so nützt hier auch die Bläuung mit NH<sub>3</sub> nichts. Beim Aufsteigen sieht man verschiedene Zonen, die sich dadurch unterscheiden, daß die eine mehr bläulich, die andere mehr rötlichviolett gefärbt ist. Bei jeder Konzentration ist aber die Aufeinanderfolge eine verschiedene und meistens stimmt auch keine der Grenzen mit der Höhe überein, bis zu welcher die Schwefelammoniumfärbung reicht.

Kobaltsulfat (Luft). 1·5506 g auf 100 cm<sup>3</sup> = N<sub>5</sub>. Konzentrationen ganz so wie beim Nickel. In Azolitmin beim Aufstieg keine Farbenänderung. Die eintauchenden Enden verhalten sich ganz so wie beim Nickel.

Aufstieg bis 100 mm.	CoSO <sub>4</sub>				CoK <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	2				2	
	N <sub>1/5</sub>	N <sub>10</sub>	N <sub>1/50</sub>	N <sub>1/100</sub>	N <sub>1/10</sub>	N <sub>1/100</sub>
S(NH <sub>4</sub> )-Färbung, Azolitmin . . . . .	100	95	67	38	100	45
S(NH <sub>4</sub> )-Färbung, weiß . . . . .	100	94	42	40	100	48



## Zweite Versuchsreihe.

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
$\text{CoSO}_4$ .....	100	92	80	59	39
$\text{CoSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .....	—	98	—	—	48
$\text{CoSO}_4 + 5\text{K}_2\text{SO}_4$ ...	—	100	—	—	62

Für Kobaltsulfat gilt dasselbe, was beim Nickelsulfat hervorgehoben worden ist.

Kobaltchlorid  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . 23·789 g des nickelfreien Salzes, in 100  $\text{cm}^3$  gelöst, ergaben 2 N-Lösung. Mit 10  $\text{cm}^3$  dieser Lösung wurde eine CO-Bestimmung gemacht, nach welcher sie den berechneten Wert 1·2989 g  $\text{CoCl}_2$  enthält.

Auf Azolitmin keine Reaktion. Weiße Streifen, Indikator  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/25$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
$\text{CoCl}_2$ .....	100	100	89	78	72	55	40	26
$\frac{\text{CoCl}_2 + 2\text{KCl}}{2}$ .....	—	—	95	—	—	64	45	30
$\frac{\text{CoCl}_2}{2} + 9\text{KCl}$ .....	—	—	99	—	—	79	64	—
$\frac{\text{CoCl}_2}{2} + 90\text{KCl}$ .....	—	—	—	—	—	—	82	—

Der Zusatz von Chlorkalium erhöht das Steigen sehr merklich und um so mehr, je größer er ist.

Kobaltnitrat. 14·548 g des nickelfreien Salzes wurden in 98  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in 10  $\text{cm}^3$  dieser Lösung die Co-Bestimmung gemacht. Nach dem Ergebnis dieser Bestimmung (10  $\text{cm}^3$  enthielten 0·3017 g Co statt 0·2950 g Co) wurde die Lösung verdünnt (50  $\text{cm}^3$  auf 51·1).

Weiße Streifen,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Reaktion.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
$\text{CoNO}_3$ .....	100	88	78	59	39
$\frac{\text{CoNO}_3}{2} + \text{KNO}_3$ .....	—	91	—	—	45
$\frac{\text{CoNO}_3}{2} + 9\text{KNO}_3$ .....	—	96	—	—	57

Auch Kaliumnitrat erhöht demnach das Steigen des Kobalts.

Zur Feststellung der Salpetersäuregrenze wurden die Streifen abgepreßt und in Diphenylaminlösung gebracht. Die

Reaktion ging bis 100 und war im oberen Teile bedeutend stärker als im unteren.

Kobaltoacetat  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Es wurde aus käuflichem Carbonat dargestellt, zweimal aus Wasser kristallisiert und zwischen Filterpapier getrocknet.  $12 \cdot 455 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/1$ .

Steigversuche im Rohr, Schwefelammonreaktion.

	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -Reaktion, Papier weiß . . . . .	100	87	77	52	36	24
Azolitmin . . . . .	100	89	76	54	37	25

Beim Herausnehmen aus dem Rohre war beim Nullstrich eine dunklere Färbung zu sehen.

Die Steighöhen sind zum Teil kleiner als bei den anderen Kobaltsalzen.

Beim Steigen im Azolitminpapier trat nur bei der  $1/200$ -Lösung eine schwache Rotfärbung ein, deren Länge mit der der S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Färbung ungefähr übereinstimmte. Bei den anderen Lösungen traten verschiedene violette, rötliche und wieder violette Färbungen auf, deren Enden schwer abzulesen waren und auch mit der S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Grenze nicht übereinstimmten.

Zinksulfat  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Luft).  $2 \cdot 8736 \text{ g}$  auf  $100 \text{ cm}^3 = N/5$ . Konzentrationen wie bei Kobaltsulfat. Beim Aufstieg im weißen Papier war mit keinem Zinkreagens eine Farbenänderung oder sonstige Veränderung zu beobachten. Beim gebläuten Azolitminpapier zeigte sich beim Aufstieg die oberste feuchte Zone bläulich, darunter eine rötliche. Die Grenze zwischen beiden wurde als Höhe des Salzaufstieges angenommen.

	$\frac{\text{ZnSO}_4}{2}$				$\frac{\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2}{2}$	
	$N/5$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
Rot bis . . . . .	100	91	55	36	97	42

Auch beim Zink wird durch Zusatz von Kaliumsulfat die Steighöhe gesteigert.

Die eintauchenden Enden waren nur bei dem  $N/5$  Zinksulfat schwach rötlich, sonst nicht verändert.

Cadmiumsulfat.  $2 \cdot 0846 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/5$  (Luft). Das Salz wurde durch gelindes Glühen im Luftbad entwässert. Neben den Salzlösungen wurden auch Gemische mit Kaliumsulfat untersucht. Da Cadmiumsalze auf Azolitmin kaum reagieren, erfolgte der Aufstieg in weißem Papier. Als die Flüssigkeit  $100 \text{ mm}$  aufgestiegen war, wurde der Streifen bei  $100$  abgeschnitten, zwischen Filtrierpapier abgetrocknet und in  $\text{SH}_2$  gebracht. Bei gewöhnlichem Azolitminpapier sieht man bloß bei den verdünnteren Lösungen im unteren Teil ein leichtes Rot, dessen Ende aber sehr schwer zu schätzen ist.

Steighöhe $100 \text{ mm}$ .	Cadmiumsulfat				Cadmiumkaliumsulfat	
	$N/5$	$N/10$	$N/50$	$N/100$	$N/10$	$N/100$
Azolitminrotfärbung bis .....	—	—	55	36	—	40
Gelb gefärbt durch $\text{SH}_2$ .....	100	93	54	38	97	45
Papier weiß durch $\text{SH}_2$ .....	99	93	56	36	97	43

Die eintauchenden Enden sind bei den  $N/100$  Lösungen schwach, bei den anderen kaum merklich rötlich.

Der Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhöht die Steighöhe des Cd merklich.

### Kupfersalze.

Kupfervitriol. Dieses Salz ist schon in der ersten ausführlichen Mitteilung besprochen worden. Da es damals in einer anderen Papiersorte und durch Steigen an freier Luft untersucht wurde, haben wir die Versuche, und zwar im Rohre wiederholt.

Azolitmin gebläut:	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Rotfärbung .....	90, 90	80, 81	69	45, 43, 45	32, 30, 32
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	90, 90	80, 80	67	43, 42, 43	28, 30, 28
Weiß:					
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	—	80	—	—	29

Bei der Schwefelwasserstoffreaktion wurden einmal die Streifen vorher zwischen Filtrierpapier abgepreßt, das andere Mal nicht. Im abgepreßten Streifen war die Färbung gleichmäßig, im nicht abgepreßten von unten nach oben zu stärker. Diese Erscheinung dürfte wahrscheinlich damit zusammenhängen, daß der obere Teil des Streifens beim Aufsteigen

weniger voll Flüssigkeit ist als der untere, deshalb in ihn das färbende Reagens leichter eindringen kann. Als die Einwirkung des  $\text{SH}_2$  länger fortgesetzt wurde, verschwand der Unterschied.

	$\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$		$\text{CuSO}_4 + 9\text{K}_2\text{NH}_3$	
	$N/_{10}$	$N/_{100}$	$N/_{10}$	$N/_{100}$
Rotfärbung . . . . .	83	32	89	44
$\text{SH}_2$ -Färbung . . . . .	82	32	88	44

Zusatz von Kaliumsulfat ändert die Steighöhe nur wenig, wenn er nur 1 Mol beträgt, wohl aber, wenn er 9 Mol groß ist.

Kupferchlorid. Azolitmin, mit  $\text{NH}_3$  angebläut, wird deutlich gerötet.

Azolitmin:	Kupferchlorid		Kupferchlorid-chlorkalium	
	$N/_{10}$	$N/_{100}$	$N/_{10}$	$N/_{100}$
Rötung . . . . .	83	34	87	36
$\text{SH}_2$ -Färbung . . . . .	82	34	87	34

Beim Eintauchen in  $\text{SH}_2$  zeigt sich zwischen der braunen Zone und der feuchten violetten ein schmales rotes Band.

Die Steighöhen des Kupferchlorides sind fast so groß wie die des Sulfates. Die Steigerung der Steighöhen durch Chlorkalium ist besonders bei den verdünntesten Lösungen kaum zu merken.

Kupfernitrat. Von dem umkrystallisierten Salze wurden ungefähr 17 g in 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und von 10  $\text{cm}^3$  dieser Lösung die Cu-Bestimmung gemacht. In 10  $\text{cm}^3$  waren 0·3665 g Cu enthalten, berechnet 0·3179 g Cu. Es wurden also 90  $\text{cm}^3$  auf 103·8 aufgefüllt. Azolitmin über  $\text{NH}_3$  gebläut.

	$N/_{10}$	$N/_{100}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Rötung . . . . .	98	77	65	45	30
$\text{SH}_2$ -Reaktion . . . . .	97	76	63	42	28
Weiß, $\text{SH}_2$ -Reaktion . . . . .	—	—	65	—	—

Azolytmin über  $\text{NH}_3$  gebläut,  $\text{SH}_2$ -Reaktion.

	$\frac{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}{2} + \text{KNO}_3$		$\frac{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}{2} + 9\text{KNO}_3$	
	$N/_{10}$	$N/_{100}$	$N/_{10}$	$N/_{100}$
Rötung . . . . .	80	32	80	37
$\text{SH}_2$ -Reaktion . . . . .	80	32	80	37

Zwischen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und den anderen Kupfersalzen besteht kaum ein Unterschied, auch nicht betreffs des Einflusses von Alkalisalz.

Kupferacetat  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . 4·9912 g in 100  $\text{cm}^3$   $\approx N/2$ . Azolitmin gebläut, Rohr. Man sieht auch hier die oberste feuchte Zone bläulich, darunter die rote Zone, nur bei der  $N/2$  Lösung nicht. Abweichend von anderen Salzen ist die rote Zone relativ schmal, 10 bis 15 mm, von ihr ab bis Null sieht man eine ausgesprochen blauviolette, am intensivsten bei  $N/2$ . Damit im Zusammenhang steht wohl die Erscheinung, daß Azolitminpapier, in die Lösungen eingetaucht, anfänglich rötlich, nach einiger Zeit aber auch violett gefärbt wird. Die beim Aufsteigen zwischen Rot und der violetten Zone entstehende Grenze ist das obere Ende der Färbung durch Schwefelammonium.

Die rote Zone enthält demnach kein Kupfer; es ist deshalb Hydrolyse hier sehr deutlich wahrnehmbar.

	$N/2$	$N/10$	$N/50$	$N/100$
Rot .....	98	79	50	38
Violett .....	92	67	28	21
$\text{SH}_2$ -Färbung .....	93	67	29	23

Das Kupfer steigt im Acetat weniger hoch auf als in den anderen Kupfersalzen; vermutlich ist die Hydrolyse die Ursache. Die Säure steigt bei konzentrierteren Lösungen nicht viel anders wie bei den anderen Kupfersalzen, bei verdünnteren aber höher. Auch das hängt von der Hydrolyse und von der relativ größeren Steighöhe der schwachen Essigsäure ab.

Kupferammoniumsulfat  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses komplexe Salz wird in Lösungen, die schwächer als  $N/10$  sind, fast sofort unter Abscheidung eines Niederschlages zersetzt. Eine Trübung tritt auch in der  $N/20$  Lösung, aber doch erst nach einiger Zeit ein, so daß bei raschem Arbeiten Steigversuche noch ausführbar sind. Zum Vergleich wurden äquivalente Lösungen von Kupfervitriol gleichzeitig untersucht. Der Aufstieg geschah an freier Luft. Hierdurch erklärte sich, daß die Werte für den Kupfervitriol viel höher sind als bei den früher angegebenen Messungen, die im Rohr ausgeführt sind, in

welchem wegen Verhinderung von Verdunstung die Werte durchwegs niedriger ausfielen.

Es sei bemerkt, daß, während Kupfervitriol Azolitminpapier deutlich rötet, das komplexe Salz sehr deutliche Bläuung hervorruft. Bei letzterem wurde der Aufstieg auch in weißem Papier ausgeführt.

	CuSO <sub>4</sub>		CuSO <sub>4</sub> + 4NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O			
	N <sub>/5</sub>	N <sub>/10</sub>	N <sub>/5</sub>	N <sub>/10</sub>		
Azolitmin	rot . . . . .	100	92	Blau . . . . .	75	55
	SH <sub>2</sub> . . . . .	98	91	SH <sub>2</sub> . . . . .	74	55
Weißes Papier	. . . . .	—	—	Blau . . . . .	73	50
	. . . . .	—	—	SH <sub>2</sub> . . . . .	73	50

Im komplexen Salze erfolgt der Aufstieg derselben Kupfermenge demnach viel niedriger wie im Kupfervitriol.

Das komplexe Salz CuSO<sub>4</sub> + 2NH<sub>3</sub> ist in Wasser viel zu schwer löslich, um Adsorptionsversuche zu ermöglichen.

### Bleisalze.

Bleinitrat. 8·723 g in 100 cm<sup>3</sup> = N<sub>/2</sub>. Ein Vergleich mit anderen Steighöhen hat den Verdacht erweckt, daß bei den seinerzeit mitgeteilten Messungen ein Wägungs- oder ein Mischungsfehler unterlaufen ist. Es wurde deshalb einmal das käufliche und dann das umkrystallisierte Präparat untersucht und abweichende Werte erhalten. Beim Bleiacetat kommen wir auf diese Differenz zurück.

	N <sub>/2</sub>	N <sub>/10</sub>	N <sub>/50</sub>	N <sub>/100</sub>	
Bleinitrat, käuflich	rot . . . . .	85	72	45	28
	SH <sub>2</sub> . . . . .	85	72	45	28
Bleinitrat, umkrystallisiert	rot . . . . .	86	72	42	27
	SH <sub>2</sub> . . . . .	86	72	42	27
Eingetauchtes Ende . . . . .	unverändert	schwach blau	blau	bei 0 blauer Strich	

Bleiacetat, käufliches Präparat. 18·95 g auf 100 cm<sup>3</sup> = N<sub>/1</sub>. Beim Aufstieg haben wir das Wesentliche der früheren Beobachtungen wieder wahrgenommen. Auch diesmal war unter der »feuchten« Zone, in die bloß Wasser stieg, eine ausgesprochen rote und unter dieser eine mehr blaue Zone zu

sehen, welche, wie die Reaktion mit  $\text{SH}_2$  zeigte, das Blei ausschließlich enthielt. Die Steighöhen (Rohr) sind aber diesmal höher und kann dieses nicht davon herrühren, daß durch das Rohr die Verdunstung abgehalten worden ist, da unter diesen Umständen niedrigere Werte als in freier Luft sich zeigen müßten. Da wir bei dem Papier, welches bei unserer diesmaligen Untersuchung verwendet worden ist, auch bei den starken Säuren, wie Salz- und Schwefelsäure, größere Steigwerte gefunden haben, glauben wir, daß der erste Verdacht, es sei seinerzeit ein Wägungs- oder Mischungsfehler unterlaufen, ungerechtfertigt ist und die Differenzen lediglich von der verschiedenen Beschaffenheit der Papiersorten herrührt. Dasselbe gilt vom Bleinitrat.

Azolitmin:	$N/1$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$
Obere Grenze von { rot .....	98	85	65	45	24	12
{ blau .....	88	70	36	20	14	5
$\text{SH}_2$ .....	88	70	37	22	14	5

Im Bleiacetat steigt das Anion höher, das Kation niedriger wie im Nitrat.

Chlor-, Brom- und Jodblei:

	$N/50$		$N/100$		$N/420$	
	rot	$\text{SH}_2$	rot	$\text{SH}_2$	rot	$\text{SH}_2$
Salzsäure .....	43	—	28	—	—	—
Chlorblei .....	47	47	32	32	10	7
Bromblei .....	48	47	33	33	11	9
Jodblei .....	—	—	—	—	8	5

Den Halogenverbindungen des Bleies dürfte eine etwas höhere Steigung zukommen wie dem Nitrat.

### Aluminiumsalze.

Da die Aluminiumsalze deutlich sauer reagieren, hat das Ablesen der Steighöhe auf Azolitminpapier keine Schwierigkeit. Es läßt sich auch leicht die Höhe bestimmen, bis zu welcher das Aluminium gekommen ist, wenn man die abgepreßten Streifen in Blauholzabkochung oder in andere Farbstofflösungen taucht, die mit Aluminium gefärbte Lacke geben:

Meist wurde Blauholz verwendet; die mit anderen Farbstoffen hervorgerufenen Färbungen erwiesen sich den Höhen nach übereinstimmend. Es sei bemerkt, daß auch die »feuchte« Zone beim Durchziehen etwas angefärbt wird. Diese Färbung, die etwas verschieden ist von jener, welche beim Durchziehen von trockenem Papier eintritt, kann aber von der Färbung, die der Aluminiumlack gibt, sehr leicht unterschieden werden.

Aluminiumsulfat. Das käufliche Präparat wurde aus wässriger Lösung mit Alkohol gefällt. Die wässrige Lösung des lufttrockenen Salzes von annähernder Konzentration wurde nach gewichtsanalytischer Bestimmung des Aluminiums auf die richtige Konzentration gebracht.

1. Azolitmin:	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Rotfärbung . . . . .	—	82	63·5	42	27	14
Blauholzfärbung . . . . .	—	82	63·5	42	27	14
2. Azolitmin:						
Rotfärbung . . . . .100		83	64	41	25	12
Blauholzfärbung . . . . .100		83	64	41	25	12
Weißes Papier:						
Blauholzfärbung . . . . .	—	82	63	43	25	12

Bei Lösungen von Aluminiumsulfat, die längere Zeit auf Wasserbadtemperatur erhitzt und wieder abgekühlt waren, fanden wir, solange das Erhitzen in Glasgefäßen ausgeführt wurde, bei  $N/10$  Lösungen keine Veränderung der Steighöhen, wohl aber bei  $N/200$  Lösung. Da die Versuche mit Proberöhren aus verschiedenem Glas ganz abweichende Resultate gaben und überdies in einigen Fällen das Azolitminpapier nicht mehr rot, sondern im Gegenteil blau gefärbt wurde, sind die Versuche in Platingefäßen wiederholt worden. Selbstverständlich wurde das verdampfende Wasser ab und zu ersetzt und zum Schluß auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

	5 Stunden erhitzt			Nicht erhitzt
	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/100$
Rotfärbung . . . . .	} 63	43	27	28
Blauholzfärbung . . . . .				

Ein Vergleich mit der früheren Tabelle zeigt, daß das Erhitzen keinen Einfluß hat, die Hydrolyse also beim Er-



wärmen nicht gesteigert wird. Es sei erinnert, daß beim Ferrisulfat ganz Ähnliches bemerkt worden ist und auch die Steighöhen des Ferrisulfates mit denen des Aluminiumsulfates übereinstimmen.

Kalialaun. Umkrystallisiert  $15 \cdot 818 \text{ g}$  auf  $100 \text{ cm}^3 = N/1$  ( $N/3$ ).

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	82	66	44	28	14
{ Blauholzfarbung }					
Weiß, Blauholzfarbung . . . . .	82	64	44	28	14

Die Steighöhen sind ganz dieselben wie beim Aluminiumsulfat.

Aluminiumsulfat und überschüssiges Kaliumsulfat. Es wurden Lösungen hergestellt, die auf 1 Mol Aluminium 1 K (wie beim Alaun), 2 und 9 K enthielten. Im ersten Falle wurden  $20 \text{ cm}^3 N/2$  Aluminiumsulfat mit  $0 \cdot 8718$ , im zweiten Falle mit  $1 \cdot 7436 \text{ g}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf  $100 \text{ cm}^3$  gelöst, im dritten Falle  $N/10$  Aluminiumsulfat mit dem neunfachen Volumen  $N/10$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  vermischt.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
1 Kalium:					
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	82	66	44	28	14
{ Blauholzfarbung }					
Weiß, Blauholzfarbung . . . . .	82	64	42	27	13
2 Kalium:					
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	82	69	43	31	18
{ Blauholzfarbung }					
Weiß, Blauholzfarbung . . . . .	83	66	43	25	17
9 Kalium:					
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	—	—	—	30	—
{ Blauholzfarbung .. }	—	—	—	34	—
Weiß, Blauholzfarbung . . . . .	—	—	—	30, 31	—

Zusatz von Kaliumsulfat zu Aluminiumsulfat bewirkt, wenn er klein ist, gar keine, wenn er beträchtlich ist, eine kaum wahrnehmbare Erhöhung der Absorptionsstrecke für Anion und Kation.

Es schließt sich also im Verhalten dem Ferrisulfat vollständig an.

Aluminiumchlorid. Da das käufliche Präparat Eisen enthält und das uns zur Verfügung stehende Aluminiummetall auch mit Eisen verunreinigt war, haben wir zur Gewinnung eines möglichst reinen Präparates das käufliche Chlorid, mit reduziertem Eisen gemischt, sublimiert. Das von dem erhitzten Rohrstück entfernte Sublimat war so gut wie frei von Eisen. Eine möglichst rasch gewogene Menge ( $4.8215\text{ g}$ ) wurde in einen mit Wasser beschickten Exsikkator gestellt, nach zwei Tagen in Wasser gelöst und hierauf auf das für eine  $\frac{1}{5}$ -Lösung berechnete Volum  $541\text{ cm}^3$  gebracht.

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	86	77	62	40	28	18
{ Blauholzfärbung }						

Die Zahlen sind zum Teil etwas höher als die beim Sulfat gefundenen.

Als auf 1 Mol  $\text{AlCl}_3$  1, beziehlich 3 Mol KCl zugefügt waren, wurden folgende Steighöhen beobachtet:

	1 Mol KCl					3 Mol KCl
	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/10$
Azolitmin { Rotfärbung . . . . . }	76	62	42	26	18	79
{ Blauholzfärbung }						
Weiß, Blauholzfärbung . . . . .	80	64	42	26	15	—

Der Zusatz von Chlorkalium bewirkt ebensowenig eine Veränderung wie der von Kaliumsulfat zum Aluminiumsulfat.

### Chromisalze.

Von allen Steigversuchen haben die mit Chromisalzen die größten Schwierigkeiten gemacht. Es gelang anfänglich nicht, eine deutliche Reaktion für den Aufstieg des Kations zu finden, und erst zum Schlusse fanden wir eine Modifikation des Verfahrens mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd, bei welcher das Chrom in die Überchromsäure übergeführt werden kann und bei welcher die zwar nur vorübergehende, aber scharf abgegrenzte Blaufärbung einen Schluß über die Höhe gestattet, bis zu welcher Chrom aufgestiegen ist. Daß diese Reaktion nur auf ungefärbtem Papier zu sehen ist, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden.

Ebenso schwierig war und blieb es, den Aufstieg des Anions festzustellen. Wenn Chromisulfat oder Chromalaun und analoge Verbindungen in Azolitminstreifen aufsteigen, so sieht man unten wie bei anderen Salzen eine Rotfärbung, die aber allmählich in eine rotviolette Färbung übergeht. Der Farbenübergang von der einen in die andere ist auch bei den verdünntesten Lösungen sehr allmählich und noch mehr bei den konzentrierteren. Außerdem sind die Grenzen außerordentlich verzerrt. Da bei ähnlichen Schwierigkeiten häufig Bläuung des Papiers durch Ammoniak weggeholfen hatte, haben wir solche auch hier versucht. Doch war der Erfolg nur wenig besser.

Das Chromisulfat haben wir nach bekannter Vorschrift durch Reduktion von Chromtrioxyd mit Äther gewonnen. Die Krystallisation wurde abgesaugt, mit 50prozentigem Alkohol angerieben, wieder abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen.

Die kalt und annähernd bereitete Lösung wurde nach gewichtsanalytischer Chrombestimmung auf das richtige Volum gebracht.

Die eingeklammerten Zahlen sind die Grenzen zwischen der unteren roten Zone und der darüberliegenden violetten. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind das obere Ende der violetten Zone.

Wasser	$N/_{10}$		$N/_{20}$		$N/_{50}$		$N/_{100}$		$N/_{200}$
	40	(35)	—	35 (25)	35	32 (15)	35 (20)	28 (10)	20 (8)
50	(45)	50	43 (35)	44 (30)	39 (20)	37 (22)	34 (11)	25 (12)	29 (6)
60	59 (55)	55	50 (45)	50 (35)	45 (23)	43 (30)	36 (14)	26 (13)	31 (7)
70	67 (67)	65	58 (55)	57 (50)	48 (23)	48 (35)	37 (15)	25 (16)	30 (7)
80	76 (75)	75	63 (60)	63 (60)	53 (25)	55 (43)	40 (16)	30 (18)	32 (8)
90	84	85 (80)	71 (65)	71 (62)	56 (26)	56 (50)	45 (17)	37 (20)	32 (9)
100	93	95 (92)	77 (74)	80 (70)	63 (27)	—	47 (18)	—	35 (10)
Nicht gebläutes Papier (Rotfärbung)									
100	—	93	—	80	—	55	—	18	—

Die beiden Beobachtungsreihen sind mit gesondert bereiteten Lösungen von zwei verschiedenen Beobachtern ausgeführt worden.

Nach dem Aufstieg in weißem Papier wurde durch alkalisches Wasserstoffperoxyd gezogen. Bei konzentrierteren Lösungen war die Grenze zwischen der entstandenen gelben Zone (Chromat) und dem weiß gebliebenen Papier recht gut zu sehen. Als die Streifen durch sehr verdünnte Salpetersäure gezogen wurden, ging die gelbe Zone vorübergehend in eine blaue Zone (Perchromsäure) über und auch in den Streifen, in welchen die Gelbfärbung nicht zu sehen war, trat eine deutliche blaue Zone auf. Das Ende dieser kann als Ende des Chromaufstieges betrachtet werden.

	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Gelb .....	75	52	30
Blau .....	72	55	—

Die blaue, beziehungsweise gelbe Färbung geht also ungefähr so hoch als das obere Ende der violett-blauen Zone im Azolitminpapier. Beide gehen also viel höher als die ausgesprochen rote Zone im Azolitminpapier.

Chromkalialaun. Die Messungen sind eben so schwierig wie beim Sulfat. Es sei bemerkt, daß die  $1/_{100}$ -Lösung des Alauns viel stärker tingiert ist wie die Chromisulfatlösung, was sich selbstverständlich auf kalt bereitete Lösungen bezieht.

Wir geben wieder zwei ganz unabhängig voneinander durchgeführte Messungen mit Azolitminpapier und eine im weißen Papier, bei welchem der Chromaufstieg durch die Überchromsäurereaktion gemessen wurde.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Oberes Ende der roten Zone .....	60	60, 85	40, 60	19, 28	12, 8
Weiß { Gelb .....	90	70	50	30	—
{ Blau .....	95	70—75	50	30—35	—

Auch beim Chromalaun geht die Chromreaktion höher als die Strecke, bis zu welcher im Azolitminpapier Rötung eintritt. Die Chromhöhen sind so ziemlich ebenso hoch wie beim Chromisulfat.

In Platingefäßen erhitze Chromalaunlösungen gaben in Azolitminpapierstreifen, so gut der Befund zu erbringen ist, keine anderen Steighöhen wie vor dem Erhitzen.

Was die rote Säurezone anbelangt, so ist diese beim Chromalaun zum Teil verschieden hoch wie beim Chromisulfat. Die Messungen sind aber so unsicher, daß vorläufig diese Differenzen nicht berücksichtigt werden können.

Ein Vergleich mit Ferrisulfat und Ferrialaun zeigt, daß die Steighöhen des Chroms ganz allgemein höher sind als die äquivalenter Ferrilösungen. Zur Orientierung sei wiederholt, daß Ferri- und Aluminiumverbindungen keine Unterschiede zeigen. Das Chrom hat demnach eine Ausnahmstellung, die möglicherweise von der besonderen Tendenz, komplexe Salze zu bilden, herrührt.

Chrominitrat. Käufliches Präparat. Die Lösung durch Gewichtsanalyse kontrolliert und korrigiert.

Weißes Papier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Blaufärbung.....	82	72	52	33	22·5
Gelbfärbung.....	82	72	—	—	—
Blaufärbung.....	82	73	53	36	22
Gelbfärbung.....	82	73	—	—	—

Die Steighöhen sind sehr annähernd gleich denen des Chromisulfates und des Alauns.

Bei diesem Salze haben wir den Aufstieg des Anions mit Azolitminpapier in folgender Weise festgestellt. Taucht man nämlich einen Papierstreifen, in dem ein sauer reagierendes Salz aufgestiegen ist, in eine so verdünnte Kalilauge, daß diese das Salz nicht völlig umsetzen kann, dann muß in dem Ende, in welches das Anion nicht gekommen ist, eine Bläuung eintreten, während in dem Teile, in welchem das Anion vorhanden ist, ein Farbumschlag ausbleiben sollte. Das ist unschwer durchzuführen. Bei diesen Versuchen wurde dem verdünnten Alkali gleich Peroxyd zugesetzt und es zeigte sich tatsächlich scharf geschieden eine obere blaue und eine untere rote Zone. Die Grenze beider stimmt nun mit jener überein, welche man für den Aufstieg des Chroms (Überchromsäurereaktion) findet.

Bei Ausführung des Versuches sieht man nun nach einiger Zeit, daß die blaue obere Zone nach unten zu wächst. Dieser

Farbenumschlag bleibt wieder bei jener Höhe stehen, bis zu welcher beim Aufstieg in Azolitmin die ausgesprochen rote Zone (Säurereaktion) gereicht hat. In folgender Tabelle sollen diese Grenzen mit Blau 1 und Blau 2 unterschieden werden.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Blau 1 . . . . .	82, 83	73, 73	52·5, 53	35, 35	? , 22
Blau 2 . . . . .	?, 71?	46?, 55?	30, 31	16, 17	6·5, 7

Ein Vergleich mit der ersten Tabelle für das Chromnitrat und den anderen ergibt, daß Blau 1 mit der dort angegebenen Gelb(Blau)färbung gut übereinstimmt.

Die Versuche wurden mit gebläutem Azolitminpapier wiederholt, in welchem, so wie es beim Chromisulfat beschrieben ist, über einer roten eine violette und über dieser dann die »feuchte« Zone wahrzunehmen war. Die oberen Grenzen der erstgenannten zwei Zonen wurden direkt abgelesen und dann die Chromreaktion mit sehr verdünnter Kalilauge und  $H_2O_2$  ausgeführt.

	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Violett . . . . .	73	48	33
Rot . . . . .	42	25	16
Chromreaktion . . . . .	73	48	33

Hexaminchromnitrat  $Cr(NH_3)_6(NO_3)_3$ . Das Salz wurde nach Jörgensen (J. prakt. Chem. [2], 30, 6 [1884]) dargestellt und mehrfach umkrystallisiert. Der Gehalt an Chrom der  $N/_{10}$  Lösung wurde überdies gewichtsanalytisch kontrolliert. Die bei den bisher beschriebenen Chromsalzen ausgeführte Reaktion (alkalisches Wasserstoffsperoxyd und Ansäuern) gelang hier nicht. Bis zur  $N/_{100}$  Lösung war der Aufstieg des Salzes aber schon durch die gelbe Eigenfarbe leicht zu erkennen. Außerdem gab Neßler'sches Reagens eine deutliche zitronengelbe Färbung. Die Gelbfärbung (was wohl selbstverständlich ist) und die Färbung mit Neßler'schem Reagens gelten deshalb auch für das Chrom. Der Chromaufstieg wurde auch noch dadurch kontrolliert, daß das Papier in kleine Stücke zerschnitten, diese verascht und festgestellt wurde, bis zu welcher Höhe die Asche grün, beziehlich rein weiß ist.

Weißes Papier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eigenfarbe gelb . . . . .	83	76	56	37	—
Neßler'sches Reagens .	83	76	56	37	22
Eigenfarbe . . . . .	83	77	54	36	22 (undeutlich)
Asche noch grün . . . .	80—85	75—80	50—55	35—40	20—25
Asche schon weiß . . . .	85—90	80—85	55—60	40—45	25—30

Azolitminpapier. Das Salz reagiert alkalisch. Die Eintauchstelle ist rosa gefärbt und ebenso die unmittelbar über Null stehende Schichte des Papiers in der Luft. Letztgenannte Rosafärbung geht in Violett und dieses dann in Blau über. Die blaue Schichte ist die längste und grenzt sich gut von der »feuchten« ab. Beim Tränken in Neßler'sches Reagens ist die Färbung (gelb) wegen der Azolitminfärbung schlecht zu sehen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Blau . . . . .	85	76	54	36	21

Die Blaufärbung stimmt in der Höhe mit der Chromzone überein.

Chromichloride. Wir haben das blaue (grünblaue) Chlorid, welches als Hexaquochromichlorid  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  betrachtet wird, und das grüne, das Dichlortetraquochlorid  $Cr(Cl_2 \cdot 4 H_2O)Cl \cdot 2 H_2O$  nach den Vorschriften von Niels Bjeaerum (Z. phys. Chem., 59, 340 [1907]) dargestellt. Die Lösungen wurden nach dem Ergebnis der Chrombestimmung richtiggestellt.

Die Reaktionen waren ganz dieselben wie beim Chromnitrat.

Hexaquochromichlorid. Weißes Papier. Zwei Versuchsreihen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Überchromsäurefärbung	87	74	52	36	22
	86	73	53	36	21

Azolitminpapier. Zwei Versuchsreihen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Direkte Rotfärbung	—	53	27	15·5	6
	—	52	27	15·5	7
Chromreaktion . . . .	87	75	53	38	22
	87	75	53	36	21

Grünes Chromchlorid. Weißes Papier. Bei stärkerer Konzentration sieht man das Ende der Salzzone schon an der grünen Eigenfarbe. Zwei Versuchsreihen.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Eigenfarbe .....	{ 82	72·5	—	—	—
	{ 83	72	—	—	—
Überchromsäurefärbung .....	{ 82	72·5	53	34	22
	{ 83	72	53	33	21
Azolitmin (gebläut), Rotfärbung .....	84	73	53	35	22

Bei der  $N/_{100}$  und  $N/_{200}$  Lösung geht die rote saure Zone in eine violette über. Die Grenzen dieser Zonen sind recht undeutlich.

Bemerkenswert ist, daß die Rotfärbung beim Azolitminpapier ganz gleich ist, wenn Chrominitrat und das blaue Chromichlorid aufsteigen, daß sie aber über die Versuchsfehler hinaus anders und größer ist, wenn das grüne Chromichlorid aufsteigt. Bei allen untersuchten Chromsalzen, auch dem Hexaminsalz, ist die Steighöhe des Chroms aber gleich.

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Chromsulfat .....	—	73	53	30	—
Chrominitrat .....	82	73	53	36	22
Hexaminsalz .....	83	77	54	36	22
Chromichlorid { blau .....	86	73	53	36	21
{ grün .....	83	72	53	33	21

### Zinndichlorid und Zinntetrachlorid.

Zinndichlorid. Das Kahlbaum'sche Präparat (analysenreines Salz) wurde zwischen Filtrierpapier abgepreßt, 9·5 g auf 100  $cm^2$  gelöst =  $N/_{1}$ . Trotzdem zum Lösen und weiterhin zum Verdünnen frisch über Kalk destilliertes und bei Luftabschluß erkaltetes Wasser genommen wurde, konnten ganz klare Lösungen nicht erhalten werden. Dasselbe trat ein, als das Salz durch Umkrystallisieren aus Salzsäure gereinigt war.

Zinndichlorid reagiert stark sauer, die Ablesung ist deshalb auch bei ganz neutralem Azolitminpapier sehr leicht. Der Aufstieg von Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff, mit Blauholz oder mit Goldchlorid bestimmt. Beim Färben mit Blauholz sieht



man über der blauvioletten Zone einen schmalen gelben Streifen.

		$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$	
Azolitmin	{	rot.....	65	54	33	23	14
		SH <sub>2</sub> -Färbung . . . . .	64	52	29	19	11
Weiß, H <sub>2</sub> S . . . . .			68	—	34	20	10
					AuCl <sub>2</sub> 23	Blauholz 11	

Mit der  $\frac{1}{50}$ -Lösung wurden die verschiedenen Zinnindikatoren verglichen.

Azolitmin	Weiß		
Blauholz 33	Blauholz 36	Goldchlorid 34	Schwefelwasserstoff 34

Beim Zinndichlorid ist der Aufstieg des Anions durchgehends höher wie der des Kations.<sup>1</sup>

Zinndichlorid und Chlorkalium. Die Lösungen wurden durch Vermischen der Lösungen von Zinndichlorid und Chlorkalium erhalten. Sie war trüber als bei gleichem Zusatz von Wasser.

		$\frac{\text{Sn Cl}_2 + 2\text{KCl}}{2}$	$\frac{\text{Sn Cl}_2 + 9\text{KCl}}{2}$	
		$N_{/10}$	$N_{/100}$	
Azolitmin	{	rot.....	65	24
		SH <sub>2</sub> .....	64	22
Weiß, SH <sub>2</sub> . . . . .			64	22

Der Zusatz von Chlorkalium ist also so gut wie ohne Wirkung.

**Zinndichlorid und Salzsäure.**

		$\frac{\text{Sn Cl}_2 + \text{HCl}}{2}$		$\frac{\text{Sn Cl}_2 + 9\text{HCl}}{2}$			
		$N_{/10}$	$N_{/100}$	$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	
Azolitmin	{	rot.....	86	40	100	93	78
		SH <sub>2</sub> .....	86	35	87	90	76
Weiß, SH <sub>2</sub> . . . . .			86	36	87	88	75
					Blauholz 87	AuCl <sub>3</sub> 76	

Der Zusatz von Salzsäure bewirkt eine um so beträchtlichere Zunahme bei der Steighöhe des Zinns, je beträchtlicher er ist.

<sup>1</sup> Siehe Anmerkung auf p. 1119.

Zinntetrachlorid. Von dem bei 112° siedenden Anteil des käuflichen Präparates wurden in einem Wägegias 63·85 g abgewogen, diese in einen mit Wasser beschickten Exsikkator gestellt und in diesem einige Tage gelassen. Hierauf wurde in dem im Exsikkator befindlichen Wasser gelöst und auf 977 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, N/1 Lösung.

Schwefelwasserstoff ruft nur bei konzentrierten Lösungen eine deutliche Gelbfärbung hervor. In halbwegs verdünnten ist sie nicht sichtbar, so schon bei 1/5-Lösung; man bemerkt dafür aber am oberen Ende der Zinnzone einen schmalen braunen Streifen (Zinnchlorür?). Blauholz tingiert aber auch die sehr verdünnten Lösungen. Die Färbung ist blauviolett. Über dieser sieht man eine gelbe Zone, die bis zum oberen Ende der Rotfärbung im Azolitminpapier reicht.

		N/5	N/10	N/20	N/50	N/100	N/200
Azolitmin	{ rot .....	93	74	59	38	25	13
	{ Blauholz .....	76	61	46	28	12	6
Weiß,	{ gelb .....	87	74	58	35	23	—
	{ blau .....	74	57	36	21	10	—
Blauholz	{ SH <sub>2</sub> .....	85	—	—	—	—	—

Das Zinnion bleibt beim Tetrachlorid mehr hinter dem Salzsäureion zurück als beim Dichlorid.

**Zinntetrachlorid und Chlorkalium.**

		$\frac{\text{Sn Cl}_4}{4} + 2\text{KCl}$			$\frac{\text{Sn Cl}_4}{4} + 9\text{KCl}$			
		N/10	N/20	N/50	N/10	N/20	N/50	N/100
Azolitmin	{ rot .....	74	52	38	76	56	38	29
	{ Blauholz .....	55	16	7	63	21	0	0
Weiß	{ gelb .....	80	54	38	75	56	38	—
	{ blau .....	52	5	0	59	21	5	—

Durch den Zusatz von Chlorkalium wird der Aufstieg des Anions so gut wie nicht geändert, dafür wird zum mindesten in den ganz verdünnten Lösungen der Aufstieg des Kations gedrückt und um so mehr, je größer der Zusatz ist.

**Zinntetrachlorid und Salzsäure.**

		$\frac{\text{SnCl}_4}{4} + \text{HCl}$					$\frac{\text{SnCl}_4}{4} + 9\text{HCl}$			
		$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{10}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	
Azolitmin	{	rot . . . . .	93	79	56	39	28	100	82	62
	Blauholz . . . . .	72	33	24	14	0	97	36	10	
Weiß, Blauholz	{	gelb . . . . .	93	79	56	39	24	100	79	61
	blau . . . . .	68	40	26	13	0	96	35	11	

Durch Zusatz von Salzsäure wird bei größeren Konzentrationen der Aufstieg des Zinns erhöht, bei geringeren gedrückt. In sehr verdünnten Lösungen hat demnach Salzsäure dieselbe Wirkung wie Chlorkalium und es ist wahrscheinlich, daß beides auf Sol- oder Gelbildung zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist, daß zum Unterschied von Eisen die Steighöhe des Kations gleich ist, ob äquivalente Lösungen von Zinndichlorid oder Zinntetrachlorid adsorbiert werden.

**Quecksilbersalze.**

Es konnte nur das Mercurichlorid untersucht werden, da vom Mercurinitrat neutrale Lösungen schwer haltbar sind und trotz verschiedener Kunstgriffe sich halbwegs verdünntere Lösungen unter Abscheidung von basischem Salz trübten.

		$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{500}$	$N/_{1000}$	
Azolitmin	{	rot . . . . .	75	70	65	56	25	15
	gebläut $\text{SH}_2$ . . . . .	75	70	63	55	25	15	
Weiß, $\text{SH}_2$ . . . . .		75	70	63	55	25	15	

Das eintauchende Ende des Azolitminstreifens war bei der  $N/_{10}$  Lösung rot, die  $\text{SH}_2$ -Reaktion war bei  $N/_{10}$  oben etwa 5 mm breit stärker braun.

Das Quecksilber steigt auch in sehr verdünnten Lösungen relativ hoch auf, was wohl mit der geringen elektrolytischen Dissoziation zusammenhängt. Steighöhe von Anion und Kation sind ganz gleich. Bei Quecksilbercyaniden sind noch größere Steighöhen zu bemerken gewesen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1909.

## Silbersalze.

Es wurden das Nitrat, Sulfat und Acetat untersucht, von letzteren zweien konnten naturgemäß nur sehr verdünnte Lösungen hergestellt werden. Nitrat  $16.997\text{ g}$  auf  $100\text{ cm}^3 = N/1$ , Sulfat  $0.6238\text{ g} = N/25$ , Acetat  $0.8347\text{ g} = N/20$ . Der Aufstieg geschah im weißen Papier. Die Salzzone wurde mit verschiedenen Reagenzien ermittelt, welche ganz gleiche Werte gaben.

Nitrat.	$N/1$	$N/10$	$N/20$	$N/25$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/400$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	87	76	67	63	53	43	32	20
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	87	76	67	64	54	42	32	20
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ .....	87	76	66	64	53	42	32	19
<b>Sulfat.</b>								
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	—	—	—	69.5	57	43	32	20
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ .....	—	—	—	70	56	41	31	19
<b>Acetat.</b>								
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .....	—	—	70.5	—	57	42	31	24
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ .....	—	—	70	—	56	43	32	22

Beim Silbersulfat ist die Rotfärbung durch Kaliumchromat in der Eintauchzone heller.

Beim Silberacetat wurde auch noch Azolitminpapier verwendet. Man sah hier beim Aufstieg, ähnlich wie beim Bleiacetat, unter der feuchten Zone eine rote saure und unter dieser eine blaue alkalische. Man kann also auch hier Hydrolyse und Trennung der Komponenten durch den Aufstieg annehmen. Die Erscheinung war aber nur bei konzentrierteren Lösungen ( $N/20$  bis  $N/100$ ) wahrzunehmen, nicht bei  $N/200$  und  $N/400$ . Bei den konzentrierteren wurde Kaliumchromat, bei den zwei verdünntesten Schwefelammonium als Indikator auf Ag<sup>+</sup> verwendet.

In der Tabelle bedeutet der Zähler des Bruches das obere Ende der alkalischen, der Nenner das obere Ende der sauren Zone. Unter Silber ist das obere Ende der Reaktion auf Silber zu verstehen. In den zwei Versuchsreihen war das Azolitminpapier einmal durch Ammoniakgas gebläut, das andere Mal nicht.

Feucht	$N/_{20}$		$N/_{50}$		$N/_{100}$		$N/_{200}$		$N/_{400}$	
60.....	40/46	40/44	?	30/33	?	?	?	?	?	?
70.....	46/54	46/50	?	35/38	?	?	?	?	?	?
80.....	52/60	52/57	?	39/43	?	?	?	?	?	?
90.....	59/68	59/64	44/52	44/47	32/39	?	?	?	?	?
100.....	68/75	56/71	50/58	49/53	35/42	37/42	?	?	?	?
Silber.....	69	67	52	51	37	40	31	31	20	—

Die Silberreaktion deckt sich mit der Ausdehnung der alkalischen Zone. Die Hydrolyse und Trennung ist dadurch erwiesen.

Aus folgender Tabelle geht hervor, daß die drei untersuchten Silbersalze geringe Unterschiede zeigen. In stärkerer Verdünnung steigen sie gleich hoch, bei größeren Konzentrationen steigen die Salze der schwächeren Säuren höher als die der stärkeren Salpetersäure.

	$N/_{1}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{25}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$
AgNO <sub>3</sub> .....	87	76	67	63	53	42	32	20
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	—	—	—	70	57	42	32	20
AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .....	—	—	70	—	57	43	32	23

Kaliumsilbercyanid AgK(CN)<sub>2</sub>. Käufliches Präparat, qualitativ rein befunden, 4·9791 g zu 50 cm<sup>3</sup> =  $N/_{2}$  Lösung. Die  $N/_{200}$  Lösung trübt sich nach wenigen Minuten, die  $N/_{500}$  sofort. Letztere gibt dann mit S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> keine Reaktion. Nach dem Aufstieg in Papier gibt das Salz nicht mit Kaliumchromat, wohl aber mit S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Reaktion.

Azolitminstreifen werden beim Aufstieg blau gefärbt. Grenzen sehr undeutlich, ungefähr zusammenfallend mit denen des Silberanstieges.

	$N/_{2}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Schwefelammonium {	99	97	97	97	96·5	96
	99	97·5	97	97	97	96

Dieses komplexe Salz stimmt mit den Alkalisalzen darin überein, daß der Aufstieg von der Konzentration unabhängig ist. Man beobachtet bei ihm auch eine andere, bei den Alkalisalzen charakteristische Erscheinung, daß nämlich am oberen Teile des Streifens eine Anhäufung auftritt. So war bei der  $N/_{100}$  und  $N/_{200}$  Lösung die Färbung durch Schwefelammonium

in der Strecke 10 *mm* vor dem Ende viel stärker wie weiter unten.

Bei der  $N/_{100}$  Lösung stand diese Färbung der Intensität nach zwischen jenen, die Papier mit der  $N/_{20}$ , beziehlich  $N/_{50}$  getränkt gibt. Bei der  $N/_{200}$  stand sie zwischen  $N/_{50}$  und  $N/_{100}$ .

Cero- und Cerinitrat. Die beiden Präparate hat uns der Direktor der Österr. Gasglühlichtgesellschaft, Herr Dr. Peters, überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle freundlich danken.

Nach den uns gemachten Angaben enthielten das Cerosalz  $39 \cdot 7\%$   $Ce_2O_2$ , das Cerisalz  $20 \cdot 6\%$   $CeO_2$ .

Vom Cerosalz wurden  $1 \cdot 375$  g in 100 gelöst ( $N/_{10}$  für  $\frac{Ce}{3}$ ), vom Cerisalz  $1 \cdot 057$  g in 100 ( $N/_{10}$  für  $\frac{Ce}{4}$ ). Um den Aufstieg des Cers zu ermitteln, wurden die abgeschnittenen und abgepressten Streifen in ein Gemisch von Wasserstoffperoxyd und Kalilauge eingetragen. Die Bildung des braunen Cerdioxyds erfolgte rasch und regelmäßig.

#### Cerosalz.

Weißes Papier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
CeO <sub>2</sub> -Reaktion .....	77	64	47	27	15
Azolitminpapier (NH <sub>3</sub> ):					
Rotfärbung .....	75	64	43	28	—
CeO <sub>2</sub> -Reaktion .....	74	63	37	27	—

Bei Azolytminpapier waren die eintauchenden Enden bei der  $N/_{10}$  und  $N/_{20}$  intensiver rot als der in der Luft stehende Teil des Streifens, bei den anderen verdünnteren zwei Lösungen war ein Unterschied nicht zu bemerken.

#### Cerisalz.

Weißes Papier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
CeO <sub>2</sub> -Reaktion .....	66	54	27	15	7
Azolitminpapier (NH <sub>3</sub> ):					
Rotfärbung .....	63	48	28	18	—
CeO <sub>2</sub> -Reaktion .....	65	47	28	17	—

Bei dem Cerinitrat tritt die Färbung mit alkalischem Wasserstoffperoxyd mit einer Eigentümlichkeit auf, die bei anderen Salzen nicht beobachtet worden ist.

Beim unteren Ende angefangen trat eine dunkelbraune Zone auf, über dieser eine hellbraungelbe und über dieser wieder eine dunkelbraune, deren Färbung so intensiv war wie die der untersten. Es wurde als Maß des Ceraufstieges das obere Ende der oberen braunen Zone notiert.

Die Zonen sind sehr unregelmäßig abgegrenzt, der erwähnte Unterschied ist bei den zwei konzentrierteren Lösungen sehr deutlich, die der  $1/50$  schwach, bei den zwei verdünntesten fällt selbst die mittlere lichtere Zone nicht mehr auf. Diese verschieden gefärbten Zonen sind auch bei Azolitminpapier zu sehen.

Es sei auch bemerkt, daß das oberste Ende der gefärbten  $CeO_2$ -Zone mit dem obersten Ende der Rotfärbung im Azolitminpapier nahezu zusammenfällt.

Um direkt festzustellen, welche Steighöhe dieselbe Cermenge zeigt, je nachdem sie als Cero- oder Cerisalz vorliegt, wurde letzteres zu  $1.404\text{ g}$  in  $100$  gelöst und mit der für Cer gleich konzentrierten Cerolösung von  $1.375\text{ g}$  in  $100$  verglichen.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Cerosalz .....	75	65	41	25	14
Cerisalz .....	70	57	38	22	11

In der Ceriform steigt das Cer weniger hoch als in der Ceroform.

Was den Unterschied in der Steighöhe der äquivalenten Mengen von Cero und Ceri anbelangt, nach welchem  $\frac{Ce}{3}$  höher steigt wie  $\frac{Ce}{4}$ , sei erinnert, daß dieser auch bei Ferro- und Ferrieisen zutrifft.

### Aufstieg gemischter Lösungen.

In dem Abschnitt der Metallsalze ist der Einfluß, den die Salze der Alkalimetalle auf die Steighöhen der Metallsalze ausüben, schon erwähnt worden.

Es wurde weiterhin untersucht, ob ein solcher auch beim Aufstieg von Säuren und Basen besteht und ob auch bei

sonstigen Gemischen eine gegenseitige Beeinflussung wahrzunehmen ist.

**Salzsäure und Kochsalz.**

	$N_{/20}$ HCl ohne	$N_{/20}$ mit Kochsalz, letzteres auch $N_{/20}$
Aufstieg der Säure...	67	68
	$N_{/100}$ HCl ohne	$N_{/100}$ mit Kochsalz, letzteres $N_{/20}$
Aufstieg der Säure...	27	29

**Salzsäure und Chlorkalium.**

	$N_{/100}$ HCl ohne	$N_{/100}$ mit Salz, letzteres $9_{/10} N$
Aufstieg der Säure...	27	28

**Schwefelsäure und Kaliumsulfat.**

	$N_{/20} \frac{H_2SO_4}{2}$ ohne	$N_{/20}$ mit Salz, dieses $N_{/20}$
Aufstieg der Säure...	68	68
	$N_{/2} \frac{H_2SO_4}{2}$ ohne	$N_{/2}$ mit Salz, dieses $N_{/2}$
Aufstieg der Säure...	99·5	99·5

Es zeigt sich daher, daß Alkalisalze den Aufstieg der Säuren nicht beeinflussen, selbst wenn sie in großen Konzentrationen (siehe Salzsäure und Chlorkalium) vorhanden sind.

Merkwürdigerweise üben Alkalisalze dagegen einen Einfluß auf den Aufstieg von Natriumhydroxyd aus.

**Natriumhydroxyd und Kaliumchlorid.**

{ NaOH.....	$9_{/100} N$	$1_{/100} N$	$1_{/100} N$	$9_{/100} N$	$1_{/100} N$
{ KCl.....	$1_{/100} N$	$9_{/100} N$	$9_{/10} N$	$1_{/10} N$	0
Steighöhe.....	80	46	40	74	50

**Natriumhydroxyd und Kaliumsulfat.**

{ NaOH.....	$9_{/100} N$	$1_{/100} N$	$1_{/100} N$
{ $K_2SO_4$ .....	$1_{/100} N$	$9_{/100} N$	$9_{/10} N$
Steighöhe.....	75	45	35

Man sieht in allen Fällen, daß der Zusatz der Alkalisalze den Aufstieg des Natriumhydroxyds herabdrückt und um so mehr, je größer der Zusatz war.



Um festzustellen, ob basische Hydroxyde auch auf Salze Einfluß haben, wurden Gemische von Natriumhydroxyd und Kaliumchromat  $K_2CrO_4$  untersucht. In diesem Falle war der Einfluß des Salzes auf das Hydroxyd nicht zu kontrollieren, da die Azolitminstreifen von unten nach oben ohne bestimmtere Grenzen sich grün bis braun färbten.

In der feuchten Kammer stieg eine  $\frac{1}{100} K_2CrO_4$  (Wasser bis 400) bis 390 auf, eine ebensolche, die außerdem noch NaOH ( $\frac{9}{100} N$ ) enthielt (Wasser 400), bis 381 auf. Der Unterschied ist geringer als die Fehlergrenze.

### Säuren und Salze der Schwermetalle.

Kobaltsulfat und Salzsäure. Je  $5 cm^3 \frac{N}{5}$  Kobaltsulfat wurden mit Wasser, beziehlich mit  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{50}$ ,  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{1}$ -Salzsäure auf  $50 cm^3$  gebracht. Aufstieg bis  $100 mm$  im weißen Papier. Eintauchen in Schwefelammonium.

	Wasser	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{1}$ HCl
Reaktion . . . . .	54	63	70	100	100

Je stärker die zugesetzte Salzsäure ist, desto höher steigt das Metall. Bemerkenswert ist, daß die Streifen, in die freie Säure aufgestiegen ist, im oberen Teile viel stärker gebräunt wurden als im unteren. Bei  $\frac{N}{1}$  Salzsäure war diese dunklere Zone zwischen 95 und 100, die Zone bis 59 war überhaupt nur sehr schwach grau, bei der  $\frac{N}{5}$  Salzsäure war die dunklere Zone zwischen 70 und 100. Papier, welches konzentriertere Säuren adsorbiert hat, kann, wie die Versuche zeigen, ein Metallsalz nur in sehr geringem Grade adsorbieren.

Ferrosulfat und Schwefelsäure. Es stiegen Lösungen auf, die für Ferrosulfat, beziehlich freie Schwefelsäure folgende Normalitäten hatten:

	1	2	3	4	5	6	7	8
{ $FeSO_4$ . . . . .	0	$\frac{1}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{9}{10}$	$\frac{1}{10}$	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$
{ $H_2SO_4$ . . . . .	$\frac{1}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{9}{100}$	—	—
Azolitmin, Rötung . . . .	25	78	26	29	78	79	—	—
Weißes Papier, Ferri-								
cyankalium . . . . .	—	87	25	100	85	—	92	42

Die Steighöhe der  $\frac{1}{100}$ -Schwefelsäure wird (Versuch 1, 3 und 4) durch Ferrosulfat bei geringen Zusätzen nicht, bei großen nur sehr wenig geändert. Bei der  $\frac{9}{100}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Versuch 2 und 5) ist auch ein großer Zusatz ohne Einfluß.

Die Steighöhe des Eisens ( $\frac{N}{100}$ , Versuch 2 und 8) wird durch Schwefelsäurezusatz vergrößert. Es sei noch bemerkt, daß die durch Ferricyankalium hervorgerufenen farbigen Schichten außerordentlich unregelmäßig abgegrenzt waren.

Mangandichlorid und Salzsäure. Der Aufstieg erfolgte in Azolitminpapier. Die Steighöhe des Mangans wurde durch Einlegen der abgepreßten Streifen in Bromlauge bestimmt. Da die Färbung bei Azolitminpapier schlecht zu sehen ist, wurde sie mit weißen Streifen ausgeführt.

	1	2	3	4	5
{ Mn Cl <sub>2</sub> . . . . .	0	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{9}{100}$
{ Freie HCl . . . . .	$\frac{1}{100}$	0	$\frac{1}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{1}{100}$
Rot . . . . . {	26	—	26	74	26
	—	—	26	74	27
Manganreaktion {	—	36	53	86	88
	—	—	54	82	84

Auch hier wird die Steighöhe der Salzsäure durch Manganzusatz nicht beeinträchtigt (1, 3 und 5), die des Mangans aber durch Säurezusatz vergrößert. Die Manganreaktion ist bei Zusatz von freier Säure im oberen Teile des Papiers viel stärker als unten.

Magnesiumsulfat und Schwermetallsalze. Als solche wurden Ferro- und Cuprisulfat gewählt, von welchen das erste mit Magnesiumsulfat Mischkrystalle liefert.

**Ferro- und Magnesiumsulfat.**

{ FeSO <sub>4</sub> . . . . .	$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{10}$		$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{100}$
{ MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0	$\frac{1}{100}$	$\frac{9}{100}$	$\frac{90}{100}$		0	0	$\frac{N}{100}$	$\frac{9N}{100}$
S(NH <sub>4</sub> ) {					S(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	93	40	45	75
	87	88	94	99					
{ Weißes					Ferrocyan.	92	39	48	75
{ Papier . . .	91	93	97	100					

**Cupri- und Magnesiumsulfat.**

{ CuSO <sub>4</sub> .....	$N/_{100}$	$N/_{100}$	$N/_{100}$	$N/_{100}$	$N/_{100}$
{ MgSO <sub>4</sub> .....	0	$N/_{100}$	$2N/_{100}$	$N/_{10}$	$9N/_{10}$
SH <sub>2</sub> -Reaktion.....	31	30	30	32	47

Beim Kupfersulfat verändert ein Zusatz von Magnesiumsalz die Steighöhe erst dann, wenn der Zusatz sehr beträchtlich ist, beim Ferrosulfat hat schon der äquivalente Zusatz einen merklichen Einfluß und dieser wird sehr groß, wenn 9 Äquivalente Magnesium oder 1 Äquivalent Eisen in Lösung sind.

Es hatte einige Zeit den Anschein, als wenn durch Kaliumsulfat die Steighöhe der Schwermetalle mehr gesteigert wird als durch Magnesiumsulfat. Es wurde, um Versuchsfehler möglichst auszuschließen, der Vergleich direkt vorgenommen.

Die Lösungen waren für Cu, beziehlich K und Mg:

	$\frac{\text{Cu}}{100}$	$\frac{\text{CuMg}}{100}$	$\frac{\text{CuK}}{100}$	$\frac{\text{Cu}}{100} + \frac{\text{Mg}}{20}$	$\frac{\text{Cu}}{100} + \frac{\text{K}}{20}$
Steighöhe.....	29, 30, 31	34, 32, 35	37, 36, 33	35, 37	39, 42
Im Mittel .....	30	33	35	36	41

Es scheint demnach, daß das oben Gesagte zutrifft, doch sind die Differenzen sehr gering und nicht größer, als sie bei der Untersuchung ganz derselben Lösungen auftreten können.

Um festzustellen, ob die Lösungsgenossen auch einen gegenseitigen Einfluß haben, wurden Gemische von Schwermetallen, vor allem von Ferro- und von Cuprisulfat untersucht. Es zeigte sich, daß beim Durchziehen der abgepreßten Streifen durch Ferrocyanalkalium die rote Kupferfärbung und die blaue Eisenfärbung deutlich abgegrenzt sind, der verschieden hohe Aufstieg der zwei Salze also gut zu konstatieren ist.

A.	1	2	3	4	5	6	7	8
{ CuSO <sub>4</sub> .....	$1/_{100}$	0	$1/_{100}$	$1/_{50}$	—	$1/_{50}$	$1/_{50}$	$1/_{100}$
{ FeSO <sub>4</sub> .....	—	$1/_{100}$	$1/_{100}$	—	$1/_{50}$	$1/_{50}$	$1/_{100}$	$1/_{50}$
Rot.....	28	—	32	48	—	51	50	35
Blau .....	—	40	54	—	59	71	64	65

B. Bei diesem Versuche war die Konzentration des Ferrosulfates stets  $1/_{100}$ , die des Kupfersulfates stieg von  $1/_{100}$  bis  $9/_{100}$ . Die Versuche wurden zweimal ausgeführt und einmal mit Ferrocyan-, das andere Mal mit Ferricyanalkalium gefärbt.

CuSO <sub>4</sub> .....	1/100	2/100	3/100	4/100	5/100	6/100	7/100	8/100	9/100	
Ferrocyan	{ rot .....	35	49	60	64	70	74	76	79	81
	{ blau .....	55	65	74	77	79	82	84	85	87
Ferricyan	{ grün .....	34	49	59	68	69	73	76	80	82
	{ blau .....	55	65	61	78	78	81	89	87	88

C. Die Konzentration des Cu ( $\frac{N}{100}$ ) blieb konstant, dafür wechselte die des Fe von  $\frac{2}{100}$  bis  $\frac{9}{100}$ . Reaktion wie früher mit Ferro- und mit Ferricyankalium.

FeSO <sub>4</sub> .....	2/100	3/100	4/100	5/100	6/100	7/100	8/100	9/100	
Ferrocyan	{ rot .....	41	44	43	43	46	42	46	46
	{ blau .....	68	80	79	84	86	88	89	93
Ferricyan	{ grau .....	41	44	44	Von hier ab ganz undeutlich.				
	{ grün .....	71	77	79	83	86	88	89	92

Es sei noch bemerkt, daß ein Streifen, in welchen die gemischte Lösung nicht durch Aufsteigen, sondern beim Durchziehen eingedrungen war, mit Ferrocyankalium eine grauviolette Mischfarbe gab und bei ihm die Trennung der roten Kupfer- von der blauen Eisenzone nicht wahrzunehmen war.

Aus den mit den Mischungen von Eisen- und Kupfervitriol ausgeführten Versuchen geht hervor: Wenn bei gleichbleibender Konzentration des einen Kations die des anderen zunimmt, so bewirkt die letztere Zunahme, daß die Steighöhe des Ions bei gleichbleibender Konzentration mit zunimmt. Für das Kupfer ist diese Steigerung eine relativ sehr geringe, für das Eisen dagegen eine recht beträchtliche.

Ferrosalze steigen, für sich gelöst, höher auf als äquivalente Kupfersalze. Um festzustellen, ob diese Tatsache mit den oben erwähnten Erscheinungen im Zusammenhang steht, wurden noch Mischungen von

Kupfer- und von Kobaltsulfat untersucht, welches letzteres Salz gleichfalls höher steigt als der Kupfervitriol. Für den Nachweis beider Metallsalze in einem und demselben Streifen zeigten sich die Reaktionen mit Schwefelwasserstoff, mit Ferrocyan- und mit Ferricyankalium anwendbar. Erstere färbt die Kupferzone braun, die Kobaltzone schwarz. Bei Ferrocyankalium sind die Färbungen rot und lichtbraun, bei Ferricyankalium rötlichbraun und braun. Die Färbungen mit Ferricyankalium sind relativ schwer zu unterscheiden.

	1	2	3	4	5	9	
{ CoSO <sub>4</sub> .....	1/100	1/100	1/100	4/100	9/100	0	4/100
{ CuSO <sub>4</sub> .....	1/100	4/100	9/100	1/100	1/100	9/100	0
H <sub>2</sub> S { schwarz (Co) .....	61	78	92	79	92	—	92
{ braun (Cu) .....	37	65	83	39	46	77	—
Ferro- { bräunlich (Co) ..	60	—	—	78	87	—	88
cyankalium { rot (Cu) .....	37	65	83	39	40	78	—

Die Versuche 1, 4 und 5 zeigen, daß der Kupferanstieg, ähnlich wie es für die Beimischung von Eisen gilt, durch eine Beimischung von Kobalt dann erst merklich erhöht wird, wenn diese Beimischung beträchtlich ist, daß dagegen (Versuch 1, 2 und 3) der Anstieg des Kobalts durch Beimischungen des Kupfers ganz beträchtlich ausgedehnt wird, also auch so, wie es für Eisen und Kupfer gefunden worden ist.

Die Ferrocyanfärbung der Kupferzone war auch bei gemischten Lösungen ungefähr ebenso lebhaft gefärbt, als wenn reines Kupfersalz mit Ferrocyankalium reagiert. Ein Streifen von Versuch 2 (Reaktion mit SH<sub>2</sub>) wurde bei 40 mm und bei Null zerschnitten und dieser Streifen verascht, wiederholt mit Königswasser digeriert und eingedampft, nach Zusatz von HCl mit SH<sub>2</sub> das Kupfer ausgefällt und dem Filtrat Schwefelammonium zugefügt. Der letzte Niederschlag war recht beträchtlich. Beide gaben die charakteristischen Reaktionen. Es findet also nicht totale Verdrängung statt, wie ja von vornherein wahrscheinlich war.

Schwefelwasserstoff färbt auch hier das Kupfer braun, Nickel schwarz. Eine ammoniakalische Bromlösung färbt die Kupferzone blau, die Nickelzone schwarz, doch ist letztere Reaktion unsicher und wenig empfindlich.

#### CuSO<sub>4</sub> und NiSO<sub>4</sub>.

	1	2	3	4	5
{ CuSO <sub>4</sub> .....	1/100	4/100	9/100	1/100	1/100
{ NiSO <sub>4</sub> .....	1/100	1/100	1/100	4/100	9/100
SH <sub>2</sub> { braun (Cu) .....	27	65	80	38	41
{ schwarz (Ni) .....	28—50	65—76	80—85	38—73	41—85

Im wesentlichen ist der gegenseitige Einfluß von Kupfer- und Nickelsulfat ganz so wie beim Kupfer- und Kobalt-, beziehlich Eisensulfat.

Man kann also vorläufig annehmen, daß ein leicht adsorbierbares Salz von einem schwer adsorbierbaren in seiner Adsorptionsfähigkeit weniger gehindert wird als umgekehrt.

### Komplexe Salze.

Im vorstehenden ist schon das Cupriammoniumsulfat besprochen worden, bei welchem das komplexe Kupferammoniumion andere Steighöhen hat wie das Kupferion in den gewöhnlichen Cuprerverbindungen. Es wurden auch das Ferrikaliumoxalat und -malonat beschrieben, bei denen aber Vergleiche mit den am meisten nahestehenden Salzen infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht durchzuführen waren. Diese sind dafür beim Chromihexaminnitrat möglich gewesen, bei welchem sich gezeigt hat, daß sein Chromion dieselben Steighöhen hat wie das der gewöhnlichen Chromisalze.

Bei den meisten Metallen, die neben einfachen auch komplexe Salze bilden, sind ähnliche Vergleiche aber deshalb wieder nicht möglich, weil, wie beim Kobalt, beständige wasserlösliche Salze, die für solche Steigversuche sich eignen würden, entweder nur einfache Salze mit dem minderwertigen oder andererseits nur komplexe Salze mit dem höherwertigen Metall sind. Es ist deshalb der Nachweis, ob Komplexbildung bei einem Metall von bestimmter Wertigkeit einen Einfluß auf die Steighöhe übt, im allgemeinen kaum zu ziehen.

Deshalb haben wir uns begnügt, verschiedene komplexe Salze zu untersuchen und festzustellen, ob, wie bei Kobalthexammin, Pentaminsalzen etc., Veränderungen in der Ionisierbarkeit der Chloratome sich auch im Steigvermögen nachweisen lassen.

Bei solchen komplexen Salzen ist das Äquivalentgewicht in verschiedener Art aufzufassen und zu berechnen. Um diese Unsicherheit zu umgehen, haben wir in allen Fällen lediglich die Wertigkeit des Metalls als ausschlaggebend angenommen und das Äquivalent aller komplexen Kobaltsalze auf  $\frac{\text{Co}}{3}$ , das der Platinsalze auf  $\frac{\text{Pt}}{2}$  bezogen. Wenn bemerkenswerte Unterschiede in der Steighöhe bestehen, müßten sie sich ja auch bei jenen

Konzentrationen zeigen, welche nach dem erwähnten Modus sich berechnen.

Komplexe Kobaltsalze. Die Verbindungen sind von uns sämtlich dargestellt und gereinigt worden. Das Hexaminchlorid nach Jörgensen (Gmelin-Craut, V, 1, 316, Nr. 28), das Pentaminchlorid nach Jörensens (ebenda, V, 1, 370), das Tetraminchlorosalz (V, 1, 418, 8), das Tetraminaquosalz (ebenda, V, 1, 378, 4), das Erdmann'sche Salz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  (ebenda, 471), das Natriumkobaltnitrit  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$  (ebenda, 533, d 2).

Das Aquopentaminsulfat verdanken wir der Freundlichkeit von Prof. G. Vortmann, dem an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

Die Salze wurden möglichst fein gepulvert und durch Schütteln mit Wasser tunlichst rasch in Lösung gebracht. Wegen der geringen Löslichkeit der Hexaminsalze, das nur ein  $N/_{25}$  Lösung gestattet, wurden auch von den anderen Salzen die  $N/_{25}$  Lösungen als höchst konzentrierte verwendet.

Der Aufstieg erfolgte in weißem und in Azolitminpapier.

Für den Nachweis des Kobalts wurde in Schwefelammoniumlösung getaucht. Die Konzentration ist, wie erwähnt, für  $\frac{\text{Co}}{3} = N$  berechnet mit einer Ausnahme beim Pentaminsalz, bei welchem neben dieser auch noch die Konzentration für  $\frac{\text{Co}}{2}$  untersucht wurde. Das Tetraminchlorosalz wurde einmal nach möglichst rascher Herstellung der Lösungen untersucht, das zweite Mal, nachdem diese 30 Minuten gestanden waren und der Farbenumschlag in Rot sich nicht mehr änderte. Der Farbenumschlag trat aber zum Teil auch in den sofort untersuchten Lösungen auf. Die Zahlen geben die Höhe der durch Schwefelammonium hervorgerufenen braunen Zone an.

	$N/_{25}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$
Hexaminchlorid . . . . .	68, 66	52, 52	35, 52	20, 19	15, 11
Pentaminchlorid . . . . .	67, 66	53, 54	32, 32	17, 17	15, 13
Tetraminchloro sofort . . . . .	72, 68	60, 50	40, 32	20, 20	13, 12
»    nach 30 Minuten . .	67	50	35	20	10
Tetraminaquo . . . . .	69, 64	54, 50	35, 30	20, 19	15, 11
Aquopentaminsulfat . . . . .	74, 71	56, 55	44, 35	27, 21	16, 14

	$N/_{25}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{400}$
Erdmann'sches Salz . . . . .	95, 95	95, 95	95, 95	95, 95	95, 95
Natriumkobaltnitrit . . . . .	68	55	32	17	12
Pentaminchlorid $\frac{Co}{2}$ . . . . .	—	60	45	27	17

Das Hexamin-, das Pentamin- und das Tetraminaquosalz sowie das Erdmann'sche Salz wurden auch in Azoltiminpapier untersucht.

Das letztere Salz färbte in  $1/_{20}$  und  $1/_{50}$  Lösung schwach gelblich, in den verdünntesten aber nur wahrnehmbar blau, indem gleichzeitig das eintauchende Ende schwach rot gefärbt wurde. Bei den Lösungen  $1/_{25}$  und  $1/_{50}$  war ober der gelben Zone (nicht eingeklammert) eine schmale rote Zone zu sehen, bei der  $1/_{100}$  ober der bläulichen (eingeklammert) eine schmale gelbe, bei der verdünntesten sah man weder Gelb noch Rot.

Die anderen Salze zeigten in der Strecke des Aufstieges eine untere Rot- und eine obere Blaufärbung. Die für diese Salze in der Tabelle angegebenen nicht eingeklammerten Zahlen bedeuten für einen Gesamtaufstieg von 100 mm die Höhe der blauen Zone, die rund eingeklammerten Zahlen die der Rotfärbung, die eckig eingeklammerten Zahlen die Höhe der Braunfärbung beim Durchziehen durch Schwefelammonium.

	$N/_{25}$			$N/_{50}$			$N/_{100}$			$N/_{200}$		
Hexamin . . . . .	60	(0)	[66]	47	(0)	[49]	35	(0)	[32]	20	(0)	[19]
Pentamin . . . . .	61	(7)	[66]	45	(5)	[52]	27	(5)	[34]	20	(0)	[20]
Tetraminaquo . . . . .	100	(62)	[70]	100	(55)	[50]	100	(20)	[29]	100	(11)	[20]
Erdmann . . . . .	95		[95]	95		[95]	88		[95]			[95]
							$N/_{400}$					
Hexamin . . . . .				12	(0)	[12]						
Pentamin . . . . .				10	(0)	[13]						
Tetraminaquo . . . . .				100	(6)	[9]						
Erdmann . . . . .				—	—	—						

Sehr auffallend ist auch die Intensität der Blaufärbung. Diese ist beim Hexaminsalz ungefähr derjenigen gleich, die Ammoniakgas hervorrufen würde, beim Pentaminsalz schwächer, noch schwächer beim Tetraminsalz, beim Erdmann'schen Salz kaum zu sehen.



Tränkt man mit den Lösungen neutrales Azolitminpapier, so bleibt dieses im ersten Augenblick neutral, beim Liegen treten aber allmählich die beim Aufsteigen beobachteten Blaufärbungen mit den erwähnten Unterschieden ein. Das läßt darauf schließen, daß die Farbmischungen infolge von Zersetzungen der Salze auftreten, die durch das Papier beschleunigt werden und beim Steigen rascher eintreten, als wenn das Papier getränkt ist. Daß diese Zersetzungen sich um so mehr bemerkbar machen, je mehr  $\text{NH}_3$  in den komplexen Salzen vorhanden ist, geht aus der Tabelle ohne weiteres hervor.

Die hier zweifellos noch mehr wie sonst verwickelten Verhältnisse erfordern genauere Untersuchung, ehe sie einigermaßen erklärt werden können. Aber eines kann doch schon besonders hervorgehoben werden.

Die vier untersuchten Kobaltiake zeigen unter sich und mit dem Natriumkobaltnitrit, was die Steighöhen des Kobalts betrifft, große Ähnlichkeit.

Dagegen fällt das Erdmann'sche Salz vollständig heraus. Bei den erstgenannten sieht man mit steigender Verdünnung eine Abnahme der Steighöhe, beim Erdmann'schen Salz tritt diese nicht ein; das Erdmann'sche Salz steigt bei allen Konzentrationen fast so hoch wie Wasser, wie es für verschiedene Alkalisalze und Salze der alkalischen Erden konstatiert worden ist.

Auch dieses ließe sich noch erklären. Aber nicht erklärbar ist dann der Umstand, daß das Natriumkobaltnitrit den anderen Kobaltiaken und nicht, wie eher zu erwarten wäre, dem Erdmann'schen Salz analog sich verhält.

### Platinverbindungen.

Kaliumplatinchlorid. Aus heißem Wasser umkrystallisiert.  $0.9716 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3 = N/25 \left( \frac{\text{Pt}}{4} \right)$ . Aufstieg im weißen Papier. Eine Trennung der gelben Salzlösung vom Wasser ist nicht zu beobachten. Das Salz steigt gleichmäßig mit dem Wasser bis hinauf. Reaktion mit  $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ . Braungelb.

	$N/_{25}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
S(NH <sub>4</sub> )-Reaktion (braungelb).....	100	100	100	100
Stärkere Färbung .....	95—100			
Graufärbung .....	29	20	12	4

Im unteren Teil ist eine Graufärbung wahrzunehmen, welche ungefähr jener ähnelt, die das Papier, nur in viel geringerem Grade, für sich mit S(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gibt und die vermutlich von Eisenspuren herrührt. Wahrscheinlich rührt die Graufärbung daher, daß das Kaliumplatinchlorid Spuren von Eisen enthält.

Ammoniumplatinchlorid. Umkrystallisiert, 0·4436 g in 100 cm<sup>3</sup> =  $N/_{50} \left( \frac{\text{Pt}}{4} \right)$ .

	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Papier weiß { S(NH <sub>4</sub> )-Reaktion (bräunlich)....	100	100	100
Stärkere Färbung .....	95—100		
Graufärbung .....	12, 20	4, 13	3, 8
Azolitmin, Rotfärbung .....	28	22	16

Bei beiden Salzen ist, wie bei so vielen Alkalisalzen, im obersten Teil eine Konzentrationserhöhung zu bemerken.

Chloroplatinwasserstoffsäure. Die Konzentration wurde gewichtsanalytisch bestimmt. Die Normalität war auf  $\frac{\text{Pt}}{2}$  berechnet. Bei der Reaktion mit S(NH<sub>4</sub>) müssen ziemlich konzentrierte Lösungen genommen werden. Man sieht bei diesen dann deutlich eine untere, ziemlich dunkelbraune Zone, oberhalb dieser, deutlich abgegrenzt, eine sehr schwach braune, die wie bei dem Kalium- und NH<sub>4</sub>-Salz bis 100 reicht. Bei den  $N/_{50}$  und  $N/_{100}$  Lösungen sieht man gegen 100 wieder eine dunklere Färbung. Mit sehr verdünntem Schwefelammonium kommt die dunklere Zone nicht zum Vorschein und ist der Streifen dann der ganzen Länge nach lichtbraun.

	$N/_{10}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Weiß, (S NH <sub>4</sub> ), dunkel .....	76	45	24
	76	45	24
Azolitmin { Rotfärbung .....	81	44	26
S(NH <sub>4</sub> ), dunkel .....	77	40	24

Nach der Rotfärbung des Azolitmins verhält sich die Chloroplatinwasserstoffsäure wie andere starke Säuren. Daß diese rote Zone ebenso hoch ist wie die  $S(NH_4)_2$ -Zone, ist ein nicht uninteressanter neuer Beweis für die komplexe Natur der Säure. Die obere, lichtere Zone und der ganz oben wahrnehmbare dunklere Strich ist wieder darauf zurückzuführen, daß aus der Asche des Papiers Chloroplatinate entstanden sind, die fast nicht adsorbiert werden und ähnlich wie andere Salze der Alkalien und alkalischen Erden mit dem Wasser bis hinauf wandern.

Platintetrachlorid  $PtCl_4 + 5 H_2O$ . Normalität wieder für  $\frac{Pt}{2}$ .

	$N/5$	$N/25$	$N/50$	$N/100$
Azolitminpapier { Rotfärbung . . . . .	87	65	43	36
{ $S(NH_4)_2$ , braun . . . . .	76	45	30	20 (undeutlich)

Die Rotfärbung ist wie bei der  $N/100$  kleiner als bei der Chloroplatinwasserstoffsäure, bei der  $N/50$  aber gleich groß, die Platinhöhen aber merklich kleiner.

Platinammoniumsalze. Reiset's Chlorid  $Pt(NH_3)_4 Cl_2 + H_2O$ ,  $1.579 g$  in  $cm^3 = N/10 \left( \frac{Pt}{2} \right)$ .

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$	$N/400$	$N/500$
Weiß, $S(NH_4)$ . . . . .	85	70	56	44	28	18	14	12

Während des Aufstieges sieht man im Papier keine Färbung. Nach dem Durchziehen durch Schwefelammoniumlösung ist fast nichts zu sehen, erst nach 2 bis 5 Minuten zeigt sich die braune Färbung bis zu den oben angegebenen Grenzen. Oberhalb der Braunfärbung zeigt sich eine sehr schwache blattgrüne Färbung, die in Blaugrün übergeht. Das eintauchende Ende wird dunkler braun gefärbt, bei Null sieht man einen noch intensiveren braunen wagrechten Strich. Azolitminpapier wird im unteren Teil undeutlich gebläut.

Platindiammoniumchlorid  $Cl_2 Pt(NH_3)_4 Cl_2 \cdot H_2O$ ,  $2.1135 g$  in  $500 cm^3 = N/50 \left( \frac{Pt}{2} \right)$ .

	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$	$N/_{400}$
$S(NH_4)$ .....	55	40	25	18	13

Die Erscheinungen beim Tränken mit  $S(NH_4)_2$  sind ganz dieselben wie beim Platinsalz, doch treten die Farbenerscheinungen rascher ein.

Die Steighöhen des Platins sind bei beiden Salzen gleich.

---