3) In der mittleren Ebene ist die Winkelgeschwindigkeit an einem Punkte umgekehrt proportional dem Quadrate des Abstandes desselben von der Drehungsaxe.

4) Die Winkelgeschwindigkeit der Luft ist der der Walze proportional.

II. *Ueber das Verhalten der Chromsäure und der Uebermangansäure gegen die niederen Oxydationsstufen des Eisens, Arsens und Antimons;* von F. Kessler.

Im 95. Bande dieser Annalen S. 204 bis 225 beschrieb ich eine Methode, nach welcher man Arsen und Antimon in Verbindungen mittelst Chromsäure und Eisenoxydul bestimmen kann. Diese Methode habe ich angewendet, um in einer im 113. Bande dieser Annalen, S. 134 bis 155, erschienenen Abhandlung die Atomgewichte des Arsens, Antimons und Chroms festzustellen.

Zwischen dem Erscheinen der genannten beiden Theile meiner Untersuchungen sind von mehreren Seiten gegen die Genauigkeit des von mir gegebenen analytischen Verfahrens Einwürfe erhoben worden, welche ich bei der Abfassung des zweiten Theiles nicht unerwidert gelassen haben würde, wenn sie mir sämmtlich zu jener Zeit bekannt gewesen wären. Es haben sich namentlich Mohr (Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode, Aufl. I S. 371), Fresenius (Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Aufl. 4 S. 264, 273, 768), Lenssen (Journal für praktische Chemie, Bd. 78 S. 197 und 198) gegen die Methode ausgesprochen. Nun hat zwar keiner der genannten Chemiker seine Behauptungen durch directe Versuche unterstützt, sondern, so weit überhaupt Versuche angestellt wurden, hat man es

für hinreichend befunden, aus ähnlichen Methoden Schlüsse nach der Analogie zu ziehen. Ich brauchte deshalb zur Vertheidigung gegen jene Einwürfe eigentlich nur auf das Unzureichende der Beweisführung aufmerksam zu machen. Indessen bin ich dadurch veranlaßt worden, zunächst das von mir gegebene Verfahren in seiner ursprünglichen Gestalt von Neuem zu prüfen und positive Beweisgründe für die Richtigkeit desselben vorzulegen. Sodann, eingehend auf die Abänderungen, welche Hr. Lenssen an diesem Verfahren gemacht und es auf widersinnige Weise zu einem ungenauen gestempelt, habe ich mich mit den Reactionen der Uebermangansäure auf Eisenoxydul, arsenige Säure und Antimonoxyd, so wie mit dem Einflusse der Weinsteinsäure auf diese Reactionen beschäftigt.

Die hierbei gemachten Erfahrungen können zusammengefaßt werden in den nachstehenden Sätzen, welchen im weiteren Verlaufe dieser Mittheilungen die Belege folgen.

1. Eisenoxydul und Chromsäure zerlegen sich bei Gegenwart sowohl von Salzsäure als von Schwefelsäure innerhalb weiter Gränzen der Verdünnung in constantem Verhältniß.

2. Die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure in schwefel- oder salzsauren Auflösungen wird, wenn das Mengenverhältniß des Wassers zur Säure eine leicht innezuhaltende Gränze nicht übersteigt, bei einem kleinen durch Zurückmessen mittelst Eisenoxydul zu findenden Ueberschuss von Chromsäure in kurzer Zeit, einer halben Minute, vollendet. Bei größserer Verdünnung wird, um die Oxydation zu beenden, ein größserer Ueberschuß von Chromsäure oder längere Zeit erfordert.

3. Antimonoxyd verhält sich gegen Chromsäure analog der arsenigen Säure, mit dem Unterschiede, daß es sich in concentrirten Lösungen etwas schneller, in verdünnten langsamer als jene oxydirt.

4. Arsenige Säure und Antimonoxyd in salzsaurer Auflösung werden durch den Sauerstoff der Luft nicht bemerkbar oxydirt.

5. Eisenoxydul und Uebersäure zerlegen sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in fast constantem Verhältniß, d. h. bei gleichen Verdünnungen erhält man gleiche Resultate, bei wechselnden sehr wenig differirende. Bei Gegenwart von Salzsäure jedoch wird ein Theil der Uebersäure durch die Oxydation des Eisenoxyduls disponirt, sich mit Salzsäure zu Chlor und Manganoxyd zu zerlegen. Daher stimmen in diesem Falle schon die bei gleichen Verdünnungen erhaltenen Resultate nicht immer überein, bei wechselnden differiren sie erheblich. Durch die Gegenwart schwefelsaurer Salze läßt sich die in salzsauren Lösungen anomale Zersetzung zum großen Theil, aber nicht vollständig heben.

6. Arsenige Säure wird durch Uebersäure vollständig und in kürzerer Zeit als durch Chromsäure oxydirt. Die Uebersäure wird dabei jedoch theils zu Oxydul, theils zu Oxyd reducirt. Das Verhältniß, in welchem beide Oxydationsstufen entstehen, ist theils von der Concentration, theils von der Art des Zusammentretens des Oxydations- und Reductionsmittels abhängig; daher die Reaction zu einer volumetrischen Bestimmung des Arsens nicht geeignet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure kann man jedoch durch doppeltes Zurückmessen mittelst Eisenoxydul und Uebersäure die arsenige Säure genau bestimmen.

7. Antimonoxyd und Uebersäure zerlegen sich in stark salzsauren Auflösungen innerhalb hinreichend weiter Grenzen vollständig zu Antimonsäure und Manganoxydul. Sind aber Wasser und Säure in solchem Verhältniß vorhanden, daß die Lösungen sich nahe demjenigen Punkte befinden, wo durch weitere Verdünnung eine Zersetzung des Antimonchlorids eintritt, so wird einerseits nicht die ganze Menge des Antimonoxyds oxydirt, andererseits die Uebersäure zu einem sehr kleinen Theile zu Manganoxyd reducirt; wodurch Fehler in entgegengesetzter Richtung entstehen können.

8. Die Gegenwart der Weinsäure übt auf die meisten der vorher erwähnten Processe einen mehr oder we-

niger störenden Einfluss aus. Insbesondere ist dieser bei der Reaction zwischen Eisenoxydul und Chromsäure so groß, daß die Wirkung der Weinsteinsäure in den unter 2. und 3. angeführten Fällen nicht näher untersucht werden kann.

9. Antimonoxyd und Uebermangansäure zerlegen sich jedoch bei Gegenwart von nur soviel Weinsteinsäure als im Brechweinstein und den analog zusammengesetzten Salzen mit Antimonoxyd verbunden vorkommt, in salzsauren Auflösungen innerhalb gewisser Gränzen der Verdünnung vollkommen normal; daher das Antimonoxyd in diesen Verbindungen direct durch Uebermangansäure bestimmt werden kann.

Ehe ich zur Beschreibung der Versuche übergehe, bemerke ich über die bei Anstellung derselben getroffenen Maafsregeln noch Folgendes.

Um mit Lösungen von absolut bestimmtem Gehalt zu arbeiten ist erstens die Anwendung chemisch reiner Substanzen, dann die genaue Uebereinstimmung der verschiedenen Mefsgefäße unter einander, endlich eine sehr sorgfältige Aufbewahrung der einmal hergestellten Flüssigkeiten erforderlich. Da es aber bei der vorliegenden Arbeit nur auf eine Vergleichung von in nahezu derselben Zeit, d. h. in einem Raume von 4 bis 5 Stunden, angestellten Versuchen ankam, so glaubte ich von obigen Bedingungen absehen und mich mit einer relativen Titerstellung begnügen zu dürfen. Nur habe ich mich davon überzeugt, daß die angewendete Schwefelsäure und Salzsäure frei von reducienden oder oxydirenden Substanzen waren, und durch eine besondere Versuchsreihe (vgl. §. 5 Sept. 24), daß das meistentheils zu den Verdünnungen gebrauchte Wasser (aus der hiesigen Leitung) keinen Unterschied gegen frisch destillirtes Wasser zeigte. Auch wurde die Uebereinstimmung der verschiedenen Theile jeder einzelnen Burette unter sich durch eine 1 CC. Pipette controlirt.

Um aber die Stärke der gebrauchten Flüssigkeiten an-

nähernd anzugeben, bezeichne ich dieselben in der von Mohr eingeführten Weise. Beispielsweise bedeutet »Zehntel Arsenlösung« eine solche, von welcher 1 CC. so viel Sauerstoff aufnimmt, als im Stande ist *ungefähr* ein Zehntel Milligramm Wasserstoff zu oxydiren usw., und ist es nur dem Nichteinhalten oben genannter Bedingungen zuzuschreiben, wenn an einem Tage 10 CC. der »Zehntel Arsenlösung« 19,69 CC. Chromsäurelösung, 10 CC. der »Zehntel Eisenlösung« dagegen 20,075 CC. verbrauchten.

Der Kürze wegen bezeichne ich ferner mit

Schwefelsäure eine Mischung von 1 Volum reinem Hydrat mit 4 Volum Wasser, spec. Gew. 1,23;

Salzsäure reine Chlorwasserstoffsäure, spec. Gew. 1,12;

Zehntel Eisenlösung eine Lösung von 5,65 Gramm Eisendraht in 100 CC. obiger Schwefelsäure, filtrirt und auf 1 Liter verdünnt;

Vierzigstel und *Fünzigstel Eisenlösung* oder *Hülfeisenlösung* die vorige auf ungefähr das vier-, resp. fünffache verdünnt;

Zehntel Arsenlösung eine Lösung von 3 Gramm käuflicher arseniger Säure in 60 CC. Salzsäure auf 600 CC. verdünnt;

Zehntel Antimonlösung eine Auflösung von 5,4 Gramm officinellem (eigentlich nur 4,5 Gramm reinem) Antimonoxyd in 200 CC. Salzsäure auf 600 CC. verdünnt;

α Manganlösung eine mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Chameleonschmelze; letztere erhalten aus 2 Th. Braunstein, 2 Th. Aetzkali, 1 Th. chlorsaurem Kali;

β Manganlösung dieselbe von, ohne chlorsaures Kali dargestellter, Chameleonschmelze;

γ Manganlösung eine zu dem jedesmaligen Zwecke beliebig verdünnte Lösung von 3 Gramm reinem übermangansaurem Kali und 10 CC. obiger Schwefelsäure.

Weinsteinsäurelösung eine Lösung von 3,75 Gramm krystallisirter Säure auf 100 CC. verdünnt.

Unter den nicht weiter benannten Zahlen sind Cubiccentimeter zu verstehen.

Die constanten Mengen der Zehntellösungen wurden immer in, vorher mit der bezüglichen Lösung ausgespülten, Vollpipetten abgemessen.

§. 1. Eisenoxydul und Chromsäure.

Die Reaction dieser beiden Stoffe bildet die Grundlage der hier zu prüfenden Methoden. Es ist deshalb wichtig, zu ermitteln, ob die Zersetzung bei allen das gewöhnliche Maafs nicht überschreitenden Verdünnungen mit gleicher Vollständigkeit eintrete.

Ich habe bereits früher hierauf bezügliche Versuche bei Gelegenheit einiger Bemerkungen über die Zinnoxydul-Chromsäure-Reaction (Pogg. Ann. Bd. 96 S. 338) veröffentlicht. Es wurden dabei zu Mischungen von 20 Salzsäure mit 100, resp. 500 Wasser 5 CC. einer Eisenlösung, deren Titer etwa zwei Fünfzehntel war, gesetzt, und die Menge der zur Oxydation erforderlichen Chromsäure ermittelt, sodann wieder 5 CC. Eisenlösung u. s. f., bis im Ganzen je 50 CC. Eisenlösung verbraucht waren. Der Chromsäureverbrauch ergab sich als durchgehends constant.

Indem ich aber nun die Lösungen mindestens 2½mal so verdünnt anwendete und die Ablesung (Schätzung) von 0,1 auf 0,05 CC. verschärfte, konnte die Regelmässigkeit der Zersetzung von Neuem geprüft werden. Auch habe ich die Constatirung der Beendigung der Reaction zu einer sicherern gemacht.

Zunächst nehme ich die, natürlich frisch bereitete, Kaliumeisencyanidlösung so verdünnt, dafs die Intensität der gelben Färbung merklich abnimmt und dafs, wenn ein Tropfen davon mit der gewöhnlichen Menge der Eisenoxydul-freien Lösung auf der Palette vermischt wird, die Mischung farblos erscheint. Nun erfordert bei sehr wenig Eisenoxydul enthaltenden Lösungen die Entstehung des Berlinerblau-Niederschlags einige Zeit; doch aber werden nach sehr langem Warten, auch wenn alles Eisenoxydul in Oxyd über-

gegangen ist, die Proben von selbst blau. Die hieraus hervorgehende Unsicherheit vermeidet man, wenn man nach dem Punkte der scheinbar vollständigen Oxydation des Eisens noch etwa 0,5 CC. der Chromsäurelösung, sodann wieder tropfenweise Eisenlösung hinzugefügt, indem man nach jedem Tropfen, oder, falls das Volum der zu prüfenden Flüssigkeit grösser ist, nach je zwei oder drei Tropfen eine Probe macht. In Folge dessen haben die am wenigsten Eisenoxydul enthaltenden Proben die meiste Zeit um blau zu werden, und, nachdem der Punkt der Neutralität schon überschritten ist, hat man eine Reihe Proben vor sich, von welchen die ersten farblos, sodann eine schwach blau und die folgenden dunkler sind. Man rechnet dann soviel von dem Stande der Eisenlösung ab, als der Menge der Tropfen entspricht, welche nach der letzten farblosen Probe hinzugefügt sind. (In Folge dieses Abzugs erscheinen hier häufig bei den Zahlen der Hülfeisenlösung in der zweiten Decimalstelle alle möglichen Ziffern, während in der That nur 0 oder 5 an der Burette geschätzt wurden). Der Werth eines Tropfens läßt sich, wenn die Ausflußröhre befettet ist, mit großer Schärfe aus einer größeren Anzahl derselben bestimmen.

Ich habe also hier immer mit der Hülfeisenlösung zu Ende gemessen und auch eine solche stets zur Bestimmung des Titors der Zehntel Eisenlösung benutzt.

August 13		Beobachtet		Gefunden	
VVasser	Salzsäure	Fünfzigstel Eisenlösung	Chromlösung	50 Fünfzigst. Eisen aeq. Chromlösung	
100	10	49,8	19,45	19,53	Mittel 19,51
100	10	50,0	19,50	19,50	
200	10	49,9	19,40	19,44	19,46
200	10	49,9	19,45	19,49	
400	10	50,0	19,45	19,45	19,43
400	10	50,1	19,45	19,41	
August 18.					
100	20	25,2	10,15	20,14	20,14
100	20	51,5	20,60	20,20	
100	20	50,3	20,20	20,08	

August 18.		Beobachtet		Gefunden	
VWasser	Salzsäure	Funfzigstel		50 Funfzigst. Eisen	
		Eisenlösung	Chromlösung	aeq. Chromlösung	Mittel
200	10	51,6	20,75	20,11	20,06
200	10	50,1	20,05	20,01	
Sept. 4. Schwefelsäure					
50	20	51,1	20,65	20,21	
100	10	51,5	20,85	20,25.	
September, 5		Beobachtet		Gefunden	
VWasser	Salzsäure	Zehntel		1 Vierzigstel Eisen	
		Eisenlösung	Vierzigstel Eisenlösung	aeq. Chromlösung	Mittel
50	10		7,10	14,13	0,503
100	10		7,70	15,24	0,505
200	10		6,50	12,94	0,502
Schwefel-säure					
50	10		8,05	15,93	0,505
100	10		4,25	8,33	0,498
200	10		8,05	15,98	0,504
10 Zehntel Eisenlös. aeq. Chromlösung					
100	20	10	20,65	1,11	20,10
200	10	10	20,35	0,56	20,07
Schwefel-säure					
100	20	10	20,10	0,03	20,08
200	10	10	20,35	0,59	20,05.

Da die ferneren wesentlich dasselbe Resultat ergebenden Versuchsreihen dieser Art, wie auch schon die von Sept. 5 lediglich Hilfsbestimmungen zu anderen Zwecken waren, so breche ich hier die Mittheilung derselben ab und erwähne mit Uebergang des Details nur das Gesamtergebn jeder Reihe an den bezüglichen Stellen.

Vergleicht man die Zahlen der Endcolumnne jeder Reihe unter sich, so zeigt sich, daß die vorkommenden Differenzen völlig in das Bereich der Beobachtungsfehler fallen. Es ist also die Eisenoxydul-Chromsäure-Reaction sowohl

bei verschiedenen Verdünnungen als auch bei verschiedenen Säuren in hohem Grade constant.

Sie ist jedoch, wenn man genaue Bestimmungen verlangt, nicht gut anwendbar in dem Falle, wo man das Eisen, ursprünglich als Oxyd gelöst, durch metallisches Zink zu Oxydul reducirt hat. Die Gegenwart des Zinksalzes stört die Kaliumeisencyanid-Reaction, insofern sie bei geringen Mengen von Eisenoxydul die Entstehung grau gefärbter Niederschläge veranlaßt. Es dürfte sich deshalb für die Titrirung von Eisenverbindungen mittelst Chromsäure besser diejenige Reductionsmethode eignen, welche ich früher (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 223) vorgeschlagen habe. Nach dieser wird eine concentrirte salzsaure Auflösung von Zinnchlorür tropfenweise zu der Eisenoxydlösung, bis diese farblos geworden ist, gesetzt und der kleine Ueberschuß von Zinnchlorür in Chlorid verwandelt durch eine, am besten fast gesättigte, Auflösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure, welche man in solcher Menge zu nehmen hat, daß sich nicht erst Quecksilber, sondern sogleich Quecksilberchlorür bilde. Weder die gelöste Zinnsäure noch das suspendirte Quecksilberchlorür stört im Mindesten die Kaliumeisencyanidreaction. Die Genauigkeit der Methode habe ich a. a. O. durch eine, wie ich glaube, hinreichende Anzahl von Versuchen belegt.

§. 2. Arsenige Säure und Chromsäure.

Ueber die Zersetzung dieser beiden Stoffe habe ich bereits früher ausführliche Versuche angestellt, und mittelst derselben (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 204 bis 211) nachgewiesen, daß, wenn man das aus der Eisenoxydul-Chromsäure-Reaction mit Hülfe des Sauerstoffgehaltes des chloresauren Kalis berechnete Atomgewicht des zweifach chromsauren Kalis, $\text{KO}, 2\text{CrO}_3 = 147,32$, zu Grunde legt, aus der Arsenigsäure-Chromsäure-Reaction das Atomgewicht des Arsens, $\text{As} = 75,08$, also sehr nahe gleich dem allgemein als richtig angenommenen, sich ergibt. Wenngleich das damals von mir gefundene Atomgewicht des Chroms erst

neuerlich von Mohr (Chem. Centralbl. 1861, S. 154) und von Sievert (Zeitschrift für d. ges. Naturwissensch. 1861, S. 530) bestätigt worden ist, so hätten doch die allgemeinen Resultate, meiner Ansicht nach, zunächst ein günstiges Vorurtheil für die Genauigkeit der Bestimmung der arsenigen Säure durch Chromsäure erwecken und mindestens zu einer unparteiischen Prüfung auffordern sollen. Dagegen hat Hr. Mohr (Titrimethode Aufl. 1, S. 371) bald nach der Bekanntmachung meiner Methode folgende Mängel derselben hervorgehoben: »Man muß, um die Oxydation der arsenigen Säure zu vollenden, entweder längere Zeit warten oder erwärmen«, ferner »die Ueberführung des Schwefelarsens in arsenige Säure ist vorausgesetzt aber nicht nachgewiesen, da der Verfasser von arseniger Säure ausgeht«. Nun habe ich aber, was den zweiten Vorwurf betrifft, durch die Versuche (31) bis (40) gezeigt, daß Schwefelarsen, mag es nun aus der Auflösung einer gewogenen Menge von arseniger Säure entweder direct durch HS als AsS_3 gefällt, oder, nachdem die AsO_3 durch CrO_3 in AsO_5 übergeführt war, als $\text{AsS}_3 + x\text{S}$ niedergeschlagen, oder, nachdem die AsO_3 durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium in 3AmS , AsS_3 übergeführt war, als $\text{AsS}_3 + x\text{S}$ abgeschieden, oder mag es direct als getrocknetes dreifach Schwefelarsen abgewogen worden seyn: immer durch eine salzsaure Auflösung von Quecksilberchlorid vollständig in arsenige Säure übergeführt und als solche mittelst Chromsäure bestimmt werden könne. Indem sonach Hr. Mohr meine Abhandlung offenbar nur oberflächlich gelesen hat, scheint auch der erstgenannte Vorwurf eine undeutliche Abstraction aus meinen Mittheilungen zu seyn. Ich habe in denselben nirgend eine Erwärmung oder eine längere Wartezeit vorgeschrieben. Allerdings finden sich bei mir Versuche, in welchen arsenige Säure mit *chlorsaurem* Kali und Salzsäure eine Viertelstunde lang erwärmt wurde. Dann aber, wie besonders angegeben ist, kühlte ich die Auflösung ab, ehe der Rest der arsenigen Säure durch Chromsäure bestimmt wurde. Sollten aber von Hrn. Mohr oder

Anderen Versuche angestellt worden seyn, wo man ohne Abwarten oder Erwärmen keine genauen Resultate erlangte, so kann dieß nur dadurch geschehen seyn, daß man dabei die Lösungen so verdünnt genommen hat, wie ich sie bei meinen früheren Untersuchungen niemals anwendete.

Einer anderen, nicht minder oberflächlichen Kritik der von mir gegebenen analytischen Methoden hat Hr. Fresenius (Anleitung zur quantitativen chem. Analyse Aufl. 4) einen Platz gegönnt. Der Gang der an verschiedenen Stellen des Werkes zerstreuten und deshalb dem Leser nicht auffallenden Schlusfolgerungen ist in Kürze dieser: S. 768 a. a. O. werden Versuche mitgetheilt, wonach eine Antimonoxydlösung desto mehr Chamaeleon zur Rothfärbung erfordert, je verdünnter oder weniger sauer sie ist. Es wird ohne weitere Versuche anzuführen hinzugesetzt: Chromsäure verhalte sich analog. Nachdem sodann S. 264 mit Verweisung auf diese »Belege« (!) die Methode der Bestimmung des Antimonoxyds durch Chromsäure für ungenau erklärt worden, weil »sich Antimonoxyd in saurer Lösung um so schwieriger durch saures chromsaures Kali oder auch durch Chamaeleon oxydiren läßt, je concentrirter und saurer die Lösung ist«, wird S. 273 mit Verweisung auf dieses Urtheil auch die Bestimmung der arsenigen Säure durch Chromsäure verworfen, weil »diese Methode derjenigen der Bestimmung des Antimonoxyds analog ist«.

Erwägt man nun noch, daß Hr. Lenssen, welcher sich (Journal f. pr. Chem. Bd. 78 S. 197) als Urheber der bei Fresenius citirten Versuche bekennt, hinzusetzt: »Ich habe die damaligen Versuche jetzt wiederholt und bestätige dieselben durch die nachstehenden Resultate: 1,2 Gramm *Tartarus emeticus* wurden zu $\frac{1}{2}$ Liter gelöst«, u. s. w. — daß also die zuerst von Hrn. Lenssen gebrauchte Antimonoxydlösung ebenfalls wahrscheinlich eine weinsteinsäurehaltige war, während ich (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 216) die Gegenwart der Weinsteinsäure, bei der Antimonoxyd-Chromsäure-Reaction wenigstens, als durchaus verwerflich nach-

gewiesen habe, so muß man gestehen, daß Hr. Lenssen in der Kühnheit der Schlüsse das Möglichste geleistet hat. Denn derselbe findet aus dem Verhalten der Uebermangansäure gegen Antimonoxyd bei Gegenwart von Weinsäure, ohne weitere Versuche anzustellen, wie sich arsenige Säure gegen Chromsäure überhaupt verhalte.

Daß die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure nicht augenblicklich erfolge, besonders wenn die Lösungen verdünnt seyen, und daß man deshalb gut thue, nach dem Hinzusetzen der Chromsäure eine kurze Zeit zu warten, habe ich bereits (a. a. O. S. 205, 206) im Eingange der Beschreibung der Arsenbestimmung erwähnt. Indem ich hierdurch angedeutet zu haben glaubte, daß man am Besten concentrirte Auflösungen nehme, setzte ich hinzu, dieselben müßten indessen so verdünnt seyn, daß die blaue Farbe des Chromoxyds die Wahrnehmbarkeit der Berlinerblaureaction nicht beeinträchtige. Da ich ferner, wie die mitgetheilten Versuchszahlen beweisen, nur mit Quantitäten von über 0,25 bis 10 Gramm arseniger Säure arbeitete und die Auflösung solcher Mengen nicht wenig Salzsäure erfordert, so kann man aus dem Ganzen leicht entnehmen, daß ich immer stark salzsaure Lösungen (in der That mindestens 1 Volum freie Salzsäure von 1,12 in 5 Volum Flüssigkeit) benutzte, und daß mir somit die Existenz einer Fehlerquelle gänzlich entgehen mußte, welche bei der Concentration der damals benutzten Maassflüssigkeiten erst bei einem Wasser-Salzsäure Verhältniß von 20:1 bemerkbar hervorgetreten wäre. Durch die Bemerkungen von Mohr und Fresenius auf die Möglichkeit des Vorhandenseyns einer solchen Fehlerquelle aufmerksam gemacht, stellte ich die nachfolgenden Versuche an.

Die zuerst bereitete Arsenigsäurelösung enthielt 0,035 Gramm in 10 CC. gelöst, indem sie äquivalent einer zur selben Zeit gebrauchten Lösung von Antimonoxyd zu 0,05 Gramm seyn sollte.

August 2.

1 Eisenlösung im Mittel aus drei Versuchen aeq. 0,45
Chromlösung.

	Beobachtet					Gefunden
	VVasser	Salz- säure	Arsen- lösung	Chrom- lösung	Hülf- eisenlösung	10 Arsenlösung aeq. Chromlösung
I.	100	20	10	16,25	11,0	11,30
II.	100	10	10	15,65	9,5	11,37
III.	200	20	10	16,40	11,1	11,40
IV.	200	10	10	15,35	9,1	11,25
V.	400	20	10	14,85	7,7	11,38
VI.	400	10	10	15,75	10,3	11,11

Die Zeit, welche hier zwischen dem Zusatz der Chromlösung und der Eisenlösung verfloß, war im Allgemeinen bei den verdünnten Proben etwas länger, aber nicht genau bestimmt. Da indeß der niedere Ausfall der bei VI. gefundenen Menge Chromlösung zeigte, daß ein Theil der Chromsäure nicht zur Wirkung gekommen war, so wurden folgende Proben mit bestimmter Wartezeit angestellt.

August 13.

1 Eisenlösung im Mittel aus sechs Versuchen aeq. 0,389 Chromlösung.

VWasser	Beobachtet					Gefunden
	Salz- säure	Zehntel Arsenlösung	Chrom- lösung	Zeit	Hülfseisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlösung
100	20	10	24,05	1'	13,3	18,88
100	20	10	24,00	5'	13,3	18,83
200	20	10	23,70	1'	12,8	18,72
200	20	10	23,85	5'	12,7	18,91
400	20	10	23,60	2'	13,9	18,19
400	20	10	24,30	5'	14,6	18,62.

Indem sich hierdurch deutlicher der Einfluß der Zeit bei der größeren Verdünnung herausstellte, wurde zunächst genauer untersucht, ob es möglich sey, bei allen August 2 angewendeten sechs verschiedenen Graden von Verdünnung

die arsenige Säure durch Chromsäure vollständig zu oxydiren und wieviel Zeit dazu erforderlich sey.

August 15.

1 Eisenlösung im Mittel aus zwei Versuchen aeq. 0,390 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden	
	Wasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfs-eisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
I. a.	100	20	10	23,85	15"	13,2	18,70
b.	100	20	10	23,90	30"	12,9	18,87
c.	100	20	10	23,85	1'	12,8	18,86
d.	100	20	10	24,00	5'	13,2	18,85
II. a.	100	10	10	23,95	30"	13,2	18,80
b.	100	10	10	23,80	1'	12,7	18,85
III. a.	200	20	10	23,90	1'	13,3	18,71
b.	200	20	10	23,90	2'	12,9	18,87
IV. a.	200	10	10	23,90	2'	13,3	18,71
b.	200	10	10	24,05	4'	13,4	18,82
V. a.	400	20	10	24,60	4'	15,4	18,59
b.	400	20	10	24,25	8'	14,0	18,79
VI. a.	400	10	10	24,90	4'	17,7	18,00
b.	400	10	10	24,70	8'	16,0	18,46
c.	400	10	10	26,00	16'	20,9	18,85.

Es könnte auffallend erscheinen, daß bei der Verdünnung II, wo doch das Wasser-Säureverhältniß dasselbe war wie bei III, die Oxydation schneller beendet war, ebenso, wie sie bei IV kürzere Zeit dauerte als bei V. Diefß erklärt sich jedoch einfach dadurch. In beiden Fällen waren ungefähr 6 CC. überschüssige Chromsäurelösung vorhanden, welche bei III und V doppelt so verdünnt als bei II und IV waren, also auch weniger wirken konnten. Zur Bestätigung dieses Grundes genügten die beiden folgenden Versuche, in Zeit und Verdünnung homolog mit IIIb und Va, an demselben Tage

Beobachtet						Gefunden
VWasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfeisen- lösung	10. Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
200	20	10	19,90	2'	3,7	18,48
400	20	10	29,70	4'	27,8	18,85

So zeigte sich also hierdurch, daß in der That die Oxydation desto schneller erfolgte, je größer die Dichtigkeit der überschüssigen Chromsäure war, und daß ferner die Menge der freien Salzsäure um ein Bedeutendes die Oxydation beschleunige.

Zur Ergänzung wurde nun noch untersucht, wieviel arsenige Säure in den obigen sechs Fällen unoxydirt blieb, wenn man einen constanten Ueberschufs von Chromsäurelösung und überall eine gleiche und ziemlich kurze Wartezeit nahm.

August 23.

1 Eisenlösung aus zwei übereinstimmenden Versuchen aeq. 0,403 Chromlösung.

Beobachtet							Gefunden
	Wasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfs-eisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
I.	100	20	10	25,60	30"	15,2	19,47
II.	100	10	10	25,60	30"	15,4	19,39
III.	200	20	10	25,60	30"	16,0	19,15
IV.	200	10	10	25,60	30"	17,3	18,63
V.	400	20	10	25,60	30"	19,9	17,58
VI.	400	10	10	25,60	30"	25,3	15,40

Rechnet man also bei August 15 den Normalverbrauch zu 18,85, bei August 23 zu 19,45 und rundet die Zahlen auf Zwanzigstel CC. ab, so ergibt sich bei einem constanten Ueberschufs von etwa 6 CC. Chromlösung der Minderverbrauch derselben in CC. als Function der Verdünnung und der nach ihrem Hinzufügen verfloßenen Zeit nach der folgenden Tabelle.

	15"	30"	1'	2'	4'	8'	16'
I.	0,15	0,00	0,00	—	0,00	—	—
II.	—	0,05	0,00	—	—	—	—
III.	—	0,30	0,15	0,00	—	—	—
IV.	—	0,80	—	0,15	0,00	—	—
V.	—	1,85	—	—	0,25	0,05	—
VI.	—	4,05	—	—	0,85	0,40	0,00

Obgleich man aus den vorstehenden Versuchen ersieht, daß in einer Flüssigkeit, welche ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Volums Salzsäure enthält, die Oxydation der arsenigen Säure bei längerem Warten nicht weiter fortschreitet, und man demnach mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen darf, daß dann auch keine arsenige Säure mehr vorhanden ist, so hönnte doch noch die Frage aufgeworfen werden, ob man in noch concentrirteren Lösungen nicht noch mehr Chromsäure verbrauche. Ich habe deshalb nachträglich folgende Versuche angestellt.

October 22.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen aequiv.
0,500 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
VVasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfseisen- lösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
0	20	10	25,75	1'	10,0	20,75
0	20	10	25,05	1'	8,5	20,80
0	20	10	25,05	1'	8,6	20,75
100	20	10	25,45	1'	9,4	20,75
100	20	10	24,70	1'	7,9	20,75
100	20	10	24,45	1'	7,4	20,75

An demselben Tage wurde auch noch die Methode angewendet, zu einer nicht erneuerten Flüssigkeitsmischung abwechselnd constante Mengen des Reductionsmittels und der zur Oxydation nöthigen Chromlösung zu setzen. Die bei einer Menge von Eisenlösung abgerechneten Tropfen sind natürlich der folgenden wieder hinzugerechnet, wie

sich dieß schon von selbst ergab durch die Differenzen der nach dem Tropfen-Abzuge notirten Stände der Eisenburette, welche nur im Anfang bis 0 gefüllt wurde.

Beobachtet						Gefunden
VVasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülfeisen- lösung	5 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
100	20	5	13,05	2'	5,1	10,50
		5	13,20	2'	5,5	10,45
	hinzu- gesetzt	5	12,75	2'	4,5	10,50
		5	13,20	3'	5,3	10,55
		5	17,60	5'	14,1	10,55

Es erscheint also auch hier der Chromsäureverbrauch so genau proportional der Arsenmenge, als sich bei dieser Art von Versuchen erwarten läßt, wobei sich ein einmal gemachter Beobachtungsfehler in entgegengesetztem Sinne auf die nächste Beobachtung überträgt. Der Umstand, daß die Zahlen der Endcolumnne der letzten Versuchsreihe etwas größer sind als die Hälften der vorigen, erklärt sich zum großen Theil dadurch, daß nach einem besonderen Versuche der doppelte Inhalt der 5 CC. Pipette, mit Arsenlösung vom spec. Gew. 1,01 gemessen 0,072 Grm. mehr wog als der einfache Inhalt der 10 CC. Pipette.

§. 3. Antimonoxyd und Chromsäure.

Ueber das Verhalten dieser beiden Stoffe sagt Mohr (Titrimethode, Aufl. 2, S. 262), dadurch zugleich meine Bestimmungsmethode des Arsens erledigend: »Antimonoxyd läßt sich nicht durch Chromsäure bestimmen, weil sich in derselben Flüssigkeit ein Oxyd (Cr_2O_3) und eine Säure (SbO_3) bilden sollen.«

Dieser, vielleicht Allen, welche nur mit den Elementen der Chemie, nicht aber mit der Lenssen'schen Theorie über Alkalipathie und Acidipathie vertraut sind, unverständliche Ausspruch möchte Manchen ganz abschrecken, das zu versuchen, was dadurch für unmöglich erklärt wird. Da ich mich indessen schon vor Jahren mit dieser

Bestimmung des Antimonoxys durch Chromsäure beschäftigt und mittelst derselben das Atomgewicht des Antimons zuerst sehr nahe, dann beinahe genau so gefunden habe, wie es eine der vorzüglichsten neueren Untersuchungen, die von Dexter ergeben hat, so glaube ich nicht nöthig zu haben, die Frage zu erörtern: ob das Antimonoxyd durch Chromsäure bestimmt werden könne. Ich verweise deshalb einfach auf meine früher angestellten Versuche. Denn Thatsachen wiegen in den exacten Wissenschaften mehr als über willkürliche Begriffe, wie Säure und Basis, angestellte Speculationen, zumal wenn letztere schon in genügender Weise von Andern widerlegt sind (vergl. Löwenthal, Journal f. pract. Chemie Bd. 79, S. 478.)

Dafs ich bei der Prüfung der von mir aufgestellten Methode der Antimonbestimmung nur concentrirte, salzsaure und weinsteinsäurefreie Antimonoxydösungen anempfohlen, geht ohne weitere Auseinandersetzung aus den betreffenden Stellen meiner Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 95 S. 215 und 216) hervor. Es ist also eben so wenig, wie bei der arsenigen Säure, hier eine Prüfung meiner Methode, sondern nur die Erforschung eines im Allgemeinen interessirenden Verhaltens zweier Stoffe, wenn ich den Gang der Oxydation bei gröfseren Verdünnungen verfolge.

Obgleich vorläufige Versuche mit einer nur 0,05 Grm. (officinelles) Antimonoxyd in je 10 CC. enthaltenden Lösung, bei einer Schätzung der Maafsflüssigkeiten auf 0,1 CC. keine deutlich hervortretende Verschiedenheit des Chromsäureverbrauchs in den bei der arsenigen Säure gebrauchten Verdünnungen gezeigt hatten ¹⁾, so wurden doch, da

1) Zwei Versuchsreihen, A und B Juli 26 ergaben, bei unbestimmter Wartezeit

Wasser	Salzsäure	Antimon- lösung	Chromlösung	
			A	B
100	20	10	11,3	11,2
100	10	10	11,2	11,2
200	20	10	11,3	11,2
200	10	10	11,3	11,2
400	20	10	11,2	11,2
400	10	10	11,2	11,2

sich inzwischen das Verhalten der arsenigen Säure unter ähnlichen Bedingungen aufgeklärt hatte, die Versuche mit der beinahe doppelt so starken Zehntel Antimonlösung wiederholt.

August 20.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen, aeq.
0,403 Chromlösung

Beobachtet						Gefunden	
	VWasser	Salz- säure	Zehntel Antimonl.	Chrom- lös.	Zeit	Hülfseisen- lösung	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Chromlös.
I.	a. 100	20	10	24,60	30"	11,2	20,09
	b. 100	20	10	23,10	2'	7,6	20,04
II.	a. 100	10	10	23,75	30"	9,4	19,96
	b. 100	10	10	25,25	2'	13,1	19,97
III.	a. 200	20	10	25,35	30"	13,9	19,75
	b. 200	20	10	25,00	4'	12,7	19,88
	c. 200	20	10	29,85	8'	24,5	19,98
IV.	200	10	10	24,95	4'	13,2	19,67
V.	a. 400	20	10	24,85	2'	13,6	19,37
	b. 400	20	10	29,75	8'	25,5	19,48

August 24.

1 Eisenlösung, im Mittel aus zwei Versuchen, aeq.
0,418 Chromlösung.

Beobachtet							Gefunden
	Wasser	Salz- säure	Zehntel Antimonl.	Chrom- lös.	Zeit	Hülfsseisen- lösung	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Chromlös.
I.	100	20	10	25,00	30"	11,6	20,15
II.	a. 100	10	10	25,00	30"	11,8	20,07
	b. 100	10	10	25,00	2'	11,6	20,15
III.	a. 200	20	10	25,00	30"	12,3	19,86
	b. 200	20	10	25,00	2'	12,1	19,94
	c. 200	20	10	25,00	8'	12,1	19,94
IV.	a. 200	10	10	25,00	30"	12,9	19,61
	b. 200	10	10	25,00	8'	12,4	19,82
V.	a. 400	20	10	25,00	30"	13,4	19,40
	b. 400	20	10	25,00	16'	13,1	19,52
VI.	a. 400	10	10	25,00	30"	14,2	19,06
	b. 400	10	10	25,00	32'	12,8	19,65

Die Mischungen waren stets, um eine allzustarke Trübung zu vermeiden, so bereitet, daß zuerst Salzsäure und Antimonlösung vermengt und sodann Wasser hinzugesetzt wurde. Die verschiedenen Verdünnungen zeigten folgende Erscheinungen:

I, III, V waren klar und blieben so während der ganzen Operation.

II war trübe, wurde trüber beim Zusatz der Chromlösung, schließlic klar.

IV war sehr trübe, wurde schließlic fast klar.

VI war sehr trübe und blieb auch nach dem Zusatz der Chromlösung unklar.

In ähnlicher Weise, wie vorher bei der arsenigen Säure zusammengestellt, ergeben die vorstehenden Versuche den Minderverbrauch der Chromsäurelösung als Function der Verdünnung

	30''	2'	4'	8'	16'	32'
I.	0,00	0,00	—	—	—	—
II.	0,10	0,05	—	—	—	—
III.	0,30	0,20	0,15	0,20	—	—
IV.	0,50	—	0,40	0,35	—	—
V.	0,75	0,70	—	0,60	0,65	—
VI.	0,75	—	—	—	—	0,50

Aus der Vergleichung dieser Tabelle mit der entsprechenden für arsenige Säure ergibt sich die auch für das Auge beim Chromsäurezusatz auffallende ungleich leichtere, momentane Oxydation des Antimonoxyds. Dagegen bleibt diese, auch bei längerer Wartezeit fast auf der einmal erreichten Stufe stehen, während die der arsenigen Säure bis zur Vollendung langsam fortschreitet. Ein größeres Ueberschuß von Chromsäure, wie bei Aug. 20, IIIc und Vb ist nicht von bedeutendem Einfluß.

Um zu ermitteln, ob die bei der Verdünnung I erforderliche Chromsäuremenge das Maximum überhaupt sey, waren bereits Aug. 20 folgende Versuche gemacht, in welchen das Wasser, wie in der ursprünglich von mir ange-

gegebenen Methode, erst nach dem Zusatz der Chromsäurelösung in der notirten Zeit hinzugebracht wurde.

August 20.

1 Eisenlösung aeq. 0,403 Chromlösung. 10 Zehntel Antimon bei I. hatten erfordert im Mittel aus zwei Versuchen 20,06 Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	Chromlösung	Zeit	Wasser	Hülfseisenlös.	10 Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
20	10	23,55	0'	50	8,5	20,12
20	10	24,20	1'	50	10,2	20,09
20	10	23,95	2'	50	9,7	20,04
20	10	24,60	0'	200	11,2	20,09
20	10	20,90	0'	400	2,2	20,01
10	10	21,00	30"	50	2,3	20,07
10	10	23,50	30"	200	8,6	20,03

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit der vorher gefundenen beweist, daß die Chromsäuremenge, welche bei der Mischung I. verbraucht wurde, auch die normale ist.

Um den etwaigen Einfluß der absoluten Vermehrung der Mischung 5 Wasser auf 1 Säure zu untersuchen, wurde an demselben Tage noch

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	Chromlösung	Zeit	Hülfseisenlös.	10 Zehntel Chromlösung aeq. Chromlös.
200	40	10	24,25	30"	10,3	20,10
400	80	10	26,50	30"	16,0	20,05

• Später wurden, als Hülfversuche für andere Zwecke, diese Oxydationen auch in einer etwas veränderten Gestalt wiederholt.

September 25.

1 Eisenlösung im Mittel aus vier Versuchen aeq. 0,530
Chromlösung.

Beobachtet						Gefunden
VWasser	Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülf- eisenlös.	Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
100	20	5	11,96	0	3,92	9,88
	hinzugesetzt	5	13,10	1'	6,16	9,84
		5	11,64	2'	3,30	9,89
		5	14,52	2'	8,84	9,83
100	20	2×5	24,06	0	8,22	19,70
	hinzugesetzt	2×5	25,40	2'	10,34	19,92
100	20	4×5	45,38	2'	11,04	39,53.

Summe
39,44

39,62

Ferner, mit nachherigem Wasserzusatz, an demselben Tage.

Beobachtet						Gefunden
Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	VWasser	Hülf- eisenlös.	20 Zehntel Antimonlösung aeq. Chromlös.
20	4×5	45,92	0	100	11,76	39,67
20	4×5	44,64	0	400	9,92	39,38

Sieht man von den Differenzen (den größten welche ich überhaupt jemals erhalten habe) der beiden letzten Versuche ab, so ergibt sich aus dem Vorstehenden, daß in einer Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure noch bis zu 150 Millgrm. Antimonoxyd mit einer Genauigkeit von 1 Millgrm. bestimmt werden können. Da nun bei der Anwendung der Methode (Auflösung von Schwefelantimon in Salzsäure) gar keine Beschränkung in Bezug auf das Säureverhältniß gegeben ist, so wird man immer am Besten thun, bei der Oxydation mittelst Chromsäure-Lösungen anzuwenden, welche etwa gleiche Volumina Wasser und Säure enthalten und erst später diese mit Wasser zu verdünnen.

§. 4. Verhalten des Sauerstoffs der Luft gegen salzsaure Antimonoxyd- und Arsenigsäure-Lösungen.

Bei einer Reihe von Versuchen, in denen das Atomgewicht des Antimons bestimmt werden sollte aus der Menge

von Gold, welche durch eine bestimmte Menge von Antimon aus einer Lösung von Kaliumgoldchlorid niedergeschlagen wird, erhielt Dexter (Pogg. Ann. Bd. 100 S. 568 bis 571) sehr wenig übereinstimmende Resultate. Derselbe kommt in einer in diesem Jahre erschienenen Abhandlung *»Remarks upon the recent determinations of the atomic weight of antimony. Cambridge. U. S. 1862«* (auch *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. vol. V, p. 359 — ?*) auf diese Versuche zurück und ist, wie auch früher, geneigt, die Quelle dieser Ungenauigkeit, zum Theil wenigstens, in der freiwilligen Oxydirbarkeit des dreifach Chlorantimons an der Luft zu suchen. »Eine Auflösung von Sb Cl_3 in verdünnter Salzsäure, die mit metallischem Antimon gekocht worden ist, bis sie, mit Iodkalium und Stärkekleister gemischt, im ersten Augenblick keine blaue Färbung erzeugt, bekommt diese Eigenschaft, wenn man sie einige Secunden der Luft aussetzt«.

Wenngleich hiernach die freiwillige Oxydation des Antimonoxys in salzsaurer Lösung nicht zu leugnen ist, so darf man doch, in Betracht der sehr großen Empfindlichkeit der Iod-Stärkereaction einwenden, diese Oxydation sey vielleicht quantitativ nicht so bemerkbar, um deshalb alle diejenigen Versuche zu verwerfen, in denen die Sauerstoffmenge bestimmt wurde, welche in Salzsäure gelöstes Antimonoxyd braucht, um sich in Antimonsäure zu verwandeln. Da die meinigen über das Antimon ohne Ausnahme in diese Classe gehören, so war es von Interesse für mich, die Existenz eines solchen Fehlers durch einen directen Versuch zu entscheiden.

August 20. Zugleich mit einer der abgemessenen Proben Antimonlösung (A) wurden zwei andere (B) und (C), jede zu 10 CC. abgemessen. (A) wurde sofort titirt, (B) mit 10 CC. Salzsäure vermischt, (C) ohne Salzsäure in offenen Gläsern hingestellt und diese zur Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche öfters bewegt. Nach 2 Stunden wurde (C) ebenfalls mit 10 CC. Salzsäure vermischt und beide auf dieselbe Weise wie (A) titirt. Es ergab sich

August 20.

1 Eisenlösung aeq. 0,403 Chromlösung (vgl. §. 3).

Beobachtet						Gefunden
Salz- säure	Zehntel Antimonlös.	Chrom- lösung	Zeit	Wasser	Hülf- eisenlös	10 Zehntel Antimon aeq. Chromlös.
(A) 10	10	21,00	30"	50	2,3	20,07
(B) 10	10	21,40	30"	50	3,2	20,11
(C) 10	10	20,90	30"	50	2,1	20,05.

Wenn also, wie die Uebereinstimmung der letzten drei Zahlen beweist, die Oxydation innerhalb 2 Stunden nicht bemerkbar wird, so ist gewiss die Sauerstoffaufnahme, welche etwa zwischen der Auflösung des Antimonoxys und der unmittelbar darauf erfolgenden volumetrischen Oxydation stattfinden könnte, quantitativ zu vernachlässigen.

In meiner letzten Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 113 S. 146) habe ich aber bereits hervorgehoben, daß Antimonmetall von lufthaltiger Salzsäure mit Leichtigkeit gelöst werde, so zwar, daß die ablaufende Flüssigkeit sofort mehrere Tropfen der verhältnißmäßig concentrirten (Achtel-) Chromlösung, welche ich früher benutzte, zu entfärben im Stande war. Es dürfte mithin diese Reaction allein schon hinreichend gewesen seyn, die bedeutenden Schwankungen in den von Dexter erhaltenen Resultaten zu veranlassen. Wenn daher nicht etwa Antimonsuperchlorid wie freies Chlor auf metallisches Gold wirkt, so würde es durch die Herstellung etwas größerer Mengen ganz reinen Antimonoxys vielleicht gelingen, das Atomgewicht des Antimons durch das des Goldes zu controliren.

Der Vollständigkeit wegen habe ich es nicht unterlassen, auch zur Ermittlung der etwa stattfindenden Oxydation der in Salzsäure gelösten arsenigen Säure — für alkalische Lösungen habe ich sie bereits früher bestimmt — Versuche anzustellen.

October 22. Während der an diesem Tage angestellten sechs Versuche (vgl. §. 2), welche 10 Zehntel Arsenlösung aeq. 20,76 Chromlösung ergaben, wurden zwei Pro-

ben in offenen Gläsern stehen gelassen und erst nach vier Stunden titirt. Es ergab sich:

(1 Eisenlösung aeq. 0,500 Chromlösung)

Beobachtet						Gefunden
VVasser	Salz- säure	Zehntel Arsenlös.	Chrom- lösung	Zeit	Hülf- eisenlös.	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlös.
0	20	10	25,65	1'	9,8	20,75
100	20	10	24,65	1'	7,9	20,70

Es wird demnach arsenige Säure in salzsaurer Lösung ebenso wenig als Antimonoxyd durch den Sauerstoff der Luft oxydirt.

§. 5. Eisenoxydul und Uebermangansäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure.

Zum genaueren Studium des Verhaltens dieser beiden Körper wurde ich geführt dadurch, dafs ich versuchte, Eisenoxydul zum Zurückmessen der zur vollständigen Oxydation von arseniger Säure oder Antimonoxyd überschüssig verwendeten Uebermangansäure zu benutzen. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmten nicht genügend unter einander sowohl als mit den mittelst Chromsäure erhaltenen überein. Hierdurch ward ich aufmerksam gemacht auf die bisweilige Verschiedenheit gleichzeitig beobachteter Relationen zwischen Eisenlösung und Manganlösung, welche ich, da ich mich früher nicht damit beschäftigt und auch in Lehrbüchern die Anwendung der Salzsäure durchaus nicht widerrathen, sondern bei Eisenerzen sogar vorgeschrieben ist (vergl. Mohr Titrimethode, Aufl. 4, S. 161), bis dahin bei Gegenwart von Salzsäure bestimmt hatte. Die bei einer systematisch veränderten Verdünnung nun deutlicher hervortretende Unregelmäßigkeit lenkte mich auf den allerdings nicht bestätigten Verdacht, dafs auch bei Schwefelsäure etwas Aehnliches stattfinden möge, und dafs alle mit Chamaeleon angestellten Analysen unrichtig seyn könnten. Ich verglich daher den Einfluß beider Säuren auf die Eisenoxydul-Uebermangansäurereaction.

Die Färbungen nahm ich möglichst schwach — in einem sehr hellen, dem directen Sonnenlichte nicht ausgesetzten Local — und obgleich ich anfänglich keine (späterhin immer besonders bemerkte) Correction wegen der zur Färbung erforderlichen Menge Manganlösung anbrachte, so zeigte sich, daß diese die hervortretenden großen Differenzen nur unerheblich vermindert haben würde.

August 12.

Drei Beobachtungsreihen *a*, *b*, *c*.

Wasser	Salzsäure	Fünfzigstel Eisenlösung	α Manganlösung			Mittel
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
100	10	50	19,25	19,35	19,15	19,25
200	10	50	19,25	19,75	19,80	19,60
400	10	50	20,00	19,80	19,95	19,92.

Es werden also nicht einmal bei ein und derselben Verdünnung annähernd gleiche Zahlen erhalten, so daß ungeachtet des mit der Verdünnung im Allgemeinen zunehmenden Verbrauchs der Manganlösung doch auch, wie z. B. bei Ia und IIa, und bei IIc und IIIb — zufällig — gleiche Zahlen erhalten werden können.

August 23.

Wasser	Salzsäure	Fünfzigstel Eisenlösung	α Manganlösung
100	20	50	19,9
100	10	50	19,6
200	20	50	20,3
200	10	50	20,2
400	20	50	21,2
400	10	50	21,3.

Hiernach scheint die Menge der Säure von minderem Einfluß zu seyn als die des Wassers.

August 31.

Wasser	Salzsäure	Zehntel Eisenlösung	β Manganlösung
100	10	10	25,25
200	20	10	25,65
400	40	10	26,15.

Hiernach scheint der Verbrauch durch Vermehrung einer constanten Mischung ebenfalls zuzunehmen.

Zur Vergleichung des Einflusses der Schwefelsäure oder Salzsäure wurde erhalten

August 24.

VWasser	Säure	Zehntel Eisenlösung	bei Schwe- felsäure	bei Salz- säure	
			α	Manganlösung	
100	20	10	18,90	19,60	19,40
300	10	10	18,95	19,75	19,75.

Es sind also die Mengen der Manganlösung bei Schwefelsäure noch nahe constant in solchen Verschiedenheiten der Verdünnung, wo bei Salzsäure sich schon erhebliche Differenzen zeigen. Auch braucht man auf gleiche Mengen Eisenlösung bei Salzsäure im Allgemeinen beträchtlich mehr Manganlösung als bei Schwefelsäure.

Um die Ursachen der bei Salzsäure während des Sättigens hervortretenden gelben Färbung und des dabei bemerkbaren Chlorgeruchs zu ermitteln, wurde angestellt

August 31.

	VWasser	Säure	Zehntel Eisenlösung	bei Schwe- felsäure	bei Salz- säure		
				α	β Manganlösung		
					b	c	
I.	100	20	10	24,40	25,20	24,90	
II.	150	10	10	24,45	25,35	25,55	
III.	400	10	10	24,45	25,85	26,00	

in der Reihenfolge I, a , b , c ; II usw. Nach kurzer Zeit, wo Ia, IIa, IIIa noch roth waren, zeigten sich Ib und c stark grünlich gelb gefärbt und nach Chlor riechend; IIb und c schwächer gelb und weniger nach Chlor riechend; IIIb und c fast farblos und schwach nach Chlor riechend. Darauf wurden zu Ia noch 20 Salzsäure, zu Ib noch 20 Schwefelsäure gesetzt. Beide Proben waren nun gleich stark gelb gefärbt, aber nur die zweite nach Chlor riechend. Nach einer Stunde hatte sich in IIIb und c ein starker braungelber Niederschlag gebildet; während die übrigen Proben klar und entfärbt waren.

Demnach wird die gelbe Färbung hauptsächlich von Eisenchlorid, die Chlorentwicklung aber nicht von dem überschüssigen zur Färbung verwendeten Theile der Manganlösung veranlaßt. Auch kann man eine der obengenannten Mischungen von Wasser und Salzsäure mit einer großen Menge von Manganlösung vermischen, ohne daß eine Chlorentwicklung eintritt. Diese ist also auch nicht eine Folge der directen Reaction von HCl auf Mn_2O_7 , sondern es muß erst die Zersetzung von FeO und Mn_2O_7 , einen Theil der letzteren disponiren, sich mit HCl zu Cl , Mn_2O_3 und HO zu zerlegen.

Um den Gang der Oxydation zunächst bei Schwefelsäure zu beobachten und auch etwaige Unterschiede zwischen dem bisher ausschließlich zu den Versuchen benutzten Quellwasser und destillirtem Wasser zu ermitteln, wurde auf folgende Weise verfahren:

September 17.

Vierzigstel Eisenlösung (Burette)	bei Quellwasser		bei destillirtem Wasser	
	100 Wasser	200 Wasser	100 Wasser	200 Wasser
	20 Schwefels. β Manganlösung	10 Schwefels.	20 Schwefels. β Manganlösung	10 Schwefels.
5	6,10	6,45	6,20	6,30
hinzuge- setzt { 5	5,95	5,95	5,90	6,10
5	5,75	5,95	5,75	5,60
5	5,70	5,50	5,75	5,95
5	5,85	5,80	5,80	5,75.

Die in dem unregelmäßigen Fortschreiten der Zahlen sich zeigenden Beobachtungsfehler sind hier mehr der schwierigen Bestimmbarkeit des Eintritts der Röthung (wegen der großen Verdünnung der — circa 48stel — Manganlösung) als der ungenauen Schätzung beim Ablesen zuzuschreiben. Man darf aber daraus schließen, daß das von mir benutzte Quellwasser sich nicht anders wie destillirtes Wasser verhielt und ohne Gefahr auch fernerhin benutzt werden durfte.

Zur Vergleichung des Ganges der Oxydation bei Schwefelsäure und Salzsäure wurde versucht:

September 23.

	Zehntel Eisenlösung (Vollpipette)	100 Wasser 20 Schwefels. γ Manganlösung	200 Wasser 10 Schwefels. γ Manganlösung	100 Wasser 20 Salzsäure γ Manganlösung	200 Wasser 10 Salzsäure γ Manganlösung
	5	6,45	6,50	6,90	7,15
hinzu-	5	6,40	6,40	6,35	6,25
gesetzt	5	6,40	6,40	6,45	6,35.

Es wird also der Mehrverbrauch der Manganlösung bei Salzsäure hauptsächlich durch den im Anfang zugesetzten Antheil hervorgebracht. Das hierbei frei werdende Chlor wird von dem nun folgenden Antheil der Eisenlösung aufgenommen und bewirkt einen Minderverbrauch von Manganlösung gegenüber dem in gleichem Stadium bei Schwefelsäure erforderlichen. Dafs beim weiteren Fortsetzen der Versuche die Zahlen in allen vier Fällen sich ausgleichen würden, darf vermuthet werden.

Von jetzt an würde für Manganlösung eine in 10tel CC. getheilte » Geißler'sche Burette mit Stöpselverschluss« (Ventilburette) benutzt, in welcher sich 50stel CC. abschätzen liefsen. Durch einen besonderen Versuch ergab sich, dafs zur Röthung von

September 24.

100 Wasser u. 20 Schwefel- (oder Salz-) säure 0,04 Manganlös.
 200 » » 10 » » » » 0,06 »
 erforderlich waren, welche also bei den folgenden Zahlen, wenn nicht die Flüssigkeit vorher schon gefärbt war, abgerechnet sind.

	Vierzigstel Eisenlös. (Burette)	100 Wasser 20 Schwefels. γ Manganlösung	200 Wasser 10 Schwefels. γ Manganlösung	100 Wasser 20 Salzsäure γ Manganlösung	200 Wasser 10 Salzsäure γ Manganlösung
	5	1,72	1,74	2,04	2,14
	5	1,66	1,68	1,62	1,76
hinzu-	5	1,66	1,64	1,60	1,60
gesetzt	5	1,62	1,64	1,70	1,68
	5	1,66	1,66	1,62	1,66
		8,32	8,36	8,58	8,84.

Hieraus ergibt sich eine noch detaillirtere Bestätigung des aus den Versuchen Sept. 23 Gefolgerten, sodann aber, dafs selbst nach der Correction wegen der Färbung auch

bei Schwefelsäure noch ein kleiner Mehrverbrauch für den zuerst zugefügten Antheil übrig bleibt. Um hier eine völlige Proportionalität herzustellen, müßte außer der anfänglichen Correction noch eine von 0,08, resp. 0,10 Manganlösung, also im Ganzen etwa das Dreifache der direct bestimmten angebracht werden.

Das ganze Verhalten des Eisenoxyduls gegen Uebermangansäure scheint darauf hinzudeuten, daß, auch bei Schwefelsäure, Mn_2O_7 durch FeO zunächst nur bis zu Mn_2O_3 , und erst durch einen Ueberschuß des Reductionsmittels bis zu MnO reducirt werde. Diefes wird durch Folgendes bestätigt. Wenn man eine durch Mn_2O_7 roth gefärbte saure Flüssigkeit mit einer verdünnten — 40stel — FeO lösung versetzt, so tritt anfänglich Entfärbung ein. Von diesem Punkte an hat man noch eine größere Menge von Tropfen der FeO lösung hinzuzufügen, bis durch $K_2Fe_2O_7$, die Berlinerblaureaction erscheint. Es ist ja auch nichts natürlicher, als daß, wenn eine höhere Oxydationsstufe in eine niedere übergeht, die zwischenliegenden durchlaufen werden müssen. Ich glaube auch bemerkt zu haben, daß, wenn ich eine FeO lösung, bei Schwefelsäure, mit Mn_2O_7 oxydirte, kurz vor dem Punkte, wo letztere vorwaltete, die Flüssigkeit eine grüne Färbung zeigte, daß also selbst MnO_2 vorübergehend existirte. Wenn man eine saure Mn_2O_7 lösung auf Papier tröpfelt, so wird der Fleck an den Rändern ebenfalls erst grün. Es ist also der Proceß

ein viel complicirter als

insofern bei dem ersten drei stabile Oxydationsstufen, bei dem letzten aber keine passirt werden muß.

Jedoch ist der Fehler, welcher durch den ersten Proceß der analytischen Bestimmung erwächst, corrigirbar, und, selbst wenn nicht corrigirt, auch für genauere Analysen so unerheblich, daß der Nachtheil durch die größere Bequemlichkeit der Beobachtung reichlich aufgehoben wird.

Obgleich sich nun durch die vorstehenden Versuche der

ausschließliche Gebrauch von Salzsäure bei der Eisenoxydul-Ueermangansäurereaction als geradezu verwerflich herausgestellt hatte, war doch noch zu untersuchen, ob die Zersetzung nicht eine normale seyn werde, wenn man, da man in der Praxis die Lösung der Eisenverbindungen in Salzsäure vorzieht, letztere in geringer Menge anwendete und zum späteren Ansäuern Schwefelsäure benutzte. Ich löste deshalb 1,14 Gramm Eisendraht in 10 CC. Salzsäure unter Zusatz von soviel KOClO_3 , dafs alles in Oxyd überging. Nach Vertreibung des Chlors wurde durch Zink reducirt und mußten der vor der Entfärbung eintretenden Trübung wegen noch 5 CC. Salzsäure zugefügt werden. Die Flüssigkeit, auf 200 CC. verdünnt und filtrirt, war also etwa von der Beschaffenheit, wie man sie bei der Bestimmung des Eisens eines in Salzsäure gelösten Erzes erhalten könnte, und war etwa von der Stärke der im Uebrigen benutzten Zehntel Eisenlösung. Je 10 CC. davon erforderten

September 2.

versetzt mit Wasser	Schwefelsäure	β Manganlösung
100	20	21,45
150	10	21,45
400	10	21,50.

Vergleicht man dieses Resultat mit dem, August 31 mit der reinen schwefelsauren Lösung bei gleicher Verdünnung erhaltenen, so ergibt sich, dafs die gegenwärtige Eisenoxydullösung, welche in 10 CC. ungefähr 0,75 CC. Salzsäure und die dieser beinahe aequivalente Menge Zinkoxyd enthielt, sich mit Manganlösung völlig normal zerlegte.

Nach diesen Beobachtungen war es denkbar, auch den störenden Einfluß einer größeren Menge von Salzsäure dadurch zu beseitigen, dafs man ein schwefelsaures Salz im Ueberschuß in der Flüssigkeit löste. Besonders, da ich in einem gewissen Stadium dieser Untersuchung die Methode verfolgte, Antimonoxyd durch Ueermangansäure und den Ueberschuß desselben durch Eisenlösung zurückzumessen,

wo die Anwesenheit größerer Mengen von Salzsäure unvermeidlich war, wurden bezügliche Versuche angestellt.

Eine Auflösung von 100 Gramm Glaubersalz in Wasser, auf 1 Liter verdünnt, wurde bereitet. 200 CC. hiervon reichten hin um mehr als 10 CC. Salzsäure zu Chlornatrium und Bisulphat zu zerlegen. Je 10 CC. Zehntel Eisenlösung erforderten

September 20.

	γ Manganlösung	
	<i>a</i>	<i>b</i>
I. bei 200 Wasser und 10 Schwefelsäure	45,25	45,15
II. bei 200 Wasser und 10 Salzsäure	47,10	47,00
III. bei 200 Glaubersalzlös. u. 10 Salzsäure	45,90	46,20.

Es zeigten II *a* und *b* starken Chlorgeruch und gelbe Färbung, während III *a* und *b* schwächer nach Chlor rochen und nach dem Verschwinden der Röthung farblos waren.

Ferner eine Auflösung von 200 Gramm Zinkvitriol in Wasser auf 1 Liter verdünnt. Je 5 CC. Eisenlösung erforderten

September 21.

	γ Manganlösung	
I. bei 200 Wasser und 10 Schwefelsäure	12,45	12,50
II. bei 200 Zinkvitriollös. u. 10 Schwefels.	12,50	12,50
III. bei 200 Wasser und 10 Salzsäure	14,30	—
IV. bei 200 Zinkvitriollös. und 10 Salzsäure	12,90	12,75.

Bis zu einem gewissen Grade hob also, wie ich vermuthete, die Gegenwart schwefelsaurer Salze den störenden Einfluss der Salzsäure auf. Da dies jedoch nicht völlig geschah, so habe ich nicht weiter versucht, diese Eigenschaft zu benutzen.

§. 6. Arsenige Säure und Uebermangansäure.

Dass Uebermangansäure von arseniger Säure nicht völlig zu Manganoxydul reducirt werde, ist nach Gmelin (Handbuch der Chemie Aufl. 4, Bd. II, S. 640) schon längere Zeit bekannt. Lenssen (Journal für prakt. Chemie,

Bd. 78 S. 197) sagt über dieses Verhalten: »Arsenige Säure reducirt in saurer Lösung das Chamaeleon zu Manganoxyd. Die Flüssigkeit färbt sich tief braun. Je mehr Säure vorhanden, um so weniger zeigt Chamaeleon eine Einwirkung auf arsenige Säure. Wird in diesem Falle noch mit Wasser verdünnt, d. h. die (Massen-) Einwirkung der Säure geschwächt, so nimmt mit der Verdünnung die Oxydirbarkeit durch Chamaeleon zu. Niemals ist aber in saurer Lösung eine vollständige Ueberführung in Arsensäure möglich.« Hiermit wird angedeutet, daß man desto mehr Mn_2O_7 Lösung zur Rothfärbung einer AsO_3 Lösung brauche, je mehr diese mit Wasser verdünnt sey oder je weniger Säure sie enthalte. Zu rechtfertigen ist das Urtheil aber erst dann, wenn man auch nachweist, daß bei der Reduction von Mn_2O_7 nur eine Oxydationsstufe (Mn_2O_3) sich bilde. Da Hr. Lenssen keine numerische Daten veröffentlicht, so lege ich zunächst die Zahlen vor, welche ich bei einer vorläufigen Versuchsreihe mit einer 0,035 Gramm in 10 CC. enthaltenden Arsenigsäurelösung beobachtete.

August 2.

	VWasser	Salzsäure	Arsenlösung	α Manganlösung
I.	100	20	10	18,4
II.	100	10	10	18,7
III.	200	20	10	19,4
IV.	200	10	10	19,5
V.	400	20	10	19,8
VI.	400	10	10	20,2.

Während dieß im Wesentlichen mit den Andeutungen von Lenssen übereinstimmt, darf man nicht unbeachtet lassen, daß wegen der dunklen, beinahe schwarzbraunen Farbe der Flüssigkeit die Beobachtung des Momentes der eintretenden Röthung äußerst schwierig ist, und daß beim Hinzufügen der Manganlösung eine Periode eintritt, wo die rothe Farbe weder augenblicklich durch die Vermischung verschwindet, noch auch nur annähernd so bleibend ist wie bei völlig oxydirten Eisenlösungen. Insofern also die Erklärung der Beendigung der Reaction sehr in das Belieben

des Ausführenden gelegt ist, darf man nicht sicher seyn, ein Zweitesmal ähnliche Resultate zu erhalten. So notirte ich bei derselben Arsenlösung einige Tage später

für die Verdünnung I. 10,2

„ „ „ IV. 10,3

Manganlösung, erhielt also fünfmal so wenig relative Differenz wie August 2.

Ich versuchte nun die von Lenssen aufgestellte Hypothese indirect dadurch zur Entscheidung zu bringen, daß ich ermitteln wollte, ob arsenige Säure nicht dennoch in sauren Lösungen wenigstens durch einen Ueberschuß von Uebermangansäure sich völlig oxydiren ließe. Diefß konnte geschehen, indem man zuerst den relativen Titer der Arsen- und Manganlösung dadurch *berechnete*, daß man die erste mit einer Chromlösung, die zweite mit einer Eisenlösung, Chrom- und Eisenlösung aber unter einander verglich, indem man ferner eine im Ueberschuß zugefügte Menge von Manganlösung auf die Arsenlösung einwirken ließe, durch überschüssige Eisenlösung alle vorhandenen Oxydationsstufen des Mangans auf Oxydul reducirte und das unoxydirte Eisenoxydul durch Manganlösung zurückmaße. Fiel der auf diese Weise *gefundene* relative Titer der Arsen- und Manganlösung mit dem zuerst *berechneten* übereinstimmend aus, so war damit die Möglichkeit der völligen Oxydation der arsenigen Säure durch Uebermangansäure erwiesen.

Bei der Ausführung dieser Operationen zeigte sich die Eigenthümlichkeit, daß man eine stark salzsaure Arsenlösung mit Manganlösung bis zur Röthung versetzen, einen bedeutenden Ueberschuß der letzten hinzufügen und bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten sich überlassen konnte, ohne daß eine Entwicklung von Chlor bemerkt wurde. Dieses Gas erschien aber sofort, als man der so behandelten Flüssigkeit einige Tropfen Eisenlösung zufügte. Es gelang selbst durch eine größere, plötzlich hinzugesetzte Menge der letzten und durch starkes Umrühren nicht, das Freiwerden des Gases völlig zu

verhindern. Demnach erwiesen sich die bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführten Rückmessungen dieser Substanzen, sowie ebenfalls die in salzsaurer Lösung genommenen relativen Titer der Eisen- und Manganlösung als ungenau. Ich übergehe deshalb die Resultate dieser Versuche.

Da sich inzwischen das völlig normale Verhalten zwischen Eisenoxydul und Uebermangansäure in schwefelsauren Lösungen herausgestellt hatte, so wurden jene Prozesse bei Gegenwart von Schwefelsäure allein wiederholt. Ich ersetzte dazu in der Zehntel Arsenlösung die Salzsäure durch ein gleiches Volum Schwefelsäure, und benutzte eine chlorfreie Manganlösung.

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde gelegentlich zuerst das Verhalten von Eisenoxydul gegen Chromsäure und auch von arseniger Säure gegen Chromsäure sowohl in salzsaurer als in schwefelsaurer Lösung geprüft, und da die Resultate in beiden Fällen nahe genug übereinstimmten, diese zu einem Mittel berechnet. Der Vergleich der Eisen- und Manganlösung wurde nur in schwefelsaurer Lösung und zwar je zweimal zu Anfang (a) und zu Ende (b) der ganzen, 5 bis 6 Stunden in Anspruch nehmenden Reihe angestellt. Zugleich habe ich eine Zurückmessung der Uebermangansäure durch Eisenoxydul in salzsaurer Lösung vorgenommen, um die Resultate zu zeigen, welche man erhält, wenn man, um den Fehler möglichst zu compensiren, einen in demselben Sinne fehlerhaften Titer der Hülfeisen- und Manganlösung — welcher gerade wegen der geringen Mengen beider Lösungen bedeutend von dem bei Schwefelsäure erhaltenen abweicht — der Rechnung zu Grunde legt. Eine Beweiskraft hat aber dieser Theil der Versuche nicht.

Bei den zuletzt angeführten acht Hauptversuchen wurde also der mit Wasser und Säure versetzten Arsenlösung zuerst Manganlösung, deren Menge unter »vorläufig« notirt ist, bis zur anfangenden Röthung, sodann je nach der Verdünnung ein nicht notirter Ueberschuß von 3 bis 7 CC. hinzugefügt, mit welchem versehen die concentrirten Flüssigkeiten 2' bis 3', die verdünnten 5' bis 7' stehen blieben. Darauf wurde Eisen-

lösung zugesetzt, bis nach der Entfärbung der Flüssigkeit eine herausgenommene Probe die Berlinerblaureaction zeigte, endlich wieder, bis zur schwachen Röthung, Manganlösung, deren Gesamtverbrauch mit »schliesslich« bezeichnet ist.

September 5.

1 Hulfseisenlösung aus sechs Versuchen (vergl. §. 1) im Mittel aeq. 0,503 Chromlösung, 10 Zehnteleisenlösung aus vier Versuchen (vgl. §. 1) im Mittel aeq. 20,075 Chromlösung.

Wasser	Schwefelsäure	Zehntel Eisenlösung	β Manganlösung		Mittel
			a	b	
100	20	10	17,95	17,90	17,925
200	10	10	18,00	17,85	

Beobachtet					Gefunden
Wasser	Schwefelsäure	Zehntel Arsenlös.	Chromlösung	Hulfseisenlösung	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Chromlösung
100	20	10	25,05	10,61	19,72
100	20	10	24,95	10,39	19,72
	Salzsäure				Mittel 19,695
100	20	10	24,95	10,49	19,68
100	20	10	24,95	10,52	19,66

Diesen Versuchen zufolge *sollten* 10 CC. Zehntelarsenlösung erfordern $(17,925 \times \frac{19,695}{20,075} =)$ 17,58 CC. Manganlösung.

In der That fand sich

a) bei Schwefelsäure

Wasser	Säure	Hulfseisenlösung	β Manganlösung	Gefunden	
				1 Hulfseisenlös. aeq. Manganlös.	Mittel
100	20	11,00	5,05	0,459	0,463
200	10	12,20	5,70	0,467	

Beobachtet						Gefunden
Wasser	Säure	Zehntel Arsenlös.	β Manganl. vorläufig	Hulfseisenl.	β Manganl. schliesslich	10 Zehntel Arsenlösung aeq. Manganlös.
100	20	10	20,55	14,45	24,15	17,46
100	20	10	21,10	17,20	25,45	17,49
200	10	10	20,75	20,15	26,90	17,57
200	10	10	21,00	25,55	29,20	17,42

b) bei Salzsäure

VVasser	Säure	Hülfseisenlösung	β Manganlösung	Gef. 1 Hülfseisenlös. aeq Manganlösung		
100	20	14,95	7,50	0,502	} Mittel 0,503	
200	10	25,00	12,60	0,504		
Beobachtet					Gefunden	
VVasser	Säure	Zehntel Arsenlös.	β Manganl. vorläufig	Hülfseisenlös.	β Manganl. schließlich	10 Zehntel Arsenlösung aeq Manganlös.
100	20	10	20,65	15,70	25,10	17,20
100	20	10	20,65	15,70	25,50	17,60
200	10	10	20,60	24,40	29,50	17,23
200	10	10	20,20	23,60	29,15	17,28

Aus der ziemlich nahen Uebereinstimmung der bei Schwefelsäure sich ergebenden Zahlen der Schlufscolumne (17,42 bis 17,57) mit dem Sollverbrauch (17,58) ergibt sich mit Gewißheit, daß arsenige Säure durch einen Ueberschuß von Uebermangansäure ebenso vollständig wie durch Chromsäure in Arsensäure übergeführt werden kann.

Benutzt man dieses Verhalten als Basis, so kann man weiter mittelst derselben Methode untersuchen, wie weit die arsenige Säure oxydirt sey nach der *ersten* (vorläufigen) Röthung. Wenn man nämlich einerseits wie vorher verfährt, andererseits aber unmittelbar nach der ersten Röthung überschüssige Eisenlösung und dann wieder Manganlösung zufügt, so muß die in dem letzten Falle weniger verbrauchte Manganlösung der Menge der unoxydirten arsenigen Säure entsprechen.

Es wurde deshalb in der ersten der folgenden, ebenfalls im Laufe von einigen Stunden angestellten drei Reihen, wie in den Schlufversuchen September 5 verfahren, ohne jedoch die vorläufig zugesetzte Menge Manganlösung zu notiren. In der zweiten Reihe wurde unmittelbar nach der ersten Röthung, ohne überschüssige Manganlösung anzuwenden, sogleich Eisenlösung zugefügt. Um endlich ein genaues Aequivalent der angewendeten Mengen von Eisenlösung (10 oder 20 CC.) zu haben, wurde dieses in zwei mit einander verbundenen Hülfversuchsreihen für jede vorgekom-

mene Verdünnung besonders ermittelt. Hierdurch ward auch eine Correction wegen der Färbung überflüssig, da dieselbe in dem Eisen-Mangantiter schon enthalten ist.

October 25.

Hülfsreihe.

	VWasser	Schwefelsäure	10 Hülfs- eisenlösung erforderten γ Manganlösung	20 Hülfs- eisenlösung γ Manganlösung
I.	100	20	3,72	7,40
II.	100	10	3,72	7,42
III.	200	20	3,74	7,46
IV.	200	10	3,76	7,46
V.	400	20	3,80	7,50
VI.	400	10	3,82	7,52

Erste Reihe.

Beobachtet							Gefunden 10 Zehntel
	VWasser	Schwe- felsäure	Zehntel Arsenl.	γ Manganl. vorläufig	Hülfs- γ Manganl. eisenl. schließlich	Zeit	Arsenlösung aeq. Manganl.
I.	100	20	5	?	2'	20,00 14,80	7,40
II.	100	10	5	?	2'	19,90 14,82	7,44
III.	200	20	5	?	4'	19,95 14,88	7,46
IV.	200	10	5	?	4'	20,00 14,90	7,44
V.	400	20	5	?	8'	20,10 15,04	7,50
VI.	400	10	5	?	8'	20,00 14,98	7,46

Zweite Reihe.

I.	100	20	5	9,40	0	10,00	11,10	7,38
II.	100	10	5	9,50	0	12,10	11,90	7,40
III.	200	20	5	9,70	0	10,00	11,14	7,40
IV.	100	10	5	9,50	0	10,00	11,10	7,36
V.	400	20	5	9,70	0	10,00	11,26	7,46
VI.	400	10	5	9,50	0	10,00	11,24	7,42

Aus dem Umstande, daß bei der zweiten Reihe die Mengen der zur Oxydation der arsenigen Säure erforder-
ten Manganlösung nur um unbedeutende Größen kleiner

ausgefallen sind wie bei der ersten, darf man schliessen, dass im Momente der ersten Röthung die Oxydation der arsenigen Säure so gut wie vollendet ist, und eine so lange Wartezeit, wie bei der ersten Reihe nach dem Zufügen der überschüssigen Manganlösung angewendet worden, gewiss überflüssig war.

In den zur vorläufigen Röthung erforderlichen Uebermangansäuremengen zeigt sich nun einerseits zwischen diesen und den Versuchen vom September 5 und andererseits denen vom August 2 der Unterschied, dass in den früheren diese Quantitäten mit der Verdünnung zunahmen, während sie in den späteren nur unbedeutend varirten. Abgesehen von dem möglichen Einflusse der Verunreinigung der früher gebrauchten Manganlösung erklären sich aber diese Verschiedenheiten leicht durch Folgendes.

October 27.

I. 10 Wasser, 20 Schwefelsäure, 10 Zehntel Arsenlösung erforderten bis zur anfangenden Röthung 13,68 Manganlösung. Die Flüssigkeit war dunkelbraun und hatte nach 24 Stunden einen braunen Niederschlag abgeschieden, während die Oberfläche mit einer schillernden Haut bedeckt war.

II. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure, 20 Zehntel Arsenlösung wurden mit 13,68 Manganlösung vermischt. Die Flüssigkeit zeigte eine schwach bräunliche, bald rein gelbe ¹⁾ Farbe, die schon nach 10 bis 20 Minuten völlig verschwunden war.

Ein Ueberschuss der arsenigen Säure reducirt also die Uebermangansäure vollständig zu Oxydul. Je schneller man die Letztere zusetzt, desto weniger Gelegenheit ist offenbar zur weiteren Reduction geboten und desto mehr wird man sich, besonders in den verdünnteren Lösungen, der Reaction

nähern. Am exactesten würde man diese darstellen können, wenn man umgekehrt die Arsenigsäurelösung in die

1) Diese bemerkt man niemals, wenn man die Manganlösung schnell und ohne abzusetzen hinzusetzt.

Uebersäurelösung unter Umrühren einfließen liefse. Hier kann man jedoch der tief olivengrünen bis braunen Farbe wegen die Beendigung der Reaction, das Verschwinden der rothen Farbe nicht mehr erkennen.

Die Extreme der beiden Zersetzungen suchte ich durch Folgendes zu erhalten.

October 28. Die Zehntel Arsenlösung wurde aus einer Burette abgemessen.

I. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure und 11,90 Arsenlösung wurden zuerst mit 10,00 Manganlösung vermischt und nach 10', wo die Flüssigkeit farblos war, bis zur Röthung weiter hinzugefügt, welche bei 15,70 erfolgte.

II. 100 Wasser, 20 Schwefelsäure und 18,00 Manganlösung wurden mit Arsenlösung vermischt, von welcher um die dunkle Farbe etwas abzuschwächen bis 12,70 hinzugesetzt werden mußten. Durch neuen Zusatz von Manganlösung erfolgte die Röthung bei 19,40.

I Arsenlösung würde nach

I. äquivalent 1,32 Manganlösung

II. „ 1,53 „

seyn. Diese Verschiedenheit bestätigt hinreichend das schon früher Bemerkte, daß die Höhe dieser Zahlen ganz von zufälligen Umständen abhängt.

§. 7. Antimonoxyd und Uebersäure.

Ueber das Verhalten dieser beiden Körper finden sich bei Fresenius (Anleitung zur quant. chem. Anal. Aufl. 4, S. 768) folgende Beobachtungen angeführt: „10 CC. einer mit möglichst wenig Salzsäure bereiteten Antimonoxydlösung, welche etwa 0,05 Grm. Oxyd enthielten, erforderten

bei Wasser	Salzsäure	Chamaeleon
250	20	16,2
400	20	16,7
500	20	17,95
250	10	22,6 „

Ich fand in drei unmittelbar nach einander angestellten

Versuchsreihen *a*, *b*, *c* mit einer mittelst officinellem Oxyd ebenso ¹⁾ bereiteten Lösung.

Juli 31.

	VVasser	Salzsäure	Antimon- lösung	α Manganlösung		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I.	100	20	10	15,55	15,70	15,70
II.	100	10	10	15,50	15,55	15,75
III.	200	20	10	15,60	15,70	—
IV.	200	10	10	15,70	16,00	—
V.	400	20	10	15,70	15,90	—
VI.	400	10	10	16,70	16,80	—

Bei *b* und *c* wurde die Manganlösung schneller als bei *a* zugesetzt und es erschien möglich, daß in Folge dessen bei *a* weniger Manganoxyd entstanden und der Verbrauch deshalb im Allgemeinen geringer gewesen sey. Es war übrigens nur bei den Proben IV und VI gegen Ende eine schwache Bräunung zu bemerken, wobei auch der Umstand, daß die einmal entstandene Röthung schnell wieder verschwand, das Urtheil über die Beendigung der Reaction unsicher machte. Es mußten deshalb mehrmals kleine Mengen von Manganlösung zugesetzt werden, bis die Röthung etwa 5 Minuten anhielt und obige Zahlen abgelesen wurden.

Die weitere Untersuchung dieses Verhaltens verlief vollständig parallel mit dem für die arsenige Säure im vorigen §. auseinandergesetzten. Ich erwähne deshalb sogleich die folgenden Versuche, welche ganz analog denen mit arseniger Säure vom Sept. 5 angestellt wurden.

September 6.

10	Zehntel Eisenlös.	im Mittel aus 2 Versuchen	aeq.	20,00	Chromlösung
10	„	„	„	4	„
10	„	Antimonl.	„	2	„

Diesen Versuchen zufolge *sollten* 10 Zehntel Antimon erfordern $(17,85 \frac{19,87}{20,00} =) 17,73$ Manganlösung.

In der That fanden sich

- 1) d. h. nach der *Angabe*. In *Wirklichkeit* ist die bei Fresenius citirte Lösung jedenfalls weinsteinsäurehaltig gewesen.
- 2) In schwefelsaurer Lösung.

VWasser	Salzsäure	Hülfseisenlösung	β Manganlösung	Gef. 1 Hülfseisenlös. aeq. Manganlösung
20	100	8,15	4,60	0,56
	hinzu-	8,05	3,60	0,45
	gesetzt	8,05	3,70	0,46
10	200	8,00	4,80	0,60
	hinzu-	8,10	3,70	0,46
	gesetzt	8,05	3,55	0,44

Mittel
0,50

Beobachtet						Gefunden	
VWasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	β Manganl. vorläufig	Hülfseisenlös.	β Manganl. schließlich	10 Zehntel Antimonlös. aeq. Manganl.	
I. 50	20	10	17,60	3,30	19,60	17,95	
50	20	10	17,75	8,95	22,20	17,72	
II. 50	10	10	17,70	4,50	20,00	17,75	
50	10	10	17,65	9,45	22,30	17,58	
III. 100	20	10	17,80	7,05	21,70	18,18	
100	20	10	17,75	7,95	22,10	18,12	
IV. 100	10	10	17,80	6,95	21,10	17,62	
100	10	10	17,85	10,40	22,85	17,65	
V. 200	20	10	17,35	11,30	23,15	17,50	
200	20	10	17,55	12,90	24,00	17,55	
VI. 200	10	10	18,00	9,05	22,15	17,63	
200	10	10	18,15	13,20	24,35	17,75	

Dafs die in der Schlufscolumne stehenden Zahlen in einzelnen Fällen so bedeutende Abweichungen von dem Sollverbrauch zeigen ist nicht auffallend, wenn man die Unsicherheit der Eisen-Manganreaction in salzsaurer Lösung in Erwägung zieht. Während diese Methode also für das Antimonoxyd, wo man nur Salzsäure anwenden kann, gänzlich verworfen werden mufs, verdienen jedoch die unter »vorläufig« stehenden Ziffern einige Beachtung. Es zeigen hier nämlich nur die in den Verdünnungen V und VI verbrauchten Manganmengen eine Abweichung gegen den Sollverbrauch, was sich aber dadurch erklären läfst, dafs bei VI, welche Proben trübe waren, wegen fehlender Säure ein Theil der Uebermangansäure nur zu Oxyd reducirt wurde, und dafs bei V, welche zwar klar, aber doch

nur eben so viel Säure enthielten, um das Oxyd in Lösung zu erhalten, ein Theil desselben der Oxydation entging. Unter diesen Voraussetzungen müssen bei IV, welche schwach trübe waren und dasselbe Säureverhältniß wie V hatten, beiderlei Fehler aufgetreten seyn und sich zufälligerweise compensirt haben.

Es wird demnach die Anwendung der Methode einzuschränken seyn auf die Verdünnungen I, II, III. In diesen bleibt die Flüssigkeit bis zum Momente der Röthung farblos: eine Chlorentwicklung findet nicht im Mindesten statt und die einmal hervorgerufene Färbung ist selbst beständiger als die bei der Eisenoxydulreaction in schwefelsaurer Lösung.

Es wurde ferner untersucht ob in Flüssigkeiten von dem Mischungsverhältniß 5 Wasser auf 1 Säure die zur Röthung der Lösung direct verbrauchte Menge der Mangaulösung proportional der Antimonmenge sey.

Sept. 24. Eine Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure erforderte zur Rothfärbung 0,04 Manganlösung, welche Menge also bei den folgenden Zahlen, wenn nicht die Flüssigkeit vorher schon gefärbt war, abgerechnet ist.

Wasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	γ Manganlösung	
100	20	5	6,30	} Summa
		5	6,26	
	hinzugesetzt	5	6,30	
		5	6,34	
100	20	2 × 5	12,58	} Summa
	hinzuges.	2 × 5	12,60	
100	20	4 × 5	25,16	

In Flüssigkeiten von diesem Säuregehalt ist also die verbrauchte Mangannenge völlig proportional der Antimonmenge.

Ogleich schon die Versuche vom Sept. 6 gezeigt hatten, daß ein geringerer Säuregehalt einen Fehler veranlaßt, wurden doch noch fernere Proben angestellt.

Sept. 25. Angebrachte Correction wegen der Färbung

0,04 Manganlösung bei 100 Wasser und 20 oder 40 Säure;
0,08 Manganlösung bei 400 Wasser und 20 Säure.

VWasser	Salzsäure	Zehntel Antimonlös.	γ Manganlösung
100	40	5	6,36
100	20	5	6,38
	hinzu-	5	6,36
	gesetzt	5	6,36
100	10	5	6,22
100	10	5	6,24
400	20	5	6,32
	hinzu-	5	6,34
	gesetzt	5	6,50 (trübe)

wodurch wiederholt die Nichtanwendbarkeit größerer Verdünnungen bestätigt wird.

§. 8. Verhalten der Weinstensäure neben den Oxydationen durch Chromsäure und Uebermangansäure.

In meiner früheren Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 95, S. 216) habe ich bereits angeführt, daß die Weinstensäure bei der (Arsenigsäure - Chromsäure- oder) Antimonoxyd-Chromsäure-Reaction ausgeschlossen bleiben müsse, weil sie zu falschen Resultaten führe, ebenso wie (S. 225) daß die Oxalsäure den Chromsäureverbrauch auf eine constante Menge von Eisenoxydul erhöhe.

Wiederholungen dieser Versuche ergaben:

Sept. 4.

Beobachtet					Gefunden
	Wasser	Schwe- felsäure	Fünfzigstel Eisenlös.	Wein- steinsäurelösung	1 Fünfzigstel Eisenlösung aeq. Chromlös.
I.	50	20	51,1	0	20,65
II.	100	10	51,5	0	20,85
III.	50	20	50,1	2	37,60
IV.	100	10	49,4	2	38,00

Der Mehrverbrauch in den beiden letzten Fällen rührt offenbar davon her, daß sich auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure Oxydationsproducte der Weinstensäure

gebildet haben. Es ist aber auch die Kaliumeiscyanidreaction unter diesen Umständen unsicher, indem sie mit großer Langsamkeit eintritt. Versucht man bei einer Probe mit Antimonoxyd etwa den aus III und IV für weinsteinsäurehaltige Lösungen abgeänderten relativen Titer der Eisen- und Chromlösung zu Grunde zu legen, so ergibt sich:

	Beobachtet					Gefunden
	VWasser	Salz- säure	Zehntel Antimonl.	VWein- steinsäurelösung	Chrom- lösung	Hülf- eisenl.
V.	100	20	10	0	25,15	11,2
VI.	100	20	10	2	33,30	11,1
						10 Zehntel Antimonlös. äeq. Chroml.
						20,65
						23,95

Legte man bei VI ebenfalls den Titer 0,404 zu Grunde, so würde man 27,46, also noch mehr abweichend berechnen.

Bei den durch Uebermangansäure bewirkten Oxydationen gab sich der Einfluß der Weinsteinsäure folgendermaßen zu erkennen.

September 3.

	VWasser	Schwe- felsäure	Zehntel Eisenlösung	VWein- steinsäurelösung	β Mangan- lösung
I.	100	20	10	0	15,80
II.	200	10	10	0	15,90
III.	100	20	10	2	16,65
IV.	200	10	10	2	17,50
			Zehntel Arsenlösung		
V.	100	20	10	0	18,15
VI.	100	20	10	2	20,45
		Salz- säure	Zehntel Antimonlös.		
VII.	100	20	10	0	16,00
VIII.	200	10	10	0	17,30
IX.	100	20	10	2	16,00
X.	200	10	10	2	16,75

Während bei der Arsenlösung V dunkelbraun gefärbt war, entfärbte sich VI in 5 Minuten. Nach 4 Stunden

wurden zu der bei V erhaltenen dunklen Flüssigkeit noch 2 CC. Weinstensäurelösung gesetzt, worauf ebenfalls in 5 Minuten eine Entfärbung eintrat.

Bei Eisenoxydul bewirkt die Gegenwart der Weinstensäure ebenfalls einen Mehrverbrauch des Oxydationsmittels.

Bei Antimonoxyd ist in der ersten Verdünnung die Weinstensäure unwirksam geblieben, in der andern hat sie sogar einen Minderverbrauch bewirkt. Dieser Erscheinung habe ich anfänglich keine Beachtung geschenkt, bis ich die in Folgendem zu beschreibende genauere Untersuchung derselben vornahm.

§. 9. Verhalten des Antimonoxyds gegen Uebermangansäure bei Gegenwart von Weinstensäure.

Hierüber hat Hr. Lenssen (Journ. f. pract. Chemie Bd. 78 S. 197) folgende Versuche mitgetheilt.

»1,2 Grm. *Tartarus emeticus* wurden zu $\frac{1}{2}$ Liter gelöst und zu folgenden zwei Versuchsreihen verwandt.

I. Einfluß des Wassers.				II. Einfluß der Säure.			
Wasser	Salz- säure	Antimon- lösung	Chamae- leon	Wasser	Salz- säure	Antimon- lösung	Chamae- leon
0	5	10	8,8	250	20	10	10,1
100	5	10	10,4	250	10	10	10,6
200	5	10	10,9	250	5	10	12,6
300	5	10	11,6	250	2	10	14,3
400	5	10	12,2				
500	5	10	14,7.				

Mit der Verdünnung d. h. der Abschwächung der Affinität der Säure durch die basische Massenwirkung des Wassers wächst die Oxydirbarkeit. «

Abgesehen von der gänzlichen Verkehrtheit dieser Erklärung (in der That vermindert sich mit der Verdünnung sowohl die Oxydirbarkeit des Antimonoxyds als auch die Reducirbarkeit der Uebermangansäure), ist sie auch unmotivirt, weil keine Rücksicht auf den möglichen Einfluß der Weinstensäure genommen wird. Diesen Einfluß unter

verschiedenen Bedingungen festzustellen war der Gegenstand der folgenden Versuche.

Zunächst bereitete ich eine Auflösung von 1,2 Grm. weinsteinsaurem Antimonoxyd-Kali (käufliches Salz, trübe Krystalle) in $\frac{1}{2}$ Liter — Lösung A — und eine mit dieser etwa gleich starke salzsaure Lösung von Antimonoxyd, durch Zusatz von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure zu 20 CC. der Zehntel-Antimonlösung — Lösung B. — (In der That war letztere etwas reicher im Antimongehalt, wegen der, erst später festgestellten Verunreinigung des käuflichen Brechweinsteins mit Weinstein.)

Bei Anwendung von je 5 CC. Salzsäure und 10 CC. jeder Lösung wurden verbraucht.

Sept. 17.

mit Wasser	bei A β Manganlösung	bei B
0	7,05	7,45
100	7,05	7,30
200	8,50	7,90
300	9,45	8,10
400	9,70	8,55
500	10,15	8,50

Hieraus ist deutlich zu ersehen, daß ein großer Theil des mit der Verdünnung steigenden Verbrauchs dem Einflusse der Weinsteinsäure zuzuschreiben ist. Daß aber die beiden ersten Zahlen jeder dieser Beobachtungsreihen unter sich wenig Differenz zeigten, führte auf die Vermuthung, daß in concentrirten Lösungen die Oxydation der Weinsteinsäure mehr zurücktreten werde gegen die lebhaftere Sauerstoffaufnahme des Antimonoxyds. Ich stellte deshalb die folgenden Parallelreihen an.

Sept. 30. Bei der Reihe A wurden je 5 CC. Zehntel-Antimonlösung mit 1 CC. Weinsteinsäurelösung vermischt, was gerade dem Mengenverhältniß im Brechweinstein entspricht; bei der Reihe B wurde keine Weinsteinsäure zugesetzt. Die bereits angebrachte Correction wegen der Färbung war

bei 300 CC. Flüssigkeit 0,06 Manganlösung

„ 100 „ „ 0,04 „
 „ 30 „ „ 0,02 „

	VVasser	Salzsäure	Zehntel Antimonl.	A γ Manganlösung	B
I.	300	40	5	7,34	7,36
II.	300	20	5	7,26	7,24
III.	300	10	5	7,74 bis 7,90	7,40 bis 7,44
IV.	100	40	5	7,36	7,36
V.	100	20	5	7,32	7,28
VI.	100	10	5	7,20	7,20
VII.	100	5	5	7,16 bis 7,22	7,16 bis 7,42
VIII.	30	20	5	7,32	7,34
IX.	30	10	5	7,34	7,32
X.	30	5	5	7,36	7,28
XI.	100	20	5	7,26	7,24
XII.	100	20	2×5	14,60	14,60
XIII.	100	20	3×5	21,90	21,82

Von diesen Proben verliefen sowohl in der Reihe *A* als *B* völlig normal I, II, V, VI, IX, X, XI, XII, XIII, d. h. die Flüssigkeiten blieben durchgehend klar, die Röthung trat plötzlich ein und hielt längere Zeit an. Bei III und VII war das Eintreten der Röthung unbestimmt zwischen den angegebenen Zahlen, IV und VIII entfärbten sich schnell wegen zu großen Salzsäureüberschusses. Die Proben XI bis XIII dagegen beweisen, daß in dieser Verdünnung der Manganverbrauch vollständig proportional dem Antimongehalt und unabhängig sey von dem Weinsteinsäurezusatz (wenn derselbe 1 Atom zweibasische Säure auf 1 Atom Antimonoxyd nicht übersteigt). Demnach konnte versucht werden, in einigen nach diesem Verhältniß zusammengesetzten Doppelsalzen das Antimon volumetrisch zu bestimmen.

Zur Ermittlung des absoluten Titors der Manganlösung wählte ich, bei diesem Zweck, ohne damit die Vergleichung mit der Verbindung eines andern Metalles auszuschiessen, eine Antimonverbindung, den auf der Caspari-zeche bei Arnsberg in vorzüglicher Reinheit brechenden

Antimonglanz. Von einer durch Pulvern gleichmäfsig gemischten Probe aus dem Innern einer sehr reinen Stufe gaben 18,779 Grm. (nachdem diese durch Wasserstoffgas beinahe vollständig reducirt und das rückständige Metall in einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali gelöst war) 0,0597 Grm. unlöslichen Rückstand, also ziemlich genau $\frac{1}{3}$ Proc., in welcher Höhe auch Schneider (Pogg. Ann. Bd. 98, S. 296) den Quarzgehalt dieses von ihm untersuchten Erzes im Mittel gefunden hat. Indem ich das Atomgewicht des Antimons mit Dexter gleich 122,34 annehme, würden also 100 Th. dieses Erzes 85,61 Th. Antimonoxyd entsprechen.

Als Materialien für die Bestimmung des Antimonoxys wählte ich die folgenden Verbindungen.

1. *Weinsteinsaures Antimonoxyd - Kali.* Dieses war dargestellt worden durch Extrahiren des käuflichen Salzes (trübe Krystalle) mit einer unzureichenden Menge kalten Wassers und Eindampfen der filtrirten Lösung unter der Luftpumpe. Die erhaltenen Krystalle, einige Tage zwischen Papier getrocknet, waren vollkommen durchsichtig. Dafs dieses Salz nach der Formel $\text{KO, Sb}_3, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{HO}$ zusammengesetzt ist, unterliegt keinem Zweifel.

2. Das zur Bereitung von 1. verwendete rohe Salz, wahrscheinlich weinsteinhaltig.

3. *Weinsteinsaurer Antimonoxyd - Baryt.* Dieses Salz hatte ich bereits vor mehreren Jahren durch doppelte Zersetzung verdünnter Lösungen von äquivalenten Mengen Chlorbarium und weinsteinsaurem Antimonoxyd-Ammoniumoxyd dargestellt und den erhaltenen Niederschlag durch Umkrystallisiren gereinigt. Da es in der Zwischenzeit verwittert seyn konnte, so löste ich einen Theil davon in heifsem Wasser und trocknete die durch Erkalten sich abscheidenden Krystalle zwischen Papier so vollständig als möglich.

Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes sind von Dumas und Piria Analysen angestellt worden. (Gmelin

Handbuch der Chemie, Aufl. 4, Bd. 5, S. 414). Diese fanden¹⁾, indem sie erst das Antimon durch Schwefelwasserstoff entfernten und aus dem Filtrat den Baryt niederschlugen 19,85 Proc. Baryt. Auf die Kohlenstoffbestimmung (11,74 Proc.) legen sie kein Gewicht, insofern bei der Verbrennung der Baryt Kohlensäure zurückgehalten habe. Die Wasserstoffbestimmung (1,72 Proc.) allein²⁾ veranlafte sie, dem krystallisirten Salze den etwas abnormen Krystallwassergehalt von $2\frac{1}{2}$ Aeq. beizulegen, während Gmelin 2 Aeq. annimmt.

Indem ich glaubte, dafs bei der Abscheidung des Schwefelantimons, durch Schwefelsäurebildung, sich leicht Baryt mit demselben niederschlagen könne, habe ich vor mehreren Jahren versucht den Barytgehalt des Salzes direct zu bestimmen³⁾. Die angegebenen Mengen wurden in der etwa 200 fachen Menge Wassers, unter Zusatz von so viel Salzsäure, dafs die Flüssigkeit wieder klar wurde, gelöst und sodann in der Wärme durch zugesetzte verdünnte Schwefelsäure der schwefelsaure Baryt abgeschieden. Der Niederschlag wurde heifs abfiltrirt, erst mit verdünnter Salzsäure bis das Filtrat nicht mehr von Schwefelwasserstoff gefärbt wurde, dann mit Wasser gewaschen. Bei einer der Proben wurde aus dem Filtrat das Antimon durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, abfiltrirt, der nach dem vorläufigen Trocknen vom Filtrum trennbare Theil des Schwefelantimons bei 200° getrocknet und der auf dem Filtrum zurückgebliebene Theil volumetrisch mittelst Chromsäure und Eisenoxydul bestimmt.

1) Soviel ich mich aus einer früheren Durchsicht des Originals erinnere.

2) Man findet bei den besten Elementaranalysen häufig 0,1 Proc. Wasserstoff zu viel.

3) Diese Versuche zielten auf eine Atomgewichtsbestimmung des Antimons. Indessen gelang es mir nicht, das Salz bei 215° zu trocknen, ohne dafs sich Spuren brenzlicher Producte entwickelten.

	Gefunden Proc. Baryt
I. 1,8242 Grm. gaben 0,5730 Grm. schwefelsauren Baryt	20,62
II. 5,0108 Grm. gaben 4,6358 bei 130° getrockneten Rückstand; hiervon 4,5985 Grm. gaben 1,5503 Grm. schwefels. Baryt . .	20,48
III. 4,4013 Grm. gaben 1,3656 Grm. schwefelsauren Baryt	20,37
IV. 5,2310 Grm. gaben 4,6965 bei 215° getrockneten Rückstand; hiervon 4,6885 gaben 1,6205 Grm. schwefels. Baryt . .	20,38
Mittel	20,46.

Ferner 1,8242 Grm. gaben 0,8110 Grm. getrocknetes Schwefelantimon. Der Rest davon auf dem Filtrum erforderte 2,6 CC. Achtel-Chromsäurelösung, aeq. 0,0280 Grm. Schwefelantimon. Im Ganzen also 0,8390 Grm. Schwefelantimon, aeq. 39,53 Proc. Antimonoxyd. Die Resultate sind also:

	Dumas u. Piria.	Kessler.	Berechn. nach Formel Ba O, Sb O ₃ , C ₈ H ₄ O ₁₀ + 2 aq.	Berechn. nach Formel Ba O, Sb O ₃ , C ₈ H ₄ O ₁₀ + 2½ aq.
Baryterde	19,85	20,46	20,52	20,28
Antimonoxyd	—	39,53	39,24	38,78
Kohlenstoff	11,74	—	12,87	12,72
Wasserstoff	1,72	—	1,61	1,72
Sauerstoff	—	—	25,76	26,50
			100,00	100,00.

Ich nehme daher nur 2 At. Wasser in dem krystallisirten Salze an.

4. *Weinsteinsaurer Antimonoxyd-Strontian.* Gepulverter Brechweinstein wurde in einer fast gesättigten Lösung von salpetersaurem Strontian gelöst, die Flüssigkeit im Wasserbade allmählig erhitzt. Die dadurch erhaltenen Krystalle, mit heißem Wasser gewaschen wurden durch öfteres Schütteln mit kaltem Wasser theilweise gelöst und durch Erhitzen krystallisirt. Diese Krystalle ebenfalls mit

heißem Wasser abgespült wurden im Wasserbade getrocknet.

Die früher von mir (Pogg. Ann. Bd. 75 S. 410) angegebene Zusammensetzung dieses Salzes, SrO , SbO_3 , $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ ist von Marignac (vgl. Kopp, Jahresbericht 1859 S. 286) bestätigt worden. In einer Hinsicht muß ich jedoch meine früheren Angaben berichtigen, wonach dieses Salz bei 220° nur $\frac{1}{4}$ Proc. Wasser verlieren sollte. Es würde hiernach sich nicht ebenso wie die übrigen Salze von analoger Zusammensetzung verhalten, welche nach Dumas und Piria sämtlich 2 Atome des Constitutionswassers verlieren. Indem ich damals das Trocknen im Luftbade im bedeckten Tiegel vorgenommen, ist der Wasserverlust wohl zu gering ausgefallen. Ich habe daher später diesen Versuch wiederholt und gefunden, daß

8,3944 Gramm, bei 100° getrocknetes Salz, bei 200 bis 220° im Oelbade in einem Strome trockner Luft erhitzt, bis das Gewicht nach mehrstündigem Erhitzen sich nur noch um 1 Mllgrm. verringerte, hinterließen 7,9238 Grm. Rückstand, der Wasserverlust betrug also 5,60 Proc., während 2 Atom aus der Formel SrO , SbO_3 , $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$ 5,45 Proc. entsprechen würden.

5. Die zur Bereitung des vorigen Salzes benutzte erste wahrscheinlich mit salpetersaurem Strontian verunreinigte Krystallisation.

6. *Schwefelsaures Eisenoxydul Ammoniumoxyd* nach der Vorschrift von Mohr (Titrimethode, Aufl. 2, S. 155) bereitet.

Die abgewogenen Mengen Antimonglanz wurden in je 50 CC. Salzsäure bei gelinder Wärme gelöst. Der noch absorbirte Schwefelwasserstoff wurde aber, um nicht Antimonchlorid zu verflüchtigen, nicht durch Kochen ausgetrieben, sondern durch eine zur Bildung des Sulphochlorids hinreichende Menge einer salzsauren Lösung von Quecksilberchlorid entfernt. Das Ganze wurde nach dem Abkühlen auf 100 CC. verdünnt. Das geringe Volum, welches der Niederschlag einnahm, konnte vernachlässigt werden.

Jedes der weinsteinsäuren Salze wurde in 30 CC. Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit auf 100 CC. verdünnt; das Eisendoppelsalz mit 10 CC. Schwefelsäure auf 100 CC. gelöst.

Nachdem diese Lösungen sämtlich vorher mit demselben Meßgefäße bereitet und die kurze Zeit bis zu ihrer Verwendung in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt waren, wurden zu jeder Probe mittelst derselben Vollpipette 5 CC. abgemessen und bei den Antimonhaltigen mit 20 CC. Salzsäure und 100 CC. Wasser, bei dem Eisendoppelsalz mit 10 CC. Schwefelsäure und 100 CC. Wasser vor der Prüfung mittelst Manganlösung vermischt. Der Titer der letzteren ist nach der angeführten Zusammensetzung des Antimonglanzes berechnet.

October 7.

Antimonglanz Mllgrm.	$\frac{1}{20}$ der Lösung erforderten γ Manganlösung CC.	1 CC. γ Manganlösungequiv. Antimonglanz Antimonoxyd Mllgrm. Mllgrm.	
959,8	13,34	3,597	
	13,36	3,592	
862,8	11,98	3,600	
	11,98	3,600	
		Mittel 3,597	3,079

	Angewendete Menge d. Salzes Mllgrm.	$\frac{1}{20}$ der Lösung erf. γ Manganl. CC.		In 100 Theilen gefunden Antimonoxyd		In 100 Thn. berechnet Antimonoxyd
		I	II	I	II	
1. Kalisalz, rein	1629,4	11,50	11,50	43,47	43,47	43,74
2. Kalisalz, unrein	1632,1	11,12	11,10	41,96	41,88	—
3. Barytsalz	1732,0	11,10	11,12	39,45	39,52	39,24
4. Strontiansalz, rein	1632,4	11,72	11,76	44,23	44,38	44,32
5. Strontiansalz, unrein	1630,4	11,50	11,52	43,44	43,52	—
6. Eisendoppel- salz	3931,8	11,86	11,84	(Eisenoxydul)	(Eisenoxydul)	
				18,30	18,36	18,37

Indem schon vorher (§. 9, Sept. 30 XI bis XIII) gezeigt wurde, daß man auch bei Anwendung der zwei- oder dreifachen Menge der hier zur Analyse gebrauchten Antimon-

verbindungen übereinstimmende Resultate bei der Mischung von 100 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure erhält, so dürfte sich diese Methode innerhalb der angegebenen Grenzen, wenn auch nur für beschränkte Zwecke eignen. Nöthigenfalls könnte man durch eine vorläufige Probe den Antimongehalt annähernd bestimmen und danach die zu wählenden Verhältnisse zwischen der Menge der Substanz, Säure und Wasser bemessen.

Iserlohn im November 1862.

III. *Ueber das Verhalten einiger Farbstoffe im Sonnenspectrum; von Dr. J. Haerlin.*

Obwohl seit Brewster's Arbeiten über das Verhalten der Farbstofflösungen im Sonnenspectrum mehrere darauf bezügliche weitere Untersuchungen erschienen sind, und besonders J. Müller (Diese Ann. Bd. 72 S. 76) eine Anzahl gefärbter Lösungen einer genaueren Prüfung unterworfen hat, ist doch in fast allen bisherigen Arbeiten allein die Tendenz ersichtlich, physikalische Fragen allgemeinerer Art zur Lösung zu bringen und eine etwas umfassendere Vergleichung einiger ihrer Färbung nach ähnlicher Farbstoffe zum Zweck ihrer Charakterisirung meines Wissens noch nicht versucht. Auf den Nutzen dieser letzteren machte zwar Hr. Prof. Hoppe in seiner Abhandlung »über das Verhalten des Blutfarbstoffes im Sonnenspectrum« (Virchow's Arch. Bd. 23) schon aufmerksam; auch muß jene um so wichtiger erscheinen, als es im Ganzen sehr an geeigneten objectiven Mitteln zur Unterscheidung der Farbstoffe fehlt, die subjectiven Eindrücke aber, welche die feinen Nüancen der Färbungen im Auge hervorrufen, und auf welche sich häufig die Unterscheidung sowohl, als die technische Bewegung stützen, sind eben offenbar durch nichts anderes bedingt,