

Wasserstoff vorgetäuscht. Ich habe bei den vielen Hundert verschiedenen Kohlen, die ich verschwelt habe, kein einziges Schwelgas gefunden, das nicht erhebliche Mengen Wasserstoff enthält. Der Wasserstoffgehalt des Schwelgases ist im Gegenteil höchst charakteristisch für die Temperatur des Drehofens und kann bei ein und derselben Kohle geradezu zur Temperaturbestimmung herangezogen werden. Bei der Lohbergkohle schwankt z. B. der Wasserstoff zwischen 5 und 8 %, was nach der vorstehenden Gasanalysetabelle auf eine Drehofentemperatur von 485–500° schließen läßt. [A. 199.]

Magnetochemische Untersuchungen.

Von E. WEDEKIND.

Nach einem in der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn gehaltenen Vortrage ¹⁾.

(Eingeg. 29./10. 1923.)

In den meisten anorganischen Lehrbüchern wird der Magnetismus nur erwähnt als charakteristische physikalische Eigenschaft der Metalle Eisen, Nickel und Kobalt, deren magnetische Eigenschaften schon lange allgemein bekannt sind. Die in neuerer Zeit gemachten Beobachtungen über das Auftreten von Magnetismus in bestimmten Verbindungen aus praktisch unmagnetischen Elementen sowie über das Verschwinden dieser Eigenschaft in gewissen Verbindungen, deren eine Komponente ein ausgesprochen magnetisches Metall ist, hat gerade in den Kreisen der Chemiker nicht allzu viel Beachtung gefunden, während Physiker ²⁾, neuerdings besonders die Atomphysiker ³⁾, dieses Gebiet mit Interesse verfolgen und für ihre Probleme verwerten.

Was zunächst die Magnetisierbarkeit der Legierungen ferromagnetischer Metalle betrifft, so sind nach den Untersuchungen von Tammann ⁴⁾ und von Honda ⁵⁾ die binären Verbindungen mit anderen Metallen fast durchweg nicht merklich magnetisierbar im Gegensatz zu den Mischkristallen, welche die ferromagnetischen Metalle als Lösungsmittel mit den anderen Metallen bilden. Andererseits sind Mischkristalle, welche als Lösungen ferromagnetischer Metalle in nicht magnetisierbaren Metallen aufzufassen sind, unmagnetisch, was sogar eintritt, wenn in ihnen ferromagnetische Kristalle aufgelöst sind (es gibt z. B. unmagnetische Nickel-Kobalt-Legierungen). Der Ferromagnetismus der Legierungen ist in bezug auf seine Abhängigkeit von der Konzentration dadurch bestimmt, daß er an besondere Kristallarten gebunden ist. Im übrigen ist der Einfluß etwa vorhandener chemischer Verbindungen vorherrschend, insofern, als diese den Ferromagnetismus der Hauptkomponente herunterdrücken oder ganz vernichten. Hieraus kann man schon schließen, daß wohldefinierte chemische Verbindungen ferromagnetischer Metalle den Molekülen eigentümliche Magnetisierbarkeiten besitzen; der Magnetismus binärer, eventuell auch ternärer Systeme ist also eine molekulare Eigenschaft. Das gilt nicht nur von den Verbindungen mit anderen Metallen, deren Charakterisierung meistens nur auf metallographischem Wege möglich ist, sondern besonders von den Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen (Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Bor usw.). Wohl bekannt ist z. B. der enorme Unterschied in den magnetischen Eigenschaften des metallischen Eisens und seines Oxydes Fe_2O_3 . Die Eisenoxyde weisen aber auch zugleich einen gewissen Widerspruch gegen diese Regel auf in der Existenz des stark magnetischen Fe_3O_4 (Magnetstein oder Eisenhammerschlag). Die hier vorliegenden Verhältnisse sind hauptsächlich durch Untersuchungen von S. Hilpert ⁶⁾, der die sogenannten Ferrite von der allgemeinen Formel $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ magnetochemisch untersuchte, geklärt worden. Die Ferrite der Alkalien, der alkalischen Erden, des Zinks und des Bleies sind an sich unmagnetisch und werden erst beim Glühen magnetisierbar. Bedeutend stärker magnetisch sind die Verbindungen des Cupri-, Kobalto- und Ferrooxydes mit Eisenoxyd; sie fallen bei der Synthese direkt in magnetischen Zustände aus und sind nahezu schwarz im Gegensatz zu den hellroten unmagnetischen Fällungen. Diese Ferrite sind dem Eisen insofern ähnlich, als sie beim Überschreiten gewisser Temperaturen ihren Magnetismus verlieren. Die Permeabilität des Kupferferrites ist von derselben Größen-

ordnung wie diejenige des Magnetsteinsteins; der Umwandlungspunkt liegt bei 280°. Sehr eigenartig ist das Verhalten des Blei-Cupriferrites, das auch die vom technischen Standpunkt interessante Eigenschaft besitzt, nahezu ein elektrischer Isolator zu sein, um zugleich starken temporären Magnetismus zu besitzen. Die Verbindungen des Eisenoxydes bilden offenbar nur dann magnetische Modifikationen, wenn es zu ihnen als Säure auftritt; daraus ergibt sich auch eine Erklärung für die hohe Magnetisierbarkeit des Eisenoxyduloxides $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, das als Ferroferrit aufzufassen ist, in welchem die sehr schwachen magnetischen Eigenschaften des Ferrooxydes keine wesentliche Rolle spielen. In diesem Zusammenhange ist die Existenz eines magnetischen Ferrioxides von Interesse, das als Ferriferit ($\text{Fe}_3\text{O}_2 \cdot 2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$) zu formulieren ist. Es geht bei starkem Erhitzen unter Verlust seiner Magnetisierbarkeit in gewöhnliches Ferrioxyd über. Von den sonstigen Verbindungen des Eisens weiß man — soweit sie darauf geprüft sind — daß sie wesentlich schwächer magnetisch sind als das Metall selbst. Weniger bekannt dagegen dürfte die Tatsache sein, der hier gedacht sei, daß es auch diamagnetische Verbindungen der ferromagnetischen Metalle gibt, wie Eisen- und Nickelcarbonyl, Ferrocyanalium, die meisten Kobaltsalze usw.

Wenn man jetzt diese Betrachtungen über die Änderung der magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle beim Übergang in einfache Verbindungen auf diejenigen Metalle ausdehnt, welche dem Eisen im periodischen System der Elemente vorangehen, also zunächst auf Mangan, so findet man hier das umgekehrte Verhältnis, insofern, als diese an sich nicht oder kaum magnetischen Elemente mit gewissen Metalloiden relativ stark magnetische Verbindungen zu bilden vermögen, während umgekehrt die ferromagnetischen Metalle, namentlich durch Zugabe von Mangan ihre Magnetisierbarkeit mehr oder weniger einbüßen. Allgemein bekannt dürften die Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen sein, auf die ich hier wegen des mir zur Verfügung stehenden Raumes ebenso wenig eingehen will wie auf die bestimmten ferromagnetischen Verbindungen des Mangans (Borid, Phosphor, Antimonid usw. ⁷⁾).

Die weiteren Untersuchungen gingen von folgenden Gesichtspunkten aus:

1. Die Metalle Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Chrom usw. bilden in der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems der Elemente eine natürliche Gruppe, in der die drei zuerst genannten Metalle als solche ferromagnetisch sind, während das dem Eisen am nächsten stehende Element, das Mangan, das an sich nicht magnetisch ist, bestimmte ferromagnetische Verbindungen bildet.

Es war demnach festzustellen, ob oder bis zu welchem Grade ein derartiger „latenter“ Magnetismus auch den folgenden Metallen Chrom, Vanadium und Titan innewohnt.

2. Da der Magnetismus gewisser Manganverbindungen sich als eine ausgesprochen molekulare Eigenschaft erwiesen hatte, war der Einfluß der zweiten Komponente (es handelt sich meistens um binäre Verbindungen) zu untersuchen. Die Erfahrungen bei den Manganverbindungen hatten gelehrt, daß die Natur der zweiten Komponente zwar von Bedeutung, aber nicht entscheidend ist. Auffallend ist, daß gerade diamagnetische Elemente, wie Bor, Antimon, Arsen usw. ferromagnetische Manganverbindungen bilden.

3. Maßgebend für das Auftreten der magnetischen Eigenschaften ist vielmehr die stöchiometrische Zusammensetzung, wie z. B. die Beobachtungen über das System Mangan-Bor ergeben haben: Schmelzen der beiden Komponenten sind magnetisch, aber nur infolge der Anwesenheit des eigentlichen Trägers dieser Eigenschaft des Monoborides MnB , während das gleichzeitig vorhandene Diborid MnB_2 nicht ferromagnetisch ist. Daß auch graduelle Unterschiede in der Permeabilität von der chemischen Zusammensetzung abhängen, lehrte die Untersuchung der Antimonide MnSb und Mn_2Sb , sowie der Arsenide MnAs und Mn_2As_2 . Andererseits kann dieselbe Komponente bei einem ferromagnetischen und bei einem latent magnetischen Metalle ganz entgegengesetzte Wirkungen hervorrufen, wie der Fall der Eisenarsenide zeigt, welche im Gegensatz zu den Manganarseniden ganz unmagnetisch sind. Hieraus ergibt sich, daß die Valenzstufe, d. i. die Wertigkeit des latentmagnetischen Metalles, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Hieran schließt sich die Frage, welcher Valenzstufe bei mehrwertigen Metallen, wie beim Mangan, das Maximum der Magnetisierbarkeit zukommt. Ein Überblick über die bekanntesten ferromagnetischen Manganverbindungen lehrt nun, daß sie mit einer Ausnahme (Manganzinn) typisch dreiwertige Elemente enthalten, wie Bor, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Das Maximum der Magnetisierbarkeit liegt nun in jeder Reihe bei dem Verhältnis 1:1 der Komponenten, z. B. in den Verbindungen

¹⁾ Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 36, 466 [1923].

²⁾ Hier spielen die Magnetonen von P. Weiß eine besondere Rolle, vgl. E. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 105.

³⁾ Vgl. unter anderem A. Sommerfeld, Ztschr. f. Physik, Bd. 19, 221 ff. [1923] und W. Gerlach, „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften II“, S. 124 ff.: Über Magnetismus und Atombau.

⁴⁾ Vgl. Ztschr. f. phys. Chem. 65, 73 [1909].

⁵⁾ Vgl. Ann. Phys. 32, 1005 [1910].

⁶⁾ Vgl. Ber. d. d. Chem. Ges. 42, 2248 [1909].

⁷⁾ Vgl. E. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 44 u. 48.

MnB, MnAs und MnSb. Das Mangan wird also in diesen einfachen Verbindungen dreiwertig sein, woraus zu schließen ist, daß dieses Metall das Maximum seiner latenten Magnetisierbarkeit im dreiwertigen Zustande entfaltet. Hiermit würde die Beobachtung harmonisieren, daß die bisher untersuchten Verbindungen des Mangans mit zweiwertigen Elementen (Sulfid, Selenid, Tellurid usw.) wesentlich schwächer magnetisch — jedenfalls nicht mehr ferromagnetisch — sind, wie die eben erwähnten Verbindungen mit dreiwertigen Elementen.

In der unter 1. angeführten Horizontalreihe des periodischen Systems der Elemente

Ti(48,1), V(51), Cr(52), Mn(54,9), Fe(55,84), Co(58,97), Ni(58,68)

steht dem Mangan von links am nächsten das Chrom. Die Existenz magnetischer Chromoxyde ist schon aus den Zeiten von Fr. Wöhler⁸⁾ und A. Geuther⁹⁾ bekannt; später sind diese Untersuchungen wieder von J. Shukow¹⁰⁾ aufgenommen worden: danach gibt es zwei ferromagnetische Chromoxyde, Cr_2O_3 und Cr_2O_4 . Letzteres entsteht durch thermische Zersetzung von Chromylchloriddämpfen und ist etwa dreimal stärker magnetisch als das Oxyd Cr_2O_3 , welches durch Erhitzen von Chromsäure auf bestimmter Temperatur (500—510°) gewonnen wird. Die Bestimmung des Sauerstoffverlustes (A), der Reaktionstemperatur (B) und des spezifischen Magnetismus (C) führte zu folgenden Zahlen:

A	B	C
16,7 %	510—515°	1800
14,1 %	505—510°	6800
13,8 %	515—520°	6450
13,2 %	500—510°	6600

Die Oxyde Cr_2O_3 und Cr_2O_4 können als Verbindungen des Chromtrioxydes CrO_3 mit Chromsesquioxyd Cr_2O_3 aufgefaßt werden, entsprechend den Formeln $2\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ ¹¹⁾. Diese beiden Oxyde sind also Analoga des Magneteisensteins Fe_3O_4 , der als eine salzartige Verbindung von zwei- und dreiwertigem Eisen zu betrachten ist. Nur liegt beim Chrom der Fall viel eigenartiger als beim Eisen, dem Prototyp der ferromagnetischen Metalle; denn das Chrommetall selbst ist nur ganz schwach paramagnetisch und liefert trotzdem zwei ferromagnetische, salzartige Oxyde, deren Komponenten (CrO_3 und Cr_2O_3) selbst nur schwach paramagnetisch sind. Alle Bemühungen, weitere ferromagnetische Chromverbindungen aufzufinden, waren bisher vergeblich. Dagegen kennt man verschiedene Verbindungen, die zum mindesten als stark paramagnetisch bezeichnet werden können (vgl. weiter unten).

Der nächste Nachbar des Chroms ist das Vanadium, das als solches nur sehr schwach paramagnetisch ist ($\chi = +3,8 \cdot 10^{-6}$). Eine systematische Untersuchung¹²⁾ der verschiedenen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Vanadiums ergab, daß dieses Metall ebenfalls latenten Magnetismus — wenn auch in schwächerem Grade als Mangan und Chrom — besitzt: die höchste Suszeptibilität zeigt das Monoxyd VO, welches stärker magnetisch ist als Mangandioxyd und Chromioxyd, und etwa $\frac{1}{2}$ mal so stark magnetisch wie Ferrioxyd. In absteigender Reihe folgen die Oxyde V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 . Merkwürdig ist, daß die Reihenfolge der Sulfide nach ihrer Magnetisierbarkeit derjenigen der Oxyde gerade entgegengesetzt ist; die Natur der zweiten Komponente hat also in diesem Falle einen bestimmenden Einfluß. Ferromagnetische Verbindungen sind in dieser Reihe nicht aufgefunden worden. Die Magnetisierbarkeit nimmt also in der Reihe Fe, Mn, Cr, V... mit sinkendem Atomgewicht ab.

Es ließ sich daher voraussehen, daß das nächste Element, das Titan, das in mancher Beziehung noch Ähnlichkeit hat mit den vorhergehenden Metallen, in Form bestimmter Verbindungen magnetisierbar sei, und daß ferner hier das Minimum der paramagnetischen Suszeptibilität dieser Reihe liegen wird, da das dem Titan folgende Scandium bereits diamagnetisch ist (Scandium ist bisher nur als Oxyd gemessen worden). Diese Annahmen wurden durch Messungen an einer Reihe von Titanverbindungen bestätigt¹³⁾. Die Suszeptibilitäten sind im allgemeinen wesentlich geringer als bei den entsprechenden Vanadiumverbindungen; das Maximum wurde, wie in der Reihe des Chroms, bei einem salzartigen Oxyd: Ti_2O_3 gefunden ($\chi \cdot 10^{-6} = +8,1$).

Die Abnahme der Magnetisierbarkeit mit sinkendem Atomgewicht in der Reihe Mangan, Chrom, Vanadium und Titan geht aus folgendem Vergleich der Sulfide vom Typus MeS hervor:

	MnS	CrS	VS	TiS
$\chi \cdot 10^{-6}$	+44,32	+28,40	+7,22	+5,4
n = Magnetonezahl	15	12	6	5
Atomgewicht der Metalle	54,93	52,0	51,0	48,1

Der oben unter 2. angeführte Gesichtspunkt hat bei den Chrom-, Vanadium- und Titanverbindungen zu keinen greifbaren Ergebnissen geführt: die Natur der zweiten Komponente scheint bei den einzelnen latentmagnetischen Metallen verschieden zu wirken; wenigstens konnte mit dreiwertigen Elementen, wie Bor, Antimon, Stickstoff usw., die beim Mangan von Bedeutung waren, eine besondere Steigerung der Magnetisierbarkeit nicht beobachtet werden; auch hat mitunter ein und dasselbe Element bei verschiedenen latentmagnetischen Metallen den entgegengesetzten Effekt.

Um so deutlicher tritt auch bei den bisher untersuchten Verbindungen des Chroms, Vanadiums und Titans der schon beim Mangan beobachtete Einfluß der stöchiometrischen Zusammensetzung, d. h. der Valenzstufe, hervor (vgl. Punkt 3).

Wenn man einen tieferen Einblick in die Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und Wertigkeit der paramagnetischen Metalle mit mehreren Valenzstufen tun will, so muß die zweite Komponente so gewählt werden, daß sie gut definierte Verbindungen tunlichst von allen Wertigkeitsstufen des betreffenden Metalles gibt. Diese Forderung läßt sich, wenn es sich um den Vergleich mehrerer latentmagnetischer Metalle handelt, selten ganz genügen, aber man nähert sich ihr, wenn man als zweite Komponente Sauerstoff oder Schwefel wählt, welche durchweg mehrere Verbindungsformen liefern.

Beim Mangan kommt nur die Reihe der Oxyde in Betracht, da nur ein Sulfid vorhanden ist. Gemessen wurden folgende Oxyde:

II		
MnO	Mn_2O_3	Mn_3O_4
$\chi = +56,16 \cdot 10^{-6}$	$\chi = +41,99 \cdot 10^{-6}$	$\chi = +65,5 \cdot 10^{-6}$
	IV	
	MnO_2	
	$\chi = +46,58 \cdot 10^{-6}$	

Da die Oxyde des sechs- und siebenwertigen Mangans nicht für Messungen geeignet sind, wurden Salze der entsprechenden Säuren zum Vergleich gewählt.

VI	VII
Bariummanganat	Kaliumpermanganat
$\chi = +10,1 \cdot 10^{-6}$	$\chi = +0,18 \cdot 10^{-6}$

Somit nimmt die Suszeptibilität der Sauerstoffverbindungen des Mangans mit steigender Wertigkeit ab. Eine Sonderstellung nehmen die beiden gemischten Oxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 ein, welche keine selbständige Valenzstufe repräsentieren, sondern salzartige Oxyde sind, welche dem Magneteisenstein Fe_3O_4 und den magnetischen Chromoxyden Cr_2O_3 oder Cr_2O_4 entsprechen. Das Maximum liegt bei dem Oxyd Mn_3O_4 ; hier ist die Beziehung zu dem salzartigen Charakter des Oxydes ohne weiteres klar, da das Zwischenoxyd Mn_3O_4 aus rein chemischen Gründen schon lange als Manganosalz der orthomanganigen Säure aufgefaßt wird.

Von Chromoxyden, die einer bestimmten Wertigkeitsstufe entsprechen, wurden untersucht das Sesquioxyd Cr_2O_3 und das Trioxyd CrO_3 ; während das Chrommetall selbst eine Suszeptibilität von $+3,75 \cdot 10^{-6}$ zeigt, hat das Oxyd des dreiwertigen Metalles eine solche von $+25,27 \cdot 10^{-6}$, um im sechswertigen Zustande auf $+0,75 \cdot 10^{-6}$ zu sinken. Das bis jetzt unbekannte Oxyd des fünfwertigen Metalles müßte dazwischen liegen: ein organisches Derivat desselben zeigte tatsächlich $\chi = +6,2 \cdot 10^{-6}$. Man findet hier also dieselbe Regelmäßigkeit wie beim Mangan und Vanadium: die Suszeptibilität nimmt in der Reihe der Oxyde mit steigendem Sauerstoffgehalt, d. h. mit der Wertigkeit des Metalles ab.

Einen eigenartigen Fall stellt das Kupfer dar, welches an sich schwach diamagnetisch ist, in vielen Cuprverbindungen aber starken Paramagnetismus zeigt, während die Cuproverbindungen meistens diamagnetisch sind.

Eine isolierte Gruppe von paramagnetischen Stoffen wird durch die seltenen Erden gebildet. Das Diagramm auf S. 89 gibt die periodischen Beziehungen zwischen Atommagnetismus

⁸⁾ Liebigs Annalen 111, 117 [1859].

⁹⁾ l. c. 118, 62 [1861].

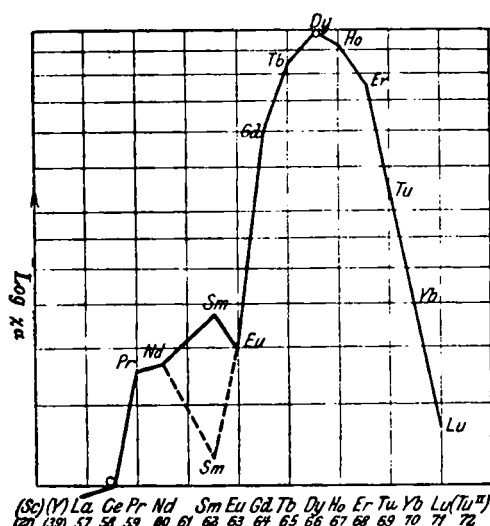
¹⁰⁾ Compt. rend. 146, 1396 [1908].

¹¹⁾ Von den drei Chromsulfiden hat ebenfalls die salzartige Verbindung Cr_2S_5 die höchste Suszeptibilität.

¹²⁾ Wedekind u. Horst, Ber. d. d. Chem. Ges. 35, 269 [1912].

¹³⁾ Vgl. Wedekind u. Hausknecht, Ber. d. d. Chem. Ges. 36, 3763 [1913].

(χ) und Ordnungszahlen wieder¹⁴⁾, die auf Grund anderer Eigenschaften auch sonst hervortreten. Die Gruppe der seltenen Erdelemente vom Lanthan bis zum Lutetium erscheint dadurch nicht so isoliert, was besonders bei der allgemeinen Suszeptibilitäts-Atomgewichtskurve von Honda¹⁵⁾ in die Augen fällt, wenn man die dort vorhandene — von den seltenen Erdmetallen herrührende — Lücke durch die hier wiedergegebene besondere Kurve¹⁶⁾ ausfüllt. Auch



die sogenannte magnetische Reihe (beginnend mit den ferromagnetischen oder stark paramagnetischen Elementen und endigend mit den relativ stark diamagnetischen Elementen) ist nunmehr vervollständigt durch Einreihung der para- oder diamagnetischen Erdmetalle. Die bei anderen magnetischen Stoffen bereits beobachtete Beziehung zwischen Farbe und Magnetisierbarkeit findet sich auch bei den seltenen Erden wieder, insofern wenigstens die sogenannten „bunten“ Erden, wie Erbium-, Praseodym- und Neodymoxyd auch paramagnetisch sind (ebenso die gelbliche Samarerde und das schwach rosa gefärbte Europiumoxyd).

Die verschiedenen bisher geschilderten Beziehungen¹⁷⁾ zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung sind nicht nur für rein magnetochemische Betrachtungen von Interesse, sondern dürften, wie schon bei den salzartigen Verbindungen angedeutet, gelegentlich für die Erforschung der Molekularstruktur, vielleicht auch der Molekülverbindungen von Bedeutung sein. Hierher gehört z. B. die Beobachtung, daß gewisse Metallhydroxyde beträchtlich stärker magnetisch sind als die zugehörigen wasserfreien Oxyde. Erstere können also nicht, wie in anderen Fällen feststeht, Hydroxyde der Metalloxyde mit wechselndem Wassergehalt sein, denn sonst müßte die Magnetisierbarkeit der betreffenden Hydroxyde erheblich geringer sein als diejenige der Metalloxyde, nämlich gleich derjenigen eines Wasser-Oxydgemisches von gleicher Zusammensetzung; es müssen folglich bestimmte chemische Verbindungen vorliegen¹⁸⁾.

[A. 211.]

Versuche zur Bestimmung des Pyridins mit Kieselwolframsäure, insbesondere bei Gegenwart von Nicotin.

Von F. MACH und F. SINDLINGER.

Mitteilung der Staatlichen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg (Eingeg. 10./11. 1923.)

Die Bestimmung des Pyridins ist bisher wohl ausschließlich maßanalytisch unter Verwendung verschiedener Indikatoren durchgeführt worden¹⁾. Diese Methoden versagen jedoch vielfach bei

¹⁴⁾ Vgl. E. Wedekind, Ber. d. d. Chem. Ges. 54, 253 ff. [1921].

¹⁵⁾ Wied. Ann. [4] 32, 1044 [1910].

¹⁶⁾ Das seinerzeit noch unbekannte Erdmetall der Ordnungszahl 72 wurde als paramagnetisch, und zwar als noch schwächer als Lutetium vorhergesehen; das Element 72 ist inzwischen als Homologes des Zirkoniums entdeckt und Hafnium benannt worden; magnetische Messungen desselben liegen noch nicht vor.

¹⁷⁾ Auf die organische Magnetochemie und verschiedene spezielle Beobachtungen aus der anorganischen Chemie, sowie auf die Magnetonentheorie konnte hier nicht eingegangen werden.

¹⁸⁾ Vgl. P. Hausknecht, Inaug.-Dissertation Straßburg, 1914.

¹⁾ Pennock-Morton: Journ. Americ. Soc. 24, 377; ref. Chem. Zentralbl. 1902, I, 1180. Lunge: Chem. techn. Unters. V. Aufl. III, 789. Schulze: Ber. d. D. Chem. Ges. 1887, 3391. Milbauer und Stanek: Ztschr. f. anal. Chem. 43, 215 [1904].

Anwesenheit anderer Stoffe, insbesondere dann, wenn nur kleine Pyridinmengen vorliegen. Die Fällungen des Pyridins mit Goldchlorid²⁾ oder Cadmiumchlorid³⁾, das besonders empfohlen wird, sind an und für sich genauer, aber zu umständlich. Es lag daher nahe, die zur Fällung von Nicotin, Strychnin, Brucin und anderen Alkaloiden mit Erfolg verwendete Kieselwolframsäure auf ihre Brauchbarkeit zur Pyridinbestimmung hin zu prüfen.

Popp hat vor kurzem dargetan⁴⁾, daß Pyridin mit diesem Reagens nicht ohne weiteres zu bestimmen ist. In der Tat scheinen die in seiner Arbeit angeführten Zahlen unregelmäßig zu sein, so daß ein direkter Zusammenhang der Pyridinmenge und der Niederschlagsmenge nicht ersichtlich wird. Nimmt man jedoch eine unter bestimmten Umständen gleichbleibende Löslichkeit des kieselwolframsauren Pyridins an, wodurch die Niederschlagsmengen um einen dieser Löslichkeit entsprechenden, gleich hohen Betrag zu erhöhen wären, so werden die mit Hilfe der Popp'schen Ergebnisse zu bildenden Gleichungen durchsichtiger. Es ergibt sich zunächst bei ihrer Auflösung nahezu der gleiche Wert für die bei allen Versuchen Popp's in Lösung gebliebene Menge des Pyridinsilicowolfrates und ferner die Proportionalität zwischen der Menge des angewandten Pyridins und des ausgefällten Niederschlages oder seines Glührückstandes.

Wir haben nun die Fällung des Pyridins näher verfolgt und diese Verhältnisse bestätigt gefunden. Trotz der relativ hohen Löslichkeit des Niederschlages, die sich nach Popp's Versuchen und unsern Befunden ergab, erschien es nicht aussichtslos, die Bestimmung des Pyridins mit Kieselwolframsäure durchzuführen.

a) Bestimmung des Pyridins in reiner Lösung.

Das kieselwolframsaure Pyridin fällt in neutraler Lösung amorph, in schwach saurer Lösung in Form glänzender, weißer Kristallnadeln aus, die sich in Wasser und verdünnten Säuren ziemlich leicht lösen. Beim Erhitzen gehen sie ohne zu schmelzen in ein gelbgrün gefärbtes Gemisch von Kieselsäure und Wolframsäure über. Schon bei Temperaturen wenig über 120° beginnt sich die Verbindung unter Abgabe von Pyridin zu zersetzen. Aus diesem Grunde haben wir es nach einigen Versuchen auch aufgegeben, den Niederschlag als solchen nach dem Trocknen bei 120° zu wiegen (vgl. Popp), weil wir das Wiegen des geglähten Niederschlages für einwandfreier und praktisch einfacher halten. Die bei 120° getrocknete Substanz ergab übrigens im Mittel von 14 Bestimmungen 88,15% (87,80—88,30) Glührückstand.

Die Löslichkeit des Niederschlages wurde direkt und indirekt bestimmt:

1. Beim Behandeln einer überschüssigen Menge des bei 120° getrockneten Niederschlages mit dem Lösungsmittel durch Schütteln in einer Flasche und Abdampfen einer gemessenen Menge des Filtrates wurden von 100 ccm Wasser 78 mg, von 100 ccm 0,5%iger Salzsäure 119,4 mg Niederschlag = 105,25 mg Glührückstand gelöst.

2. Beim Schütteln einer gewogenen Menge kieselwolframsauren Pyridins mit je 100 ccm 0,5%iger Salzsäure von Zimmertemperatur gingen in Lösung: 118,8 mg Niederschlag = 104,7 mg Glührückstand.

3. Durch Füllen von 50 mg reinem Pyridin⁵⁾ in verschiedenen gemessenen Mengen 0,5%iger Salzsäure mit Kieselwolframsäure und Vergleichen der Differenzen der Niederschlagsmengen mit den Differenzen der Flüssigkeitsmengen wurde gefunden, daß in 100 ccm 0,5%iger Säure 118,2 mg Niederschlag = 104,2 mg Glührückstand in Lösung bleiben, Beispiele in der Tabelle 2 auf S. 90. Dabei wurde beobachtet, daß auch bei größeren Flüssigkeitsmengen bis zu 150 ccm die Niederschlagsmengen innerhalb von 24 Stunden konstant werden.

4. Beim Erkaltenlassen einer unter Kochen mit Pyridinsilicowolframat gesättigten, 0,5%igen Salzsäure blieb in 100 ccm eine 106,2 mg Glührückstand entsprechende Menge Niederschlag in Lösung.

Die Löslichkeit des Pyridinsilicowolfrates betrug daher in 100 ccm 0,5%iger Salzsäure:

nach 1.: 105,25 mg,	} im Mittel 105,1 mg.
„ 2.: 104,7 mg,	
„ 3.: 104,2 mg,	
„ 4.: 106,2 mg,	

Der geringe Unterschied der Löslichkeitswerte der vorstehenden Versuche deutet darauf hin, daß sich auch in kalter Salzsäure rasch

²⁾ François: Comp. rend. de l'Acad. d. sciences 137, 328 [1903]; ref. Chem. Zentralbl. 1903, II, 742.

³⁾ Lunge: III, 736.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 46, 1001 [1922].

⁵⁾ Es wurde ein Pyridin puriss. von Merck verwendet, das nach der Titration 99,88%ig war.