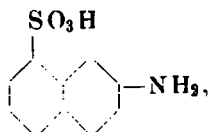
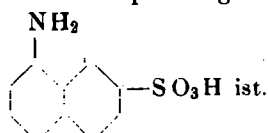


Die  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 2 ist somit wahrscheinlich



während die von Cleve studirte  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure, die auch bei 48°C. schmelzendes Dichlornaphtalin giebt,



Die Untersuchung über die  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure und einige Derivate derselben wird fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Juni 1887.

#### 451. Richard Fink: Ueber die Affinität der Vitriolmetalle zur Schwefelsäure.

(Aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bestimmung der relativen Affinität der in Wasser unlöslichen basischen Hydrate zweiwerthiger Metalle, besonders der in den verschiedenen sogenannten »Vitriolen« enthaltenen, hat Hr. R. Fink im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung ausgeführt, deren hauptsächlichste Ergebnisse ich hier kurz mittheilen will.

Um für alle Versuche möglichst gleichförmige Bedingungen einzuhalten, wurden von den reinen, neutralen Sulfaten fünftelnormale Lösungen hergestellt, welche je  $\frac{1}{10}$  Atomgewicht in Grammen des betreffenden zweiwerthigen Metalles enthielten; vom Kupfervitriol z. B. also 24.880 g ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248.80$ ) im Liter und entsprechend für alle übrigen untersuchten Salze.

Von einer dieser Lösungen wurde nun eine abgemessene Menge (50 ccm) mit dem erforderlichen Volumen (10 ccm) einer reinen Normalnatronlauge ausgefällt und der durch sorgfältiges Waschen vollständig von Schwefelsäure befreite Niederschlag noch feucht mit 50 ccm Wasser in ein etwa 250—300 ccm fassendes Kölbchen ge-

spült, mit der äquivalenten Menge (50 ccm) der Sulfatlösung eines anderen Metalles versetzt und mit dieser in wenig mehr als 100 ccm<sup>1)</sup> ein halbes Moleculargewicht oder ein Aequivalent in Grammen enthaltenden Lösung unter häufigem Umschütteln drei Stunden im Wasserbade digerirt. Hierauf wurde filtrirt und sowohl Niederschlag wie Lösung analysirt, um zu entscheiden, ob und wie weit eine Umsetzung stattgefunden hatte.

Dieses einfache, wenn auch ziemlich zeitraubende Verfahren bedurfte einer Abänderung für diejenigen Metalle, welche basische Salze bilden. Da durch deren Entstehung die Umsetzung weniger einfach werden musste, so war zunächst eine Voruntersuchung erforderlich zur Gewinnung einer genaueren Kenntniss dieser basischen Salze und ihrer Bildungsweise. Es wurde daher jedes einzelne der, wie oben angegeben, dargestellten Hydrate zunächst mit der äquivalenten Menge seines eigenen Sulfates genau in der beschriebenen Weise behandelt, und Niederschlag wie Lösung analysirt. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Niederschläge erwies sich sehr nahe constant und unabhängig von der Menge der Salzlösung, mit welcher sie erhitzt wurden, vorausgesetzt, dass deren Salzgehalt derselbe war. So hatte z. B. der Niederschlag aus 50 ccm Zinklösung, nachdem er mit weiteren 50 ccm Sulfatlösung und 50 ccm Wasser digerirt worden, die Zusammensetzung I, ein ebensolcher nach der Digestion mit 100 ccm Sulfat und 100 ccm Wasser die Zusammensetzung II.

	Angewandt	I.	II.
Zn	0.3244	0.3772	0.3710 g
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.000	0.1097	0.1110 „

Statt eines Aequivalentes Zink enthielt der Niederschlag 1.16 Aequiv. und 0.22 Aequiv. Schwefelsäure. Es hatte also die Lösung nicht nur reines Sulfat, sondern ausser diesem ein wenig Schwefelsäure (0.06 Aequiv.) an den Niederschlag abgegeben.

Aehnlich wie Zink verhielt sich Kupfer, indem sein Hydrat 0.275 Aequiv. Kupfer und 0.301 Aequiv. Schwefelsäure aufnahm.

Dagegen nahm Kobalthydrat nur 0.12 Aequiv. und Nickellydrat nur 0.05 Aeq. Sulfat auf, während das Hydrat des Magnesiums unverändert blieb. Wie das des Magnesiums verhielten sich auch die Hydrate des Mangans und des Eisens, welch' letzteres zur Vermeidung von Oxydation im Wasserstoffstrome untersucht wurde. Die Hydrate von Kadmium und Aluminium konnten nicht benutzt werden, weil sich ergab, dass sie in der Lösung ihrer Sulfate sich auflösen.

Dem Ergebniss dieser Voruntersuchung entsprechend wurden nun diejenigen Hydrate, welche unlösliche basische Sulfate bilden, vor

<sup>1)</sup> Das Volumen des feuchten Niederschlages vermehrt das Gesamtvolumen nur sehr wenig.

ihrer Anwendung mit der Lösung ihres Sulfates genau in der angegebenen Weise drei Stunden bei 100° digerirt und, nach Trennung von der Lösung durch Filtriren und Waschen mit etwas Wasser, in der angegebenen Weise mit der äquivalenten Menge eines anderen Sulfates ebenso digerirt. Nur das Nickelhydrat wurde als solches verwandt, weil der Betrag an Salz, welchen es aufnimmt, gering ist.

Die Ergebnisse der so angestellten Versuche sind in nachstehender Tafel enthalten:

No.	Basis	Salz	Gefällt
1.	Zink (b)	Kupfer	alles Kupfer
2.	Kupfer (b)	Eisen	60.8 pCt. des Eisens
3.	Magnesium	Eisen	71.2 » » »
4.	Kobalt (b)	Mangan	14.7 » » Mangans
5.	Nickel	Mangan	12.3 » » »
6.	Kupfer (b)	Magnesium	kein Magnesium
7.	Magnesium	Nickel	60.5 pCt. Nickel
8.	Eisen	Mangan	kein Mangan
9.	Zink (b)	Nickel	wenig Nickel
10.	Magnesium	Mangan	71.2 pCt. Mangan

Die mit »Basis« überschriebene Spalte giebt das Metall an, welches als Hydrat oder basisches Salz, letzteres durch (b) bezeichnet, und die folgende unter »Salz« das, welches als Sulfat angewandt wurde. Die letzte Spalte enthält das Ergebniss des Versuches.

Als stärkste der Basen erscheint, wie zu erwarten war, das Magnesium, an welches sich, als bedeutend schwächer, das Mangan anreihet. Auf dieses folgen, als einander nahe gleich, Kobalt und Nickel; dann, als erheblich schwächer, das Zink und, noch weit schwächer, das Kupfer. Sehr merkwürdig ist, dass basisch schwefelsaures Kupfer das Eisen aus Eisenvitriollösung zum grössten Theile ausfällt, obschon die Operation, zur Vermeidung von Oxydation, im Wasserstoffstrom ausgeführt wurde. Das Hydrat des Eisenoxyduls erscheint darnach als die schwächste von allen untersuchten Basen. Bei der ausserordentlich leichten Oxydirbarkeit desselben bedarf diese Frage jedoch wohl noch einer näheren Prüfung, obschon eine erhebliche Oxydation nicht bemerkbar war. Streng genommen hätte wohl jeder der ausgeführten Versuche umgekehrt werden müssen. Bei dem grossen Zeitaufwand, den die Analysen erfordern, ist jedoch hiervon zunächst abgesehen worden.