

giebt. In dem Moment aber, in dem die Abscheidung des Cers erfolgt ist, setzt eine immer stärker werdende Entwicklung von Kohlensäure ein, indem das überschüssige Persulfat auf die Essigsäure oxydierend einwirkt. Hierdurch wird aber zweifellos Didym als Hydroxyd gefällt werden. Da man nun weder den Zusatz von Persulfat, noch den von Natriumacetat mit Sicherheit so bemessen kann, dass eine für die Cerfällung gerade ausreichende Menge vorhanden ist, so lässt sich die Trennung auf dieser Grundlage nicht durchführen. Wir befinden uns also mit diesen Erfahrungen in vollständiger Uebereinstimmung mit O. N. Witt und W. Theel. Trotzdem scheint man die Methode für analytische Zwecke mit Erfolg benutzen zu können; nach der Vorschrift von Wyruboff und Verneuil für die quantitative Bestimmung des Cers bei Gegenwart von Didym und Lanthan soll man nämlich den Rest des Cers, der nach der Fällung mit Ammoniumsulfat noch im Filtrate bleibt, durch Zusatz von 0.05 g Ammoniumpersulfat und 1 ccm einer 50-procentigen Natriumacetatlösung abscheiden.

Die von uns oben beschriebene Methode der Fällung des Cers mit Magnesiumacetat erscheint uns als die bei weitem vortheilhafteste und einfachste, wenn es sich darum handelt, aus grossen Mengen der Ceriterden das Cer in einer Operation abzuscheiden.

Berlin N., Wissenschaftlich-chem. Laborat.

98. O. Kühling: Ueber die relative Stärke der Salz- und Salpeter-Säure. Erwiderung an die HHrn. O. Sackur und G. Bodländer.

(Eingegangen am 28. Januar 1902.)

Im kürzlich erschienenen Heft 1 dieser Berichte (S. 94 und 99) wenden sich die HHrn. O. Sackur und G. Bodländer gegen den Schluss, den ich aus meinen Versuchen über die Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemenge von Metalloxyden und Alkalisalzen gezogen habe¹⁾, dass Salpetersäure stärker saure Eigenschaften besitze als Salzsäure.

Hr. Bodländer discutirt zu diesem Zweck vorzugsweise die am Bleioxyd gewonnenen Resultate. Ich möchte dazu bemerken, dass ich die Ergebnisse der Versuche mit Bleioxyd von vornherein selbst als weniger klar bezeichnet habe und sie deshalb auch für wenig beweiskräftig halte. Um so mehr Werth lege ich aber auf die Versuche

¹⁾ Diese Berichte 34, 2849, 3941 [1901].

mit Quecksilberoxyd¹⁾ und Kupferoxyd. Beide Oxyde setzen sich mit Kochsalzlösung unter Mitwirkung von Kohlensäure²⁾ quantitativ um, während sie Nitratlösungen nicht verändern.

Hr. Sackur und Hr. Bodländer erklären diese Thatsache aus der verschiedenen elektrolytischen Dissociation und der verschiedenen Neigung der Chloride und Nitate der Schwermetalle zur Complexbildung. Nun ist thatsächlich für die Quecksilberoxydsalze constatirt worden, dass das Chlorid wesentlich schlechter leitet als das Nitrat, und diese Erscheinung würde zweifellos zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens des Quecksilberoxyds gegen Natrium-Chlorid und -Nitrat herangezogen werden können, wenn sie sich bei den Kupfersalzen wiederholte, da ja Kupferoxyd den Alkalisalzen gegenüber ein dem Quecksilberoxyd ganz analoges Verhalten zeigt. Das ist aber nicht der Fall; denn gerade im Gegentheil hat B. Ley³⁾ festgestellt, dass die Leitfähigkeit des Kupferchlorids bei $v=32$ gleich 99.3, bei $v=1024$ gleich 119.8, die des Nitrats bei $v=32$ gleich 97.6, bei $v=1024$ gleich 116.2 ist, Zahlen, welche fast zusammenfallen, und schliessen lassen, dass die elektrolytische Dissociation der beiden Salze wohl auch bei anderen Concentrationen annähernd die gleiche ist.

Auch die verschiedene Neigung der Chloride und Nitate zur Complexbildung dürfte eher für meine Ansicht sprechen als dagegen. Denn wenn Hr. Sackur aus den experimentellen Thatsachen lediglich auf die Verschiedenheit der ungespaltenen Molekeln Quecksilberchlorid und -Nitrat in ihrer Tendenz zur Complexbildung schliesst, so vergisst er dabei, nach dem Grunde dieser verschiedenen Neigung zu fragen, und übersieht, dass dieser Grund, da beide Molekeln sich nur durch die Chlor- bzw. Nitrat-Gruppe unterscheiden, eben nur auf der Verschiedenheit dieser Reste beruhen kann, und er übersieht ferner, dass gerade die Neigung zur Complexbildung eine sehr verbreitete Eigenthümlichkeit schwächerer Säuren ist, während sie sich bei den stärkeren Säuren seltener findet und, wenn sie hier auftritt, zur Bildung von Complexen geringerer Beständigkeit führt. Deshalb,

¹⁾ Ueber die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Chlornatrium, ohne Anwendung von Kohlensäure hat, wie ich nachtragen möchte, W. Bersch gearbeitet (Zeitschr. für physikal. Chem. 8. 383 ff.); er hat constatirt, dass zwischen beiden eine bald ihr Ende erreichende Umsetzung stattfindet, auch beobachtet, dass diese Umsetzung des Oxydes beim Natriumnitrat nicht eintritt.

²⁾ Die Kohlensäure bewirkt die quantitative Durchführung des Processes durch Neutralisation des primär gebildeten Alkalis. Letzteres bildet sich auch aus Kupferoxyd und Chlornatrium direct, aber auch bei längerem Schütteln in so geringer Menge, dass es nur eben durch die Rothfärbung mit Phenolphthaleïn zu erkennen ist.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 245.

meine ich, spricht gerade die mangelnde Fähigkeit der Nitate zur Complexbildung für die stärker saure Natur der Salpetersäure.

Dass es sich bei dem verschiedenen Verhalten der Metalloxyde mit den Alkalisalzen überhaupt vorzugsweise um eine spezifische Verschiedenheit der Säuren handelt und die Natur der metallischen Elemente erst in zweiter Linie in Frage kommt, möchte ich auch daraus schliessen, dass das Zinkoxyd, welches ich inzwischen in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, bei der Behandlung mit Natrium-Chlorid bezw. -Nitrat und Kohlensäure stärkere Unterschiede nicht erkennen lässt, dass diese sich also vorzugsweise bei den Oxyden der mehr elektronegativen Schwermetalle finden, deren Salze bekanntlich stark hydrolytisch, also unter Abspaltung der Säuren, dissociirt sind, während bei den stark elektropositiven Metallen, entsprechend der geringeren hydrolytischen Dissociation, auch die erwähnten Unterschiede zurückgehen.

Auf die von Hrn. Bodländer herangezogene Elektroaffinität der Chlor- und Nitrat-Ionen gehe ich nicht weiter ein, da er sie in Parallele mit der bereits besprochenen elektrolytischen Dissociation und der Complexbildung bringt. — Wenn Hr. Bodländer aber die Resultate beim Kupferoxyd durch die Schwerlöslichkeit des basischen Kupferchlorids erklärt, so erwidere ich darauf, dass auch das basische Nitrat des Kupfers (vgl. Dammer, 2. Bd., 2. Theil S. 716) in Wasser unlöslich ist, eine Verschiedenheit sich hieraus also nicht ergeben kann.

Bezüglich des beschriebenen basischen Kupferchlorids möchte ich noch erwähnen, dass ich mit Rücksicht auf die grosse Aehnlichkeit der Verbindung mit dem gewöhnlichen basischen Kupferchlorid, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, und die Möglichkeit, dass bei der Darstellung im Chlornatrium etwa vorhandene Verunreinigungen sich in dem Product angereichert haben konnten, die Versuche mit chemisch reinem, Merk'schem Chlornatrium wiederholt habe. Das nun erhaltene Product lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

0.9991 g Sbst.: 0.0159 g Na_2SO_4 , 0.7268 g Cu_2S . — 1.0114 g Sbst.: 0.5981 g AgCl.

Gef. Cu 59.20, Cl 14.92.

Diese Zahlen weichen von den früher erhaltenen etwas ab, stimmen aber mit den für das gewöhnliche basische Chlorid berechneten (Cu 57.11, Cl 15.94) nicht überein. Trotzdem halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass das Letztere vorliegt, da der Endpunkt der Umwandlung nur schwer zu erkennen ist und eine Methode zur Reinigung des Rohproductes nicht existirt.

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.