

beschrieben; der Verfasser geht dann zur Charakterisierung einiger aus der Ononiswurzel gewonnener Glukoside, nämlich des Onons, Pseudoononins und schließlich des eigentlichen Ononins über; namentlich wird das Verhalten aller dieser Körper gegenüber Säuren wie auch Alkalien untersucht. Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf das Ononin erfolgte Aufspaltung in Formononetin und Zucker; bei der Einwirkung siedender Alkalien auf das Formononetin erfolgte unter Anlagerung von 2 Mol. Wasser Zerfall in Ameisensäure und Ononetin. Wurden auf das Ononin selbst Basen zur Einwirkung gebracht, so wurde Onospin und Ameisensäure erhalten. Aus dem Onospin wurde durch Behandlung mit Säuren neben Zucker Ononetin gewonnen. Übrigens konnte das Ononetin auch direkt aus dem Ononin durch anhaltende Behandlung desselben mit Alkalien erhalten werden. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Formononetin konnte durch Acetylierung, die Anwesenheit einer Methoxylgruppe nach Zeisel ermittelt werden; es wurde ferner eine Bestimmung des Molekulargewichtes des Acetylformononetins vorgenommen.

In der eingereichten Abhandlung wird zunächst ein Verfahren zur Gewinnung eines reineren Ononins, als es nach der bisher angewandten Methode sich darstellen ließ, beschrieben und sodann über die Darstellung des Ononetins berichtet. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Ononetin wurden je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Produkte erhalten. Bei kurzer Einwirkung wurde ein Tetraacetylderivat des Ononetins gewonnen; bei längerer Einwirkung resultierte neben anderen Körpern ein Diacetylderivat, das einer Verbindung entspricht, die durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus dem Ononetin hervorgehen würde. Die Acetylierung des Onospins erfolgte ohne Wasserabspaltung und führte zu einem vollständig acetylierten Produkt. Bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Formononetin in methylalkoholischer Lösung in Anwesenheit von Natriummethylat bei einer Temperatur von 140–150° konnte eine Methylgruppe in das Formononetin eingeführt werden. Das so erhaltene Methylformononetin lieferte bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel

Werte, die für zwei Methoxylgruppen scharf stimmen. Durch Analyse der eadmethylierten Substanz wurde dargetan, daß der Ameisensäurerest bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure nicht abgespalten worden war. Bei der Digestion des Methylformononetins mit Kalilauge in der Wärme wurde Ameisensäure abgespalten und es resultierte Methylononetin; dasselbe wurde zum Unterschiede vom Ononetin als in Kalilauge in der Kälte nur schwer lösliche Substanz erkannt. Diese Beobachtung muß immerhin auffällig erscheinen, da aus der Untersuchung des Ononetins hervorgeht, daß das Methylononetin noch drei Hydroxylgruppen enthalten muß. — Bei der Kalischmelze des Formononetins blieb ein Teil der Substanz unangegriffen; außerdem entstand hierbei eine amorphe Säure, die noch nicht näher untersucht wurde, und 2-4-Dioxybenzoesäure (β -Resorcylsäure). Somit enthält das Molekül des Ononins zwei metaständige Hydroxyle und wahrscheinlich benachbart zu einer dieser Hydroxylgruppen eine kohlenstoffhaltige Seitenkette.

Hofrat Prof. Dr. Lieben überreicht eine im zweiten chemischen Universitätslaboratorium in Wien ausgeführte Arbeit: Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyläthylakrolein, von Arthur von Lenz. Der Verfasser berichtet, daß bei der Einwirkung geringer Mengen alkoholischen Kalis auf das Methyläthylakrolein (das von Lieben und Zeisel studierte Kondensationsprodukt des Propionaldehyds) der Ester $C_{18}H_{30}O_3$ entsteht; bei Einwirkung größerer Kalimengen werden statt des Esters die Produkte seiner Verseifung, ein Glykol $C_{12}H_{22}O_2$ und die Methyläthylakrylsäure $C_6H_{10}O_2$, erhalten. Unter bestimmten Versuchsbedingungen wurden auch alle drei Körper, Glykol, Ester und Methyläthylakrylsäure nebeneinander erhalten. Bei der Behandlung des Glykols mit verdünnter Schwefelsäure wurden die Elemente des Wassers abgespalten und es resultierte der Körper $C_{12}H_{20}O$. Der Verfasser vermutet in dieser Substanz ein Keton oder ein 1-4-Oxyd. Die Entscheidung dieser Frage konnte nicht erfolgen, da auch eine Konstitutionsermittlung des Glykols $C_{12}H_{22}O_2$ noch nicht vorgenommen wurde.

M. K.

Referate.

Physikalische Chemie.

H. Erdmann und M. v. Unruh. Molekulargewichtsbestimmungen fester und flüssiger Körper im Weinholdschen Vakuumgefäß. (Z. anorgan. Chem. 32, 413).

Verf. beschreiben eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung, welche Schwefelkohlenstoff durch Auflösen bestimmter Mengen der betreffenden Substanz erfährt. Die Ermittlung des Siedepunkts des Lösungsmittels und der Lösung geschieht in einem Weinholdschen Vakuumgefäß, welches statt der Kolbenform der gewöhnlichen Dewar-Weinholdschen Vakuumgefäße die Form

eines unten geschlossenen zylindrischen Rohrs besitzt. Das Gefäß ist nicht durch Silberbelag geschützt, weil es zu Zwecken dienen soll, bei denen die Beobachtung der im Innenraum befindlichen Substanz erforderlich ist. Einen ziemlich weitgehenden Ersatz für den durch den Metallbelag gewährten Schutz gegen die strahlende Wärme erzielt Weinhold dadurch, daß er die äußere Wand des Gefäßes dreimal faltet, sodaß Wärme- und Lichtstrahlen vier Glaswände und drei zwischen diesen liegende luftleere Räume zu passieren haben.

Dieses Vakuumgefäß nimmt bei der beschriebenen Molekulargewichtsbestimmung die Lösung, ein Zuleitungsrohr und das Thermometer auf und dient zugleich zur Bestimmung des Volumens der

Lösung. Zu letzterem Zweck ist der Innenraum mit einer Graduierung versehen, welche noch Differenzen von 0,2 ccm zu schätzen erlaubt. Das Erhitzen der Lösung auf ihren Siedepunkt geschieht durch strömenden Dampf des Lösungsmittels, das zu diesem Zweck in einem, zur Verhütung des Siedeverzugs außerdem mit ausgeglühtem Bimsstein beschickten Kolben zum Sieden erhitzt wird. Der aus dem Vakuumgefäß abdestillierende Schwefelkohlenstoff wird in einem Kühler kondensiert.

Bei der Ausführung der Bestimmung leitet man zunächst so lange Schwefelkohlenstoffdampf in das Vakuumgefäß, bis das Niveau der kondensierten Flüssigkeit die Kugel des Thermometers erreicht hat, liest dann den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs und den Barometerstand ab, führt die abgewogene Substanzmenge ein, leitet wieder Schwefelkohlenstoffdampf ein, bis das Thermometer sich konstant einstellt, und liest die Siedepunkterhöhung, das Volumen und wieder den Barometerstand ab.

Die Berechnung des Molekulargewichts erfolgt nach der Formel

$$M = \frac{C \cdot S}{\Delta \cdot V},$$

worin C die Konstante des Schwefelkohlenstoffs 1940, S das Gewicht der Substanz, Δ die Siedepunkterhöhung und V das (korrigierte) Volumen der Lösung bedeutet. — Bei Substanzen, welche sich nicht in fester Form abwiegen lassen, wie gelbes Arsen¹⁾, kann man auch die Substanzmenge und das Volumen der Lösung dadurch bestimmen, daß man unmittelbar nach Feststellung des Siedepunkts mit der Pipette eine abgemessene Menge heraushebt und nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs den Rückstand bestimmt. Die Berechnung geschieht dann nach der Formel

$$M = \frac{1940 \cdot p}{\Delta},$$

wo p den Prozentgehalt der Lösung bedeutet.

Kl.

R. Kremann. Überführungsversuche zur Entscheidung der Konstitution von Salzen. (Z. anorgan. Chem. 33, 87.)

Nach Werner liegen in den Kobaltaminsalzen Verbindungen vor, in denen Kobalt und Ammoniak (event. mit einem oder zwei Halogenatomen oder ähnlichen Resten) zu einem komplexen Kation vereinigt sind. Dagegen soll im Diaminkobaltkaliumnitrit $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4\text{K}$ das Kobalt mit den Ammoniak- und den Nitrogruppen zu einem komplexen Anion vereinigt sein. Um das auf elektrolytischem Wege nachzuweisen, hat Verf. die betreffenden Lösungen, welche durch etwas Zuckerlösung spezifisch schwerer gemacht wurden, in den bekannten Nernstschen Apparat zur Demonstration der Wanderung der Permanganationen gebracht und sie im letzteren Fall im Anodenschenkel mit verdünnter Schwefelsäure, im Kathodenschenkel mit verdünnter Essigsäure, im ersteren im Anodenschenkel mit Natriumsulfatlösung, im Kathodenschenkel mit verdünnter Schwefelsäure überschichtet.

Als diese Lösungen nun mit 0,2 Amp. elektrolysiert wurden, verschob sich in der Tat im Sinne der Wernerschen Theorie bei den gewöhnlichen Kobaltaminsalzen die gefärbte Schicht zur Kathode, beim Diaminkobaltkaliumnitrit zur Anode. Gleichfalls im Sinne der Wernerschen Theorie fand sich bei der Elektrolyse von Chlorpurpureokobaltnitrat in der Kathodenflüssigkeit eine Zunahme, in der Anodenlösung eine Abnahme von Chlor.

Methylorange bildet nach Ostwald gelbe Anionen und ist im nicht dissoziierten Zustand rot; dagegen glaubt Bredig, daß es ein amphoterer Elektrolyt sei, der in Säuren H. Ionen, in Basen OH'-Ionen abspalten könne. Die Versuche des Verf. sprechen mehr für Ostwalds und gegen Bredigs Ansicht, da bei einem in ganz gleicher Weise angestellten Versuch die gefärbte Schicht in stark saurer Lösung sich nicht verschob, während sie in basischer und schwach saurer Lösung zur Anode wanderte.

Vanino hat vor kurzem mitgeteilt, daß mit phosphoriger Säure versetzte Kupferlösungen in überschüssiger Natronlauge löslich sind. Er nimmt an, daß diese Lösung ein Doppelsalz der Formel CuNaPO_3 enthält. Dies Doppelsalz könnte auch als Natriumsalz einer komplexen kupferphosphorigen Säure aufgefaßt werden. In der Tat spricht das Verhalten der Lösung bei nach obiger Methode angestellten Überführungsversuchen für diese Annahme, da die gefärbte Schicht sich gegen die Anode verschiebt.

Kl.

F. Kohlrausch. Über Wasser in einigen Beziehungen zur Luft. (Z. f. physikal. Chem. 42, 193.)

Wasser, welches die Leitfähigkeit $0,9 \cdot 10^{-6}$ besitzt, kann einfach dadurch auf das Leitvermögen $0,5 \cdot 10^{-6}$ gebracht werden, daß man es in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufbewahrt, auf dessen Hals außen ein Ring von gelöschtem Kalk dick aufgetragen ist. Man bedeckt den Kolben mit einem umgekehrt aufgesetzten Becherglas, dessen Mündung auf dem weiteren Teil des Kolbens gut aufsetzt; das Becherglas kann eventuell auch noch mit Kalk bepinselt werden. Eine weitere Reduktion erreicht man, wenn das so gereinigte Wasser in ein Widerstandgefäß mit Platinelektroden gegossen wird und ein von Kohlensäure sorgfältig befreiter, staubfreier Luftstrom durchgesaugt wird (die Reduktion findet aber auch, allerdings langsamer, durch die Einwirkung der Platinelektroden allein statt). Wasser von $0,55 \cdot 10^{-6}$ Leitvermögen konnte so nach Durchleiten von 1000 ccm Luft auf die konstante Leitfähigkeit von $0,28 \cdot 10^{-6}$ gebracht werden.

Die erste Reduktion ist zweifellos durch die Abgabe von Kohlensäure bedingt, die zweite sehr wahrscheinlich von der durch die gemeinschaftliche Einwirkung von Sauerstoff und Platin bewirkten Zersetzung des gelösten Ammoniaks. Daß die Zersetzung von Ammoniumnitrit für die zweite Reduktion nicht in Frage kommt, wurde durch vergleichende Versuche direkt bewiesen. Die hier beobachtete katalytische Wirkung des Platins macht es erforderlich, bei feineren Messungen das zu benutzende Wasser vor der Untersuchung längere

¹⁾ Vgl. diese Zeitschrift 1901, 1022.

Zeit mit den Platinelektroden in Berührung zu lassen.

Gereinigtes Wasser bewahre man nicht in bewohnten Räumen auf und schütze auch gut verschlossene Flaschen vor Staub. Glasstöpsel sind durch Einreiben mit Wasser in den Tubus nachzuschleifen. Beim Umgießen ist die Ausflußöffnung mit Paraffin zu bestreichen. Das Ausgießen aus einer Spritzflasche geschehe durch Aushebern, nicht durch Ausblasen, wobei die nachgesaugte Luft eventuell über Ätzkali geleitet wird. Das Atmen hat man während des Umfüllens nach Möglichkeit zu vermeiden, oder durch einen langen Schlauch nach einem entfernten Ort auszuatmen.

Silberne Gefäße sind zur Aufbewahrung von sehr reinem Wasser nicht geeignet, weil das in ihnen aufbewahrte Wasser im Widerstandsgefäß in Berührung mit platinieren Elektroden seine Leitfähigkeit nicht unbeträchtlich vermindert. Sehr wahrscheinlich beruht das darauf, daß etwas Silber als Carbonat aufgenommen war, welches von den Elektroden zersetzt wird.

Die Elektroden können, wenn sie aus weniger gutem Wasser in besseres versetzt werden, an letzteres elektrolytische Stoffe abgeben. Es empfiehlt sich deshalb, sie bei etwas erhöhter Temperatur anhaltend mit gutem Wasser auszuwässern. *Kl.*

E. Rutherford und F. Soddy. Die Ursache und Natur der Radioaktivität. (Z. f. physikal. Chem. 42, 81.)

Die Thoriumverbindungen besitzen einerseits radioaktive Eigenschaften, welche denen der Uranverbindungen gleichwertig sind, außerdem „emanieren“ sie aber ein Gas, welches temporär radioaktiv und die Ursache der Strahlen ist, welche die photographische Platte schwärzen. Die Emanation ruft an allen Flächen, mit denen sie in Berührung kommt, Radioaktivität hervor.

Beindet sich die Thorerde in einem starken elektrischen Felde, so ist die erregte Radioaktivität vollständig auf die negativ geladene Oberfläche beschränkt. Die erregte Radioaktivität kann durch Reiben und die Einwirkung von Säuren entfernt werden. In letzterem Falle verbleibt die Radioaktivität, wenn diese Säuren verdampft werden, in der Abdampfschale.

Das Emanationsvermögen der Thoriumverbindungen ist unabhängig von der umgebenden Atmosphäre und die durch sie erregte Radioaktivität unabhängig von der Natur der betroffenen Substanz. Die erregte Aktivität verschwindet stets nach einiger Zeit.

Um die radioaktiven Eigenschaften verschiedener Substanzen bez. derselben Substanz unter verschiedenen Verhältnissen vergleichen zu können, bedienen sich Verf. einer elektrischen Methode; die Wirkung auf die photographische Platte ist nicht verwendbar. Die zu messende Substanz wird zu diesem Zwecke auf einer Platinplatte in fein gepulvertem Zustand gleichmäßig verteilt. Die Platinplatte ruht auf einer größeren Metallplatte, welche mit einem Pol einer 300 Volt-Batterie verbunden ist, deren anderer Pol zur Erde abgelenkt ist. 6 cm über dieser ist parallel eine zweite Platte isoliert aufgehängt, welche mit

einem Quadrantelektrometer verbunden ist, dessen Quadrantenpaare zur Erde abgeleitet sind. Die Zeit, welche die Nadel dieses Elektrometers verbraucht, um 100 Teilstriche der Skala zu durchlaufen, dient als Maß der Ionisationsströme, welche die radioaktive Substanz zwischen den beiden Platten hervorruft. Die Wirkung der Emanation kann hierbei ganz ausgeschaltet werden, wenn man zwischen den beiden Platten einen Luftstrom hindurchschickt, der die Emanation ständig entfernt. Bei diesen Messungen hat sich gezeigt, daß die verschiedenen radioaktiven Substanzen durch das Elektrometer unterschieden werden können, und zwar einmal durch die Abnahme der Radioaktivität, welche die von den verschiedenen Substanzen ausgesandten Strahlen bei der Durchdringung gleich starker Aluminiumfolie zeigen, bei den emanierenden Substanzen Thorium und Radium auch durch den Verlauf des Abfalles der erregten Aktivität. Die absolute Messung der Strahlung stößt übrigens insofern auf Schwierigkeiten, als die Strahlen nicht nur von Fremdkörpern, sondern auch von der strahlenden Substanz selbst im Verhältnis ihrer Dichte absorbiert werden, sodaß im wesentlichen für die Strahlung nur die Oberflächenschicht in einer Dicke von 0,0001 cm in Betracht kommt.

Behandelt man eine Thoriumsalzlösung mit Ammoniak, so zeigt das ausgefällte Thoriumhydroxyd eine beträchtlich abgeschwächte Radioaktivität (ca. 48 Proz. der ursprünglich vorhandenen). Der Rest der Aktivität fand sich gebunden an eine kleine Menge Substanz, welche in der ammoniakalischen Lösung zurückblieb und nach dem Abdampfen und Verjagen des Ammoniumnitrats, auf gleiche Mengen bezogen, eine zuweilen mehr als tausendmal stärkere Aktivität besaß als das Thoriumsalz. Verf. bezeichnen diese Substanz als ThX (analog dem UrX von Crookes). Die Untersuchung der von ThX ausgesandten Strahlen ergab, daß sie in jeder Beziehung mit der gewöhnlichen Thoriumstrahlung identisch sind. ThX stimmt demnach, soweit seine direkt beobachtete Aktivität in Frage kommt, mit dem Thorium überein, ist aber chemisch von diesem ganz verschieden; es ist nicht gelungen, es mit anderen Reagentien zur Umsetzung zu bringen; dagegen zeigt es in hohem Maße die Eigentümlichkeit, von beliebigen Niederschlägen mitgerissen zu werden, welche in seiner Lösung erzeugt werden. — Die Abscheidung eines wesentlichen Anteils der Radioaktivität des Thors gelingt auch in der Weise, daß man Thorerde wiederholt mit großen Mengen Wasser schüttelt. Wenn die gesammelten Waschwässer eingedampft werden, so hinterlassen sie eine geringe Menge Rückstand, der noch Thoriumreaktionen zeigt, aber in einem Falle 1800 mal stärker radioaktiv war als die gleiche Menge Thorerde.

Die angegebenen Mittel zur Isolierung dieser stark radioaktiven Substanz sind zunächst die allein bekannten. Die gewöhnlichen Fällungsmittel für Thorium (außer Ammoniak) sind zur Abtrennung nicht geeignet; so erhält man beim Fällen von Thoriumlösungen mit Natrium- oder Ammoniumcarbonat oder mit Oxalsäure stets Thoriumniederschläge, welche die ursprüngliche

Aktivität besitzen, während die Lösung keine aktive Substanz enthält. — Die Abscheidung des ThX durch Ammoniak ist übrigens bereits bei einmaliger Fällung praktisch vollständig; bei sofort wiederholter Fällung wurden nur minimale weitere Mengen erhalten.

ThX verliert nun in nicht zu langer Zeit seine Aktivität vollständig; die Hälfte seiner Aktivität ist schon nach 4 Tagen verschwunden, der Rest verschwindet etwas langsamer, zugleich nimmt die Aktivität des Thoriums, aus dem das ThX gewonnen, wieder zu und hat nach einiger Zeit (in einigen beobachteten Fällen ca. 1 Monat) seine ursprüngliche Höhe wieder erreicht (das Präparat kann dann zur Gewinnung einer neuen Menge ThX benutzt werden). Die Messungen dieser Vorgänge haben nun ergeben, daß die normale oder konstante Radioaktivität, welche dem Thorium zukommt, ein Gleichgewichtswert ist, bei dem die Geschwindigkeit der Zunahme der Aktivität infolge der Bildung neuer aktiver Substanz der Geschwindigkeit des Abfalls der Radioaktivität der schon gebildeten gleich ist.

Die Neubildung von ThX in dem mit Ammoniak gefällten Thoriumhydroxyd beginnt sofort und erreicht schon nach einigen Stunden meßbare Werte. Ebenso beginnt der Abfall der Aktivität des ThX sogleich und setzt sich mit kontinuierlicher, von äußeren Umständen, also von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Moleküls, unabhängiger Geschwindigkeit fort.

Der Umstand, daß das von ThX befreite Thorium noch beinahe die Hälfte seiner ursprünglichen Aktivität besaß, ließ es als denkbar erscheinen, daß diese Aktivität lediglich durch die Berührung des Thoriums mit ThX entstanden sei. Die Unrichtigkeit dieser Annahme wurde dadurch erwiesen, daß mit Ammoniak gefälltes Thoriumhydroxyd im Laufe von 9 Tagen 23mal, also in Intervallen, welche nicht ausreichten, um wesentlichere Mengen ThX neu zu bilden, in Salpetersäure gelöst und von neuem mit Ammoniak gefällt wurde. Hierbei ging die Aktivität des Thoriums allerdings weiter zurück, blieb aber, nachdem sie auf etwa 25 Proz. der ursprünglichen gesunken war, konstant, sodaß nur ein Teil der bleibenden Aktivität des Thoriums als durch ThX erregt aufzufassen ist. — Verf. halten es deshalb nicht für ausgeschlossen, daß das Thorium außer ThX noch eine zweite, ebenfalls radioaktive Stoffart bildet, welche, da sie bisher nicht abgetrennt werden konnte, dem Thorium ähnlicher ist als ThX. Es könnte allerdings auch angenommen werden, daß es zwei Arten von erregter Aktivität gibt, von denen die eine mit relativ großer, die andere, hier die bleibende, mit sehr kleiner Geschwindigkeit abnimmt.

ThX sendet zwei Arten von Strahlen aus, die eine wird durch ein magnetisches Feld abgelenkt, die zweite Art dagegen nicht. Die im Thorium nach wiederholter Fällung mit Ammoniak verbleibende Aktivität besitzt nur nicht ablenkbare Strahlen. Von den mit Ammoniak behandelten Thoriumverbindungen haben diejenigen, welche ein geringes Emanationsvermögen besitzen (Nitrat und Oxyd), einen größeren Prozent-

satz ablenkbarer Strahlen als die stärker emanierenden.

Aus diesen Beobachtungen geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß die Radioaktivität und ihr Entstehen und Verschwinden Atomphänomene sind, welche durch freiwillige elementare Umwandlungen innerhalb der Atome bedingt sind. Kf.

E. Rutherford und F. Soddy. Die Ursache und Natur der Radioaktivität. II. (Z. f. physikal. Chem. 42, 174.)

Die radioaktive Emanation der Thoriumverbindungen geht unverändert durch Baumwolle, dicke Pappdeckel, verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure, Aluminium und andere Metalle in Form von Blech, nicht aber durch selbst sehr dünne Glimmerplatten. Es ergibt sich daraus ein Mittel, die Emanation neben der geradlinigen Strahlung zu messen, da die letztere durch Baumwolle, Pappdeckel und Flüssigkeiten zurückgehalten wird. Vergleichende Messungen dieser Art haben folgende Resultate ergeben:

Beim Thoriumoxyd ist der Betrag der Emanation der Menge der Substanz direkt proportional. Starkes Glühen setzt die Emanationsfähigkeit des Oxyds erheblich herab; diese Herabsetzung erfolgt bis zu einer gewissen Grenze sehr rasch, von da ab langsamer und kann durch starke Steigerung der Temperatur bis auf etwa 8 Proz. des ursprünglichen Wertes sinken. Die Entemanation ist nicht eine Folge von Wasserverlust, da sie auch erfolgt, wenn Thoroxyd im Dampfstrom erhitzt wird. Beim einfachen Aufbewahren des geglühten Oxyds wird die Emanationsfähigkeit nicht wieder erlangt. Dagegen tritt die Emanation wieder auf, wenn das geglühte Oxyd in das Chlorid verwandelt und aus letzterem das Hydroxyd abgeschieden wird. Das erhaltene Hydroxyd zeigt wieder Emanationsvermögen und zwar ist dasselbe gleich stark bei Produkten, welche aus gewöhnlichem, wie bei solchen, die aus durch Glühen entemaniertem Oxyd erhalten werden. Das Emanationsvermögen des frisch gefällten Thoriumhydroxyds nimmt rasch zu, in einem speziellen Fall erreichte es nach 14 Tagen einen Wert von 260 Proz. der Emanation des gewöhnlichen Oxyds.

Der Grad der Emanation ist von der Temperatur abhängig; er wird, wie erwähnt, durch sehr starkes Erhitzen vermindert, durch schwächeres Erhitzen bis etwa auf Rotglut dagegen verstärkt; beim Abkühlen sinkt dieser Wert wieder, bei sehr starker Abkühlung (mit Äther und Kohlensäure) etwa ebenso weit wie beim starken Glühen. Die Verminderung ist aber hier nicht dauernd, wie beim Glühen, sondern verschwindet beim Erwärmen. Die Größe der Emanation verschiedener Thoriumverbindungen ist nicht von der Menge des in ihnen enthaltenen Thoriums abhängig; Thoriumhydroxyd und Thoriumcarbonat besitzen eine wesentlich stärkere Emanation als das mehr Thorium enthaltende Oxyd. Thoriumsulfat, -oxalat und -nitrat haben in festem Zustand nur ein schwaches Emanationsvermögen. Dagegen sind die Lösungen der letztgenannten Salze in hohem Grade emanationsfähig und zwar stärker als das Oxyd.

Wenn aus solchen Lösungen ThX durch Ammoniak abgetrennt wird, so besitzt die erhaltene

Lösung desselben nahezu das Emanationsvermögen der ursprünglichen Thoriumsalzlösung. Dieses Emanationsvermögen des ThX verschwindet beim Aufbewahren, während gleichzeitig die Emanation des durch Ammoniak gefällten Thoriumhydroxyds stark zunimmt; Verhältnisse, welche denen der Thoriumradioaktivität völlig gleichen.

Die Emanation erscheint nach ihren chemischen Eigenschaften (oder vielmehr Nicht-Eigenschaften) als chemisch indifferentes Gas, welches Verf. den Gasen der Argongruppe an die Seite stellen. —

Verfasser sind geneigt, die Radioaktivität als Begleiterscheinung der Bildung von ThX bez. UrX aufzufassen, und betonen, daß lediglich die Existenz des Poloniums gegen diese Ansicht geltend gemacht werden kann.

Kl.

Anorganische Chemie.

F. Winteler. Die Bildung des Chlorkalks. (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 33, 161.)

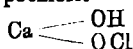
Die bisherigen Annahmen über die Bildung des Chlorkalks gehen meist von der Ansicht aus, daß das verwendete Chlor als solches mit dem Kalk in Reaktion tritt. Wäre das richtig, so sollte man voraussetzen, daß Chlor auch mit wasserfreiem Calciumhydroxyd Chlorkalk bilden könnte. Zur Prüfung dieser Voraussetzung hat Schäppi unvollständig gelöschten Kalk mit Chlor behandelt und konstatiert, daß hierbei ein chlorkalkhaltiges Produkt entstand. Verf. weist demgegenüber nach, daß das bei Schäppis Versuchen verwendete Ausgangsmaterial trotz der zur völligen Ablöschung unzureichenden Menge doch ungebundenes Wasser enthalten haben muß, denn als er Calciumhydrat durch andauerndes Trocknen bei 120° vom adhärierenden Wasser befreite (das Hydrat wird bei dieser Temperatur nicht zersetzt), bildete diese Verbindung bei der Behandlung mit Chlor keinen Chlorkalk. Man erhält aber sofort aktive Produkte, sobald man dem getrockneten Hydrat einen Tropfen Wasser zusetzt. Ist die Chlorierung einmal eingetreten, so bildet sich durch die Reaktion selbst von neuem Wasser, und die Temperatur erhöht sich rasch bis auf 100°. Nach Beendigung der Chlorierung wird das abgeschiedene Wasser unter Bildung von Hydrat absorbiert. Es wurde in dieser Weise Chlorkalk mit 17—23 Proz. aktivem Chlor erhalten.

Daraus geht hervor, daß das Chlor nicht direkt wirkt, sondern erst mit dem Wasser in Reaktion tritt; die hierbei entstehenden Produkte, Salzsäure und unterchlorige Säure, wirken auf das Calciumhydrat ein, wie erwähnt, unter Bildung von Wasser, das von neuem mit Chlor in Reaktion tritt u. s. f.

Die Umwandlungsprodukte des Calciumhydroxyds können danach basisches Calciumchlorid



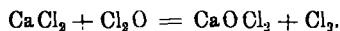
und basisches Hypochlorit



bez. die neutralen Salze CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, nebst überschüssigem Calciumhydroxyd in dissoziiertem und undissoziiertem Zustand und die Umwandlungsprodukte der genannten Salze sein.

Calciumhypochlorit findet sich stets in gutem fertigen Chlorkalk. Man kann die Verbindung aus konzentrierter Chlorkalklösung durch starkes Abkühlen direkt in Form der bekannten federartigen Krystalle erhalten. Da Calciumhypochlorit (bez. basisches Hypochlorit) durch Wasser unter Bildung von Calciumhydroxyd und Chlorcalcium zersetzt wird, so nimmt Verf. an, daß dasselbe nicht nur als Endprodukt, sondern auch als intermediäres Produkt gebildet wird.

Das durch Einwirkung der Salzsäure gebildete Chlorcalcium kann ebenfalls, wie Lunge und Näf nachgewiesen haben, durch unterchlorige Säure zersetzt werden; nach Lunge und Näf vollzieht sich die (teilweise) Umsetzung nach der Gleichung:



Unterchlorige Säure und ihre Salze können leicht unter Bildung von Chloridchlor und Sauerstoff oder von Chloridchlor und Chloratchlor zersetzt werden.

Die Zersetzung von Hypochloriten in Chlorid unter Sauerstoffentwicklung tritt in stark alkalischer Lösung bei höherer Temperatur ein. Diese Bedingungen sind bei der Chlorkalkbereitung beim Beginn des Überleitens von Chlor über stark angefeuchtetes Calciumhydroxyd gegeben. Die relative Schwerlöslichkeit des Kalkhydrats verhindert eine stärkere Umsetzung in dieser Richtung. Man kann dieser Reaktion durch geringen Wassergehalt des Kalkhydrats und durch Verdünnen des Chlors mit Luft und Abkühlen der Chlorierungsräume entgegenwirken.

Mittlere Alkalikonzentration befördert (bei höherer Temperatur) die Bildung von Chlorat und zwar steigt die Menge des letzteren (neben unzersetztem Hypochlorit) an bis zu einer Grenze der Alkalikonzentration, bei der die oben erwähnte Sauerstoffbildung einsetzt, unter deren Einfluß zunächst das Chlorat, dann auch das Hypochlorit verschwindet. Bei geringen Konzentrationen wirkt das Alkali nicht mehr zersetzend auf das Hypochlorit. Eine zu geringe Konzentration der Hydroxylionen befördert wieder die Chloratbildung, weil die hierbei entstehende freie unterchlorige Säure wesentlich leichter zersetzt wird als ihre Salze. Der Fall tritt beispielsweise ein, wenn Chlor auf feuchtes Calciumkarbonat wirkt, wobei als Endprodukte lediglich Calciumchlorid und -chlorat erhalten werden. Das erstere entsteht hierbei aus dem Karbonat und der Salzsäure des Chlorwassers, das letztere aus der durch Zersetzung der freien unterchlorigen Säure (welche sich mit Calciumkarbonat nicht umsetzt) im Sinne der Gleichung $3\text{HOCl} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$ entstehenden Chlorsäure.

Es ist deshalb erforderlich, dass der Chlorkalk freies Alkali enthält, um seiner Zersetzung zu begegnen; gleichgültig ist es dabei, ob dasselbe in Form von Calciumhydroxyd oder von Calciumoxychlorid vorhanden ist. Daher wird ein Chlorkalk von maximalem Gehalt an wirksamem Chlor durch weitere Chlorierung geschädigt. Der Chlorierungsprozeß muß deshalb unterbrochen werden, wenn ein Minimalgehalt von 6—8 Proz. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorhanden ist, sonst entstehen schmierige, stark chlorathaltige Produkte.

Bei der Darstellung von Chlorkalk mit elektrolytischem Chlor ist weit mehr als bei den übrigen Methoden mit dem Kohlensäuregehalt des Gases zu rechnen. Bemerkenswert ist, daß nur feuchtes Kohlendioxyd, also wirkliche Kohlensäure, Hypochlorit zersetzt, wasserfreies dagegen nicht. Es läßt sich deshalb auch mit einem stark kohlendioxydhaltigen, trocknen Chlorgas noch ein guter Chlorkalk herstellen, wenn der verwendete Kalk nur wenig angefeuchtet wird; es tritt dann fast ausschließlich das Chlor in Reaktion, weil die Reaktionsgeschwindigkeit desselben mit Wasser größer ist, als diejenige des Kohlendioxyds. *Kl.*

W. Marckwald. Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. (Berichte 35, 4239.)

Verf. hat früher darauf hingewiesen, daß das sogenannte Polonium dem Tellur näher stünde als dem Wismut. Diese Beziehung hat zu einer neuen Methode zur Abscheidung der radioaktiven Substanz geführt, welche Verf. nun als Radiotellur bezeichnet. Dasselbe scheidet sich nämlich aus der salzsauren Lösung des aktiven Wismutoxychlorids beim Versetzen mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung in Form feiner schwarzbrauner Flocken ab, welche in trockenem Zustand rein schwarz erscheinen. Das Produkt ist wesentlich reiner wie das elektrolytisch abgeschiedene, seine Radioaktivität erheblich stärker, aber auch seine Menge wesentlich geringer; sie beträgt nur etwa $\frac{1}{10000}$ vom angewendeten Wismutsalz. Das aus dem Filtrat gewonnene Wismutoxychlorid ist fast inaktiv. *Kl.*

E. Wedekind. Zur Kenntnis der Darstellung von Zirkonerde. (Zeitschr. anorgan. Chem. 33, 81.)

20 Teile fein gepulverter Zirkon (Mineral), 12 Teile reiner Kalk und 7 Teile pulverisierte Kohle werden gut gemischt und in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen mit einem Strom von 1000 Amp. und 50 Volt ca. 7 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, ausgewaschen und dann in kleineren Portionen in lauwarmes Königswasser eingetragen, welches das entstandene Zirkoniumkarbid löst. Die filtrierte und eingedampfte Lösung wird zur Abtrennung des stets vorhandenen Eisens entweder mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt, der schwarze Niederschlag dekantiert und in wässriger Suspension mit einem Strom von Schwefeldioxyd behandelt, wobei das Schwefelisen sich löst und Zirkonerdehydrat zurückbleibt, oder sie wird mit konzentrierter Weinsäurelösung versetzt, in überschüssiges Ammoniak eingetragen und Schwefelammonium zugegeben. Das Filtrat vom Schwefelisen wird mit Salzsäure angesäuert, die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt und der Niederschlag kalzinert.

Zirkonkarbid kann leicht in Chlorid verwandelt werden. Man bringt es zu diesem Zweck in ein Porzellanrohr, erhitzt im Verbrennungssofen und leitet einen trocknen Chlorstrom über das Karbid. Das entstandene Zirkonchlorid sublimiert dann in gelblich-weißen Flocken in eine an das Porzellan-

rohr angeschlossene Vorlage; im Schiffchen bleibt Kohlenstoff zurück. *Kl.*

W. Biltz. Über kolloidale Hydroxyde. (Ber. 35, 4431.)

Da nach H. Schulze von Anionen der wichtigsten Säuren das Nitration schwächer gelatinierende Wirkungen auf Kolloide ausübt als das Sulfat- und Chloridion, so hat Verf. mit Erfolg versucht, kolloidale Lösungen von Metallhydroxyden durch Hydrolyse von salpetersauren Salzen herzustellen. Zu diesem Zweck wurden die Lösungen der Nitrats in Kühneschen Pergamentschläuchen so lange dialysiert, bis das häufig erneuerte Außenwasser keine Salpetersäurereaktion mehr gab. Die letzten Reste des Nitrats lassen sich übrigens auf diesem Wege meist nicht entfernen.

Von bereits bekannten Hydroxydhydrosolen wurden so das des Chromi-, Ferri-, Aluminium- und Stannihydroxyds erhalten.

Wismuthydroxydhydrosol wurde durch dreitägige Dialyse einer Lösung von 33 g Bismutum subnitricum in 5 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser gewonnen. Die Lösung ist im durchfallenden Licht ganz klar, im auffallenden schwach opalisierend, 100 ccm der Lösung hinterlassen beim Abdampfen nur 21 mg Bi_2O_3 . Salpetersäure ist nur in minimalen Mengen vorhanden.

Cerihydroxydhydrosol wird erhalten durch 4–5-tägige Dialyse einer Lösung von 5,5 g Ceriammoniumnitrat in 50 g Wasser. Es bildet eine völlig klare, hellgelbe, neutrale Flüssigkeit, welche mit einigen Tropfen eines Elektrolyten zu einer steifen Gallerte erstarrt. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine gummiartige Masse, welche sich in heißem Wasser wieder löst.

Thoriumhydroxydhydrosol wird in analoger Weise als wasserhelle, klare, neutrale Flüssigkeit erhalten. Das Kolloid wird durch Kochen nicht gefällt. Beim Eindampfen hinterbleibt eine gummiartige Masse, welche sich nicht wieder in Wasser löst.

Zirkoniumhydroxydhydrosol, durch 5-tägige Dialyse einer konzentrierten Nitratlösung erhalten, bildet eine im durchfallenden Licht klare, im auffallenden trübe Flüssigkeit. Die Lösung enthält deutlich nachweisbare Nitratmengen und reagiert schwach sauer. Beim Eindampfen hinterbleibt eine gummiartige durchsichtige Masse, welche sich nicht wieder in Wasser löst. Durch Aufkochen wird das Kolloid nicht gefällt. *Kl.*

A. Bach. Über das Verhalten der Chromsäure gegen das Carosche Reagens. (Ber. 35, 3940.)

Die mit Eis verdünnte Lösung von Kaliumpersulfat in konzentrierter Schwefelsäure reagiert nicht auf Chromsäure. Dagegen zersetzt das unverdünnte Carosche Reagens Chromsäure energisch unter Sauerstoffabspaltung und Bildung von Chromoxydsulfat. Quantitative Messungen zeigten, daß die dabei entwickelte Sauerstoffmenge auf äquivalente Mengen bezogen die gleiche ist, welche Chromsäure und Hydroperoxyd in saurer Lösung entwickeln.

Kaliumpermanganat verhält sich gegen Carosches Reagens ganz ähnlich. Es wird von der verdünnten Lösung nur sehr langsam angegriffen, fast momentan dagegen reduziert bei Anwendung

von festem Permanganat und unverdünntem Reagens. Die hierbei entwickelte Sauerstoffmenge ist aber nur $\frac{1}{3}$ größer als die von der gleichen Permanganatmenge mit Hydroperoxyd entwickelte. — Verf. hat aus dem letzteren Resultat ursprünglich geschlossen, daß in dem Caroschen Reagens eine höhere Persäure vorhanden ist, gibt diese Annahme mit Rücksicht auf das Verhalten der Chromsäure aber jetzt

auf, und erklärt die Differenz im entwickelten Sauerstoff daraus, daß bei der Reaktion zwischen Chromsäure und Caroschem Reagens 1 Molekül Chromsäure mit 2 Molekülen Peroxyd reagieren, daß dagegen bei der Reaktion zwischen festem Permanganat und Caroschem (konzentriertem) Reagens 3 Moleküle des ersteren mit 5 Molekülen Peroxyd in Reaktion treten. *Kl.*

Patentbericht.

Klasse 10: Brennstoffe, Verkohlung, Verkokung, Brikettfabrikation.

Vorrichtung zum Verkohlen von Holzabfällen u. s. w. in Rohren. (No. 137354. Vom 23. April 1901 ab. Otto Haltenhoff in Hannover.)

Das Neue an der Erfindung besteht darin, daß ein System von Rohren, in denen die Holzabfälle u. dgl. verkohlt werden, in dem Heizraum mit den zugehörigen Preßstempeln rotiert. Durch diese Anordnung wird es ermöglicht, daß die

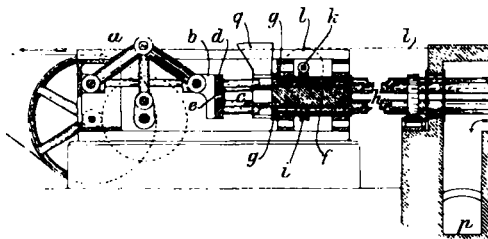


Fig. 5.

Holzabfälle vollkommen in den Rohren bez. Preßkammern verkohlen; auch können die Preßkammern ziemlich kurz gehalten werden, da das eingepreßte Gut längere Zeit an einer Stelle liegen bleibt und dann erst durch das frisch eingeführte Material weiter geschoben wird. *a* (Fig. 5) ist eine Preßvorrichtung beliebiger Konstruktion mit einem hin- und hergehenden Preßkolben *b*, welcher mit mehreren Preßstempeln *c* versehen ist. Die Preßstempel *c*, welche an einer Platte *d* befestigt sind, drehen sich mit der letzteren um den Zapfen *e*. Die Matrice *f* ist mit der gleichen Anzahl Kammern *g* versehen, als Preßstempel vorhanden sind. Im Anschluß an die Matrice befinden sich in gleicher Richtung und Anzahl der Preßkammern *g* Rohren *h*, welche zur Aufnahme des gepreßten Materials dienen. An dem Mantel der Matrice *f* und dem Rohrbündel *h* sind zwei Schneckenräder *i* angeordnet, deren Schneckenantriebe *k* durch einen gemeinsamen Antriebsmechanismus *l* mit einander verbunden sind. In der Mitte des Rohrbündels *h* ist ein Sammelrohr *m* (Fig. 6) angeordnet, welches durch Stützen *n* mit dem Rohrbündel verbunden ist. Bei *o* befindet sich die Heizvorrichtung. Die hier erzeugten Heizgase umstreichen das Rohrbündel *h* und verlassen die Vorrichtung bei *p* nach dem Schornstein hin.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Verkohlen von Holzabfällen u. s. w. in Rohren, bei welcher mittels Preßstempeln der Rohstoff in die Rohre eingepreßt und in Form eines Kohlen-

stranges wieder herausgepreßt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein System von Rohren (Preßkammern) in einem Heizraum eingelagert ist, das gleichzeitig mit den Preßstempeln gedreht wird, derart, daß nur in gewissen Zeitabschnitten das Verkohlungsgut in den Rohren vorgeschoben wird, zum Zwecke, ein schnelles und gleichmäßiges Verkohlen des Verkohlungsgutes bei geringem Kraftaufwand und Verwendung kurzer Rohre herbeizuführen. 2. Bei der unter 1. gekennzeichneten Vorrichtung die Anordnung eines gemeinsamen Sammelrohres für die entweichenden Destillations-

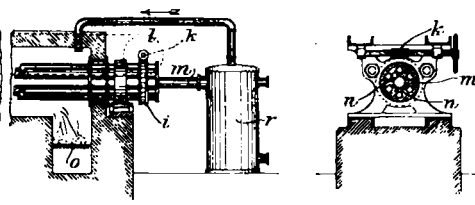


Fig. 6.

produkte innerhalb des Rohrsystems für die Verkohlung des Rohstoffes, zum Zwecke, die Destillationsprodukte sammeln zu können.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Apparat zur Ausführung des Verfahrens zur Hochkonzentration spezifisch schwerer Laugen gemäß Patent 129 871.¹⁾ (No. 136 871. Vom 14. Januar 1902 ab. L. Kaufmann in Aachen.)

Beim Eindampfen salzhaltiger Laugen nach dem Verfahren gemäß Patent 129 871 findet eine rapide mechanische Abnutzung der Wandungen statt, wenn man in hyperbolisch oder zylindrisch geformten Gefäßen eindampft. Wenn man dieses Verfahren auf stark salzhaltige Laugen anwenden will, dann müssen langsam gehende Rührer benutzt werden, die eine gleichmäßige Verteilung der Lauge über die gesamte Heizfläche bewirken. Die Heizfläche wird dann zweckmäßig als geheizter runder Teller *a* (Fig. 7) ausgeführt, der so geformt ist und nach außen so ansteigt, daß gegen die in der sich drehenden Flüssigkeit auftretende Schleudwirkung der Gleichgewichtszustand hergestellt wird. Da für Alkalien solche Teller aus Gußeisen und möglichst aus einem Stück bestehen müssen und daher nur in beschränkten Maßen angefertigt wer-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1902, 289.