

Referate.

Physikalische Chemie.

G. Bredig und J. Weinmayr. Eine periodische Kontaktkatalyse. (Z. physikal. Chem. 42, 601.)

Wenn eine wäßrige Wasserstoffsuperoxydlösung der katalytischen Kontaktwirkung einer kreisförmigen Oberfläche von reinem Quecksilber ausgesetzt wird, so bedeckt sich das Quecksilber bald mit einem glänzenden, goldbronzefarbenen Häutchen, und bald darauf beginnt die Zersetzung des Superoxyds unter Sauerstoffentwicklung. Diese Entwicklung dauert eine Zeitlang lebhaft an, setzt dann plötzlich aus, wobei der bronzefarbige Spiegel, welcher vorher durch die Gasblasen verdeckt wurde, wieder sichtbar wird, beginnt nach einigen Sekunden von neuem, setzt dann wieder aus u. s. f., bis nach einer Anzahl von derartigen Unterbrechungen die Zersetzung regelmäßig weiter läuft. Nach Beendigung derselben ist das Quecksilber von einer dunkelgrauen Schicht bedeckt.

Die Erscheinung ist gegen Zusätze gewisser fremder Stoffe sehr empfindlich. Anwesenheit geringer Mengen von Säuren und Alkalien, Natriumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat etc. bringen die Schwingungen zum Verschwinden, indem durch Säuren, Chloride und Bromide die Katalyse überhaupt gelähmt, durch Alkalien, Sulfate, Nitrate etc. die Zersetzung dagegen stürmisch erregt wird. Eine durch Chlorkalium gelähmte Katalyse kann durch Alkalizusatz wieder belebt werden, wobei die Periodizität derselben wieder hervortritt.

Die Messung des elektrischen Potentials des Quecksilbers während der Schwingungen, gegen eine Kalomelchlorkaliumelektrode bestimmt, ergab den periodischen Schwankungen der Wasserstoffsuperoxydzersetzung entsprechende Schwankungen der Potentialdifferenz, wobei sich das Quecksilber im inaktiven Zustande um 70 Millivolt positiver erwies als im aktiven. Kl.

O. Ruff und G. Fischer. Über die Chloride des Schwefels, insbesondere das sogenannte Schwefeldichlorid. (Berichte 36, 418.)

Verschiedene Beobachtungen ließen Verf. die Existenz des sogenannten Schwefeldichlorids als einheitliche Verbindung zweifelhaft erscheinen. Zur Entscheidung dieser Frage bedienten sie sich der physikalisch-chemischen Methoden, wobei sie einmal die Zusammensetzung der Dämpfe eines dem Dichlorid entsprechenden Schwefelchlordgemisches mit 68,9 Proz. Chlor bei verschiedenen Temperaturen unterhalb $+10^{\circ}$, andererseits die Schmelzpunkte von Schwefelchlordgemischen mit wechselndem Chlorgehalt bestimmten. Im ersteren Fall war anzunehmen, daß eine chemische Verbindung vorliegen konnte, wenn die Zusammensetzung der Dämpfe bei den verschiedenen Temperaturen gleich derjenigen der Flüssigkeit war, daß dagegen ein Gemisch vorlag, wenn die Dämpfe eine andere Zusammensetzung zeigten, als die Flüssigkeit, im zweiten Fall waren aus dem Verlauf der Schmelzpunktskurve Anhaltspunkte über die Natur der betreffenden Mischung zu erwarten.

Die zur Untersuchung erforderlichen Schwefel-

chlordgemische wurden durch Vereinigung von Schwefelchlorid mit flüssigem Chlor in geschlossenen Röhren gewonnen und stets besonders analysiert. Zur Analyse der Dämpfe derselben wurde durch die betreffende Mischung bei den Temperaturen von 0° und -10° ein scharfgetrockneter Kohlendioxydstrom, welcher in einer Kühlschlange auf die gleiche Temperatur abgekühlt war, geleitet und die von demselben mitgeführten Dämpfe in einem System von 4 Gefäßen absorbiert, welche successive gewöhnliche Salpetersäure und Silbernitrat von gewöhnlicher Temperatur, rauchende Salpetersäure und Silbernitrat von $80-90^{\circ}$ und Natronlauge enthielten. Die Menge der fortgeführten Dämpfe wurde durch Wägen des das Schwefelchlordgemisch enthaltenden Gefäßes, die Chlor- und Schwefelmengen derselben durch Analyse der vorgelegten Lösungen bestimmt.

Die erhaltenen Werte zeigten deutlich, daß die Zusammensetzung der Dämpfe des dem Dichlorid entsprechenden Chlorschwefelgemisches bei den Temperaturen 0° und -10° von der des Gemisches selbst wesentlich verschieden ist. Es geht daraus hervor, daß das bisher als Schwefeldichlorid bezeichnete Gemisch keine chemische Verbindung darstellt.

Die Schmelzpunkte der verschiedenen Schwefelchlordgemische wurden in der Weise bestimmt, daß dieselben, in kleine Kugeln eingeschmolzen, in niedrig siedenden Petroläther gebracht wurden, der sich in einem Weinholdschen Vakuumzylinder befand und durch flüssige Luft abgekühlt wurde, welche durch in den Petroläther gehängte Röhren zirkulierte. Durch Auftragen der beobachteten Schmelzpunkte einerseits und der Chlorprocente andererseits ergab sich eine Kurve, welche zwei Maxima bei Punkten lieferte, die dem Chlorgehalt des Schwefelchlorürs und des Schwefeltetrachlorids entsprachen. Dagegen zeigt sich bei den Zusammensetzungen, welche dem Schwefeldichlorid entsprechen sollten, keinerlei Abweichung der Schmelzpunktskurve vom regelmäßigen Verlauf, sodaß auch hier keine Andeutung für die Existenz einer dem Schwefeldichlorid entsprechenden Verbindung gegeben ist. — Einen Knick zeigt die Kurve bei einem Gehalt von ca. 60° Chlor mit einem Schmelzpunkt von -113° einem eutektischen Gemisch von Schwefeltetrachlorid und Schwefelchlorür entsprechend. — Die Existenz dieses eutektischen Gemisches konnte auch dadurch bewiesen werden, daß ein Schwefelchlordgemisch mit 60,5 Proz. Chlor langsam abgekühlt und bei -110° mit etwas festem Schwefelchlorür geimpft wurde. Bei $112,2^{\circ}$ begann die Masse zu erstarren, wobei unter Festwerden der ganzen Menge die Temperatur plötzlich bis auf $-101,3^{\circ}$ stieg, um von da an wieder zu fallen. Kl.

E. Baur und A. Glaesner. Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlen-säure. (Z. physikal. Chem. 43, 354.)

Osann hat im Jahre 1902 einige Fälle von „Hängen“ im Hochofen besprochen, welche er

auf die Abscheidung von Kohle zurückführte und durch die bei einer Maximaltemperatur von 400° erfolgende Zersetzung von Kohlenoxyd im Sinne der Gleichung $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ erklärte. Diese Zersetzung findet bei der angegebenen Temperatur nicht spontan statt, sondern ist durch die Anwesenheit von Eisen bedingt. Die Umsetzung des letzteren mit Kohlenoxyd vollzieht sich entsprechend den Gleichungen:

1. $\text{Fe} + \text{CO} = \text{FeO} + \text{C}$
2. $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$
3. $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$,

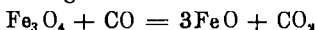
wozu noch der Vorgang

4. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$

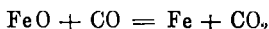
tritt. Wenn die Gleichung 2 einer vollständig verlaufenden Reaktion entspräche, so würde hier ein Fall von pseudokatalytischer Sauerstoffübertragung vorliegen. Zwischen den vier Stoffen bildet sich indessen ein Gleichgewichtszustand aus, und man hat deshalb im Reaktionsraum außer dem Kohlenstoff zwei feste und eine gasförmige Phase, also ein vollständiges Gleichgewicht, welches bei gegebenem Druck nur bei einer bestimmten Temperatur möglich ist. Wird die letztere nach oben oder unten überschritten, so tritt eine Reaktion ein, bei der eine der drei festen Phasen verschwindet.

Zur Ermittlung der durch diese Verhältnisse veranlaßten Vorgänge, sowie der durch die Gleichung 4 bedingten wurden die Gleichgewichte zwischen den Komponenten der Gleichungen 2 und 4 bestimmt und aus den Resultaten folgende Schlußfolgerungen gezogen:

Die Gleichgewichtskurve der Reaktion



hat ein Maximum bei der Temperatur von 490° , die der Reaktion



ein Minimum bei 680° . — Bei Atmosphärendruck kann neben Kohlenoxyd und Kohlensäure Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd und Kohle zusammen bestehen bei ca. 647° Eisen, Eisenoxydul und Kohle bei 685° . Zwischen diesen Temperaturen besteht Kohle neben Eisenoxydul, darüber Kohle neben Eisen, darunter neben Eisenoxyduloxyd. — Die Reduktion des Eisenoxyduls zu Eisen findet bei geringster Kohlenoxydkonzentration 59 Proz. (gegen Kohlensäure) statt bei 680° , bei anderen Temperaturen ist ein höherer Prozentsatz von Kohlenoxyd nötig. Eisenoxyduloxyd ist am schwersten reduzierbar bei 490° , das Gasgemisch muß bei dieser Temperatur CO und CO_2 im Verhältnis 47:53 enthalten.

Für die Verhältnisse im Hochofen ergibt sich daraus, daß die Reduktion von Eisenoxydul und Eisenoxyd in verschiedenen Zonen stattfindet, dem verschiedenen Kohlenoxydgehalt entsprechend. Wenn unterhalb 647° reduziertes Eisen mit einem an Kohlenoxyd reichen Gase zusammentrifft, so kann unter Abscheidung von Kohle nach Gleichung 1 Rückoxydation zu Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd eintreten. Dieser Prozeß findet oberhalb 685° nicht statt, weil dann etwa vorhandene Kohle verbraucht wird. Die Resultate bestätigen die Osannsche Beobachtung, daß das durch Kohleabscheidung veranlaßte Hängen nur bei

niederen Temperaturen eintritt und durch Erhöhung derselben beseitigt werden kann. *Kl.*

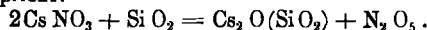
Anorganische Chemie.

Th. W. Richards und E. H. Archibald. Revision des Atomgewichtes von Cäsium. (Z. anorgan. Chem. 34, 353).

Bei den bisherigen Bestimmungen des Atomgewichtes des Cäsiums ist zur Trennung desselben von den verwandten Metallen, insbesondere von Rubidium die Löslichkeitsdifferenz der betreffenden Chloroplatinate und Alaune benutzt worden. Leichter und deshalb zuverlässiger gelingt die Isolierung reinen Cäsiumsalzes bei Verwendung des Dichlorojodids CsCl_2J , welches 8—10 Mal weniger löslich ist als das analoge Rubidiumsalz und außerdem den Vorteil bietet, unterhalb 70° in rhomboedrischen Formen zu krystallisieren, während die Dichlorojodide der das Cäsium begleitenden Metalle nur orthorhombische Formen bilden. Das Umkrystallisieren geschieht aus mäßig verdünnter Salzsäure und die Abtrennung des Cäsiums gelingt so vollständig, daß aus einem Gemisch von ca. 150 g der Chloride von Lithium, Kalium, Natrium, Rubidium und Cäsium das letztere nach 6 Krystallisationen vollständig rein erhalten wurde.

Das Cäsiumdichlorojodid wurde zunächst in Cäsiumchlorid verwandelt. Es geschah das durch Erhitzen im elektrisch geheizten Ofen auf 90 bis 100° , wobei Jod entweicht und rein weißes Chlorid zurückbleibt. Zur weiteren Reinigung wurde das letztere in Wasser gelöst und (in Platinschalen) durch Chlorwasserstoff gefällt und dieses Verfahren noch einmal wiederholt. Das erhaltene reine Salz wurde dann in einem trockenen Stickstoffstrom geschmolzen, nach Verjagen der Feuchtigkeit im Stickstoffstrom abgekühlt, schließlich der Stickstoff durch trockene Luft verdrängt und das Chlorid, ohne es mit feuchter Luft in Berührung zu bringen, in ein Wägegöläschen übergeführt und gewogen. Zur Analyse wurde die Lösung mit überschüssigem Silbernitrat gefällt, das Chlorsilber im Goochtiigel gesammelt, zunächst mit Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt, dann mit reinem Wasser nachgewaschen, das Chlorsilber geschmolzen und gewogen und die vom Waschwasser gelöste Menge Chlorsilber, sowie die beim Auswaschen ablaufenden Asbestteilchen bestimmt und dem Resultat addiert. Die aus einer großen Reihe von Analysen erhaltenen Zahlen für das Atomgewicht des Cäsiums schwanken zwischen 132,858 und 132,901, als Mittelwert ergibt sich die Zahl 132,878 ($0 = 16$).

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde die beim Erhitzen von Nitraten mit Siliciumdioxyd vor sich gehende Reaktion zur Bestimmung benutzt, welche im vorliegenden Fall der Gleichung entspricht:



Das zu den Analysen erforderliche Cäsiumnitrat wurde aus dem oben erwähnten Dichlorojodid dargestellt, mehrfach umkrystallisiert und bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen. Eine abgewogene Menge wurde dann in einem kleinen Platintiegel mit feingepulvertem, sorgfältig ge-

reinigtem Quarzsand gemischt, über die Mischung eine Schicht Quarzsand gedeckt und schließlich der kleine Tiegel in einen größeren gestellt und hier ganz mit Quarzsand umgeben und bedeckt. Zum Schutz gegen die Verbrennungsgase der als Heizquelle benutzten Bunsenflamme wurde schließlich der ganze Apparat in einen größeren Tiegel aus Berliner Porzellan gestellt, zwei Porzellandeckel in Abständen darüber angebracht, und das Ganze innerhalb eines Ofens aus feuerfestem Ton erhitzt, welcher mit Asbestplatten bedeckt war, in deren ausgeschnittene Öffnungen der Porzellantiegel eingesetzt wurde. Die so erhaltenen Resultate lieferten als Mittelwert das Atomgewicht 132,879.

Endlich wurde bei einer dritten Versuchsreihe Cäsiumbromid analysiert. Letzteres wird leicht aus dem Nitrat erhalten, wenn die wäßrige Lösung desselben mit Brom und Bromwasserstoffsäure versetzt wird. Es scheidet sich dabei das leicht zu reinigende Tribromid ab, welches durch Erhitzen auf 80° in das einfache Bromid verwandelt und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden kann. Das Produkt wurde in derselben Weise wie das Chlorid getrocknet und zur Analyse in wäßriger Lösung mit Silbernitrat gefällt. Die erhaltenen Werte lieferten das Atomgewicht 132,880, sodaß als Mittelwert sämtlicher Bestimmungen die Zahl 132,879 ($0 = 16,00$) gefunden wurde.

Das nach analogen Methoden bestimmte Atomgewicht des Kaliums ergab sich zu 39,14, das des Stickstoffs, das aus den Nitratanalysen abgeleitet wurde, zu 14,04. *Kl.*

B. Brauner. Revision des Atomgewichtes des Ceriums. Zweiter Teil. (Z. anorgan. Chem. 34, 207.)

Bei der Fortsetzung seiner auf die definitive Feststellung des Atomgewichtes des Cers gerichteten Arbeiten (vgl. diese Zeitschr. 1903, 260) verfuhr Verf. in folgender Weise: Das durch zehnfach wiederholte Hydrolyse des normalen Cernitrats gereinigte basische Nitrat wurde in das Sulfat verwandelt, das letztere entwässert und sechsmal aus Eiswasser umkrystallisiert. Von den erhaltenen Filtraten wurde das erste, welches etwa vorhandenes Thorium hätte enthalten müssen, verworfen und aus den folgenden Filtraten durch Eingießen in Oxalsäurelösung Cerooxalat hergestellt. Das erhaltene Oxalat wurde in zwei Teile geteilt, der eine mit kaltem, der andere mit heißem Wasser gewaschen, die Rückstände bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und durch ein feinmaschiges Platinsieb geschüttet. Die erhaltenen Produkte erwiesen sich als gewichtskonstant; wurden dieselben zu Tetroxyd verglöhrt, so wurde ein sehr hell chamoisfarbener Rückstand erhalten. Die Bestimmung des Oxalsäuregehaltes geschah in der Weise, daß die abgewogene Oxalmenge mit verdünnter Schwefelsäure auf 60° erwärmt, dann mit etwas weniger als der berechneten, direkt gewogenen Menge Kaliumpermanganat (dessen Reinheit durch Titration mit Ammoniumoxalat kontrolliert wurde) in wässriger Lösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Permanganatlösung zu Ende titriert

wurde. Die erhaltenen Zahlen ergaben das Atomgewicht 140,246.

Kölle hat im Jahre 1898 Certetroxyd mit Jodkalium und Salzsäure erhitzt, das abgeschiedene Jod überdestilliert und mit Thiosulfat titriert. Er fand dabei Zahlen, welche mit dem Braunerschen Atomgewicht nicht ganz übereinstimmten. Verf. führt diese Abweichung auf Fehlerquellen der Kölleschen Methode zurück. Er hat sehr gut stimmende Zahlen erhalten, als er frisch dargestelltes Certetroxyd mit wässriger Jodkaliumlösung und Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzte, aus denen die Luft durch Sauerstoff verdrängt war. Zur Korrektur der bei diesem Versuch unvermeidlichen spontanen Zersetzung des Jodkaliums wurde ein Parallelversuch angestellt, bei dem die gleiche Menge Jodkalium und Salzsäure unter denselben Bedingungen ohne Zusatz von Certetroxyd erhitzt wurde. — Der Versuch lieferte das Atomgewicht 140,24.

Wyronboff und Verneuil, welche die Braunerschen Atomgewichtsbestimmungen angegriffen haben, behaupten, daß das Oktohydrat des Cerosulfats bei 250° leicht und vollständig entwässert werden kann. Bei der wiederholten Nachprüfung dieser Angaben erwies sich diese Behauptung als irrig; das Hydrat verliert erst bei 440° das Wasser annähernd vollständig, hält aber selbst bei dieser Temperatur geringe Mengen ziemlich hartnäckig fest, sobald größere Substanzmengen zur Analyse verwendet werden. Die letzten Spuren von Wasser entweichen sogar erst bei ca. 630° , ziemlich nahe dem Punkt, bei dem das Salz beginnt, unter Abscheidung von Schwefelsäure Zersetzung zu erleiden. Der Irrtum Wyruboffs und Verneils erklärt sich daraus, daß sie das Salz als trocken ansahen, als dasselbe beim Erhitzen keinen Wasserausflug mehr lieferte; tatsächlich ist das Salz unter diesen Umständen noch nicht wasserfrei, die beim weiteren Erhitzen entweichenden Wassermengen sind aber so gering, daß sie nur mit der Wage bestimmt werden können. Übrigens rechnet Verf. auch mit der Möglichkeit, daß die Krystalle der französischen Forscher durch eine geringe Menge freier Schwefelsäure verunreinigt waren.

Certetroxyd zeigt das bemerkenswerte Verhalten, beim Stehen an (trockener) Luft an Gewicht zuzunehmen. Diese Zunahme betrug in einem Fall für ca. 1 g Substanz innerhalb $1\frac{1}{4}$ Stunden ca. 9 mg. Diese Gewichtsvermehrung wird vermutlich durch eine Kondensation von Luft oder Sauerstoff auf der Oberfläche des Oxyds bedingt, eine Tatsache, welche augenscheinlich mit der von Engler und Wöhler bez. Weissberg beobachteten pseudo-katalytischen Sauerstoffübertragung des Certetroxyds zusammenhängt. Für die Atomgewichtsbestimmungen kann diese Sauerstoffkondensation Differenzen hervorbringen, welche Schwankungen der Zahlen von 140,01 bis 140,46 (nach 90 Minuten) bedingen. Verf. hat bei seinen Bestimmungen das Gewicht der Substanz nicht früher als $\frac{1}{4}$ Stunde und nicht später als $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Glühen festgestellt und glaubt, daß die erhaltenen Zahlen dem wahren Gewicht des Tetroxyds entsprechen.

Besondere Untersuchungen, welche angestellt

wurden, um die Frage zu entscheiden, ob Certetroyd von rein weißer Farbe erhalten werden kann, lieferten das Ergebnis, daß ganz reines Certetroyd stets schwach gefärbt ist. Ein rein weißes Produkt kann durch Schmelzen von Ceroydsulfat mit Ätzkali im Silbertiegel und Auslaugen des Produkts und durch Behandeln des Cerhydroxyds mit Chlor bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge, Auswaschen, Umwandlung in das Sulfat und Verglühen des letzteren erhalten werden. Die Untersuchung dieser Produkte zeigte aber, daß das erstere mit Silber (aus dem Tiegel), das letztere mit Kieselsäure (aus dem Glasgefäß) verunreinigt war. Wurden die Verunreinigungen entfernt, so wurde wieder ein schwach gefärbtes Oxyd erhalten. *Kl.*

W. Muthmann und K. Kraft. Untersuchungen über das Cer und das Lanthan. (Liebigs Annalen 325, 261.)

Bei der elektrolytischen Zerlegung von 1 kg Cerchlorid unter allmählichem Zusatz von 300 g Chlorbaryum bei einer Stromstärke von 100 Amp. und 10–15 Volt Spannung wurden nach 5- bis 6-stündiger Reaktionsdauer bis zu 270 g metallisches Cer erhalten. Zur Reinigung wird dasselbe unter Chlorkalium umgeschmolzen. Beim Zerkleinern des Metalls tritt leicht Entzündung ein.

Lanthanchlorid liefert bei der Elektrolyse wesentlich schlechtere Ausbeuten an Metall; aus 1 kg wurden im Durchschnitt 60–80 g Lanthan erhalten.

Zur Darstellung von Cerwasserstoff werden Drehspäne des Metalls in einem Kupferschiffchen im Glasrohr mit reinem sauerstofffreien Wasserstoff behandelt. Die Reaktion setzt bei 250 bis 270° unter lebhaftem Erglühen des Metalles ein. Das entstehende Produkt enthält wechselnde Mengen Wasserstoff (1,74–3,14 Proz.), Verf. glauben aber mit Rücksicht auf das Verhalten des Lanthans den Cerwasserstoff doch für eine einheitliche Verbindung der Formel CeH_3 halten zu müssen, für welche sich 2,10 Proz. Wasserstoff berechnen. — Die Verbindung ist im kompakten Zustand schwarz, in fein verteiltem rot. An trockener Luft ist der Cerwasserstoff beständig, an feuchter tritt meist unter Entzündung Zersetzung ein, beim direkten Erhitzen erfolgt Zersetzung unter schwacher Explosion, der Rückstand besteht dann aus einem Gemenge von Cerdioxyd und Cernitrid; letzteres bildet sich bei langsamer Zersetzung nicht. Wasser zersetzt den Cerwasserstoff unter Entwicklung von Wasserstoff zu Cerhydroxyd, das sich spontan zu Cerhydroxyd oxydiert. Ähnlich wirken Säuren und Laugen.

Lanthanwasserstoff wird in derselben Weise gewonnen wie das analoge Cerderivat, die Reaktion findet aber schon gegen 240° unter lebhaftem Aufglühen statt. Das Produkt enthält 1,88 bis 2,10 Proz. Wasserstoff, annähernd entsprechend der Formel LaH_3 , welche 2,12 Proz. H verlangt, Lanthanwasserstoff ist glänzend schwarz, nicht selbstentzündlich, zersetzt sich wie Cerwasserstoff, aber langsamer, beim Liegen an der Luft unter Bildung von Lanthanhydroxyd. Beim direkten Erhitzen tritt Verpuffung ein, wobei ein großer Teil der Substanz in Lanthanstickstoff übergeht.

Wird metallisches Cer in reinem Stickstoffgas erhitzt, so findet gegen 850° die Bildung von Cernitrid unter glänzender Lichterscheinung und starker Wärmeentwicklung statt. So dargestellte Produkte enthielten 7,7–8,8 Proz. Stickstoff, für CeN berechnen sich 9,09 Proz. Die Verbindung ist an der Oberfläche schwarz, unten bronzefarben bis messinggelb. An trockener Luft ist Cernitrid beständig, an feuchter zersetzt es sich unter Erhitzen und schließlichem Verglimmen zu Ammoniak und Cerdioxyd. Beim Befeuchten mit Wasser erhitzt sich die Masse zu lebhafter Rotglut, entwickelt ein Gemisch von Wasserstoff und Ammoniak, welches mit Flamme verbrennt, und hinterläßt Cerdioxyd. Beim direkten Erhitzen verglimmt Cernitrid zu Cerdioxyd. Mit Mineralsäuren entsteht Cero- und Ammoniumsulfat.

Erhitzt man Cerwasserstoff im Stickstoffstrom, so wird Wasserstoff (teilweis) durch Stickstoff verdrängt, das Produkt entzündet sich an der Luft momentan. Eine Substanz von gleichen Eigenschaften entsteht beim Erhitzen von metallischem Cer in Ammoniakgas.

Lanthannitrid entsteht beim Erhitzen des Metalles in reinem Stickstoff bei Rotglut, ohne daß Erglühen eintritt. Die erhaltenen Produkte enthielten durchschnittlich 9,2 Proz. Stickstoff, für LaN berechnet sich 9,15 Proz. Der Lanthanstickstoff ist schwarz; er reagiert mit feuchter Luft unter Ammoniakbildung, ohne sich zu entzünden. Auch beim Befeuchten mit Wasser tritt Glühen entweder gar nicht oder erst nach längerer Zeit ein; als Produkte der Zersetzung treten Ammoniak und Lanthanhydroxyd auf. Das Nitrid bildet sich auch beim Glühen von Lanthan im Ammoniakgas; das erhaltene Produkt ist aber mit Oxyd verunreinigt; das Gemisch ist nicht selbstentzündlich.

Erhitzt man die Ceritmetalle im Strom von Kohlenoxyd oder -dioxyd auf Rotglut, so werden die letzteren zu Kohlenstoff reduziert. Aus Cer und Methylchlorid entsteht Cerchlorid, Cerwasserstoff und Kohle. Äthylen und Acetylen geben neben Kohlenstoff die Wasserstoffverbindung des Ceritmetalles.

Die Entzündungstemperatur des Cers in reinem Sauerstoff liegt bei 150–180°, die des Lanthans bei 440–460°. *Kl.*

F. Giesel. Über Polonium. (Berichte 36, 728.)

Die aus Uranmineralien erhaltenen geringen Wismutmengen senden vorzugsweise absorbierbare α -Strahlen neben geringen Mengen durchdringender β -Strahlen aus. Aus derartigen Präparaten läßt sich das Marckwaldsche Polonium darstellen, welches nur α -Strahlen produziert. Wird nämlich das Wismutpräparat in das Hydroxyd verwandelt und dieses der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen, so besteht ein etwa ungelöst bleibender Rückstand aus dem Marckwaldschen Körper. Wird die Nitratlösung fraktioniert durch Wasser gefällt, so entsenden die am schwersten löslichen, zunächst ausfallenden Fraktionen vorzugsweise α -Strahlen, während die Fällungen aus der Mutterlauge schließlich nur β -Strahlen geben. Wird das Chlorid des Wismutpräparats auf dem Wasserbad verdampft, so schwärzt sich der Rückstand und

hinterläßt beim Lösen in Salzsäure braunschwarze Flecken, welche vorzugsweise α -Strahlen entsenden. Wird in eine Chloridlösung des Wismutpräparats ein Fragment von metallischem Wismut gelegt, so bildet sich auf demselben kein sichtbarer Niederschlag. Trotzdem phosphoresziert das Wismutstück, ozonisiert die Luft und erregt den Zinksulfidschirm zu lebhaftem Leuchten.

Die α - und β -Strahlen, bez. die sie ausstrahlenden Fraktionen lassen sich durch ihr Verhalten gegen einen Zinksulfid- bez. einen gewöhnlichen Baryumplatincyanschirm (lackiert, auf schwarzer undurchsichtiger Pappe) unterscheiden. Die α -Strahlen erregen nur den Zinksulfid-, die β -Strahlen nur den Baryumplatincyanschirm. *Kl.*

A. Rosenheim und A. Berthelm. Die Hydrate der Molybdänsäure und einige ihrer Verbindungen. (Z. anorgan. Chem. 34, 427).

Das gelbe Molybdänsäuredihydrat $\text{MO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus einer mit dem gleichen Volumen Salpetersäure spez. Gew. 1,16 versetzten 15-proz. Ammoniummolybdatlösung nach längerem Stehen in gelben krystallinischen Krusten ab, welche durch wiederholtes Verreiben mit Eiswasser von anhaftender Salpetersäure fast vollständig befreit werden können. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert die Verbindung nach etwa 2 Wochen 1 Molekül Wasser, welches beim Liegen an der Luft nicht wieder aufgenommen wird. Die Löslichkeit des Dihydrats in Wasser erreicht bei 70° ihr Maximum. Bei dieser Temperatur geht als Bodenkörper vorhandenes Dihydrat (gelb) in die feinen weißen Nadeln des sehr wenig löslichen Monohydrats über. Trotzdem die Löslichkeit des Dihydrats mit der Erhöhung der Temperatur stark steigt, scheiden die bei höheren Graden gesättigten Lösungen beim Abkühlen kein Dihydrat ab, auch nicht beim Reiben der Gefäßwände und Einimpfen von Krystallen. Die von Graham beschriebene kolloidale Molybdänsäure kann in der Lösung nicht enthalten sein, da die gelöste Säure glatt durch Pergamentschläuche diffundiert, auch bei Zusatz von neutralen Alkalisaizen sich Salze der Form $\text{R}_2\text{M}_6\text{O}_{25} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ abscheiden, was nur er-

klärlich ist, wenn die Säure als Krystalloid gelöst ist. Die Dissoziation der Säure in der wäßrigen Lösung konnte auch direkt nachgewiesen werden durch Leitfähigkeitsbestimmungen, Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat und auf kryoskopischem Wege.

Von siedenden Oxalsäurelösungen wird das Dihydrat reichlich gelöst. Die gesättigte Lösung hinterläßt beim Abdampfen reinen Sirup, der nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure weiße Krystalle der Formel $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{MO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ abscheidet. — Mit Methylalkohol bildet Molybdänsäuredihydrat eine weiße krystallinische Verbindung der Formel $\text{MO}_2(\text{OCH}_3)_2$. Äthylalkohol bildet kein analoges Produkt, sondern reduziert die Molybdänsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Wohl charakterisierte Verbindungen bildet das Dihydrat mit Acetylaceton, Salicylaldehyd und Salicylsäureester.

Um festzustellen, mit welchen der gewöhnlicheren schwächeren Säuren Molybdänsäure Komplexe bildet, wurden Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, bei denen zunächst die Leitfähigkeit von Molybdänsäurelösungen bestimmter Konzentration, dann die Leitfähigkeit der zuzufügenden Säure, schließlich die der Mischung beider Säuren bestimmt wurde. Es wurde dabei angenommen, daß eine nur wenig verminderte (durch Zurückdrängung der Dissoziation der schwächeren Säure) Leitfähigkeit (gegenüber der Summe der einzelnen) andeutete, daß keine Reaktion eingetreten war, während sich Komplexbildung durch eine erhebliche Veränderung der Leitfähigkeit bemerkbar machen müßte. Es wurde so gefunden, daß Essigsäure und Borsäure nicht mit Molybdänsäure reagieren, daß die letztere dagegen mit Weinsäure, Äpfelsäure und Mannit Komplexe bildet; Oxalsäure und Jodsäure erhöhen die Leitfähigkeit nicht, wie die vorgenannten Komplexbildner, sondern vermindern sie.

Die Leitfähigkeit der Lösungen von Molybdänsäure in Phosphorsäure steigt mit der Menge der Molybdänsäure bis zu dem Verhältnis von 1 Phosphorsäure zu 10 Molybdänsäure, um von da an mit wachsender Molybdänsäurekonzentration wieder zu fallen. *Kl.*

Patentbericht.

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerel und Appretur.

Verbesserung von Indigofärbungen auf Pflanzenfaser. (No. 141191. Vom 1. Mai 1902 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Verbesserung der Chlor- und Waschechtheit von Indigofärbungen auf vegetabilischer Faser, darin bestehend, daß man die fertigen Färbungen mit Türkischrotöl behandelt, und zwar mit diesem entweder allein ein oder mehrere Male mit darauffolgender bez. dazwischenliegender Trocknung, oder unter Mitverwendung von Tonerdesalzen gemäß dem bei Türkischrotfärbungen gebräuchlichen Beizverfahren.

Färben von Gemischen von Wolle und Baumwolle mittels Oxydations-Anilinschwarz. (No. 141234; Zusatz zum Patente 130309¹⁾ vom 18. November 1900. Dr. Georg Bethmann in Leipzig.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Anspruch 1 des Hauptpatents 130309 geschützten Verfahrens dahin, daß beim Färben von Gemischen von Wolle und Baumwolle mittels Oxydations-schwarz die Behandlung mit Säure zur Schonung der Baumwolle bei etwa 50° statt beim Siedepunkt stattfindet und hierauf nach Sättigung mit einer gemäß dem Hauptpatent für Wollfärbung geeigneten Anilinklotzmischung zunächst zur Entwicklung

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 382.