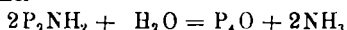


## Referate.

## Anorganische Chemie.

## A. Stock. Über die Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Phosphor. (Berichte 86, 1120.)

Wenn gelber Phosphor mit flüssigem Ammoniak im Rohr über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, so verwandelt er sich unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorwasserstoff in ein schwarzes Pulver. Der schwarze Körper färbt sich in feuchter Luft, durch Wasser und besonders durch Säuren rot, nimmt aber beim Behandeln mit Ammoniak oder Alkalien seine ursprüngliche Farbe wieder an. Er verhält sich also ganz wie das von Schenck (vgl. diese Zeitschr. 1903, 373) beschriebene Produkt. Bezüglich der Zusammensetzung des Körpers ist Vorf. anderer Ansicht als Schenck, er gibt ihm mit Vorbehalt die Formel  $P_2NH_2$  und glaubt, daß die Verwandlung in das rote Produkt nach der Formel



erfolgt, sodaß das letztere der Zusammensetzung des Michaelisschen Phosphorsuboxyds entspräche.

Kl.

## R. F. Weinland und G. Bartlingk. Über Verbindungen von Selenaten mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten. (Berichte 86, 1397.)

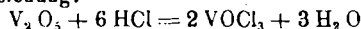
Selenate und Jodate vereinigen sich zu Verbindungen der Form  $J_2O_5 \cdot 2SeO_3$ ,  $2R_2O$ ,  $H_2O$  und  $3J_2O_5$ ,  $2SeO_3$ ,  $2R_2O$ ,  $5H_2O$ . Die der ersten Formel entsprechende Reihe von Verbindungen ist dem Kaliumsulfatjodat  $J_2O_5$ ,  $2SO_3$ ,  $2K_2O$ ,  $H_2O$  und den Telluratjodaten  $J_2O_5$ ,  $2TeO_3$ ,  $R_2O$ ,  $nH_2O$  analog, dagegen sind Analoga der zweiten Reihe bisher nicht bekannt. Die Verbindungen der ersten Form können als Doppelsalze aus 1 Mol. neutralem Jodat und 1 Mol. saurem Selenat  $2(JO_3H \cdot SeO_4HK)$ , die der zweiten Form als solche aus 1 Mol. Trijodat und 1 Mol. saurem Selenat  $2(JO_3R \cdot 2JO_3H \cdot SeO_4HR \cdot H_2O)$  aufgefaßt werden.

Erhalten werden die Verbindungen nicht aus Lösungen, welche die Komponenten in dem durch die Molekularformel gegebenen Verhältnis enthalten, sondern nur aus Mischungen, in denen die Selen-säure stark überwiegt. Ist das nicht der Fall, so scheiden sich saure Jodate ab. Die Verbindungen der ersten Form erhält man aus Lösungen von 6 Mol. Selen-säure, 1 Mol. Jodsäure und 6 Mol. Kaliumhydroxyd. Reduziert man die Alkalimenge, so entstehen die Verbindungen der zweiten Form.

Mit Phosphaten und Arsenaten entstehen Salze der Formen  $P_2O_5(As_2O_5) \cdot 2SeO_3 \cdot 2R_2O$ ,  $3H_2O$  und  $P_2O_5(As_2O_5) \cdot 5SeO_3 \cdot 3,5K_2O \cdot 5,5H_2O$  oder als Doppelsalze geschrieben:  $P(AsO_4H_2R \cdot SeO_4HR$  bez.  $2P(AsO_4H_2R \cdot 5SeO_4HR \cdot H_2O$ , von denen die ersteren Analoga in einem früher beschriebenen Sulfatphosphat, Sulfatar-senat, Telluratphosphat und -arsenat und einem Sulfatnitrat der Formel  $N_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 2K_2O \cdot H_2O$  haben, während Analoga zu der zweiten Reihe bisher nur bei einigen Phosphormolybdaten erhalten worden sind. Kl.

## F. Ephraim. Über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Vanadinsäure. (Z. anorg. Chemie 35, 66.)

Wie Safarik beobachtet hat, entsteht beim Überleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure über erhitzte Vanadinsäure eine dunkelrote Flüssigkeit, welche sich, wie Smith und Hibbs fanden, in Form rotbrauner Dämpfe quantitativ verflüchtigen läßt, so daß die Reaktion zur Trennung des Vanadins von den Alkalien benutzt werden kann. Eine einwandsfreie Deutung der Reaktion ist bisher nicht gegeben worden. Verf. hat gefunden, daß die erwähnten roten Dämpfe nicht das primäre Produkt der Reaktion sind, sondern ein sekundäres. Salzsäuregas wirkt nämlich auf Vanadinsäure im Sinne der Gleichung:



und das hierbei entstehende Vanadinoxytrichlorid setzt sich mit dem gleichzeitig entstandenen Wasser zu Vanadinpentoxyd um, welches die roten Dämpfe bildet. Der Nachweis dieser Tatsache gelang in der Weise, daß das Salzsäuregas über Vanadinsäure geleitet wurde, welche mit wasserentziehenden Mitteln (Phosphor-pentoxyd oder dgl.) gemischt war. In diesem Fall bilden sich keine roten Dämpfe, sondern gelbe und in der Vorlage sammelt sich Vanadinoxytrichlorid an. Kl.

## E. Jordis und E. H. Kanter. Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure. (Z. anorgan. Chem. 35, 16.)

Kolloidale Kieselsäure stellte Graham bekanntlich in der Weise dar, daß er verdünnte Alkalisilikatlösungen in Lösungen von etwas mehr oder weniger als der äquivalenten Menge Säure eingoß und die Mischung dialysierte. Die im Dialysator zurückbleibende Lösung gibt die letzten Spuren von Alkali und Säure nur langsam an das im Außengefäß befindliche Wasser ab und zwar das Alkali erheblich langsamer als die Säure; beispielsweise war bei Verwendung von Salzsäure das Chlor nach 1—3 Wochen, das Alkali aber erst nach 4—6 Wochen extrahiert. Die so erhaltene reine Kieselsäure ist nur noch sehr wenig in Wasser löslich, sodaß nur stark verdünnte Hydrosole gewonnen werden, während bei stärkeren Konzentrationen freiwillige Gelatinierung eintritt. Auch bei der Konzentration verdünnter Lösungen findet bei einem Gehalt von ca. 1,8—2,0 Proz.  $SiO_2$  Gelatinierung statt; dagegen konnten wesentlich stärkere Lösungen durch Konzentration erhalten werden, wenn die vollständig dialysierte Flüssigkeit mit einem Tropfen Alkali oder Säure versetzt wurde. Die hier beobachtete Tatsache, daß Abwesenheit von Beimengungen die Beständigkeit der kolloidalen Lösung wesentlich vermindert, wurde auch bei der Darstellung des Hydrosols durch Kochen von Kieselsäureäthylester mit Wasser wiedergefunden, wobei nach möglichst vollständigem Fortkochen des entstandenen Alkohols eine kolloidale Lösung erhalten wurde, welche schon bei einem Gehalt von 0,6 Proz.  $SiO_2$  gelatiniert, während Grimaux, der vermutlich nicht mit gleicher Sorgfalt die Beimengungen entfernt hatte, Lösungen mit 2,26 Proz.  $SiO_2$  erhielt.

Da nicht nur Alkalien, sondern auch Säuren die Beständigkeit der Lösungen erhöhten, so lag der Gedanke nahe, daß die Kieselsäure sowohl mit Alkalien als mit starken Säuren salzartige Verbindungen bilden konnte. Bestätigt scheint diese Ansicht zu werden durch die Beobachtung, daß eine mit Salzsäure digerierte Kieselsäure ihren Chlorgehalt beim Glühen selbst vor dem Gebläse nicht vollständig abgibt, sondern Mengen von 1–1,8 Proz. hartnäckig zurückhält. Auch das Verhalten einer Mischung von Kieselsäure und Salzsäure im Leitfähigkeitsgefäß sprach für das Entstehen einer derartigen Verbindung, da die Leitfähigkeit der Kieselsäurelösung beim Zusatz der Salzsäure sofort erheblich stieg, um dann im Verlauf von einer Viertelstunde wieder stark zu sinken.

Das geschilderte Verhalten der Kieselsäurelösung gegen Elektrolyte läßt die kolloidale Natur dieser Lösung zweifelhaft erscheinen; gegen dieselbe spricht auch eine ältere Beobachtung von Karsten, welcher fand, daß Kieselsäurelösungen große Mengen von Salzen aufnehmen können, ohne daß die Kieselsäure gefällt wird. Geschieht die Sättigung der Lösung mit dem Salz bei höherer Temperatur, so scheidet sich eventuell beim Erkalten das Salz, nicht aber die Kieselsäure ab.

KL.

**E. Jordis und E. H. Kanter. Beiträge zur Kenntnis der Silikate.** (Z. anorgan. Chem. 35, 82.)

Um die Frage zu entscheiden, ob Ammoniumsilikate existenzfähig sind, haben Verf. eine dialysierte Kieselsäurelösung mit wechselnden Mengen Ammoniak versetzt und die Leitfähigkeit der erhaltenen Mischungen bestimmt. Aus den Resultaten glauben sie den Schluß ziehen zu können, daß die Verbindungen  $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{SiO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$ , vielleicht auch  $(\text{NH}_4)_3\text{SiO}_3$  bestehen.

Beim Eintragen von feinzerriebener Kieselsäuregallerte oder feingesiebter fester Kieselsäure in Barytwasser erhält man zunächst eine trübe Flüssigkeit, welche beim Kochen einen schweren, bei genügender Konzentration krystallinischen Niederschlag absetzt. Das Produkt wird in feuchtem Zustand von Kohlensäure zersetzt und wurde deshalb unter Luftabschluß filtriert und zunächst mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung ist von dem Zustand der angewandten Kieselsäure abhängig. Eine Säure, welche weniger als 23 Proz. Wasser enthält, liefert deutlich krystallinische Produkte, welche sich vermutlich von Pyrosäuren ableiten; dagegen entsteht aus Säuren mit größerem Wassergehalt das Metasilikat  $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Strontianwasser liefert ein analog zusammengesetztes mikrokristallinisches Produkt  $\text{SrSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; mit Kaliumwasser ist die entsprechende Verbindung nur in einer Form erhalten worden, welche nicht mit Sicherheit als krystallinisch bezeichnet werden kann.

Glüht man ein Gemisch von 2 Mol. Erdalkalihydrat mit 1 Mol. amorpher Kieselsäure und extrahiert die Reaktionsmasse anhaltend mit Wasser, so enthalten die ersten Extrakte vorwiegend Erdalkali neben sehr wenig Kieselsäure, ein Zeichen,

daß eine Verbindung, welche auf 1  $\text{SiO}_2$  mehr als 1 Mol. Erdalkalihydrat enthält, bei Gegenwart von Wasser nicht beständig ist.

KL.

**R. Schenck und F. Zimmermann. Über die Spaltung des Kohlenoxyds und des Hochofengleichgewichts.** (Berichte 36, 1231.)

Boudouard hat bei einer Reihe von Untersuchungen, welche er über die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlendioxyd angestellt hat, die Angabe gemacht, daß die Oxyde des Eisens, Nickels und Kobalts die Reaktion begünstigen, andere Beobachter fanden dagegen, daß die Reaktion durch die Metalle eingeleitet wird. Mit Rücksicht auf das hohe Interesse, welches der Vorgang für die Chemie des Hochofenprozesses bietet, haben Verf. die Aufklärung desselben auf folgendem Wege versucht. Ein Luftthermometer wurde mit der Kontaksubstanz gefüllt, dann evakuiert, auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt (mit Hülfe von Dämpfen konstant siedender Flüssigkeiten, wie bei der V. Meyerschen Molekulargewichtsbestimmung), darauf mit Kohlenoxyd gefüllt, nach bestimmten Zeiträumen die Druckverminderung am Quecksilbermanometer abgelesen und eventuell die Zusammensetzung des resultierenden Gases gasanalytisch ermittelt. Die Beobachtungen wurden bei relativ niederen Temperaturen ( $310^\circ$ ,  $360^\circ$ ,  $445^\circ$  und  $508^\circ$ ) vorgenommen, da ein möglichst vollständiger Zerfall nur bei diesen zu erwarten war. Daß der letztere mit steigender Temperatur abnimmt, folgt daraus, daß die Spaltungsreaktion unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Es bestehen die Beziehungen:  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + 68\,000 \text{ g Kal.}$  und  $\text{C} + \text{O} = \text{CO} + 29\,000 \text{ g Kal.}$ , woraus sich die Gleichung ergibt  $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2 + 39\,000 \text{ g Kal.}$

Die Zersetzungsreaktion erfolgt, wie aus letzterer Gleichung hervorgeht, unter Volumverminderung, welche in der oben beschriebenen Anordnung an der Druckverminderung (bei konstantem Volumen) gemessen wurde.

Der in dem Reaktionsgefäß eingeschmolzene Katalysator kam in feinsten Verteilung zur Anwendung. Zu diesem Zweck wurde sorgfältig (besonders von Eisen) gereinigter Bimsstein mit den Nitratlösungen der Metalle getränkt und die Stücke nach vorsichtigem Eintrocknen stark glüht; bei den Versuchen, bei welchen die Metalle selbst als Katalysatoren verwendet wurden, wurden die nunmehr Oxyde enthaltenden Stücke weiterhin im Wasserstoffstrom erhitzt.

Als Kohlenoxyd in der angedeuteten Weise in Kontakt mit Eisen-, Nickel- und Kobaltoxyd auf  $445^\circ$  erhitzt wurde, trat nur bei den Versuchen mit Eisenoxyd eine kleine Druckabnahme ein, während bei Nickel- und Kobaltoxyd der Druck ganz konstant blieb. Es hatte aber trotzdem eine Reaktion stattgefunden, wie aus dem veränderten Aussehen der Oxyde erhellte; aber es war keine Spaltung im Sinne der oben formulierten Gleichung eingetreten, sondern eine Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffgehalts des Metalloxyds; daß beim Eisen eine kleine Druckabnahme zu konstatieren war, beruhte darauf, daß bei der Reduktion entstandene Metall (sekundär) auf noch vorhandenes Kohlenoxyd spaltend eingewirkt hatte. Es konnte

direkt bewiesen werden, daß der letztere Vorgang tatsächlich sekundär erfolgt war, indem das Reaktionsgefäß, abgesehen vom Eisenoxyd-Bimsstein, mit einem Gemenge von 1 Teil Kohlenoxyd und 4 Teilen Kohlendioxyd gefüllt wurde, in welchem der Partialdruck des Monoxyds zu gering ist, um eine Reduktion des Eisenoxys zu bewirken. In diesem Fall war trotz dreitägigen Erhitzens keine Druckverminderung zu konstatieren.

Während also die Oxyde des Eisens, Nickels und Kobalts die Spaltung des Kohlenoxys in Kohlenstoff und Kohlendioxyd nicht direkt zu bewirken vermögen, sind hierzu die freien Metalle in hohem Grade befähigt und zwar geschieht die Spaltung zuweilen so schnell, daß die Bestimmung der Druckveränderungen Schwierigkeiten bereitet. Die Messungen mit Nickel (bei  $310^{\circ}$ ,  $360^{\circ}$  und  $445^{\circ}$ ) ergeben das bemerkenswerte Resultat, daß die Reaktion bei höheren Temperaturen ( $445^{\circ}$ ) bimolekular verläuft, bei niederen monomolekular. Verf. erklären das durch die Annahme, daß der Prozeß den beiden Gleichungen:  $\text{CO} = \text{C} + \text{O}$  und  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$  entspricht, wobei bei niederen Temperaturen die Geschwindigkeit des zweiten Prozesses die des ersten erheblich übertrifft, während bei höherer Temperatur infolge der Steigerung der Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktion die Vorgänge zeitlich zusammenfallen. Die Zersetzung setzt anfänglich rasch ein, um bei längerer Dauer des Erhitzens asymptotisch einem Endwert zuzustreben. Der letztere beträgt vermutlich die Hälfte des Anfangswerts, wurde aber bei den Versuchen nicht erreicht.

Die Versuche mit Kobalt führten zu ähnlichen Resultaten, zeigten aber, daß dasselbe weniger wirksam ist als Nickel.

Beim Eisen liegen die Verhältnisse insofern anders, als die Druckverminderung anhält, so lange noch Gas in dem Reaktionsgefäß vorhanden ist. Es wird die gesamte Menge des Kohlenoxys (nicht nur die Hälfte wie beim Nickel) in festen Kohlenstoff übergeführt unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxyd. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß zunächst das Kohlenoxyd in Kohle und Kohlendioxyd zerfällt; dieser Prozeß geht solange allein vor sich, bis der Partialdruck des Kohlendioxyds groß genug geworden ist, um dasselbe zu befähigen das Eisen zu oxydieren, hierdurch entsteht eine neue Menge Kohlenoxyd, welche wieder in Kohlenstoff und Dioxyd zerfällt, letzteres wird wieder reduziert u. s. f., bis das gesamte Gas in Kohlenstoff verwandelt ist.

Werden die Versuche mit einem schon gebrauchten Katalysator wiederholt, so ist sowohl beim Eisen wie beim Nickel eine Verstärkung der Wirksamkeit zu bemerken. Diese Verstärkung rührt von der abgeschiedenen Kohle her, ist jedoch auf die Anwesenheit kleiner Mengen derselben beschränkt, größere Mengen verlangsamen im Gegenteil die Reaktion, was vielleicht dadurch zu erklären ist, daß die Beförderung auf Karbidbildung, die Behinderung auf mechanischer Umhüllung des Katalysators beruht. Eine ähnliche Beschleunigung bewirken kleine Quecksilbermengen.

Die beim Nickel beobachtete Tatsache, daß die Reaktion bei höheren Temperaturen bimolekular verläuft, wiederholt sich beim Eisen, tritt

hier aber erst bei höheren Temperaturgraden hervor. K7.

#### K. A. Hofmann und V. Wölfl. Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff. (Berichte 86, 1040.)

Aus Uranmineralien abgeschiedenes Blei ist radioaktiv. Diese Aktivität läßt sich verstärken durch Extrahieren des Chlorides mit verdünnter Salzsäure oder Kochsalzlösung, wobei die Aktivität sich in den leichter löslichen Anteilen anreichert, oder durch partielle Zersetzung des Natriumthiosulfatdoppelsalzes, wobei die zuerst ausfallenden Sulfide verstärkt aktiv sind. Man erhält so Präparate, welche durch Filtrierpapier hindurch das Elektroskop 1000 mal so stark beeinflussen als Uranoxydnoxid. Dieselben enthalten aber noch viel Blei. Zur Entfernung des letzteren werden sie (als Chloride) mit 4-proz. Salzsäure übergossen und zur Lösung Schwefelsäure und Alkohol gegeben. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation ist der Rückstand nur noch sehr wenig aktiv, während aus den Filtraten ein braunes Sulfid gefällt werden kann, das ein Elster-Geitelches Elektroskop auf 3 cm Entfernung sofort entladet.

Das erhaltene Sulfid unterscheidet sich vom Wismutsulfid dadurch, daß es durch verdünnte Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird. Das Chlorid ist in 0,3-proz. Salzsäure vollständig löslich und gibt mit Jodkalium einen dunkelgelben Niederschlag. Das entsprechende Oxyd wirkt wie das Chlorid stark auf das Elektroskop, schwärzt durch schwarzes Papier hindurch die photographische Platte und bringt Sidotsche Blende und Baryumplatincyannur zum Leuchten.

Zum Beweis dafür, daß die Aktivität dieser Präparate primär und nicht indiziert sei, führen Verf. an, daß dieselben nach jahrelangem Aufbewahren keine verminderte, sondern verstärkte Aktivität zeigen. Die  $\beta$ -Strahlung (durch schwarzes Papier dringende) derselben verschwindet im Gegensatz zu der der Poloniumpräparate nicht, man kann dieselben mit Hilfe eines starken Magneten in den Präparaten nachweisen, da sie bekanntlich von letzterem abgelenkt werden, während die absorbierbaren  $\alpha$ -Strahlen vom Magneten nicht oder in entgegengesetzter Richtung abgedreht werden. Intensive Bestrahlung mit Kathodenstrahlen steigert die  $\beta$ -Wirksamkeit der Bleipräparate beträchtlich, die  $\alpha$ -Wirkung nur dann, wenn sie vorher durch chemische Umsetzung unter ihren normalen Wert herabgedrückt war.

Durch Schwermetalle kann den Lösungen des Radiobleichlorids die  $\alpha$ -Aktivität entzogen werden, ohne daß sich auf den Metallen ein sichtbarer Niederschlag bildet. So geht z. B. die Aktivität eines derartigen Präparats beim wiederholten Eindampfen in einer Platinschale größtenteils auf letztere über; doch nimmt das Präparat im Laufe von ca. 3 Wochen seine frühere Aktivität wieder an. Die aktivierte Platinschale verliert ihre Wirksamkeit durch  $\frac{1}{4}$ -ständiges Glühen. Ebenso werden Metallstreifen dadurch aktiviert, daß man sie in eine Radiobleilösung einhängt. Platin, Gold und Silber werden hierbei sehr stark aktiv, aber weniger stark als Palladium. Diese indizierte  $\alpha$ -Wirkung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur

den Metallen monatelang eigen, verschwindet aber, wie erwähnt, beim Glühen. Die  $\beta$ -Aktivität wird unter gleichen Verhältnissen vom Palladium, sehr wenig dagegen vom Platin aufgenommen; sie verschwindet spontan nach 4-wöchigem Aufbewahren, aber nicht beim Glühen.

Ein Wismutkrystall wurde in Radiobleichflüssigkeit nur schwach aktiv, ein Bleidraht stark  $\alpha$ -, etwas schwächer  $\beta$ -wirksam. *Kl.*

**O. Hauser. Über die Wismutalkalthiosulfate.**  
(Z. anorg. Chem. 35, 1.)

Werden Wismutlösungen mit Alkalithiosulfaten versetzt, so färben sie sich intensiv gelb. Diese gelben Lösungen werden durch Zusatz selbst größerer Wassermengen nicht gefällt; ebenso werden frisch gefällte basische Wismutsalze durch Thiosulfatlösungen zu gelben klaren Flüssigkeiten gelöst. Aus diesen Lösungen hat Verfasser eine Anzahl von Salzen der allgemeinen Formel  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{Me}_3^{\text{I}}$  erhalten, welche sich von den gewöhnlichen Wismutsalzen dadurch unterscheiden, daß sie von Wasser nur in sehr geringem Maße gefällt werden. Die Verbindungen erscheinen demnach als Salze einer komplexen Säure mit dem Anion  $\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{\text{III}}$ . Schwer lösliche Schwermetallsalze dieser Säure konnten nicht erhalten werden, da bei dem Versuch, dieselben aus den Alkalisalzen durch doppelte Umsetzung zu erhalten, Zersetzung unter Abscheidung der einfachen Thiosulfate stattfindet. Dagegen erhält man ein der Formel  $(\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3)_2 \cdot \text{Ba}_3$  entsprechendes Baryumsalz beim Behandeln des Natriumsalzes mit Chlorbaryum. Das schwer lösliche Baryumsalz löst sich in Wismutnitratlösung mit gelber Farbe klar auf. — Alkalien zersetzen die Wismutthiosulfatsalze unter Abscheidung von Wismuttrioxyd, die wässrigen Lösungen erleiden nach kurzer Zeit spontane Zersetzung unter Bildung von Wismutsulfid. Alkoholzusatz verzögert diesen Zerfall erheblich.

Wismutthiosulfatkalium ist von Carnot zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Kaliums empfohlen worden. Man erhält das Salz durch Versetzen einer Lösung von Wismutchlorid mit Kaliumchlorid und Natriumthiosulfat in Form eines gelben Niederschlages, dessen Abscheidung durch Abkühlen und durch Zusatz von Alkohol befördert wird, die Reaktion ist in einer 0,4-proz. Lösung von Chlorkalium sehr scharf, undeutlich in einer 0,2-proz. und unbrauchbar bei einer 0,1-proz. Lösung.

Die Thiosulfatgruppe läßt sich in den Salzen nicht direkt mit Jod titrieren. Die Titrierung gelingt jedoch leicht, wenn die Verbindungen nicht in Wasser, sondern in Jodkalium gelöst werden, wobei sich die Lösung infolge der Bildung des Salzes  $\text{BiJ}_4\text{K}$  rot färbt. *Kl.*

**Technische Chemie.**

**E. Schilling. Gasversorgung des Rheintales mittels Ferndruckleitung.** (Journ. Gasbeleuchtg. u. Wasserversorg. 46, 141.)

Verf. bespricht einige Schweizer Anlagen mit Ferndruckleitung, im spezielleren die Zentrale in

St. Margrethen, welche gegen Südwesten die Ortschaften Au, Berneck, Balgach, Robstein und Altstätten, nach Nordwesten zu die Ortschaften Rheineck, Thal, Staad und Rohrschach versorgen soll und später auch über den Rhein hinüber die österreichischen Städte Höchst, Lustenau und Dornbirn anschließen wird. Es handelt sich nach Verf. hier um eine technische Leistung, welche für viele Fälle auch in Deutschland vorbildlich sein und Anregung geben wird, der Fernleitung von Gas zwecks Aufspeicherung und Übertragung von Energie und der Anlage von Überlandzentralen die vollste Aufmerksamkeit zu widmen.

Bezüglich der Details muß auf das Original verwiesen werden. *-g.*

**E. Drory. Betriebsergebnisse des Cyanwäschers nach Dr. Bueb im Gaswerk Mariendorf.**  
(Journ. Gasbeleuchtg. u. Wasserversorg. 46, 143.)

Die wesentlichsten Resultate lassen sich in folgendem zusammenfassen. Der Hauptvorteil des Buebschen Verfahrens gegenüber der trocknen Reinigung beruht auf der fast vollständigen Absorption des im Gase vorhandenen Cyans. Dadurch bedingt sind als Nebenvorteile: 1. Die bessere Ausnutzung der trocknen Reinigungsmasse für Schwefelwasserstoff. 2. Die Möglichkeit, daß schwefelreiche cyanfreie Massen mit Nutzen als Rohmaterial für Schwefelsäurefabrikation benutzt werden können. 3. Die Wahrscheinlichkeit, daß zahlreiche früher durch cyanhaltige Gase stark angegriffene Apparate eine längere Lebensdauer haben werden.

Das Verfahren ist überdies so einfach, daß der ganze Prozeß von einem intelligenten Arbeiter ohne weiteres überwacht werden kann. Als wünschenswert muß noch die Verbesserung der Methoden zur Gewinnung reiner verkaufsfähiger Cyanverbindungen aus Cyanschlämme erscheinen. *-g.*

**D. Holde. Die Bestimmung der Verdampfbarkheit schwerer Mineralöle.** (Mitt. Techn. Versuchsanstalten Berlin 20, 67.)

Gegenüber dem bekannten Flammpunktsprober hat der neue Apparat, bezüglich dessen Konstruktion auf das Original verwiesen werden muß, den Vorzug, daß er in allen Fällen klare Werte der Verdampfungsfähigkeit der Öle gibt. Durch die Benutzung eines Bades mit siedender einheitlicher Flüssigkeit ist völlig gleichmäßige Erhitzung gegeben und diese kann beliebig ausgedehnt werden, wodurch wiederum bei sehr schwer verdampfbaren Flüssigkeiten, wie z. B. Heißdampfzylinderölen genügend scharfe Vergleiche gewonnen werden können.

Die Bestimmung der Verdampfungsmengen wird bei Schmierölen hauptsächlich dann in Frage kommen, wenn bei zu tief liegendem Flammpunkt die nähere Kenntnis der Verdampfungsfähigkeit des Öls erwünscht wird.

Der Apparat kann auch als Einheitsapparat für die Prüfung der Verdampfbarkheit anderer Flüssigkeiten benutzt werden. *-g.*