

Referate.

Physikalische Chemie.

A. Schuller. Destillationen in luftleeren Quarzgefäßen. (Z. f. anorgan. Chem. 37, 69.)

Bei Destillationsversuchen in evakuierten Quarzgefäßen hat Verf. folgendes konstatiert: Silber ist schon in festem Zustand flüchtig; Kupfer kann in Quarzgefäßen sublimiert werden; Gold verflüchtigt sich schon beim Schmelzpunkt oder bei sehr wenig höherer Temperatur, allerdings sehr langsam; Zinn destilliert etwas leichter als Gold, wahrscheinlich unter dem Schmelzpunkt des letzteren.

Chlornatrium kann in Quarzgefäßen sublimiert werden, ohne die Gefäße anzugreifen, während geschmolzenes Chlornatrium beim Erkalten die Gefäße zersprengt; Schwefelsilber sublimiert leichter als Silber, Schwefelblei so leicht, daß es (im Vakuum) gar nicht geschmolzen werden kann. *Kl.*

N. A. Puschn. Ueber die Legierungen des Quecksilbers. (Z. anorgan. Chem. 36, 201.)

Verf. hat auf physikalisch-chemischem Wege die Frage zu entscheiden gesucht, ob die aus Quecksilber einerseits und Zink, Cadmium, Wismut, Blei und Zinn andererseits hergestellten Legierungen dieselben chemischen Verbindungen enthielten oder ob dieselben lediglich mechanische Gemenge oder feste Lösungen darstellten. Die Lösung dieser Frage erschien ihm so wichtiger, als die rein chemischen Methoden hier kaum verwendbar sind, weil die etwa entstandenen Verbindungen sich nur äußerst schwer vom überschüssigen Quecksilber trennen lassen, das letztere aber infolge seines hohen spezifischen Gewichtes schon bei geringer Menge die Analysenergebnisse ganz unzuverlässig machen kann. Daher geben denn auch zwei verschiedene Forscher einem nach gleicher Methode dargestellten Quecksilber-Zinkkörper einmal die Formel $HgZn_2$, das andere Mal die Formel Hg_2Zn_3 .

Verf. bestimmte 1. die Schmelztemperaturen der Legierungen der betreffenden Metalle mit in weiten Grenzen schwankendem Quecksilbergehalt, 2. die elektromotorische Kraft dieser Legierungen in einem galvanischen Element, welches aus der Legierung, dem reinen Schwermetall und der Lösung eines Salzes konstruiert war, und 3. die mikrokristallinische Struktur der Legierungen.

Bei den Schmelzpunktbestimmungen wurde vorzugsweise auf den Punkt des beginnenden Erstarrens Wert gelegt. Die bei einer großen Zahl von Beobachtungen ermittelten Punkte wurden in ein Koordinatensystem eingetragen. Die erhaltenen Kurven ergeben keinen Anhalt für die Existenz wirklicher chemischer Verbindungen; die Legierungen mit Zink und Wismut stellen, wie auch aus der Übereinstimmung der beobachteten atomaren Gefrierpunktsdepressionen mit den berechneten erhellt, lediglich mechanische Gemenge, diejenigen mit Cadmium, Blei und Zinn feste Lösungen dar, wobei der obere Abschnitt der Kurven der Quecksilber-Cadmium- und Quecksilber-Bleiverbindungen isomorphen Mischungen von Blei bez. Cadmium mit Quecksilber entsprechen.

Bei der Bestimmung der elektromotorischen Kräfte der Legierungen ergab sich in Übereinstimmung mit den Resultaten der Schmelzpunktbestimmungen, daß die Wismut- und Zinklegierungen den reinen Metallen gegenüber keinen Potentialabfall zeigen, der eintreten müßte, wenn chemische Verbindungen oder feste Lösungen vorliegen, sondern im Gegenteil eine geringe Potentialsteigerung. Dagegen wurde bei den Zinn-, Cadmium- und Bleilegierungen eine deutliche Abnahme des Potentials beobachtet. Diese Abnahme ist beim Zinn und Cadmium konstant, hört beim Blei dagegen bei einem Quecksilbergehalt der Legierung von ca. 33 Atomprozenten, entsprechend der Formel Pb_2Hg plötzlich auf. Trotzdem dieser Punkt auch bei den Schmelzpunktbestimmungen deutlich bemerkbar wird, glaubt Verf. ihn nicht auf die Anwesenheit einer bestimmten chemischen Verbindung zurückführen zu dürfen, weil die maximale Potentialdifferenz der Mischung sich erst im Lauf einiger Stunden entwickelt und weil diejenigen Legierungen, welche einen höheren Quecksilbergehalt besitzen, dann ein kleineres Potential haben sollten, was nicht der Fall ist.

Die mikroskopische Untersuchung der Legierungen ergab besonders interessante Resultate beim Cadmium. Die Cadmiumlegierungen zeigen unter dem Mikroskop bis zu einem Gehalt von 63,5 Atomprozenten Cadmium unendlich kristallinische Formen, welche erst bei starker Vergrößerung durch 6 Seitenflächen begrenzte Krystalle erkennen lassen; oberhalb 63,5 Atomprozenten Cadmium zeigen sie die Form schöner, regulärer sechsstrahliger Sterne, Pyramiden u. dgl. Der durch diese Strukturunterschiede bezeichnete Punkt, der übrigens ebenfalls bei der Schmelzpunktkurve hervortritt, würde einer Verbindung $Cd_{17}Hg_{10}$ bez. $Cd_{63}Hg_{37}$ entsprechen. Verf. hält indessen das Vorliegen einer derartigen Verbindung für unwahrscheinlich und nimmt an, daß das sternförmige Amalgam die feste Lösung von Cadmium in Quecksilber darstellt. *Kl.*

Anorganische Chemie.

H. Grossmann. Ueber einige Halogenorhodate und die Beziehungen des Rhodanions zu den Halogenionen und dem Cyanion. (Z. anorg. Chem. 37, 411.)

Aus einer Quecksilberoxydnitratlösung wird bekanntlich durch Rhodankalium Merkurirrhodanid gefällt, dagegen bleiben Quecksilberchloridlösungen bei Zusatz von Rhodankalium längere Zeit, event. sogar dauernd klar. Diese Tatsache wird meist auf die sehr geringe elektrolytische Dissoziation des Chlorids, im Gegensatz zu dem normal dissoziierten Nitrat zurückgeführt. Verf. ist der Meinung, daß diese Erklärung nicht zutrifft, daß vielmehr das Ausbleiben der Fällung in den Quecksilberchloridlösungen durch die Neigung des Chlorids bedingt ist, mit Rhodaniden komplexe Doppelsalze zu bilden, während Quecksilberoxydnitrat, wie überhaupt die Nitrate, zur Komplexbildung wenig geneigt ist. Die Umsetzung zwischen Quecksilber-

chlorid und Rhodankalium verläuft in der Weise, daß das zunächst entstandene normale Rhodanid $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ mit überschüssigem Rhodankalium bez. durch die primäre Umsetzung entstandenem Chlorkalium die unlöslichen Verbindungen $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{K}$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{ClK}$ und das lösliche Produkt $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{K}_2$ bildet. Bewiesen wurde diese Annahme dadurch, daß im Filtrat von dem allmählich entstandenen Niederschlag Kaliummerkuritetrarhodanid $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{K}_2$ nachgewiesen werden konnte. Die Menge der entstehenden Produkte ist von der relativen Menge der Ausgangsmaterialien abhängig. Werden auf 1 Mol. HgCl_2 4 Mol. CNSK angewendet, so bildet sich ausschließlich das Tetrarhodanid und die Lösung bleibt klar. —

Quecksilberrhodanid löst sich in siedenden Lösungen von Kalium- und Ammoniumchlorid leicht auf. Aus den Lösungen krystallisieren Verbindungen, welche den Formeln $\text{Hg}(\text{SCN})_2\cdot\text{KCl}$ bez. $\text{Hg}(\text{SCN})_2\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$ entsprechen. Daß die Verbindungen Komplexe darstellen, geht aus den im Vergleich zum Quecksilberrhodanid und den Alkalichloriden stark veränderten Löslichkeitsverhältnissen hervor. Demnach sind die Körper im Sinne der Wernerschen Theorie als Verbindungen vom Typus $(\text{HgX}_3)\text{M}$ aufzufassen und $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)\text{K}$ bez. $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)\text{NH}_4$ zu schreiben.

Beim Lösen von 1 Mol. Quecksilberrhodanid in 2 Mol. Bromkalium entsteht eine Verbindung, die dem Wernerschen Typus $(\text{HgX}_4)\text{M}_2$ entspricht und als Dikaliummerkuridibromorhodanid $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)\text{K}_2$ aufzufassen ist. Dagegen entsteht aus Quecksilberrhodanid und Bromammonium das einfache Salz $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)\text{NH}_4$, das Diammoniumsalz $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)(\text{NH}_4)_2$ wird aus Quecksilberbromid und Rhodanammonium erhalten.

Die Verbindung $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)\text{K}$ entsteht beim Lösen von Quecksilberbromid in Rhodankalium; sie entspricht dem Wernerschen Typus $\text{Hg}(\text{X}_3)\text{M}$; eine analog zusammengesetzte Baryumverbindung entsteht beim Lösen von Quecksilberbromid in Baryumrhodanid.

Jodverbindungen vom Typus $(\text{Hg}(\text{SCN})_2)\text{M}_2$ entstehen aus Quecksilberjodid und Rhodankalium bez. Rhodanammonium.

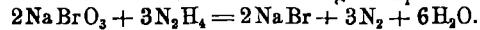
Kadmiumchlorid und Rhodankalium bez. -ammonium vereinigen sich zu komplexen Salzen der Formel $(\text{Cd}(\text{SCN})_2)\text{M}_2$. — Beim Lösen von 1 Mol. Kadmiumrhodanid in Kalium- oder Ammoniumbromid (1 Mol.) entstehen die Verbindungen $(\text{Cd}(\text{SCN})_2)\text{K}$ bez. $(\text{Cd}(\text{SCN})_2)\text{NH}_4$, aus 1 Mol. Kadmiumbromid und 2 Mol. Alkalirhodanid werden die Verbindungen $(\text{Cd}(\text{SCN})_2)\text{K}_2$ bez. $(\text{Cd}(\text{SCN})_2)(\text{NH}_4)_2$ erhalten. — Aus Kadmiumjodid und Alkalirhodanid entstehen Jodorhodanide der Form $(\text{Cd}(\text{SCN})_2)\text{M}_2$.

Die theoretischen Erörterungen des Verf. über

die komplexbildende Kraft des Rhodanions und das Verhältnis der Rhodan- zu den Halogen- und Cyanverbindungen mögen im Original eingesehen werden. *Kl.*

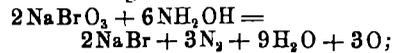
M. Schlötter. Ueber die Reduktion von Alkalibromaten mit Hydrazin- und Hydroxylaminsulfat. (Z. anorgan. Chem. 37, 164.)

Versetzt man eine Bromatlösung mit einer ausreichenden Menge von Hydrazinsulfat und dann mit konzentrierter Salzsäure, so bildet sich weder Chlor noch Brom, sondern es entsteht neben Bromnatrium Stickstoff, der Gleichung entsprechend:



Die Reaktion verläuft quantitativ, beginnt schon in der Kälte und kann durch mäßiges Erwärmen zu Ende geführt werden.

In ganz analoger Weise wirkt Hydroxylaminsulfat auf Bromatlösungen. Der Vorgang entspricht hier der Gleichung:



er beginnt aber erst bei stärkerem Erhitzen und wird auch nur durch längeres starkes Erhitzen zu Ende geführt; unter Umständen findet in geringem Maße eine Nebenreaktion statt, bei welcher salpetrige Säure gebildet wird. *Kl.*

M. Schlötter. Ueber gasvolumetrische Bestimmung von Bromaten. (Z. anorgan. Chem. 37, 172.)

Bei der Prüfung, ob die bei der Umsetzung zwischen Bromaten und Hydrazinsulfat gebildete Stickstoffmenge der nach der Umsetzungsgleichung (vgl. vorstehende Mitteilung) berechneten entspricht, hat sich ergeben, daß das nicht der Fall ist. Es bildet sich stets ein etwas größeres als das berechnete Volumen Stickstoff, und zwar auf 0,5 g Bromat etwa 14 ccm mehr. Vergleichende Untersuchungen ergaben aber, daß dieser Mehrbetrag für gegebene Mengen ein konstanter ist, sodaß man aus der erhaltenen Gasmenge einen Rückschluß auf die Bromatmenge ziehen kann.

Bei der Umsetzung mit Hydroxylaminsulfat wurden zuweilen ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet, zuweilen allerdings auch stärker abweichende Zahlen erhalten. In diesen Fällen konnte in der reduzierten Lösung salpetrige Säure nachgewiesen werden. *Kl.*

W. Foster jr. Die Einwirkung von Magnesiumoxyd auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel. (Z. anorgan. Chem. 37, 59.)

Beim Schütteln eines in Wasser suspendierten Gemisches von Arsentrisulfid und Schwefel mit Magnesiumoxyd tritt eine langsame Reaktion ein, welche bei ausreichenden Mengen des Oxyds und von Schwefel erst mit der Lösung des gesamten Arsensulfids beendet ist. Die hierbei entstehenden Produkte sind verschieden, je nach der Temperatur, der Bewegung der Mischung, der Dauer der Einwirkung etc. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen sehr geringe Mengen von Sulfarsensäure und Disulfoxyarsensäure neben wenig größeren Mengen von Monosulfoxyarsensäure und reichlichen Quantitäten einer schwefelreicheren Substanz, welche vermutlich Trisulfoxyarsensäure dar-

stellt. Die Triäulfoxyarsensäure ist augenscheinlich ein sehr labiles Produkt, welches leicht in die anderen genannten Säuren übergeht. Diese Zersetzung wird durch Temperaturerhöhung begünstigt, sodaß die Reaktionsprodukte erheblich mehr Monoäulfoxy- und Disäulfoxyarsensäure enthalten, wenn die Umsetzung bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, wobei besonders zu bemerken ist, daß höhere Temperatur die Bildung der Monoäulfoxyarsensäure mehr begünstigt als die Disäulfoxyarsensäure. Infolgedessen ist die Menge der letzten bei Versuchen, welche bei 100° durchgeführt wurden, geringer als bei 70°. *Kl.*

A. Rosenheim und J. Davidsohn. Die Hydrate der Molybdänsäure. (Z. anorgan. Chem. 37, 314.)

Molybdänsäuredihydrat, die sogenannte gelbe Molybdänsäure entspricht nicht der einfachen Formel $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sondern stellt ein Polymeres derselben dar. Die Lösungen der Verbindungen verhalten sich wie die von starken Elektrolyten. Beim Behandeln mit Methylalkohol bildet sich Dimethylmolybdat $(\text{CH}_3)_2\text{MoO}_4$, welches in wäßriger Lösung hydrolytisch in Methylalkohol und Molybdänsäure gespalten wird. Die so erhaltene wäßrige Lösung ist schwächer dissoziiert als die des Dihydrats. Wird die Lösung des Dihydrats auf 40–50° erwärmt, so entsteht ein weißes Molybdänsäuremonohydrat. Die Leitfähigkeit desselben ist gleich der des durch Hydrolyse des Dimethylmolybdats entstandenen, seine Zusammensetzung entspricht wahrscheinlich der Formel H_2MoO_4 .

Beim Erhitzen der Dihydratlösungen auf 60–70° erhält man ein zweites Molybdänsäuremonohydrat, welches sich von dem ersten in seinen physikalischen Eigenschaften unterscheidet. Wahrscheinlich beruht die Verschiedenheit der beiden Hydrate auf langsam verlaufender Polymerisation. — Kolloidale Molybdänsäure wird beim Verdunsten einer Lösung des Dihydrats bei 20° oder durch Erwärmen der mit dem Doppelten der äquivalenten Salzsäuremenge versetzten Lösung von Natriumwolframat erhalten. Das Hydrosol ist leicht löslich. Aus der Lösung wird durch Elektrolyse reine Molybdänsäure gefällt. *Kl.*

R. J. Meyer. Die Reindarstellung des Cerdioxyds und seine Reduktion im Wasserstoffstrom. (Zeitschr. anorg. Chem. 37, 378).

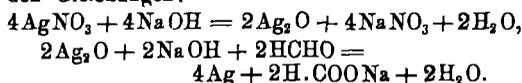
Zur Darstellung von reinem Cerdioxyd geht Verf. von dem vom Thorium befreiten käuflichen Oxalatgemisch aus Monazitsand aus, das zunächst auf kristallisierte Ammoniumdoppelnitrate verarbeitet wird. Die noch vorhandenen Thoriumreste werden dann aus der vorher mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung der Doppelnitrate durch Erwärmen mit reinem Hydroperoxyd abgeschieden. Dann wird das Cer mit Magnesiumacetat und Hydroperoxyd gefällt, der Niederschlag in Cerammoniumnitrat verwandelt und letzteres wiederholt aus Salpetersäure umkristallisiert. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation enthält das Produkt nur noch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen; ein noch reineres Produkt erhält man, wenn das gereinigte Cerammoniumnitrat durch Vermittlung

des Oxalats in das Oxyd verwandelt, aus letzterem Cerisulfat dargestellt und dieses durch mäßiges Glühen in Cerosulfat umgewandelt wird. Das Cerosulfat kann durch fraktionierte Krystallisation weiter gereinigt werden und liefert dabei in den schwerer löslichen Fraktionen Produkte, welche zu fast weißen Cerdioxyden verglüht werden können. In den so hergestellten Präparaten sind Beimengungen auf analytischem Wege nicht mehr nachweisbar, dagegen beweist die spektralanalytische Untersuchung die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Lanthan. — Um auch diese Substanz vollständig zu entfernen, behandelt man neutrale wäßrige Lösungen des erhaltenen Produkts mit einer mit 6 Mol. Natriumcarbonat versetzten Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung, säuert dann schwach mit Salpetersäure an, filtriert schnell ab und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure und Oxalsäure. Es bleibt dann lanthanfreies Ceroxalat zurück. Beim Verglühen dieses Präparates erhält man in Übereinstimmung mit den Braunerschen Angaben (vgl. diese Zeitschr. 1903, 260) ein schwach gefärbtes, kein rein weißes Cerdioxyd.

Wenn Cerdioxyd im Rosetiegel im Wasserstoffstrom erhitzt wird, so findet keine Reduktion statt. Nimmt man dagegen die Behandlung mit vollkommen luftfreiem, trockenem Wasserstoff im Verbrennungsrohr bei hoher Temperatur vor, so findet Reduktion statt, wie daraus hervorgeht, daß sich in den kälteren Teilen des Rohres Wasser ansammelt. Das Oxyd nimmt bei dieser Behandlung zunächst eine grünliche, dann eine blauschwarze Farbe an. War die angewandte Temperatur mäßig hoch, so erhitze sich das erhaltene Produkt, wenn es nach vollendeter Reduktion an die Luft gebracht wurde, freiwillig und färbte sich dabei schmutzig gelb; bei weiterem Erhitzen nahm es wieder die Farbe des Cerdioxyds an. Erhöht man dagegen die Temperatur während der Reduktion nach Möglichkeit, so ist das entstandene Oxyd an der Luft einige Zeit beständig und geht erst durch Erhitzen wieder in Cerdioxyd über; das Produkt ist dann tief schwarzblau und deutlich kristallinisch. Die Zusammensetzung des erhaltenen Oxyds konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da die Menge des abgegebenen Sauerstoffs von der „Vorbehandlung“ des Cerdioxyds abhängig war, insbesondere davon, ob das Dioxyd schon vor der Bestimmung der Einwirkung von Wasserstoff unterworfen gewesen war. Die erhaltenen Werte schwanken zwischen den für die Formeln Ce_4O_7 und Ce_5O_9 berechneten. Ein dem Oxyd Ce_2O_3 entsprechendes Produkt konnte nicht erhalten werden. *Kl.*

L. Vanino. Ueber die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Silbernitrat bei Gegenwart starker Basen. (Berichte 38, 3304.)

Wird eine Silberlösung mit Formaldehyd und Alkali im Verhältnis 4 Silbernitrat zu 6 Natronlauge zu 2 Formaldehyd gemischt, so scheidet sich das Silber quantitativ als Metall ab, das Filtrat enthält Ameisensäure. Die Reaktion entspricht den Gleichungen:



Verwendet man dagegen nur die zum Ausfällen des Silbers nötige Menge Lauge (4 Mol.), so bleibt ein Teil des Silbers auch beim Erwärmen in Lösung.

Ist Natronlauge und Formaldehyd in großem Überschuß zugegen, so entwickelt die Lösung nach kurzer Zeit Wasserstoff. Diese Wasserstoffbildung beruht auf einer katalytischen Zersetzung, welche der Gleichung entspricht:



L. Wöhler. Ueber die Oxydierbarkeit des Platins. (Berichte 36, 3475).

Platinmohr enthält, wie Verf. bereits in einer früheren Mitteilung mit C. Engler hervorgehoben hat (vgl. diese Zeitschr. 1902, 86), chemisch gebundenen Sauerstoff. Aus Platinchloridlösung mit Formaldehyd und Natronlauge abgeschiedener und auf dem Wasserbad bei Luftzutritt getrockneter Mohr bläut angesäuerte Jodkaliumlösung sehr stark. Diese Bläuung ist nur zum geringen Teil von Nitrit veranlaßt und wurde auch von solchem Platinmohr hervorgerufen, der sicher frei von salpetriger Säure war. Die Oxydationswirkung des Mohrs ist um so stärker, je länger derselbe an der Luft, bez. im Sauerstoff getrocknet war, und der Grad derselben ist von der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs abhängig. Letztere wird wieder durch die angewendeten Temperaturen beeinflußt; ein Mohr, welcher z. B. nach längerem Erhitzen im Sauerstoffstrom bei der Temperatur des siedenden Toluols keine merkbare Gewichtszunahme mehr zeigte, absorbierte im Xylol- und Diphenylaminbade wieder kräftig Sauerstoff. Die Sauerstoffaufnahme betrug bei 100° ca. 1,92 Proz., bei 300° ca. 2,35 Proz.

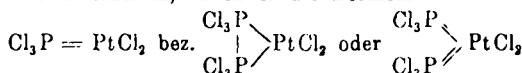
Verdünnte Schwefelsäure löst Platinmohr kaum, verdünnte Salzsäure dagegen beträchtliche Mengen desselben (10—18 Proz.), wobei die schwarze Mohrsuspension sofort klar wird. Die Menge des gelösten Anteils ist abhängig von der Vorbehandlung des Mohrs und seiner Dichtigkeit, die gelöste Menge entspricht nicht dem Sauerstoffgehalt des Platinmohrs, sondern ist geringer, was Verf. durch die Annahme erklärt, daß nur genügend wasserhaltiges Platinmonoxyd in Salzsäure leicht löslich ist, während wasserarmes Monoxyd und Platindioxyd, welche beide aus ersterem leicht entstehen können, von der Säure nicht gelöst werden.

Zur Bestimmung der Verbindungsform des in Salzsäure löslichen Anteils wurde der Sauerstoff- und Platingehalt desselben (ersterer durch Differenzmethode) bestimmt und der Sauerstoffgehalt zu 6,05 bez. 7,43 bez. 7,36 bez. 7,1 bez. 7,8 Proz. gefunden, während sich für Platinmonoxyd 7,6, für Platinoxyd 14,1 Proz. berechnet. Die Analysen sprechen also dafür, daß wenigstens der größte Teil des im Platinmohr vorhandenen Sauerstoffs als Platinmonoxyd vorhanden ist, was durch die Übereinstimmung der Eigenschaften des oxydierten Mohrs mit denen des auf anderem Wege dargestellten Platinoxyduls eine weitere Bestätigung fand. Beide bläuen, wie erwähnt, angesäuerte Jodkaliumlösung und Diphenylamin-Schwefelsäure und werden von vielen organischen Substanzen zu in Salzsäure ganz unlöslichem Metall reduziert. Alkalische Lösung von arseniger Säure und Hydroperoxyd reduzieren ebenfalls zu Platin, wobei ersteres in Arsensäure übergeht.

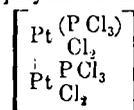
Der weniger fein verteilte Platinschwamm muß viel länger an der Luft bez. im Sauerstoffstrom erhitzt werden, um aktive Eigenschaften anzunehmen; aus demselben Grunde verliert Platinmohr beim Glühen seine Fähigkeit, aktiviert zu werden, weil er dabei zusammensintert. — Platinoxidulhydrat beginnt erst bei 400° Sauerstoff abzugeben, dagegen zerfällt Platindioxyd schon bei 300° in Platinmonoxyd und Sauerstoff. Es ließ sich deshalb Platinschwamm durch Erhitzen im Sauerstoffstrom auf 420—450° bis nahe zur Hälfte in Platinoxidul verwandeln. Dichteres Platin, Platinfolie, ist viel widerstandsfähiger gegen Sauerstoff, wird aber bei anhaltender Einwirkung desselben ebenfalls oxydiert. Kl.

A. Rosenheim und W. Löwenstamm. Ueber Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate. (Z. anorg. Chemie 37, 394.)

Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Platinschwamm hat Schützenberger Phosphorchlorürplatinchlorür und Diphosphorchlorürplatinchlorür erhalten, denen er die Formeln



erteilt, welche sich vom fünfwertigen Phosphor ableiten. Die Verbindungen gleichen aber in ihrem Verhalten nicht den Derivaten des fünfwertigen, sondern denen des dreiwertigen Phosphors und sind im Gegensatz zu Schützenbergers Ansicht als Analoga der Platosamine anzufassen, in denen Ammoniak durch Phosphortrichlorid ersetzt ist. Im Sinne der Wernerschen Koordinationstheorie würde dann das Diphosphorchlorürplatinchlorür durch das dem Platosaminchlorid bez. Platosamidiamminchlorid $\left[\text{Pt} \left(\text{NH}_3 \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ analoge Schema $\left[\text{Pt} \left(\text{P Cl}_2 \right)_2 \right]$ ausgedrückt werden. Die für das Phosphorchlorürplatinchlorür in Betracht kommende Formel $\left[\text{Pt} \left(\text{P Cl}_3 \right) \right] \text{Cl}_2$ würde ungesättigt sein, da für das zweiwertige Platin in den komplexen Verbindungen sich stets die Koordinationszahl 4 ergeben hat; es ist deshalb wahrscheinlicher, daß die Verbindung nicht der angeführten einfachen, sondern der Formel eines polymeren Biderivats

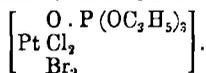


entspricht.

Der Nachweis für diese Anschauung konnte zwar nicht durch direkte Molekulargewichtsbestimmungen der Chloride selbst geführt werden, wohl aber durch Molekulargewichtsbestimmungen der ihnen entsprechenden Ester, z. B. der Verbindungen $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_2$ und $\text{P}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{PtCl}_2$, von denen die letzteren dem einfachen Molekulargewicht entsprechende Zahlen lieferten, während mit den ersteren Zahlen erhalten werden, welche dem verdoppelten Molekulargewicht annähernd entsprachen.

Leitet man in eine Benzollösung des Esters $\left[\text{Pt} \left(\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \right)_2 \right] \text{Cl}_2$ Chlor ein, so bildet sich eine

rotgelbe kristallinische Verbindung, deren Analysenzahlen auf die Formel $\text{Pt} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{P} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_4 \end{matrix}$ stimmen, sich also vom fünfwertigen Phosphor und vierwertigen Platin ableiten. Da die Koordinationszahl des letzteren gleich 6 ist, so ist seine Formel wahrscheinlich zu verdoppeln. Beim Behandeln desselben Esters mit Brom entsteht ein analog zusammengesetztes Chlorobromid



Mit diesen Ergebnissen stimmen die Resultate überein, welche bei der direkten Einwirkung von Phosphorigsäure- bez. Phosphorsäureester auf Platinchlorür bez. -chlorid erhalten werden. Platinchlorür reagiert glatt mit Phosphorigsäureester unter Bildung des Esters $\left[\text{Pt} \begin{matrix} \text{P} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right]$, setzt sich dagegen mit Phosphorsäureester nicht um; umgekehrt erhält man aus Platinchlorid und Phosphorsäureester glatt die Ester $\left[\text{Pt} \begin{matrix} \text{OP} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl}_4 \end{matrix} \right]$, dagegen reagiert das Chlorid mit Phosphorigsäureester selbst bei Siedetemperatur in keiner Weise. *Kl.*

Technische Chemie.

Wasserreinigung für Kesselspeisung. (Mittel. aus der Praxis d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betriebes 1903, 479.)

Die veröffentlichte Studie verdient deswegen besondere Aufmerksamkeit, weil sie nach einer kurzen Darlegung des Prinzips der chemischen Wasserreinigung, nach welchem die Abscheidung des Kalks als Carbonat, die Abscheidung der Magnesia als Magnesiumhydroxyd bewirkt wird, auch die mechanische Aufbereitung (Klärung) des von den härtebildenden Salzen befreiten zunächst trüben, bez. des vom Anfang an trüben oder schlammigen Wassers im Prinzip wie im einzelnen Falle und zwar in lehrreicher Weise behandelt. Bezüglich der Details sei auf das Original verwiesen. —g.

Müller. Brennen von Portlandzement im Drehrohrofen. (Tonind.-Ztg. 1903, 167.)

Verf. hielt einen ca 6 Monate im Betriebe gewesenen Drehrohrofen, ohne denselben leer laufen zu lassen, an und entnahm demselben nach zehnstündiger Abkühlung 20 Proben, welche je einen Meter von einander entfernt im Ofen lagen. Probe 1 lag zwei Meter vom Auslaufende entfernt, während Probe 20 am Einlaufrohr für das Rohmehl also am hinteren Ende des Ofens entnommen ist. Das Rohmaterial bestand aus einer Mischung von Rüdersdorfer Kalkstein und Ton und war vor dem Einlauf in den Drehrohrofen mit 3—4% Wasser befeuchtet worden. Die zum Brennen verwendete Kohle war eine Oberschlesische Gasfettkohle mit einem Gasgehalt von 30% und einem Aschengehalt von 8%, welche so fein gemahlen war, daß sie auf dem 900-Maschensiebe kaum einen Rückstand hinterließ.

Proben 17—20 erwiesen sich bei der Analyse nur wenig verändert, Probe 16 bildete den Übergang vom Rohmaterial zum Leichtbrand. 6—15 hatten das Aussehen gelben Leichtbrandes. Probe 5 zeigte

schon die graue Farbe des Zementes, hinter derselben bis zum Auslaufende des Ofens befanden sich nur gut gebrannte Zementklinker von schwarz-grüner Farbe.

Der Übergang vom Leichtbrand zum Zement spielt sich auf einem Raum von ca $\frac{1}{2}$ m ab. Bisherher scheint nur die Intensität der Staubkohlenflamme zu reichen, und es geht auch hinter diesem Raum die Temperatur zurück.

Nach den gemachten Erfahrungen ist es nicht unmöglich, daß die Länge des Drehrohrofens, die man bisher, je nachdem trockenes oder nasses Material verarbeitet wurde, zu 18 bis 25 Meter angab, unter Umständen noch etwas verkürzt werden kann. —g.

Clifford Richardson. Der Portlandzement als feste Lösung. (Baumaterialienk. 1903, 150.)

Nach Darlegung der bisherigen Ansichten über die Konstitution des Portlandzementes, wobei unter andern auch die Beobachtungen an Dünnschliffen besondere Berücksichtigung finden, kommt Verf. zu dem Resultat, daß die Konstitution des Portlandzementes besser erklärt wird, wenn man denselben als feste Lösung betrachtet, als wenn man nach dem Ergebnis der rein analytischen Untersuchung allein urteilt. Portlandzement in seiner vollkommensten und theoretischen Form, d. h. aus reiner Kieselsäure, reinem Ton und reinem Kalk bereitet, muß darnach aus einer Legierung von Tricalciumsilikat und Bicalciumaluminat bestehen und zwar im Molekularverhältnis von 85 Proz. Silikat zu 15 Proz. Aluminat. Er muß ferner die Beschaffenheit einer festen Lösung von Aluminat und Silikat haben, die durch Sinterbrennen der Bestandteile bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur und Erstarrung in mehr oder weniger kristallinischer Form hervorgebracht wird.

Technischer Portlandzement im Großbetriebe hergestellt muß, von demselben Gesichtspunkte aus betrachtet, aus einer ähnlichen, nur komplizierteren Legierung dreier Hauptbestandteile, nämlich Tricalciumsilikat, Bicalciumaluminat und einer dem Aluminat entsprechenden Verbindung von Eisen und Kalk bestehen. Nicht erforderliche Bestandteile sind Magnesia, Alkalien und Schwefelsäure, ferner findet sich Bicalciumsilikat bei Kalkmangel und vielleicht auch etwas Monocalciumaluminat. Die akzessorischen Bestandteile bilden mit der Eisen- und Kalkverbindung ein Magma von niedrigerem Erstarrungspunkt und sehr unbestimmter Zusammensetzung, während sich daneben Bicalciumsilikat in Form von Kügelchen und Magnesiaverbindungen als Streifen auszuscheiden vermag.

Es ist wichtig, daß die unwesentlichen Bestandteile nicht in einer so großen Menge vorhanden sind, daß sie die Bildung einer festen Lösung von Tricalciumsilikat und Bicalciumaluminat stören könnten, und es darf von diesen unwesentlichen Beimengungen überhaupt keine größere Menge vorhanden sein, als in dem Magma der Schmelzmasse untergebracht werden kann. Das Trisilikat in der festen Lösung darf nur ausschließlich Calciumsilikat sein, wenn der Zement volumbeständig und befriedigend sein soll. Es muß auch möglichst viel Kalk vorhanden sein, damit alles Silikat in der festen Lösung überhaupt nur

als dreibasisches und womöglich kein zweibasisches Silikat vorhanden sei; nur dann ist der Zement volumbeständig.

Ob diese Bedingungen erfüllt sind, soll man auch daran erkennen können, daß ein aus dem betreffenden Zement hergestellter Dünnschliff im polarisierten Lichte Interferenzfarben zeigt. —g.

M. Breullé. Untersuchungen von armiertem Zement. (Tonind.-Ztg. 1903, 253).

Mehrere eisenarmierte Betonplatten verschiedener Zusammensetzung wurden verschieden lange Zeit der Einwirkung von Wasser und zwar, indem man dieses hineinpreßte, ausgesetzt. Aus den verschiedenen Befunden, über welche ausführlich berichtet wird, schließt Verf., daß Zement das Eisen unter derartigen Verhältnissen angreift, daß das Wasser die Verbindung, welche bei der Berührung von Eisen und Zement entsteht, löst und daß die Haltfestigkeit zwischen Eisen und Zement schwindet, wenn das Wasser eine gewisse Zeit lang durch den armierten Beton hindurchgeht. Die Menge des am Eisen anhaften bleibenden Umsetzungsproduktes (Salzes?) und die normale Haltfestigkeit nehmen aber später mit fortschreitendem Alter zu.

—g.

Koning und Blienfaft. Beimengung von Traß zu Zementmörteln und Beton. (Tonind.-Ztg. 1903, 215).

Die Resultate der umfangreichen und ausführlich beschriebenen Untersuchung sind die folgenden:

1. Der nachteilige Einfluß des Seewassers auf die Zementmörtel ist nicht zu verkennen.

2. Die Zug- und Widerstandsziffern der im Seewasser erhärteten Zement-Traßmörtel zeigen eine fortwährende Zunahme (und zwar erstere in geringerem Maße als letztere).

3. Die Vermehrung des Widerstandes der Zement-Traßmörtel ist bedeutend stärker als die der Zementmörtel und zwar sowohl in Süß- wie in Seewasser.

4. Die Zementmörtel zeigen in Seewasser ein regelmäßiges Ansteigen des Druckwiderstandes, der indessen nach 90 Tagen Erhärtung wieder abnimmt.

5. Die Erhärtung der Zementmörtel ist zu Beginn größer als die der Zement-Traßmörtel.

6. Eine teilweise Ersetzung des Zements durch Traß hat in Süßwasser einen ungünstigen Einfluß auf die Druckwiderstände, dagegen nach längerer Zeit keinen Einfluß auf die Zugwiderstände.

7. Eine auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Bindemittel berechnete Ersetzung eines Teils des Zements durch Traß hat keine Verringerung der Widerstände zur Folge, bei Erhärtung in Seewasser ist dagegen eine Vergrößerung derselben ganz bestimmt bemerkbar.

—g.

F. Rinne. Zur mikroskopischen Struktur von Kalksandsteinen. (Tonind.-Ztg. 1903, 192.)

Verf. untersuchte sowohl im Großbetriebe als auch im Kleinen aus möglichst reinem Quarzpulver und möglichst reinem gelöschten Kalk im Autoklaven selbst hergestellte Kalksandsteine. Die Verteilung der einzelnen Bestandteile: Sand bez. Quarzreste, Calciumhydrosilikat, Calciumcarbonat und Calciumhydrat erwies sich im Dünnschliff als keine ganz

gleichmäßige. Der Porenraum der vorliegenden Kalksandsteine wechselte von Fall zu Fall beträchtlich. Da die Poren sich, soweit sie mit der Oberfläche der Steine in Verbindung stehen, nach dem Herausnehmen der Fabrikate aus den Dampfkesseln beim Trocknen mit Luft füllen, so ist es erklärlich, daß im Dünnschliff die Carbonatbildung an den Wänden der Hohlräume öfters besonders auffällig zu Tage tritt.

Verf. untersuchte auch einen nachträglich scharf gebrannten Kalksandstein. Der Quarzsand war, abgesehen von Rißbildungen in den Körnern und Anschmelzungen ihrer Oberflächenteile, nicht umgeändert. Das Calciumhydrosilikat war entwässert, das Carbonat gebrannt worden. Beide zusammen bilden nachträglich das schmelzbare silikatische Bindemittel, welches die Quarzkörnchen zusammenhält, dieselben aber auch schon kräftig korrodiert hat. Beim Abkühlen ist das geschmolzene Bindemittel zu einem feinkörnigen, gelegentlich größere, längliche stark doppelbrechende Kristalle führenden Gewirre erstarrt. Beim Schmelzen hat das Bindemittel eine beträchtliche Schrumpfung erfahren und sich zugleich den Quarzkörnern noch inniger angeschmiegt. Der Porenraum der Steine ist dadurch augenscheinlich vergrößert, was aber bei der ganz veränderten Art des Bindemittels dem ursprünglichen Kalksandstein gegenüber nicht unbedingt einen Verlust an Festigkeit mit sich bringt. —g.

Festigkeit von Kalksandsteinen. (Tonind.-Ztg. 1903, 160.)

Eine größere Zahl von der Charlottenburger Versuchsanstalt ausgeführte Untersuchungen zeigten, daß gut fabrizierte Kalksandsteine hervorragende Eigenschaften aufweisen und auch durchaus frostbeständig sind. Beim Lagern in feuchtem Sande oder in Wasser bis zu sechs Monaten nahm die Festigkeit der Steine ständig zu. —g.

Hollweck. Ueber Druckverminderung in den Reinigerkästen. (Journ. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1903, 801.)

Bei langdauernder Exponierung der Masse, besonders, wenn, um das Leeren und Füllen der Reiniger einzuschränken, in geringer Menge Luft zugeführt wird, wird häufig die Oberfläche der Masse hart. Dadurch entstehen größere Druckwiderstände, sodaß die hydraulischen Abschlüsse nicht mehr ausreichen, das Wasser aus denselben ausgeworfen wird und Gas dann in den Arbeitsraum ausströmt.

Verf. hat ohne wesentliche Änderung der Reinigereinrichtung eine Druckverminderung in den Reinigerkästen dadurch herbeigeführt, daß er den Gasstrom im Kasten teilt und zwar durch Änderung der Form des Aus- und Eingangs. Die Kästen haben vier Hordenlagen, das Eingangsrohr mündet zwischen der zweiten und dritten Horde ein, während der Ausgang des Gases einesteils zwischen dem Deckel und der obersten Horde, andernteils zwischen dem Kastenboden und der Hordenlage in einem besonders geformten Rohre erfolgt. Oben ist dieses Rohr, wo es durch vier Hordenlagen hindurchgeht, auf die Hälfte des lichten Querschnittes eingezogen. Da, wo es auf

dem Kastenboden aufsitzt, ist es durchbrochen behufs Aufnahme der zweiten nach unten ziehenden Hälfte des Gasstromes, wodurch für jede Hälfte des letzteren die volle Kastengrundfläche zum Durchfluß frei und der Durchgangswiderstand ganz

bedeutend vermindert wird, ohne die Sicherheit der Schwefelaufnahme zu beeinträchtigen. Die anfänglich befürchtete Ungleichmäßigkeit in der Aufnahme der oberen Horden gegenüber den unteren ist gar nie eingetreten. —g.

Patentbericht.

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

Herstellung eines echten blauschwarzen Farbstoffes auf der Faser. (No. 147276.

Vom 2. Mai 1903 ab. K. Oehler, Anilin- & Anilinfarbenfabrik in Offenbach a. M.)

Es ist bekannt, daß Diazonaphtholsulfosäuren beim Behandeln mit Alkalien violette bis blaue Farbstoffe liefern. Diese sind aber im allgemeinen ohne technischen Wert. Es wurde nun gefunden, daß eine bestimmte, nämlich die 2:5-Amidonaphthol-7-sulfosäure zur Herstellung echter Färbungen auf der Faser dienen kann. Man arbeitet am zweckmäßigsten in der Weise, daß man das Färbe- gut mit der Lösung eines Gemisches von 2:5-amidonaphthol-7-sulfosaurem Natron und salpetrigsaurem Natron tränkt, hierauf trocknet und dann die Diazotierung der 2:5-Amidonaphthol-7-sulfosäure durch Behandlung mit Säure bewirkt. Hierauf wird gespült und in einem heißen Sodabade der Farbstoff entwickelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines echten blauschwarzen Farbstoffes auf der Faser, darin bestehend, daß man die mit der Diazoverbindung der 2:5-Amidonaphthol-7-sulfosäure imprägnierte Ware mit Alkalien behandelt.

Verfahren, um Stoffe oder Gegenstände wasserfest und zugleich luftdicht zu machen. (No. 147029. Vom 16. April 1902 ab. Dr. Eduard Mertens in Charlottenburg und Fritz Dannert in Berlin.)

Das Verfahren kann für viele technische Zwecke, z. B. zum Luft- und Wasserdichtmachen von Geweben und Stoffen, die zur Herstellung von Luftkissen, Luftmatratzen, Gasbeuteln dienen, sowie für alle porösen Körper, wie Holz, Papier, in Anwendung kommen.

Patentanspruch: Verfahren, um Stoffe oder Gegenstände wasserfest und zugleich luftdicht zu machen, gekennzeichnet durch die gleichzeitige oder aufeinander folgende Behandlung mit Verdickungsmassen aus Wurzeln der Pflanzenfamilie der Amorphophalleen, insbesondere der Gattung Conophallus, und mit solchen Körpern, deren Lösungen wasserdichte und elastische Schichten hinterlassen, wie z. B. Kautschuk, Kautschuklack und dergl.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisen-cyanverbindungen. (No. 147579; Zusatz zum Patente 141024¹⁾ vom 13. Oktober 1901. Walther Feld in Hönningen a. Rh.)

Bei dem Verfahren nach Patent 141024 hat es sich gezeigt, daß bei Verarbeitung von Alkali-eisencyanverbindungen die zur Zersetzung benutzten Quecksilberchloridlösungen allmählich derart mit Alkalisalz angereichert werden, daß von Zeit zu Zeit diese Salze abgeschieden werden müssen. Diese Operation kann vollkommen vermieden werden, wenn man an Stelle eines Eisencyanalkalis eine Eisen-cyanerdalkaliverbindung verwendet, deren basischer Bestandteil mit den zur Destillation verwendeten Säuren ein unlösliches Salz gibt. Um auch im Falle der Verarbeitung von unlöslichen Eisen-cyanverbindungen, welche, wie in der Patentschrift 141024, S. 2, Abs. I, gesagt ist, zweckmäßig zunächst mit Alkali- oder Erdalkalihydraten in Lösung gebracht werden, die Anreicherung von löslichen fremden Salzen zu vermeiden, muß diese Aufschließung mit Erdalkaliverbindungen vorgenommen werden.

Patentanspruch: Das Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisen-cyanverbindungen mit Quecksilberchlorid gemäß Patent 141024 unter besonderer Verwendung von Erdalkalieisencyanverbindungen und unter besonderer Verwendung von solchen Säuren bei der nachfolgenden Zersetzung des Cyanquecksilbers, welche wie die Schwefelsäure mit den vorhandenen Basen unlösliche Salze bilden, zum Zwecke, bei der Reaktion nicht beteiligte Salze aus der Quecksilberchloridlösung fern zu halten.

Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung. (No. 146456; Zusatz zum Patente 138754²⁾ vom 2. Juli 1901. Dr. Leopold Spiegel in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 138754 geschützten Verfahrens zur Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von frischgefälltem Eisenoxydulhydrat oder Eisenoxydulcarbonat die in der Natur vorkommenden Ferrocarbonate, z. B. Spateisenstein, mit Glycerinarsensäurelösung behandelt werden.

Gewinnung der Chloride und Anhydride organischer Carbonsäuren. (No. 146690. Vom 1. Oktober 1902 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Die technische Darstellung von organischen Säurechloriden (Carbonsäurechloriden) mit Hilfe von Chlorsulfonsäure ist bisher nicht gelungen. Es hat sich nun gezeigt, daß die Darstellung der Chloride und damit auch der Anhydride organischer Carbonsäuren außerordentlich leicht und glatt gelingt,

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1903, 423.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1903, 188.