

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 52.

27. Dezember 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Oberrstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräßen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Strassburg i. E.**, Gießhausgasse 15. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

E. Jordis: Über die metallische Form der Metalloide 2241.

Poda: Ein Wasserthermostat für die Normaltemperatur von 15° 2245.

F. C. Frary: Die schnelle elektroanalytische Bestimmung von Zink 2247.

G. Lindner: Erwiderung auf den Artikel von Prof. Schulze-Pillot über Versuche an D. T. S.-Exhaustoren 2250.

J. Ephraim: Die Nachsuchung von Patenten in der Schweiz 2252.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Phosphatindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika i. J. 1906 2255; — Chromit in den Vereinigten Staaten von Amerika — Vereinigte Staaten von Nordamerika; — Erzeugung von denaturiertem Alkohol in den Vereinigten Staaten; — Die kanadische Zementindustrie 2256; — Chile; — Dominica; — Britisch-Ostindien: Zolltarifierung; — Ausfuhrhandel Chinas im Jahre 1906; — China; — Formosa; — Japan; — Branntweinerzeugung und -verbrauch Großbritanniens; — Synthetischer Campher; — England 2257; — Das Geschäft in chemischen und pharmazeutischen Artikeln in Rußland im Jahre 1906 2258; — Bakuer Naphtha-industrie 1906 2259; — Rußland; — Spanien; — Außenhandel, die Schifffahrt und wirtschaftlichen Verhältnisse Portugals im Jahre 1906; — Der türkische Handel; — Bergbau in Bulgarien 2260; — Bergwerks- und Hüttenproduktion Griechenlands im Jahre 1906; — Paris; — Wien 2261; — Rückgang der Bleipreise 2262; — Tarifverträge und Akkordlohn in der chemischen Industrie; — Handelsnotizen 2263; — Dividendenschätzungen; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Deutsche Chemische Gesellschaft; — Society of Chemical Industry 2264; — Chemical Society zu London; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 2265; — Patentlisten 2267.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Belgien: Groll: Kupferhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Amerika; — Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein; — Bezirksverein Sachsen-Thüringen: 25. Wanderversammlung 2270; — Dir. H. Manger: Sicherheitslampen 2271.

Über die metallische Form der Metalloide.

Von EDUARD JORDIS.

(Eingeg. d. 15./10. 1907.)

Vor zwei Jahren¹⁾ habe ich versucht, einen Gedanken, der mich schon lange beschäftigte, zur zusammenfassenden Darstellung einiger Gebiete zu verwerten, die scheinbar gar nichts miteinander zu tun haben. Ihn selbst habe ich dem periodischen System entnommen. In den Tafeln, die seine Anordnung wiedergeben, findet man links und unten die Metalle, rechts und oben die Metalloide. Von einer Gruppe zur anderen leiten Zwischenglieder hinüber, die je nach den Umständen als Metalle oder Metalloide betrachtet werden können. Der eine Zustand ist bei ihnen zuweilen sehr labil, z. B. der metalloidische beim Arsen (Erdmann und Unruh)²⁾ oder Antimon (Stock und Siebert)³⁾. Das beweist aber, daß die Zustände, die man als metallisch oder metalloidisch bezeichnet, wenigstens in den Zwischengliedern, von den äußeren Um-

ständen abhängig sind. Daraus folgt, daß man auch noch bei anderen als den „typischen“ Übergangsgliedern beide Zustände je nach den Umständen erwarten muß. Nun kommt aber hinzu, daß unter den Elementen nur 9, nämlich: H, F, Cl, Br, J, O, S; N, P für gewöhnlich nicht metallisch auftreten, während von allen anderen die metallische Form bekannt ist. Und bei diesen 9 ist zu beachten, daß N und P in Metallen als Legierungsbestandteil sicher metallisch vorkommen, während O und S, vielleicht auch J in einigen Oxyden, Sulfiden und Jodiden durchaus metallische Eigenschaften aufzuweisen scheinen, namentlich hinsichtlich des optischen, thermischen und elektrischen Verhaltens. H vertritt in Verbindungen direkt Metalle und bildet das Kation H⁺.

Wenn somit 89% der bekannten Elemente sicher, weitere 8% mehr oder weniger vollständig die Kennzeichen der Metalle zeigen, so darf man den metallischen Zustand als eine sehr viel allgemeinere Eigenschaft der Elemente ansehen, als es bei oberflächlicher Betrachtung erscheint. Dann ist aber auch der Schluß berechtigt, daß auch F, Cl und Br unter geeigneten, wenn auch vielleicht sehr eng umschriebenen Bedingungen, — das F am schwierigsten — den metallischen Zustand werden annehmen können. Das umgekehrte, daß metallische Elemente in metalloidischer Form erscheinen, muß natürlich ebenso ins Auge gefaßt werden. Doch zwingt der Umstand, daß die so stark überwiegen-

¹⁾ Erlanger Chem. Ges., Ref. Chem.-Ztg. 1905, I, 643; Z. f. Elektrochem. 11, 787—790 (1905). (Diskussion).

²⁾ Berl. Berichte 37, 4572 (1904); s. a. 38, 966 (1905).

³⁾ Berl. Berichte 38, 3837—3844 (1905).

Mehrheit der Elemente metallisch auftritt, vorerst zu dem Schlusse, daß diese umgekehrte Erscheinung seltener sein oder ganz andere Formen annehmen wird.

Als kennzeichnend für den metallischen Zustand betrachte ich dabei, daß die Metalle sind: 1. legierungsfähig, 2. undurchsichtig, 3. Leiter erster Klasse, 4. Wärmeleiter, 5. Kationenbildner, 6. einatomig und 7. relativ schwer verdampfbar. Alle Kennzeichen finden sich nur bei den typischen Metallen; mit Schwächung des metallischen Charakters verschwinden einzelne der genannten Eigenschaften mehr oder weniger vollständig.

Der erörterte Gesichtspunkt gestattet nun, wie gesagt, verschiedene Gebiete einheitlich zu betrachten, weil sich die in ihnen bemerkten Erscheinungen zwanglos verstehen, ja voraussehen lassen, wenn man annimmt, das dabei mitwirkende Metalloid trete unter den gegebenen Bedingungen in metallischer Form auf.

I. Passivität.

Die Passivität ist bekannt als eine anodische Erscheinung. Le Blanc⁴⁾ hat sie auch kathodisch beobachtet an Kupferelektroden, die bis zum Fließen im Gebläse erhitzt und dann in Alkohol abgeschreckt, also gleichzeitig energisch reduziert und schnell gekühlt worden waren. Welche Veränderungen dabei in der Oberflächenschicht vorgehen, wäre näherer Untersuchung wert! Namentlich eine quantitative Analyse der mit der nötigen Vorsicht abgedrehten oder abgehobelten Schicht wäre erwünscht!

Im Zustande der Passivität zeigen die Metalle eine scheinbar unveränderte Oberfläche. Trotzdem weist alles darauf hin, daß eine unsichtbare Haut besonderer Art entstanden ist, durch welche die Passivität verursacht wird. Denn verletzt (Streckung, Torsion) oder entfernt man diese Haut (Abschmirgeln, Abdrehen), so verschwindet auch die Passivität. Bildet man die Haut aufs neue, so ist auch die Passivität wieder da. Zur Erzeugung der anodischen Passivität ist stets die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich; frisch abgedrehtes Eisen wird schon an der Luft passiver. Entfernt man daher den Sauerstoff irgendwie, am wirksamsten elektrochemisch durch kathodische Polarisierung, z. B. durch Berührung mit einem unedleren Metall in einem geeigneten Elektrolyten, so entfernt man zugleich die Passivität. Diese ist elektrochemisch gekennzeichnet durch ein „edles“ Potential. Je „edler“ nun das Potential eines Metalles ist, um so weniger ist letzteres geneigt, sich im Elektrolyten, allgemein in wässrigen Lösungsmitteln, aufzulösen (Pt, Au, Ir) oder elektrochemisch gesprochen, Kationen zu bilden. Daraus folgt, daß ein Stoff ein um so „edleres“ Potential haben muß, je geringer seine Fähigkeit ist, elementare Kationen zu bilden. Diese Fähigkeit ist aber besonders gering bei den Metalloiden, außer H_2 , das daher auch unter den Metalloiden das „unedelste“ Potential aufweist, folglich muß eine Elektrode aus einem Metalloid ein sehr edles Potential haben, z. B. eine Elektrode aus Sauerstoff, Chlor usw.

Bei passiven Metallen ist Sauerstoff unzweifel-

haft vorhanden, aber man bemerkt keine Oxydhaut, keine Abnahme der Spiegelung u. dgl.

Ist nun der Sauerstoff in metallischer Form auf dem passiven Metall abgeschieden, dann sind die Erscheinungen leicht verständlich, denn dann genügt ein Häutchen von atomistischer Dimension, sofern es nur das Grundmetall völlig deckt, um das edle Potential zu erzeugen. Als blanker metallischer Überzug verändert es auch das Aussehen nicht, auch nicht die Spiegelung.

Über das Verhalten eines solchen Überzuges geben die Erfahrungen der Galvanostegie Aufschluß. Es ist abhängig von der Natur des Grundmetalles. Je weniger sich dieses mit dem Überzug unter den gegebenen Umständen zu legieren vermag, um so dünner kann der Überzug sein, der das Grundmetall vollkommen deckt. Neben der Fähigkeit, eine Legierung zu bilden, kommt die Schnelligkeit dieses Vorganges in Betracht. So deckt z. B. sehr wenig Platin eine polierte Messingplatte vollständig, aber nach wenig Tagen verfärbt sich die Platinierung, schließlich verschwindet sie fast ganz, indem das Platin im Messing „versinkt“, d. h. sich im Grundmetall löst oder damit legiert, das Messing „schlägt durch“.

Ist also die Legierungsfähigkeit gering, so genügt schon sehr wenig Metall, um dauernd ein anderes zu decken. Ist aber die Legierungsfähigkeit groß, und die Geschwindigkeit des Versinkens erheblich, so muß man viel Metall auf dem Grundmetall abscheiden, bis es ganz bedeckt ist. Dazwischen hat man mittlere Verhältnisse.

Bei der Passivierung wird man also drei Fälle finden. 1. Es entsteht keine Legierung. Dann genügt eine Haut, theoretisch von der Dimension eines Atoms, also die rel. geringste Menge Sauerstoff, um die Passivität zu erzeugen; das edle Potential wird schnell erreicht, verschwindet aber auch sofort bei absteigender Polarisierung. Die Kurven sind bei steigender und fallender EMK wesentlich identisch.

2. Es entsteht eine Legierung, doch ist die Geschwindigkeit des Versinkens gering. Dann muß mehr Sauerstoff, als im ersten Falle abgeschieden werden, ehe völlige Deckung erreicht ist. Das edle Potential wird in einem mehr oder weniger steilen Anstieg später erreicht und erst bei höherer EMK der Stromquelle. Entfernt man diese, so bleibt das edle Potential eine kurze Zeit bestehen, um dann schnell zu verschwinden. Die Kurve bei steigender EMK ist etwas verschieden von der bei fallender, weil erstere dem noch nicht völlig gedeckten Zustande, letztere dem gedeckten entspricht. Sobald die Stromstärke nicht mehr genügt, die im Grundmetall versinkende Menge Sauerstoff zu ergänzen, tritt bei sinkender EMK eine Richtungsänderung der Kurve ein, die danach in die Kurve des Anstieges mündet.

3. Die Legierungsfähigkeit und die Geschwindigkeit des Versinkens ist groß. Dann muß viel Sauerstoff beigeschafft werden, um einen deckenden Überzug zu erhalten. Daher tritt bei geringer EMK keine Wirkung ein, erst bei entsprechend höherer. Die ansteigende Kurve verläuft anfangs flach und biegt erst spät mehr oder weniger steil ab. Stets ist erst bei entsprechend starker Polarisierung Passivität zu erzielen, die ev. plötzlich eintritt. Bei Abschaltung der Stromquelle bleibt die Passivität

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 705—708 (1905).

um so länger bestehen, je länger vorher die anodische Polarisation dauerte, d. h. je mehr Sauerstoff in und auf dem Metall abgelagert wurde. Bei fallender EMK ist wiederum die Zeit maßgebend, während der die Polarisation stattfand. Da aus der Tiefe des Grundmetalls Sauerstoff nachgeliefert werden kann, tritt die Verarmung der Oberfläche, das „Durchschlagen“ des Grundmetalles erst relativ spät ein, d. h. die Passivität dauert relativ lange. Die Kurve des Abstieges verläuft anfangs flach und ist von der des Anstieges stark verschieden. Die Passivität verschwindet schließlich mehr oder weniger plötzlich.

Die Komplikationen, welche dadurch entstehen, daß z. B. die Abgabe von Sauerstoff aus der Tiefe des Metalles mit anderer Geschwindigkeit erfolgt, als die Aufnahme, oder daß andere Nebenwirkungen auftreten, lassen sich durchaus übersehen.

Wenn die EMK schließlich hoch genug ist, wird ein Teil des Sauerstoffes oder aller metalloidsch als Gas entladen, ohne daß aber die Oberfläche des Metalles oxydiert wird; denn die Oberfläche besteht ja gar nicht aus dem Metall, sondern aus metallischem Sauerstoff.

Anodische Passivität muß sich daher um so leichter erzeugen lassen, je mehr Sauerstoff an die Elektrode gelangt, besonders leicht in alkalischer, schwer in saurer Lösung, außer bei Gegenwart oxydierender Mittel.

Diese Schlußfolgerungen finden alle ihre Bestätigung durch die in der Literatur mitgeteilten Messungen.

Für die kathodische Passivität gelten ganz entsprechende Erwägungen, doch ist diese Erscheinung nicht genügend bearbeitet. Sie müßte besonders in saurer Lösung zu erwarten sein, in alkalischer aber schwerer eintreten, außer wenn Reduktionsmittel da sind. Die Unlöslichkeit von reinem Zink in Säure ist eine solche kathodische Passivierung, die nur durch Kontakt mit einem edleren Metall aufgehoben wird.

Bemerkenswert ist die weitere Folgerung, daß es möglich sein kann, unter Umständen passive Metalle herzustellen, wenn es nämlich gelingt, den passivierenden Körper während der Herstellung mit dem Metall zu legieren. Anodisch passive Metalle lassen sich natürlich durch Elektrolyse nicht gewinnen, wohl aber kathodisch passive, was Le Blanc auf seinem edlen Kupfer gelungen zu sein scheint⁵⁾. Anodisch passive könnte man nur erhalten, wenn man das Metall, z. B. bei Gegenwart von Sauerstoff erzeugte oder hielte, ohne daß es direkt oxydiert würde; vielleicht gelänge das bei erhöhter Temperatur.

Endlich folgt noch weiter, daß außer Sauerstoff noch andere Metalloide passivierend wirken können, z. B. Schwefel oder eines der Halogene. Untersuchungen darüber sind mir nicht bekannt.

2. Kathodische und anodische Erscheinungen.

Mit der „Löslichkeit“ von Sauerstoff und Wasserstoff in Metallen wird die sogen. Überspannung in Beziehung gebracht, welche bewirkt, daß Sauerstoff und besonders Wasserstoff erst bei einem höhe-

ren Potential gasförmig an den Elektroden erscheinen, als man es theoretisch erwarten sollte. Die Werte der Überspannung sind von Metall zu Metall verschieden und folgen weder der Spannungsreihe, noch dem periodischen System, sind vielmehr individuell für jedes Metall. Bei Annahme einer Legierung in meinem Sinne erscheint das durchaus verständlich, da diese ja von den Komponenten unabhängige besondere Potentialwerte zeigen.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist ferner die spezifische Wirkung des Elektrodenmetalles bei elektrochemischen Prozessen verständlich, indem sich über die elektrochemische Wirkung des Elektrodenpotentials eine andere lagert, welche vom Oberflächenzustand des Metalles unter den Versuchsbedingungen ausgeübt wird, je nachdem dieses rein ist oder mehr oder weniger gedeckt durch den Überzug eines anderen Stoffes. Bei Reduktionen ist dieser andere Stoff H, bei Oxydationen O, aber in einem Zustande besonderer Reaktionsfähigkeit. Denn okkludierte Gase, besonders Wasserstoff, erweisen sich im okkludierten Zustande als einatmig⁶⁾ analog dem statu nascendi. Diese Einatmigkeit ist aber kennzeichnend für Metalle und somit eine Stütze meiner Anschauungsweise.

Es ist ja wohl bekannt, daß diese Elektrodenzustände sehr labil und in ganz bestimmte Grenzbedingungen eingeschränkt sind, bei deren Überschreitung sich sofort, z. T. explosionsartig — Zerblasen von Bleielektroden nach Haber u. dgl. — andere Zustände einstellen.

Die Bildung solcher Legierungen zwischen Metallen und Metalloiden, wie ich annehme in metallischem Zustande, erfolgt sehr leicht kathodisch und ist den Galvanotechnikern wohl bekannt. Vernickelungen gelingen aus Chloridbädern sehr gut, gehen aber leicht zugrunde, weil Chlor mit ein„geschlossen“ ist. Ebenso „schließt“ Silber Cyan ein, Eisen aus organischen Elektrolyten Kohlenstoff, sehr viele Metalle Wasserstoff. Die Mengen sind stets klein und abhängig von den Versuchsbedingungen, was gut zum Charakter der Legierung paßt, weil diese ja vielfach nur in beschränktem Umfange erfolgt. Von dem „Einschluß“ selbst erfährt man nur dadurch, daß die Beimengungen aus dem Metall in irgend einer Form entfernt werden und nun natürlich in metalloidscher Form vorliegen. Im Metall können sie aber unmöglich in dieser Form enthalten sein, weil man sie dann als solche bemerken müßte. Man kann also aus dem späteren Befund nicht ohne weiteres auf den früheren Zustand zurückschließen.

Außerdem herrscht gerade diesen „Einschlüssen“ gegenüber eine große Willkür. Sind sie sonst gasförmig, heißen sie „okkludiert“, beim Eisen läßt man den Kohlenstoff für „legiert“ gelten, weil man es vom Stahl her so gewohnt ist, andere Beimengungen, die Salzlösungen entstammen, werden direkt als „Mutterlaugeneinschlüsse“ angesehen, auch wenn erst Gluttemperaturen sie auszutreiben gestatten. Nun ist es aber doch eine allgemeine Tatsache, daß, wenn ein Stoff, wie es ja bei allen Reaktionen immer geschehen muß, bei Gegenwart anderer entsteht oder reagiert, regelmäßig kleine Mengen der anderen anwesenden

⁵⁾ l. c. S. 707.

⁶⁾ Z. physikal. Chem. 60, 201 (1907).

Stoffe einschließt. Hierdurch ist ja die Reindarstellung von Metallen oder von Verbindungen für Atomgewichtsbestimmungen u. dgl. so außerordentlich erschwert. Die Tatsache solcher Beimengungen ist also eine ganz allgemein beobachtete. Ihre Möglichkeit wird analog den isomorphen Beimengungen am einfachsten verständlich, wenn die beteiligten Stoffe von gleicher Art sind, wie es meine Voraussetzung für die besprochenen Fälle anzunehmen gestattet.

Genauere Untersuchungen dieser Verhältnisse unter den entwickelten Gesichtspunkten mangeln noch. Erst in neuester Zeit hat A. Sieverts wertvolle Arbeiten über die Okklusion von Gasen durch Metalle ausgeführt⁷⁾.

Das schlagendste Beispiel der Legierung zwischen Metall und Metalloid bildet für mich das explosive Antimon, dessen Studium E. Cohen mit seinen Schülern auf weitere analoge Körper geführt hat. Daß SbCl_3 auch hier nicht als solches eingeschlossen ist, hat Cohen nachgewiesen; es entsteht erst, wenn man das Chlor vertreiben will.

Bemerkenswert ist übrigens, daß auf einmal explodiertem Antimon gewöhnliches Antimon weiter wächst, also die Gegenwart des explosiven für die weitere gleiche Abscheidung notwendig erscheint. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung Le Blancs, daß sich auf seinem edlen Kupfer weiterhin gleichartiges passives abscheidet, das auf gewöhnlichem nicht entsteht. Nun taucht aber die Frage auf, wie denn die erste Bildung des explosiven Antimons stattfindet. Cohen fand, daß es eine besondere α -Modifikation von Antimon sei; Auch A. Stock und W. Siebert⁸⁾ haben eine solche schwarze in amorphem Zustand erhalten, deren Identität mit der α -Form Cohens sie für möglich halten. Diese Annahme scheint mir durch die Tatsache gestützt zu werden, daß das explosive Antimon glänzend und wie poliert erhalten wird; denn man darf annehmen, daß die Metalle, die in dieser spiegelnden Form kathodisch erscheinen — was nur unter besonderen Bedingungen geschieht, z. B. bei Gegenwart von organischen Stoffen besonders Kolloiden, wie Leim u. dgl., — auch kolloidisch, d. h. amorph sind. Hierin liegt auch für die vorher behandelten Fragen ein weiterer Gesichtspunkt, der sich aber vorläufig nicht verfolgen läßt, weil bisher niemand auf diese Dinge geachtet hat. Da aber hochpolierte Metallflächen als amorph betrachtet werden müssen, wäre es erwünscht, wenn bei entsprechenden Versuchen ihr Verhalten mit nicht polierten verglichen werden würde. So könnte sehr wohl auch das abgeschreckte, vorher geflossene edle Kupfer Le Blancs als amorphe Form zu betrachten sein.

Mit meinen Voraussetzungen, nach denen Fluor am wenigsten geneigt sein würde, die metallische Form anzunehmen, stimmt es, daß aus Antimonfluoridlösung gewonnenes Antimon nur sehr geringe Mengen F enthält, im Gegensatz zu dem aus Chlorid-, Bromid-, oder Jodidlösungen erhaltenen. Dies würde nach meinen Erörterungen zur Annahme nötigen, daß die Abscheidung der amorphen ex-

plosiven α -Form des Antimons zusammenhängt mit der Bildung der Legierung zwischen Halogen und Antimon; das gibt einen weiteren wichtigen Gesichtspunkt.

3. Mineralien und Verbindungen.

Unter den Verbindungen von Metallen mit Metalloiden gibt es ganze Reihen, die nicht nur durch ihr metallisches Aussehen, sondern auch durch ihre metallische Leitfähigkeit und andere Eigenschaften den Metallen nahe stehen, wenn nicht gleichkommen. Ich brauche sie nur zu nennen, es sind: Nitride, Carbide, Silicide, Phosphide; Jodide, Bromide, Chloride; z. B. dient Silberjodid dazu, Matrizen für galvanoplastische Zwecke leitend zu machen; Oxyde, wie Blutstein, Bleisuperoxyd; Sulfide wie Kiese, Glanze usw.; endlich vielleicht das graue Bleisulfat im Akkumulator.

Viele dieser Stoffe sind außer in dieser metallischen Modifikation auch in einer anderen bekannt, in der sie bei künstlicher, namentlich nasser Darstellung erscheinen. Viele sind dann farbig. Ist nun in der Tat die erstere Art als Legierung zweier metallischer Formen zu betrachten, dann müssen sich beide unterscheiden.

Sofern die metallische Form als Leiter erster Klasse auftritt, was ja der Fall zu sein scheint, wäre der Nachweis erbracht. Doch wären das nur die äußersten Glieder der Reihe, bei denen es so gelingen kann. Bei den anderen müssen andere Unterschiede gesucht werden. Diese können sich auf die Tatsache gründen, daß Legierungen nicht in stöchiometrischen Verhältnissen zu stehen brauchen, wie sie für chemische, nicht kolloidische Verbindungen kennzeichnend sind.

Nun wandeln sich aber viele der künstlich erzeugten Verbindungen in die Modifikation von metallischem Aussehen um. Es darf dann erwartet werden, daß, weil hier die stöchiometrischen Verhältnisse nicht mehr Bedingung sind, in einigen Fällen bei oder nach der Umwandlung der metallischen Bestandteil teils in der metallischen, teils in der anderen Modifikation vorläge und in letzterer nachgewiesen werden könnte.

In der Tat liegen Beobachtungen nach dieser Richtung vor!

Wenn sich farbiges Halogensilber in die dunkle Modifikation umwandelt, welche ich als die metallische anspreche, so entweicht etwas Halogen. Daß die dunkle Modifikation dann als metallischer Keim (Photographie) wirkt, ist nur eine Folgerung aus meiner Auffassung.

Bei Sulfiden ist bekannt, daß sie keineswegs immer Metall und Schwefel in stöchiometrischem Verhältnis enthalten. Einzelnen kann der Schwefel bis auf einen bestimmten Rest mit Schwefelkohlenstoff entzogen werden⁹⁾.

Umgekehrt enthält das explosive Antimon das Halogen in wechselnder Menge. Erst nach der Explosion beim Erhitzen entweicht der Körper SbCl_3 in bestimmtem Komponentenverhältnis.

Ebenso wie bei zwei Komponenten der metallische Zustand bestehen kann, ist dies auch bei einer

⁷⁾ Z. physikal. Chem. **60**, 129—201 (1907).

⁸⁾ Berl. Berichte **38**, 3837—3844 (1905).

⁹⁾ A. Gutbier u. F. Flury, Z. anorg. Chem. **32**, 282—284 (1902); A. Gutbier u. J. Lohmann, Z. anorg. Chem. **43**, 402—406 (1905).

Mehrzahl möglich, wie bei dem schon erwähnten grauen Bleisulfat der Akkumulatoren, über das allerdings nicht viel bekannt ist. Wohl aber sind in den Erzen und technischen Metallen, z. B. den Eisensorten die Fälle gegeben, in denen zahlreiche Komponenten nebeneinander bestehen.

In der Literatur wird behauptet, daß fein verteilte reduzierte Metalle erhebliche Mengen Wasser enthalten, die aber z. T. erst bei Rotglut daraus entweichen. Ich sehe auch hier nur den Beweis¹⁰⁾ erbracht, daß man beim Glühen dieser Metalle Wasser erhält, nicht aber, daß es schon vorher als Wasser darin war! Bei der Reduktion zu Metall ist stets Gelegenheit zur Aufnahme von Wasserstoff gegeben, Sauerstoff ist aber überall vorhanden, wenn man ihn nicht sorgfältig ausschließt. Daß diese dann bei Rotglut Wasser geben, ist einleuchtend. Daß aber Wasser im Metall eingeschlossen gewesen sei, ist unbewiesen!

4. Prüfung.

Meine Erörterungen lassen überall die Prüfung durch das Experiment zu. In zwei Punkten habe ich dieselbe begonnen. Zu einem abschließenden Urteil über meine Ideen genügt das noch nicht, doch zeigt es, daß dieselben immerhin brauchbare Richtungslinien abgeben.

Ich habe mir nämlich die Frage gestellt, wie denn Sauerstoff auf Metalle wirkt, die sich natürlich sofort dahin verallgemeinert, wie überhaupt Gase: O_2 , H_2 , N_2 , NH_3 , CO_2 , H_2S , SO_2 usw. trocken oder feucht, allein oder gemischt auf Metalle wirken. Die tägliche Erfahrung lehrt ja, daß sich die verschiedenen Metalle den Atmosphären gegenüber ganz verschieden verhalten, indem einige zerstört werden, andere nicht. Planmäßige Untersuchungen darüber konnte ich nicht auffinden. Daher hat Herr W. Rosenhau¹¹⁾pt das Thema zum Gegenstande seiner Dissertation gemacht. Ihre Ergebnisse bilden den Gegenstand der nächsten Mitteilung.

Die zweite Untersuchung hat das Verhalten der Sulfide, künstlicher wie natürlicher, gegen schwefelösende Mittel zum Gegenstande. Es ist ja klar, daß es eine stetige Reihe geben muß, die von den weitgehend zersetzbaren Sulfiden, wie Selen- und Tellursulfid, bis zu den sehr beständigen geht, wie dem als Farbe brauchbaren Zinksulfid. Gleichzeitig konnten dabei Anhaltspunkte über die Bildung der Sulfide auf nassem Wege gewonnen werden, die noch keineswegs aufgeklärt ist.

Für diese Arbeit hat Herr W. Rosenhau¹¹⁾pt wertvolle Vorversuche in der Zeit gemacht, die ihm blieb, während er seine Metalle der Einwirkung des Sauerstoffes überließ. Durchgeführt hat die Versuche bei mehreren Metallen Herr E. Schweizer. Nach dem bevorstehenden Abschlusse der Arbeit werde ich auch über diese lehrreichen Versuche berichten.

Erlangen,

Chemisches Universitätslaboratorium.

Ein Wasserthermostat für die Normaltemperatur von 15°.

(Aus der Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.
Vorstand Prof. Prausnitz.)

Von Dr. techn. Poda.

(Eingeg. d. 29./10. 1907.)

Als normale Temperatur bei Untersuchungen von Flüssigkeiten gilt allgemein die Temperatur von 15°. Volumenmessungen, Bestimmungen des spez. Gew., optische Messungen (Drehungs- und Brechungsvermögen), sowie überhaupt alle Bestimmungen, die von der Temperatur beeinflusst sind, mit Ausnahme der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, für welche gewöhnlich eine höhere Temperatur (18 oder 25°) als normale gilt, werden meist bei 15° vorgenommen oder auf diese Normaltemperatur bezogen. Die Herstellung eines Temperierbades, in welchem die Versuchsflüssigkeiten auf die genannte Temperatur gebracht werden, ist daher eine häufig vorkommende Operation bei analytischen Arbeiten, welche viel Sorgfalt und Zeit erfordert, besonders, wenn auf die Genauigkeit der Einstellung großer Wert gelegt wird, in den Fällen nämlich, wo die Temperatur einen bedeutenden Einfluß auf die Richtigkeit der Bestimmung hat. Die große Anzahl derartiger Einstellungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht werden, hat mich veranlaßt, ein Wasserbad zu konstruieren, bei welchem die Einstellung und Einhaltung der Temperatur von 15° automatisch erfolgt. Dieser Wasserthermostat steht nun mehr als ein Jahr in Verwendung; er hat sich immer gut bewährt, indem er nicht nur viel Zeit und Mühe erspart, sondern auch die Genauigkeit der Resultate gesteigert hat.

Ähnlich wie die Wasserthermostaten zum Konstanthalten höherer Temperaturen als die Umgebungstemperatur, besteht auch dieser Apparat aus einem Wasserbade, Rührwerk und automatischer Gasheizung, derselbe ist außerdem mit einer einstellbaren Kühlwasservorrichtung versehen. Wie aus umstehender Figur ersichtlich ist, besteht das Wasserbad aus einem viereckigen Kasten aus starkem, innen verzinnem Kupferblech, 46 cm lang, 39 cm breit und 35 cm tief, er faßt ca. 60 l und ist behufs besserer Isolierung mit Filz bekleidet und in einen Arbeitstisch versenkt. Im Bade befindet sich ein verstellbarer Messingdrahtboden zum Aufstellen von kleineren Versuchsobjekten (Pyknometer), größere Gegenstände können mittels Klemmvorrichtungen, die am Rande des Kastens befestigt sind, im Bade aufgehängt werden; andere Klemmen tragen den Thermoregulator und das Thermometer.

Die Badmischung besorgt eine mit fünf verstellbaren Flügeln versehene Rührwelle, die durch einen kleinen Elektromotor ($\frac{1}{16}$ PS.) betrieben wird; Übersetzungsräder und Ketten übertragen die Bewegung vom Motor zur Rührwelle und setzen gleichzeitig die Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 auf etwa 40 Touren pro Minute herab. Das Gas geht durch einen Ostwaldschen Toluolregulator zu dem Ringbrenner, dessen Flammen gegen heruntertropfendes Kondenswasser durch eine Blechvorrichtung und gegen Luftzug durch

¹⁰⁾ Z. physikal. Chem. 60, 146—151 (1907).

¹¹⁾ Erlangen 1906.