

in den Kalkulationen anderer Systeme mit nicht unbedeutenden Zahlen eingesetzten Werte für Essigsäure, Holzgeist usw. haben wir außer Betracht gelassen, zunächst aus dem Grunde, weil uns bisher die Zeit für genaue Feststellung der bezüglichen Ergebnisse fehlt, sowie aber auch, weil wir der Ansicht sind, daß die Torfvergasung als Großbetrieb sich nur dann einführen kann und wird, wenn sie in ihren beiden, auf einfache Weise zu gewinnenden Hauptprodukten, also Kraft-, resp. Heizgas und Ammoniumsalze einen sicheren und ohne komplizierte Nebenbetriebe zu realisierenden Gewinn bietet. Sollte, wie es immerhin möglich ist, die Weiterverarbeitung der Nebenprodukte sich späterhin als lohnend erweisen, so ist uns das gewiß willkommen, vorläufig stellen wir sie lieber nicht in Rechnung.

Nachdem ich Ihnen so ein Resumé über die von mir seit mehr als 40 Jahren auf dem Gebiete der Moorausnutzung verfolgten Arbeiten, sowie über deren nunmehr glücklich bewirkten Abschluß, welchen ich der Mitwirkung von Dr. Ludwig Mond und Dr. Caro verdanke, Bericht gegeben habe, möchte ich auch noch in tunlichster Kürze darlegen, welche Aussichten das unter so vieler Mühe Erreichte in wirtschaftlicher und technischer Beziehung nunmehr eröffnet. Die auf Grund der bisher vorliegenden Versuche aufgestellten Kalkulationen ergeben, daß bei einem Torf, welcher nur 1—1,1% Stickstoff enthält und in feuchtem Zustande, also mit 50% Wassergehalt loco Fabrik mit 2 M pro Tonne bequem geliefert werden kann, sowie ferner bei einem, der Benutzung einer Wasserkraft gleichen, dauernden Betriebe einer Kraftzentrale von mindestens 1000 PS., entsprechend 8 Mill. PS-Stunden = rund 6 Mill. Kilowattstunden p. a. und bei Annahme reichlicher Löhne, sowie von 15% für Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitals, die Jahrespferdekraft mit 40—50 M geliefert werden kann, also ebenso billig, wie sie zurzeit in Schweden und Norwegen sowie in der Schweiz an günstigst gelegenen Stellen bezahlt werden muß.

Bei den in Deutschland vorhandenen zahlreichen Moorlagern, besonders den Grünlandmooren mit einem Stickstoffgehalt von 1,5—2% und darüber reduzieren sich infolge der entsprechend höheren Ausbeute an Ammoniaksalzen die Kosten der Kraft auf ein Minimum, da dann sämtliche Aufwendungen für Rohmaterial, Löhne, Abschreibungen usw. durch den Ertrag aus der Ammoniakgewinnung gedeckt werden können. Vorbedingung für einen erfolgreichen Betrieb ist also, wie ich dies in einem Kreise von erfahrenen Industriellen wohl nicht zu erwähnen brauche, die richtige Auswahl des Moores bezüglich seiner Qualität, seiner möglichst vollkommenen Drainage und einer günstigen Lage für Gewinnung von Arbeitskräften und für Transport der Fabrikate, doch ist letzteres Moment im vorliegenden Falle von geringerer Bedeutung, weil man ja heute imstande ist, die gewonnene Energie bei Anwendung von Hochspannungsleitungen auch nach einer nicht bei der Kraftstation liegenden Fabrik zu führen. Da für den Betrieb einer 1000pferdigen Anlage pro Jahr 16 000 Tonnen feuchter Torf, entsprechend 8000 t trockenes Material erforderlich werden, und 1 ha Moor bei einer Mächtigkeit des Torflagers von 3 m 4000—4500 t trockenen Torf liefert, so besteht auch keine Sorge,

dass diese neu zu erschließende Kraftquelle bald versiegen oder versagen wird.

Wie ich schon eingangs meines Berichtes erwähnte, besitzt Deutschland noch nahezu in allen seinen Landesteilen unkultivierte Moorflächen von großer Ausdehnung, von deren insgesamt auf 400 Quadratmeilen = rund 2 250 000 ha geschätzter Fläche allein auf die Provinz Hannover 100 Quadratmeilen, auf Oldenburg 70, auf Pommern 55, auf Ostpreußen 35, auf Rheinland nur im Gebiet der Eifel und der hohen Venn 17, auf Bayern 15 und auf Württemberg 8 Quadratmeilen entfallen. Die Torfmasse einer Quadratmeile = 5625 ha Moor bietet aber bei 3 m Mächtigkeit das Heizmaterial für Gewinnung von rund 3 Mill. Jahrespferdekräften. Viele dieser Moorgebiete liegen in der Nähe des Meeres, also in günstigster Position für den Import von Rohstoffen und für den Export von Massenartikeln, oder in nicht zu weiter Entfernung von großen Städten und Industriezentren, welche ebenso wie die Landwirtschaft und die Betriebe von Lokal- und Straßenbahnen für die überschüssige Produktion elektrischer Kraft ein günstiges Absatzfeld bieten. Speziell für unsere chemische Industrie kommt es aber auch weiter in Betracht, daß sich ihrer Ausdehnung, resp. der Errichtung neuer Anlagen durch die stetig wachsende Erschwerung der Konzessionsbedingungen in den enger bevölkerten und hoch kultivierten Landesteilen immer größere Hindernisse entgegenstellen, während sie in den bisher ziemlich menschenleeren Moorgebieten als willkommener Arbeitgeber und Kulturträger empfangen wird, letzteres noch besonders deshalb, weil jeder Hektar abgetorftes Land sich in eine Heim- und Ackerstätte für den Arbeiter verwandelt, welche ihm bei richtiger Pflege Wohlstand und Behagen bietet.

Sie werden aus meinen obigen Darlegungen ersehen, wie wichtige Kulturaufgaben die deutsche chemische Industrie unter gleichzeitiger Wahrung ihrer eigensten Interessen in unseren Moorgebieten erfüllen kann.

Nachdem ich während eines Menschenalters für die Erschließung dieses bisher bei uns in seiner Bedeutung noch wenig gekannten und noch weniger gewürdigten Gebietes tätig war und dank der Hilfestützender Freunde und Mitarbeiter nunmehr dem erstrebten Ziele nahe gekommen bin, darf ich wohl die Hoffnung hegen, daß mir aus den Kreisen meiner Kollegen immer mehr Nachfolger erwachsen werden, welche das in wissenschaftlicher, wie in wirtschaftlicher und sozialer Hinsicht so bedeutsame Kulturwerk der Kolonisation unserer Moore weiter führen und vollenden. Mens agitat mole!

Über Farbe und Zusammensetzung des Guignetschen Grüns.

Von LOTHAR WÖHLER und W. BECKER.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

(Eingeg. d. 2/6. 1908.)

Die unter dem Namen „vert de Guignet“ bekannte zeisiggrüne Deckfarbe — ihr Entdecker ist Panne tier — fand in früheren Jahren ein aus-

gedehntes Anwendungsgebiet, während sie jetzt freilich durch billigere, obwohl weniger wertvollere grüne Farben verdrängt ist. In einigen kleineren Absatzgebieten, wo es darauf ankommt, sehr widerstandsfähige und lichtechte Farben anzuwenden, z. B. im Banknotendruck, findet sie noch beschränkte Verwendung.

Abweichende Angaben über ihre Zusammensetzung finden sich in der Literatur, aber mit dem wirtschaftlichen Niedergang ihrer Produktion ist offenbar auch das wissenschaftliche Interesse an der Farbe geschwunden. Nach Salváta¹⁾, der ebenso wie Guignet, aber unabhängig von ihm, die Herstellung von Panneiers Grün nachentdeckte, kann man bei der Darstellung des Guignetschen²⁾ Grüns aus Kaliumbichromat und Borsäure beim Glühen die Bildung eines Doppelsalzes annehmen, das durch Wasser zersetzt wird unter Bildung des Chromioxyhydrats von brillantgrüner Farbe. Diesem in kochenden Säuren und Alkalien unlöslichen Hydrat gibt er entsprechend dem Glühverluste die Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Den stets vorhandenen Gehalt an Borsäure hatte er indessen übersehen.

Schipton³⁾ dagegen fand in dem fertigen Grün gewisse Mengen Bor und hält danach die Formel $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ für möglich. Scheurer-Kestner⁴⁾ gelang es dann, die Borsäure durch Auskochen mit verd. Schwefelsäure und danach mit Natron in der Tat völlig zu entfernen, ohne daß eine Farbänderung eintrat. Er schreibt daher die brillantgrüne Färbung nur dem reinen Oxyhydrat zu von der Formel $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Über die Ursache des krassen Unterschiedes in der Färbung des Guignetschen Chromoxyhydrats und des gewöhnlichen grauvioletten, durch Fällung erhaltenen, liegt keine Angabe vor, wenn nach Scheurer-Kestner die Deutung hinfällig wird, wonach die Färbung durch ein Chromoxyd borat bedingt wird. Zwei Deutungen der verschiedenen Färbung kommen in Betracht; entweder es sind Korngroßenunterschiede, wie sie zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd⁵⁾ oder rotem und violettem Eisenoxyd⁶⁾ vorliegen. Auch Chromoxyd wird nämlich wie das Eisenoxyd durch Erhitzen mit Kochsalz auf 1100° in der Farbe verändert, es wird dunkelfarbig olivgrün. Eine Entscheidung wird auch hier wie beim Eisenoxyd durch die Schlämmprobe erzielt werden können, d. h. eine Wiederüberführung in das Ausgangsmaterial durch fortgesetzte mechanische feine Zerteilung in Verbindung mit dem Abschlämmen des feinsten Teils. Oder es liegt Isomerie vor. Sie läßt sich durch abweichende physikalische Eigenschaften (spez. Gew. oder Tension des Hydratwassers) und vielleicht auch durch gegenseitige Umwandlung der Isomeren nachweisen.

Zuvor wurde jedoch das Ergebnis von

¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **48**, 295 (1859).

²⁾ Bll. soc. chim. 1859, 4; Dingl. Journ. **152**, 191 (1859).

³⁾ Wagn. Jahresber. 1863, 374.

⁴⁾ Dingl. Journ. **176**, 386 (1865).

⁵⁾ Ostwald, Z. physikal. Chem. **18**, 159 (1895).

⁶⁾ L. Wöhler und Condrea, diese Z. **21**, 481 (1908).

Scheurer-Kestner über die Zusammensetzung der Farbe, den Einfluß des Borsäuregehaltes, und ferner noch die Abhängigkeit der Farbstabilität vom Wassergehalt nachgeprüft. Dazu wurden verschiedene Handelsprodukte und solche eigener Darstellung qualitativ und quantitativ, besonders auf ihren Gehalt an Borsäure untersucht und ihre Farbnuancen verglichen. Die ev. borfreien Farben wurden dann allmählich entwässert, und es wurde geprüft, bei welchem Mindestwassergehalt die Farbe des brillanten Grüns sich zu verändern beginnt.

1. Darstellung und Zusammensetzung der Handelsware und des reinen Grüns.

Zur qualitativen Prüfung auf Spuren Bor ($\frac{1}{100}$ mg) wurde eine innige Mischung der Farbe mit Kaliumfluorid und -bisulfat in der Öse eines Platindrahtes in der Gasflamme auf Grünfärbung untersucht. Die Bestimmung von Boroxyd, Chromoxyd und Wasser wurde nach Scheurer-Kestner⁷⁾ so bewirkt, daß die bei 105° getrocknete grüne Farbe im Platiniegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht, und das entweichende Wasser aus der Differenz berechnet wurde. Mit dem Wasser verflüchtigen sich allerdings auch Spuren von Bor, die aber als unbedeutend vernachlässigt werden können, wie besondere Versuche zeigten. Der Glührückstand wurde dann mit je 1 ccm Flüssigkeit und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zur Verflüchtigung von Borfluorid mehrmals abgeraucht und der Rückstand von reinem Chromoxyd vor dem Gebläse gebrannt. Aus der Differenz wurde Boroxyd berechnet.

Unzersetztes Chromsulfat bleibt dabei entgegen Scheurer-Kestners Beobachtung nicht zurück, wenn man, wie wir das taten, aus Ammoniumbichromat dargestelltes Chromoxyd mit wenig Flüssigkeit und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure abbraucht und den Rückstand vor dem Gebläse glüht, wie das auch nach der Zersetzungsspannung selbst eines sehr basischen Chromsulfats zu erwarten ist⁸⁾. Die Beobachtung Scheurer-Kestners ist wahrscheinlich durch vorhandenes Alkali bedingt, infolge Bildung des von L. und P. Wöhler untersuchten, endothermen Kaliumchromatosulfats⁹⁾. Das von Scheurer-Kestner als Verunreinigung beobachtete Alkali fehlte bei dem von uns gewonnenen Produkt natürlich gänzlich. In einer Handelsware von de Haën (List v. Hannover) und in einer anderen von Arzberger, Schöpf & Comp. (Eisenach) war es in der Tat in Spuren vorhanden. Diese letzteren Substanzen zeigten lufttrocken folgende Zusammensetzung:

	H ₂ O	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃
I. De Haën	19,0	64,9	16,11
II. Arzberger	12,3	67,7	20,00

Ein Guignetsches Grün von Kahla-Baum (Berlin) hatte ebenfalls größere Mengen

⁷⁾ A. a. O.

⁸⁾ L. Wöhler u. W. Plüddemann, Berl. Berichte **41**, 701 (1908).

⁹⁾ Z. physikal. Chem. **62**, 440 (1908).

Borsäure, deren quantitative Bestimmung aber nicht ausgeführt wurde.

Auskochen des Präparates von de Haen mit Wasser ergab, daß nur Spuren von Borsäure dabei in Lösung gingen, während mit Methylalkohol das B_2O_3 nur bis auf 7,8% herauszu ziehen war. Auch ein Abrauchen mit Salzsäuremethylester war ohne besseren Erfolg. Erst beim Auskochen mit 10%iger Schwefelsäure und darauf mit Natronlauge ging der Boroxyd gehalt bis auf 2,7% herunter. Daß Scheuerer-Kestner¹⁰⁾ hierbei reines Chromoxydhydrat erhielt, ist nach unseren Versuchen vielleicht so zu erklären, daß er mit frisch gefalltem, feuchtem Farbprodukt arbeitete, während das von uns benutzte Grün getrocknet war. Scheuerer-Kestner hat auch das Bor durch Abrauchen mit Flüssigkeitsäure auf dem Wasserbade nahezu völlig entfernen können, ohne eine Änderung der Farbe zu beobachten. Auch wir konnten die Borsäure zwar entfernen, aber zugleich zeigte sich bei uns eine auffallende Änderung der Farbe, da sich Chromfluor bildet, wie auch an der grüngefärbten Lösung sich erkennen läßt.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß das Boroxyd in dem Grün als basisches Chromborat zurückgehalten wird. Der Entstehungsprozeß aus 1 Teil Bichromat und 3 Teilen Borsäure ist danach so zu deuten, daß bei Rotglühhitze ein mattgrünes Chromborat entsteht, das sich als Salz einer schwachen Base und Säure mit heißem Wasser hydrolysiert lässt zur brillantgrünen Farbe. Wie beispielsweise auch beim Eisenacetat werden aber durch Kochen die Säurereste nur allmählich gegen OH-Gruppen ausgetauscht, so daß erst durch wahrscheinlich überaus lange fortgesetztes Kochen reines Chromoxydhydrat erhalten wird. Bei Anwendung von Kaliumbichromat findet nämlich vollständige Hydrolyse des entstehenden Produkts nur sehr schwer statt, weil beim Schmelzen sich wahrscheinlich ein Doppelsalz, ein Kaliumchromoxyd borat, bildet, das mit Wasser schwer hydrolysierbar ist. So wurde versucht, bei der Darstellung die Anwendung von Alkalibichromat durch die Anwendung von Chromsäure und Ammoniumbichromat zu umgehen. Beide Ersatzmittel gaben uns das gleiche schöne Hydrolysenprodukt, so daß zu den weiteren Untersuchungen zur Darstellung Ammoniumbichromat in gleichen Mengenverhältnissen verwandt wurde. Hierbei blättert sich aber die Schmelze auf und geht unter Wasser- und Ammoniakverlust in eine hellgraugrüne Masse über, die dann gepulvert, bis zur Grünfärbung weiter geäugt, und nach dem Erkalten längere Zeit mit Wasser gekocht wird.

Die nach dem Trocknen bei 80° gefundenen Analysenwerte — Borsäure fand sich hierbei nur in Spuren — stimmen genau mit der Formel $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ überein

Ber.: Wasser 15,06%, Chromoxyd 84,93%;
Gef.: Wasser 15,10%, Chromoxyd 84,65%.

Im geäugten Chromoxyd wurde noch durch Abrauchen mit Flüssigkeitsäure und Schwefelsäure Boroxyd durch Differenz zu 0,25% gefunden, die belanglos sind.

Demnach ist der Gehalt der 10—20% Boroxyd

im Handelsprodukte ohne Einfluß auf die Farbe; das neue, reine Produkt ist begreiflicherweise noch schöner und feuriger als die borsäurehaltigen Handelswaren.

2. Einfluß des Wassergehalts.

Die von Salvéat¹¹⁾ angenommene Formel $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ trifft deshalb nicht zu, weil wir feststellen konnten, daß der ursprüngliche Wassergehalt von 37% unterhalb desjenigen dieser Formel, d. i. 19,12% zu bringen ist, ohne daß eine Änderung in der Farbe eintritt. Sie ändert sich dagegen sinnfällig, wenn der Wassergehalt den der Formel $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ zukommenden von 15,06% unterschreitet, indem sie dann stetig dunkler wird. Bei Temperaturen oberhalb 180° oxydieren sich die Chromoxydhydrate merklich zu $(CrO_2)_x \cdot (H_2O)_y$, so daß die Entwässerung nur bei 80° bewirkt wurde.

Die brilliantgrüne Farbe des Guignetschen Grüns ist daher eine Funktion des Wassergehaltes, soweit derselbe der aufgestellten Formel $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$, d. i. 15,06% entspricht, darüber hinaus ist der Wassergehalt einflußlos.

3. Untersuchung der Schmelze.

Der gefundene Mindestwassergehalt des Grüns von $3H_2O$ auf $2Cr_2O_3$ kann bei Aufstellung einer Konstitutionsformel des Oxyhydrats seinen Ausdruck finden in der Annahme von 6 OH-Gruppen, die glaubhaft werden durch die Untersuchung des Schmelzproduktes, in der Voraussetzung, daß ihnen darin 6 einwertige Boratgruppen entsprechen.

Das Schmelzprodukt besteht aus dem Borat des Chromoxyds mit überschüssiger Borsäure. Als Lösungsmittel für Boroxyd unter Vermeidung von Hydrolyse des Borats kommt absoluter Äthylalkohol nicht in Betracht, da er sich in der Kälte, leicht beim Kochen mit dem Chromborat unter Veresterung und Austausch der Borat- gegen die OH-Gruppen umsetzte. Das Produkt färbte sich dabei schön grün und enthielt nach dem Trocknen 12% Wasser. Auch Essigsäureanhydrid, das wir als Borsäurelösungsmittel benutzt haben, erwies sich als untauglich, da beim Kochen die vorhandenen Mengen Bor ohne Ende fortgesetzt abnahmen, von 61 bis 30% B_2O_3 herunter, indem das Borat allmählich Zersetzung erfuhr.

Da andere Boroxydlösungsmittel, die gleichzeitig Chromborat nicht angreifen, uns nicht bekannt sind, so wurde Trennung der beiden spezifisch verschiedenen schweren Substanzen durch den Schlämmprozeß versucht. Als Trennungsmedium wurde wasserfreier Äther benutzt, mit dem die noch warme, gepulverte Schmelze oft geschüttelt und mit dem darin suspendierten leichten Boroxyd vom schweren Borat abgegossen wurde. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis der Äther nach kurzem Stehen alles absetzte, die Trübung durch Boroxyd nicht mehr zeigte, sondern klar blieb. Dann wurde der Rückstand, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, geäugt, und das darin enthaltene Bor nach der früher beschriebenen Methode bestimmt.

Gefunden: 57,0%, 53,47% und 58,76%, im

¹⁰⁾ L. c.

¹¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 48, 295 (1859). Ref. Dingl. Journ. 151, 391.

Mittel also 56,4% B_2O_3 . Das der Formel $Cr_4O_3 \cdot (OH)_8$ entsprechende Metaborat $Cr_4O_3(BO_2)_8 = 2Cr_2O_3$

$3B_2O_3$ enthält 40,6% Boroxyd, während die andere mögliche Pyroboratformel $Cr_4O_3 \cdot (B_4O_7)_3 = 2Cr_2O_3 \cdot 6B_2O_3$: 57,8% an Boroxyd enthält. Zur Entscheidung zwischen den beiden Werten 40,6% und 57,8% genügt das Ergebnis, das in seiner Genauigkeit durch die Methode an sich, insbesondere aber durch die große Empfindlichkeit des hygroskopischen Borats gegen Feuchtigkeit sehr beeinflußt wird.

Dem Chromborat des Schmelzprodukts kommt daher die Tetraboratformel $Cr_4O_3 \cdot (B_4O_7)_2$, die sowohl dem gefundenen B_2O_3 -Gehalt wie den OH-Gruppen des Grüns, seinem notwendigen Wassergehalt entsprechend, genügt.

4. Über die Ursache der Färbung des Guignetschen Grüns.

Zur Prüfung des Einflusses der Kornveränderung auf die Farbe wurden ca. 30 g Guignetsches Grün im Achatmörser in kleinen Mengen gepulvert, dann die feinstzerriebenen Teilchen abgeschlämmt, nach kurzem Absetzenlassen das feine suspendierte Produkt abgesaugt, zerrieben und so in gleicher Weise öfters verfahren. Das letzte, also feinste Endprodukt wurde dann eine halbe Stunde bei 80° getrocknet, bei welcher Temperatur das Guignetsche Grün die Farbe nicht ändert, und mit der ursprünglichen Farbe verglichen. Es zeigte dann zwar nicht mehr das frühere feurige Aussehen, sondern war etwas matter geworden, hatte sich aber in seinem eigentlichen Farbton nicht verändert.

Ebensowenig bemerkten wir einen Korngrößenunterschied zwischen dem Guignetschen Grün und dem grauvioletten Chromoxydhydrat gleichen Wassergehalts im Porenvolumen unter darüber geschichtetem Äther mittels des einfachen Sulfurimeters nach Chancel¹²⁾.

Nach Ausschluß des Korngrößenunterschiedes als Ursache der Farbenverschiedenheit zwischen dem gewöhnlichen grauvioletten und dem brillant-grünen Chromoxydhydrat liegt, bei der Identität ihrer Zusammensetzung als wasserhaltige Chromoxyde, die Annahme einer Isomerie nahe und zwar einer Hydratisomerie, nachdem der Einfluß des Wassergehaltes auf die Farbe gezeigt war. Es ist nicht anzunehmen, daß der Wassergehalt an sich die Farbunterschiede bedingt, wenngleich Wasserverlust auch große Veränderungen in der Färbung hervorzurufen vermag, wie sie z. B. das weiße $PtO_2 \cdot 4H_2O$ und das schwarze $PtO_2 \cdot H_2O$ zeigen^{12a)}. Der Unterschied der Chromoxydhydrate liegt aber nicht sowohl in dem verschiedenen Ton der Färbung als vielmehr in dem leuchtenden Feuer, in ihrer Brillanz. Dementsprechend wird auch das grauviolette Chromoxydhydrat, das bei der Fällung aus einem Chromosalz mit Ammoniak oder Alkalien entsteht und mit sieben Molen Wasser ausfällt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrom mit abnehmendem Wassergehalt nur stetig dunkler, nicht feuriger, auch nicht bei 15%, bis schließlich das gewöhnliche, wasserfreie Chromoxyd entsteht.

¹²⁾ L. Wöhler, Plüddemann u. P. Wöhler, Z. physikal. Chem. **62**, 659 (1908).

^{12a)} L. Wöhler, Z. anorg. Ch. **40**, 436 (1904).

Liegt indessen eine Hydratisomerie der beiden Chromoxydhydrate mit verschiedener Funktion des Wassergehalts vor, so wird sich dies in den physikalischen Eigenschaften, z. B. dem spez. Gewicht und der Dampftension der beiden Oxyhydrate gleichen Wassergehalte zeigen lassen.

Die Bestimmung von Unterschieden des spez. Gewichts ließ sich nicht ermöglichen, da sie in Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten infolge der Hygrokopizität der getrockneten Oxyhydrate nicht ausgeführt werden konnte, andere Verdampfungsvehikel dagegen keine Benetzung zeigten. Es ließ aber die Schwemmethode in Methylenjodid wenigstens erkennen, daß das spez. Gew. der beiden Substanzen gleicher Zusammensetzung wenig größer als 3,3 ist, denn nach mehreren Tagen erst setzten sich die suspendierten Körnchen im Methylenjodid zu Boden. Nur sehr geringe Mengen beider Substanzen zeigten sich spezifisch leichter, d. h. stiegen an die Oberfläche, infolge größerer Wassergehaltes der nicht vollkommen homogen hydratisierten Oxyde.

Zur Erkennung von Tensionsunterschieden wurde der Wasserverlust gleicher Mengen trockener Substanz gleichen Wassergehalts in gleichartigen Gefäßen bei gleicher Temperatur bestimmt, als annäherndes Vergleichsmäß der Tension beider Substanzen, welche durch Fällung aus Sulfat bzw. Hydrolyse aus Chromborat hergestellt und durch Trocknen auf gleichen Wassergehalt gebracht waren.

In folgender Tabelle finden sich die Ergebnisse.

Zeit Std.	Temperatur	Guignetsches Grün % H_2O	Grauviolette Hydrat % H_2O
		37,33	37,74
1/2	80°	14,74	33,61
1 1/2	80°	14,74	33,61
3	120°	12,30	30,18
4	150°	11,65	29,36
6	150°	11,15	27,01

Danach zeigt das Guignetsche Grün eine ganz wesentlich höhere Dampftension als das grauviolette Hydrat. Von $37\frac{1}{2}\%$ ging es unter gleichen Verhältnissen auf 14,7%, dieses auf nur 33,6% herunter. Bestätigen ließ sich das Resultat, als beide Hydrate durch verschiedene langes Erhitzen im Kohlensäurestrom auf den gleichen geringen Wassergehalt von $15\frac{1}{2}\%$ gebracht wurden, der, wie schon erwähnt, ohne Veränderung der Farbe des Guignetschen Grüns nicht unterschritten werden darf und der Formel $Cr_4O_3 \cdot (OH)_8$ entspricht. Während das so vorbereitete grauviolette Hydrat nach 15ständigem Erhitzen auf 95° (im Dampfbad unter Darüberleiten von trockenem Wasserstoff) gewichtskonstant blieb, verlor eine gleiche Menge Guignetschen Grüns in derselben Zeit und unter gleichen Bedingungen 4,8% ihres Gewichts. Deutlich sichtbar ist auch der Unterschied der beiden Hydrate in ihrer Salzbildungsfähigkeit mit Säuren. Da Unterschiede in der Salzbildungsfähigkeit allein durch Oberflächenveränderung auch unter Wasser bekanntlich leicht eintreten können und besonders kräftig an den amorphen amphoteren Oxyden des Platins und Palladiums¹³⁾ beobachtet worden sind,

¹³⁾ L. Wöhler, Z. anorg. Chem. **40**, 423 (1904) u. **46**, 323 (1905).

so wurden von den beiden Modifikationen für die Salzbildung je frisch, durch Fällen bzw. durch Hydrolyse hergestellte feuchte Proben verwandt, und das kochend gefällte grauviolette Präparat noch die gleiche Zeit ($2\frac{1}{2}$ Std.) weitergekocht, wie die hydrolytische Spaltung des Chromborats zur Erzeugung des Guignetschen Grüns erforderte. Das noch feuchte Guignetsche Grün ist danach in verdünnter und konz. Salz- und Salpetersäure unlöslich, während das grauviolette Hydrat sich leicht und völlig darin löst.

Da das brillantgrüne Hydrat sich nach der hydrolytischen Darstellung auch leichter zu Boden setzt wie das grauviolette, offenbar infolge geringeren Wassergehalts der frischen Fällung, so könnten allerdings auch allein in diesem geringeren Wasser-

dem Oxyhydrat, die beiden zu untersuchenden Substanzen waren zuvor im Wasserstoffstrom auf gleichen Wassergehalt (15%) gebracht. Im übrigen wurde das System, wie bei solchen Untersuchungen allgemein, mit der Quecksilberluftpumpe evakuiert und durch Abschmelzen Luft- und Wasserzutritt verhütet. Bei der geringen Tension beider Präparate war die Temperatur auf 80—90° zu steigern, wodurch scharfe Temperaturkonstanz der großen Apparatur natürlich erschwert wurde. Die Tensionsresultate sind trotzdem so eindeutig, als es wiinschenswert war.

Tabelle I der Tensionen des Guignetschen Grüns zeigt bei 86° 26 mm Quecksilberdruck, während Tabelle II der Tension des grauvioletten Hydrats nur 2—3 mm erkennen lässt, die sich auch nach Stunden nicht vermehrt und zweifellos durch kaum wägbare Spuren angezogener Luftfeuchtigkeit bedingt ist.

Tabelle I.

	Zeit	Temperatur	Druck mm
1. Tag	11 h	—	26
	1 h 45	86°	—
	4 h	86°	26
2. Tag	9 h	88°	26
	11 h	87°	26
	3 h	88°	26
3. Tag	6 h	89,4°	26,5
	9 h	87,2°	26
	11 h	75°	13
4. Tag	12 h	73°	12,5
	1 h	76°	14
	4 h 30	75,4°	13
4. Tag	9 h	75°	13
	9 h 50	81°	16

Tabelle II.

1. Tag	12 h	81°	1
	5 h	89°	1
2. Tag	9 h	75°	2
	10 h	86,6°	2
3. Tag	2 h	95,6°	2
	9 h	87°	2
4. Tag	11 h	88°	2
	10 h	90°	2
5. Tag	11 h	93°	2
	8 h	93°	2
6. Tag	11 h	93,4°	2

Die beobachtete Tension des grünen Hydrats (I.) reagiert dagegen auf Temperaturrückgang und -steigerung und zeigt damit Gleichgewicht des Hydrats. Die Beobachtungen entsprechen vollkommen den Vorversuchen zur Tensionsbestimmung durch Messung des Wasserverlusts unter gleichen Bedingungen, welche deutliche Tension des Wassers am Guignetschen Grün, nicht wägbare Verluste am Grauviolett ergeben hat.

5. Umwandlung des grauen Oxydhydrats in Guignetsches Grün.

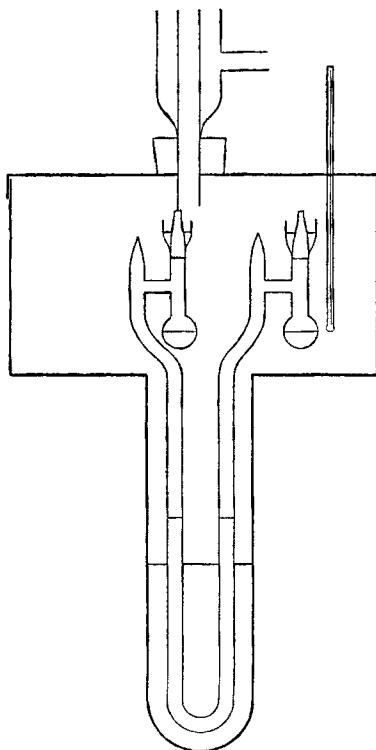
Eine strenge Hydratisomerie mit verschiedener Funktion des sonst gleichen Wassergehalts nimmt Werner¹⁵⁾ bei den beiden Modifikationen des violetten und grünen wasserhaltigen Chromichlorids an, entsprechend der Formulierung:

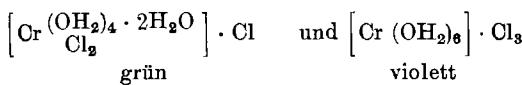
gehalt die Löslichkeitsunterschiede ihren Grund haben, wenn nicht die verschiedene Tension der Substanzen gleichen Wassergehalts die Annahme einer besonderen Isomerie notwendig macht.

Nun war zwar die geringere Tension des grauvioletten Hydrats, die höhere des Guignetschen Grüns anscheinend offenbar. Allein es war nicht Gleichgewicht konstatiiert worden durch zahlmäßige Tensionsbestimmung beider Hydrate von zwei Seiten her. Deshalb wurde noch weiter das Differenzialtensimeter¹⁴⁾ für diesen Versuch in der Weise benutzt, daß Quecksilber als Indicatorflüssigkeit, Phosphorpentoxid als Absorptionsmittel angewandt, und das ganze Tensimeter in den Dampf siedenden Wassers gebracht wurde, wie die Abbildung zeigt. Die Thermometerkugel befand sich hierbei direkt neben der Tensimeterkugel mit

¹⁴⁾ Bremer-Frowein, Z. phys. Chem. 1, 10 (1887).

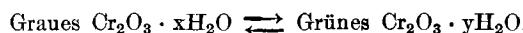
¹⁵⁾ Neuere Anschauungen 1905, 170.





Auch hier ist die Tension des grünen Chloridhydrats größer als die des isomeren. Ein Gleichgewicht beider in wässriger Lösung und damit Umwandlung eines in das andere ist von Niels Bjerrum¹⁶⁾ gezeigt worden. Die verschiedenen schwere Wasserabspaltung lässt auch an räumliche Konstitutionsverschiedenheiten ähnlich Werners violetten cis- und grünen trans-Salzen¹⁷⁾ nach dem Beispiel der Malein- und Fumarsäure denken. Doch beabsichtigen wir nicht, eine bestimmte Deutung zu geben.

Analog muß eine Umwandlung der beiden Oxyhydrate möglich sein, deren Unterschied aber zugleich in verschiedenem Wassergehalt der beiden Stufen begründet ist:



Es gelang uns in der Tat, auch das grauviolette in das grüne Oxydhydrat überzuführen. Da Wasserverlust hierbei vermieden werden muß, so war die Umwandlung in geschlossenen Rohr unter Wasser vorzunehmen. Sie wurde in starken Glasröhren ausgeführt, um Zersetzung des hochgespannten Wasserdampfs durch Metall zu vermeiden.

Durch Erhitzen des lufttrockenen *G u i g n e t*-schen Grüns auf 150° während 14 Tage und ebenso bei 500° während 22 Stunden wurde zunächst festgestellt, daß eine Umwandlung desselben in das grauviolette Hydrat unter diesen Umständen nicht stattthat, es bleibt vielmehr unverändert, stellt also unter diesen Verhältnissen die beständigere Modifikation dar. Es wurde daher das grauviolette lufttrockene Hydrat der gleichen Behandlung bei 500° während 22 Stunden ausgesetzt und in der Tat hierbei eine Umwandlung in die grüne Modifikation wahrgenommen, allerdings fehlte der selben die charakteristische Brillanz. Aus diesem Grunde wurden Versuche unter Wasser bei niederen Temperaturen als 500° vorgenommen, um eine seitige Oberflächenänderung in ungesättigtem Wasserdampf nach Möglichkeit zu verhindern. Die Wandlung vollzog sich dabei allerdings nur langsam, weil wegen des hohen Wasserdampfdrucks nur eine verhältnismäßig niedrige Temperatur angewandt werden und so die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beliebig erhöht werden konnte. Bei einem ersten Versuch wurde das graue Chromoxydhydrat im Bombenrohr 16 Stunden lang auf 225° erhitzt. Die graue Farbe war in ein helleres Grün übergegangen, und gleichzeitig hatte sich die Tension des Wassergehalts auffällig geändert. Der Wassergehalt des ursprünglich grauvioletten Hydrats ging vor dieser Behandlung durch 1½stündiges Trocknen bei 80° von 37,7% auf 33,6% herunter, das umgewandelte grüne Hydrat dagegen näherte sich in seiner Wasserabgabe sehr dem *G u i g n e t*-schen Grün, denn es zeigte nach ¾stündigem Trocknen nur noch 16,9% Wasser.

Ein zweiter Versuch, bei dem die gleiche Substanz 60 Stunden auf 245° erhitzt wurde, fiel, weil die

Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung größer war, noch günstiger aus und zeigte ein Umwandlungsprodukt, das dem Guignetschen Grün in Aussehen und Glanz sehr ähnlich, wenn auch von hellerem Ton war. Sein Wassergehalt ging nach $\frac{3}{4}$ stündigem Trocknen bei 80° auf 16,4% herunter, so daß die Identität mit dem Guignetschen Grün bis auf die Nuance der Färbung vollständig ist.

Bei welcher Temperatur aber der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen sich befindet, konnte nicht festgestellt werden, da noch bei 180° der Übergang des grauvioletten in das brillantgrüne Hydrat beobachtet, der umgekehrte Prozeß mit reinem Guignetschen Grün bei 180 und 150° bis zur Dauer von 200 Stunden nicht eintrat, ebenso wenig nach 15tägigem Erhitzen unter Wasser auf 95°.

Die größere Salzbildungsfähigkeit, der größere Wassergehalt, die primäre Ausfällung aus wässriger Lösung lassen die graue Modifikation als die unbeständigeren metastabilen Stufen erscheinen, welche unter den besonderen Umständen der Hydrolyse schon bei 100° , sonst erst bei höherer Temperatur, in die wasserärmere stabilere übergeht. Dann würde der Übergang der oberhalb 100° beständigen in die unbeständige Modifikation unterhalb 100° möglich sein, wobei aber die Umwandlungsgeschwindigkeit so klein ist, daß sie nicht mehr meßbar wird. Nimmt man an, daß die Verschiedenheit der beiden Modifikationen in der Art der Wasserbindung durch das Cr_2O_3 begründet ist, so tritt die weitere Forderung hinzu, daß das grauviolette Produkt bei Temperaturen unterhalb 100° oder doch unterhalb 180° , wo nämlich schon Umwandlung von Grau in Grün beobachtet wurde, die geringere Tension besitzt, was mit der tatsächlichen Beobachtung harmoniert. Ob aber oberhalb 180° die Tension sich umkehrt, wie zu erwarten ist, wurde experimentell der hohen Drucke wegen nicht bestimmt.

Die Überführung des grauen Hydrats in das Guignetsche Grün wird sich auch technisch¹⁸⁾ nutzbar erweisen, da der nicht unbeträchtliche Verlust an teurer Borsäure vermieden wird, von dem die Handelsware selbst schon 16--20% des Eigengewichtes enthält.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde in Übereinstimmung mit Schaeffer-Kestners Angabe gefunden, daß das Bor im Guignetschen Grün ohne Einfluß auf seine Farbe ist, und weiter, daß es darin als Überrest primärer Bildung von Chromborat beim Schmelzen in Gestalt basischen Salzes vorhanden ist.

2. Durch Anwendung von Ammoniumbichromat statt Kaliumbichromat, gelang es leicht, nach der Hydrolyse eine boratfreies Guignetsches Grün zu erhalten. Die von Scheurer-Kestner angegebene Formel $\text{Cr}_4\text{O}_3 \cdot (\text{OH})_6$ für das von Borsäure nachträglich befreite Grün wurde auch für unser reines Produkt bestätigt.

3. Das Schmelzprodukt aus Bichromat und überschüssiger Borsäure wurde nach Entfernung des

¹⁶⁾ Berl. Berichte 40, 2915 (1907).

¹⁷) Hantzsch, Berl. Berichte 41, 1218.

18) D. R. P. A.

Überschusses untersucht und seine Zusammensetzung analog der Formel des Grüns gefunden: $\text{Cr}_4\text{O}_3(\text{B}_4\text{O}_7)_3$.

4. Der Unterschied der Färbung und Tension des Wassergehalts zwischen grauem und grünem

Chromoxydhydrat ist in einer Hydratisomerie begründet.

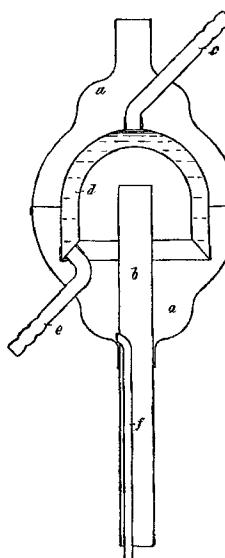
5. Die Überführung des grauen Chromoxydhydrats in das brillantgrüne Isomere gelang durch Erhitzen unter Wasser auf 250°.

Referate.

II. I. Chemische Technologie. (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Offener Rückflußkühler. (Nr. 199 144. Kl. 12a. Vom 23./1. 1907 ab. Firma E. A. Lentz in Berlin.)

Patentanspruch: Offener Rückflußkühler, gekennzeichnet durch die Anordnung eines die Mündung des Dampfzuleitungsrohres umgebenden haubenförmigen Kühlkörpers und eines an der tiefsten Stelle des äußeren Gefäßes abzweigenden Rücklaufrohres, das unter dem Flüssigkeitsspiegel des Verdampfungsgefäßes einmündet. —



Durch die neue Einrichtung wird der bei den bisherigen Kühlern vorhandene Übelstand vermieden, daß die Gase durch dasselbe Rohr aufsteigen, in welchem das Kondensat zurückfließt, wodurch der Rücklauf gestört wird, so daß Teile des Kondensats nicht bis zur Flüssigkeit gelangen, sondern vorzeitig verdampft werden, wobei durch die hierfür aufgewandte Wärmemenge unerwünschte Temperaturschwankungen auftreten.

Kn.

Quecksilbervakuumpumpe mit gedichteten Schaufeln. (Nr. 199 009. Kl. 42l. Vom 3./7. 1907 ab. Radium-Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H. in Wipperfürth [Rheinpreußen]. Zusatz zum Patente 182 856 vom 4./5. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Quecksilbervakuumpumpe, insbesondere zum Evakuieren von Glühlampen mit nach Patent 182 856 gedichteten Schaufeln, gekennzeichnet durch ein Gehäuse aus Guß, das in derselben Art, wie die Schaufeln, in einem evakuierten Behälter mit Lack imprägniert und hart gebrannt ist. —

Das Verfahren ermöglicht die Verwendung von Gehäusen aus Guß, während bisher die viel teureren Gehäuse aus geschmiedetem Stahl benutzt werden mußten.

Kn.

J. Schmidt. Ein neues Laboratoriumsmischwerk mit mechanischen Rührvorrichtungen. (Z. f. Apparatenkunde 3, 265 [1908].)

Beschreibung eines Laboratoriumsmischwerkes für Malzanalysen. Die Rührvorrichtung für die in einem als Wasserbad dienenden länglichen Kupferkasten nebeneinander angeordneten Maischbecher besteht in schnell rotierenden kleinen Propellern, die Maischbecher selber hängen frei im Temperierwasser des Kupferkastens, stehen also nicht wie sonst auf Siebböden. Unter den Böden der Becher bewegt sich eine Welle mit Doppelflügeln, welche für eine gute Durchmischung des Temperierwassers sorgt, der Zu- und Abfluß dieses Wassers ist so geregelt, daß die Maischbecher dauernd bis zur gleichen Tiefe in das Wasser eintauchen. Durch Unterbrechung der Erwärmung und durch Strömenlassen von kaltem Wasser kann der Temperiertröpfchen auch zum Abkühlen der Maische verwendet werden.

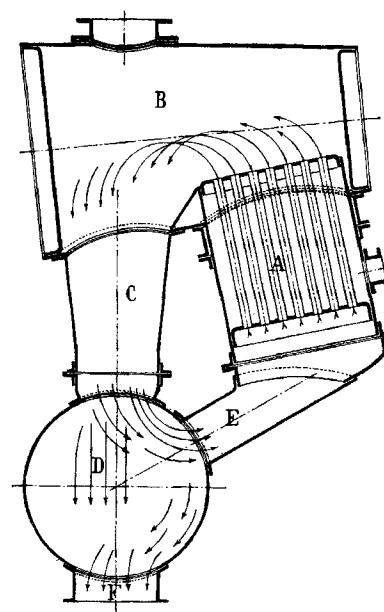
Mohr.

Oskar Nagel. Scheidevorrichtungen. (Electrochemical and Metallurgical Industry 6, 198—202.) Der illustrierte Aufsatz enthält eine Beschreibung verschiedener für chemische Arbeiten geeigneter Filterpressen und Zentrifugen.

D.

Kocher zum Ausscheiden fester Stoffe aus Flüssigkeiten mit seitlich angeordnetem Heizkörper. (Nr. 198 948. Kl. 12a. Vom 22./7. 1905 ab. Hermann Kestner in Mülhausen i. Els.)

Patentanspruch: Kocher zum Ausscheiden fester Stoffe aus Flüssigkeiten mit seitlich angeordnetem Heizkörper, dadurch gekennzeichnet, daß dieser aus



schräg aufsteigenden parallelen Röhren besteht und unten mit dem Flüssigkeitsbehälter durch ein Rohr, oben dagegen unmittelbar mit dem stark erweiterten

¹⁾ Diese Z. 20, 1286 (1908).