

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 20.

19. Mai 1911.

### Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1910.

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 23./3. 1911.)

Dem Wunsche der Redaktion gemäß stelle ich auf den folgenden Seiten die wichtigsten Ergebnisse, die uns die anorganische Experimentalchemie im vergangenen Jahre beschert hat, zusammen.

Der Zweck der Jahresberichte, wie sie den Lesern dieser Z. geboten werden, soll — abgesehen von den rein technischen Spezialberichten — nicht der sein, daß nach Jahresschluß noch einmal ein Bild von der glänzenden Entwicklung der angewandten Chemie allein gegeben wird. Im Gegenteil. Die Mitglieder unseres Vereins sollen auch über die Fortschritte der Erkenntnis auf denjenigen Gebieten orientiert werden, die den Studien oder den praktischen Betätigungen des einzelnen ferner liegen, und die mancher daher nicht so eingehend zu verfolgen vermag, als er es vielleicht wünschte. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich den vorliegenden Bericht geschrieben.

Beschränkung bei der Bearbeitung des überaus reichhaltigen Materials war in mancherlei Hinsicht geboten und auch von der Redaktion erbeten. So habe ich denn auch die Fülle der Publikationen aus der wissenschaftlichen anorganischen Chemie, von der man vor noch nicht allzu langer Zeit annehmen zu dürfen glaubte, daß sie bereits erschöpft sei, nur einige der wichtigsten experimentellen Resultate zusammenfassen können, doch habe ich gelegentlich Untersuchungen, die mir auch für den Fernerstehenden lesenswert erscheinen, teils im Texte, teils in Fußnoten zitiert. Daß ab und zu auch ein kleiner Abstecher in das technische Gebiet unternommen werden mußte, kann nicht wundern: hängen doch Industrie und Wissenschaft so innig zusammen, und tauschen doch beide auch in der anorganischen Experimentalchemie neidlos ihre schönen Errungenschaften aus.

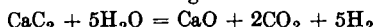
In der Anordnung des Stoffes bin ich, mit wenigen mir zweckmäßig erscheinenden Abänderungen, der Einteilung gefolgt, wie sie das Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Friedheim-Peters bringt. Die Literatur ist so weit berücksichtigt worden, als Referate im Chem. Zentralbl.<sup>1)</sup> bis zum 8./3. 1911 einschließlich vorlagen.

#### Elemente.

Daß die Entwicklung der Luftschiffahrt auch auf die chemische Forschung Einfluß ausübt, läßt

<sup>1)</sup> Ich habe sämtlichen Zitaten auch die Stelle hinzugefügt, an der das ausführlichere Referat im chemischen Zentralbl. und in dieser Z. zu finden ist.

sich aus manchen Versuchen zur billigen Herstellung von Wasserstoff oder Ballongas<sup>2)</sup> entnehmen. Die Internationale „Wasserstoff“-A.-G.<sup>3)</sup> hat z. B. das Verfahren zur Wasserstoffbereitung durch abwechselndes Reduzieren und Oxydieren von Eisenoxyd oder Eisen mittels reduzierender Gase bzw. Wasserdampf durch die Verwendung schwefel-, arsen- und zinkfreier Eisenkiesabbrände, die sehr porös sind, leicht reduziert werden und dauernd Form und Wirksamkeit behalten, verbessert und verbilligt, und ist nun in der Lage, ein von giftigen Beimengungen freies Gas direkt herzustellen<sup>4)</sup>. Nach Versuchen von Siemens & Halske<sup>5)</sup> erhält man Wasserstoff von großer Reinheit bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumcarbid bei hohen Temperaturen. Schon bei Rotglut findet Reaktion nach:



statt. Das nebenbei entstehende Kohlendioxyd wird durch Kalk absorbiert. Ein wesentlich aus Wasserstoff bestehendes Ballongas erzeugt Oskar Nauß<sup>6)</sup> dadurch, daß er Leuchtgas über katalytisch wirkende Stoffe leitet, so das spezifisch verhältnismäßig schwere Kohlenoxyd in Methan überführt und nun das im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff bestehende Gemenge unter Abscheidung von Kohlenstoff in fast reinen Wasserstoff umwandelt. Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron<sup>7)</sup> beschreibt ein ungefährliches Dauerpräparat zur Entwicklung von Wasserstoff, das aus Aluminium und geringen Mengen von Quecksilberoxyd und Natriumhydroxyd besteht. Die Masse nimmt pro Kilogramm einen Raum von 0,8 l ein und liefert das 1500fache ihres Volumens Wasserstoff. Ein Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff oder Wasserstoff aus Alkaliperoxyden bzw. Calciumhydrid hat Max Bambergerin Gemeinschaft mit Friedrich Böck und Friedrich Wanz<sup>8)</sup> ausgearbeitet. Wie Hugo Erdmann<sup>9)</sup> berichtet, läßt

<sup>2)</sup> Vgl. den Bericht von O. Sackur, J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **53**, 481 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 545; diese Z. **23**, 1484 (1910).

<sup>3)</sup> D. R. P. 220 889 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1564; diese Z. **23**, 1046 (1910).

<sup>4)</sup> S. auch Wilh. Gerhartz, D. R. P. 226 453 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1254; diese Z. **23**, 2290 (1910).

<sup>5)</sup> D. R. P. 220 486 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1397; diese Z. **23**, 1046 (1910).

<sup>6)</sup> D. R. P. 226 609 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1254; diese Z. **23**, 1239, 2096 (1910).

<sup>7)</sup> D. R. P. 229 162 (1909); Chem. Zentralbl. 1911, I, 177; diese Z. **24**, 86 (1911).

<sup>8)</sup> D. R. P. 218 257 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, I, 699; diese Z. **23**, 949 (1910).

<sup>9)</sup> D. R. P. 224 634 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 703.

sich Wasserstoff bei 1—20 Atm. leicht und vollständig verflüssigen, wenn man das Gas in ein Gefäß leitet, das sich in einem Bade von flüssigem, unter vermindertem Drucke stehenden Neon befindet. Die Verunreinigungen des käuflichen Wasserstoffgases, z. B. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd, fallen in dem Verflüssiger als schwerer, sandiger Niederschlag zu Boden, und der flüssige Wasserstoff läßt sich leicht von ihnen trennen. Ein beschränkter Vorrat von Neon, das immer wieder gewonnen wird, reicht aus, um beliebige Mengen von Wasserstoffgas zu verflüssigen.

Die Bildung von Ozon unter dem Einflusse ultravioletter Strahlen ist durch Edm. Van Aubel<sup>10)</sup> sowie Daniel Berthelot und Henri Gaudechon<sup>11)</sup> bestätigt worden<sup>12)</sup>. Frau P. Curie und A. Debierne<sup>13)</sup> beobachteten reichliche Entwicklung dieses Grundstoffes in der Nähe von Polonium.

Von den Mitteilungen, die sich mit den Edelgasen beschäftigen, mögen die folgenden kurz besprochen werden.

In den brennbaren Gasen, die dem Carnallit in einem Stollen des Salzwerkes Leopoldshall seit 4½ Jahren entströmen, und die er auf Anregung von Precht untersuchte, fand Ernst Erdmann<sup>14)</sup> neben Wasserstoff und Methan erhebliche Mengen von Helium und etwas Neon. Der Gehalt dieser natürlichen Gase an Edelgasen berechnet sich aus der isolierten Menge zu 0,17 Volumprozent (Minimalwert). Bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 3 l in der Minute wären danach in den 4½ Jahren mindestens 12 cbm Helium und Neon entwichen.

A. von Antropow<sup>15)</sup> hat die Löslichkeit der Edelgase in Wasser studiert. Aus seinen Versuchen folgt, daß mit Ausnahme von Helium und Neon die Löslichkeit im allgemeinen mit zunehmendem Atomgewicht steigt. Die Löslichkeit des Xenons ist größer als die irgendeines anderen Gases, das sich mit dem Lösungsmittel nicht verbindet. Alle Edelgase zeigen ein deutliches Löslichkeitsminimum: Xenon und Argon bei 40°, Krypton zwischen 30 und 40°, Helium bei 10° und Neon wahrscheinlich bei 0°.

Mit der Reindarstellung von Argon haben sich Franz Fischer und Otto Hähnel<sup>16)</sup>, sowie Georges Claude<sup>17)</sup> beschäftigt, und Franz Fischer hat mit Fritz

Schröter<sup>18)</sup> seine schönen Versuche über die Verbindungsfähigkeit des Argons fortgesetzt. 45 Metalle wurden im Lichtbogen auf ihr Verhalten in reinem flüssigen Argon untersucht: sie blieben teils unverändert, teils verstäubten sie unter Bildung meist schwarzer Pulver. Nicht verstäubende Metalle liefern in flüssigem Argon einen metaldampffreien, an ultravioletten Strahlen reichen, aus glühendem Argon bestehenden Lichtbogen von hohem Widerstande. In keinem Falle entstanden Argonverbindungen; ja, es konnte nicht einmal ihre vorübergehende Existenz nachgewiesen werden. Wenn sie überhaupt sich bilden, dürften sie noch viel explosiver sein, als Cadmiumnitrid.

Einen neuen Laboratoriumsapparat zur Darstellung von Fluor hat Gino Gallo<sup>19)</sup> konstruiert und dann versucht<sup>20)</sup>, Fluor-Sauerstoffverbindungen herzustellen dadurch, daß er Fluor und Sauerstoff in ganz trockenem Zustande durch einen Ozonapparat leitete. Die Versuche endigten immer schon wenige Minuten nach dem Ingangsetzen des Induktoriums mit starken Explosionen. Gallo schließt aus seinen Beobachtungen, daß sich unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung eine äußerst instabile, endothermische Verbindung zwischen dem ozonisierten Sauerstoff und dem Fluor gebildet haben müsse.

Die Umwandlung von gewöhnlichem Phosphor in roten läßt sich, wie H. Siedentopf<sup>21)</sup> mitteilt, bei etwa 1500facher Vergrößerung mit Hilfe des Kardioidmikroskops bequem verfolgen. Sie wird im wesentlichen durch sichtbare Strahlen bewirkt und erfolgt erst nach Bildung einer kolloidalen Phase.

Äußerst mühevoller, aber von schönen Erfolgen begleitete Untersuchungen über das sog. krySTALLisierte Bor hat Heinrich Biltz<sup>22)</sup> ausgeführt. Die Analysen des reinen „quadratischen Bors“, für das W. Hampe<sup>23)</sup> vor Jahren die Zusammensetzung  $C_2Al_3B_{48}$  fand, stimmen am besten auf die Formel  $C_2Al_3B_{44}$ . Biltz betont, daß es fraglich ist, ob man diesen Stoff als chemische Verbindung betrachten darf, und daß eine exakte Entscheidung darüber, ob man es hier mit gesättigten Mischkrystallen oder mit einer Verbindung zu tun habe, zurzeit nicht zu erbringen ist.

Die Reduktion von Tonerde durch Kohle bei hohen Temperaturen führt nach den Versuchen von P. Askénasy und A. Lebedew<sup>24)</sup> immer zur Bildung von Metall und Carbid und geht am besten in einem Bade von geschmolzener Tonerde vor sich. Wahrscheinlich löst sich das Metall in dem geschmolzenen Carbid auf und scheidet sich bei dessen Erstarren aus; sonst ist es kaum

<sup>10)</sup> Physikal. Zeitschr. **11**, 53 (1910); Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 96 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 798, 1214.

<sup>11)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1169 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 63.

<sup>12)</sup> S. auch Eva von Bahr, Ann. d. Physik [4] **33**, 598 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1277.

<sup>13)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 386 (1910); Le Radium **7**, 38 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1689.

<sup>14)</sup> Berl. Berichte **43**, 777 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1548.

<sup>15)</sup> Proc. Royal Soc. **83** [A], 474 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 2063.

<sup>16)</sup> Berl. Berichte **43**, 1435 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 7; diese Z. **23**, 1385 (1910).

<sup>17)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **151**, 752 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 6.

<sup>18)</sup> Berl. Berichte **43**, 1442, 1454 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 7, 8.

<sup>19)</sup> Atti del Accad. dei Lincei [5] **19**, I, 206 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1951.

<sup>20)</sup> Atti del Accad. dei Lincei [5] **19**, I, 295, 753 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1952; II, 543.

<sup>21)</sup> Berl. Berichte **43**, 692 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1215.

<sup>22)</sup> Berl. Berichte **43**, 297 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 900.

<sup>23)</sup> Liebigs Ann. **183**, 90 (1876).

<sup>24)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 559 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 717.

zu erklären, daß das entstehende Aluminium im Ofen nicht vollständig verdampft.

Wie E. Kohn-Abrecht<sup>25)</sup> fand, verflüchtigt sich Aluminium im luftleeren Raume bei 1100° zuerst schnell, dann langsam; nach 44 Stdn. hört die Verdampfung fast auf. Liegt das Material im Porzellanschiffchen in einer Porzellanröhre, so bilden sich Aluminiumsilicide, z. B.  $\text{Al}_2\text{Si}$ . Wird das Porzellanschiffchen durch ein solches aus Graphit ersetzt, so enthalten die im Schiffchen zurückbleibenden glänzenden Kügelchen ein Siliciumcarbid von der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{Si}_3$ . Bei vollständiger Abwesenheit von Silicaten geht die Verdampfung des Aluminiums weit normaler vor sich und läßt sich bis auf 96% des angewandten Materials steigern.

Zwei wertvolle Arbeiten über metallisches Titan sind von Ludwig Weiß und Hans Kaiser<sup>26)</sup> einerseits und von M. A. Hunter<sup>27)</sup> andererseits veröffentlicht worden.

Weiß und Kaiser reduzieren aus brasilianischem Rutil gewonnenes Kaliumtitanfluorid mit Natrium und gewinnen so amorphes Titan als tiefschwarzes, die Elektrizität gut leitendes Pulver, das in gereinigtem Zustande 85,65% Titan enthält. Bei der Reduktion des genannten Fluorids mit Aluminium entstand das Titanaluminid  $\text{Al}_3\text{Ti}_2$ . Zur Darstellung von geschmolzenem Titan wurde im luftleer gepumpten Rohre zwischen stark gepreßten Stiften der Materialien ein Lichtbogen erzeugt und auf diese Weise ein Produkt erhalten, das, wenn es aus den Aluminiden bereitet worden war, 95,40%, und wenn es aus amorphem Titan erschmolzen wurde, 97,41% Titan enthielt und in seinen chemischen Eigenschaften zum großen Teile mit dem amorphen Titan übereinstimmte. Der Schmelzpunkt des Metalls liegt zwischen 2200° und 2400°; seine Dichte bei 19° bis 20° wurde zu 5,174 ermittelt.

Im Gegensatz zu Weiß und Kaiser hat Hunter bei der Reduktion der Alkalititanfluoride mittels Natriums ebensowenig gute Resultate erhalten, wie bei der Einwirkung von Kohle auf Titandioxyd. Er bevorzugt die Reduktion von Tetrachlorid mit Natrium, die ihm, wie er angibt, reines metallisches Titan lieferte. Der Schmelzpunkt des von Hunter dargestellten metallischen Titans liegt nach rohen Bestimmungen zwischen 1800° und 1850°; die Dichte des Materials wurde zu 4,50 ermittelt.

L. Weiß<sup>28)</sup> gelang es auch nach vielen mühseligen, in Gemeinschaft mit A. Martin und A. Schimmelnay angestellten Versuchen, metallisches Wolfram mit einem Gehalte von 99,75 bis 99,93% auf folgendem Wege darzustellen: Man preßte aus pulverförmigem Wolframmetall

Stifte, erhitzte sie in der Luftleere unter Wasserstoff und verwandte sie nun im Vakuumofen in einer Wasserstoffatmosphäre als Elektroden zur Erzeugung eines Lichtbogens. Bei einer Stromstärke von 120 Amp. tropft geschmolzenes Wolframmetall von den Elektroden ab, das in 2–5 g schweren Stückchen erhalten wird und quecksilberartigen, schön weißen Glanz besitzt. Es zeigt eine Dichte von 18,72.

96–97%iges Vanadin gewann Otto Ruff<sup>29)</sup> im elektrischen Ofen durch Reduktion von Vanadintrioxyd mit Kohle. Wilhelm Prandl und Benno Bleyer<sup>30)</sup> vermochten, Vanadinpentoxyd mit Aluminium zu Metall zu reduzieren. Der Gehalt des so gewonnenen Vanadins beträgt aber nie mehr als ungefähr 95%; der Rest kann im wesentlichen nur aus Sauerstoff bestehen. Die Autoren nehmen an, daß sich ein niederes Oxyd mit dem überschüssigen Metalle legiere und sich so der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels entziehe.

In ihrer wertvollen Untersuchung über die elektrolytische Raffination des Wismuts legen F. Foerster und E. Schwabe<sup>31)</sup> dar, daß dieser Grundstoff aus einer Lösung, die man aus basischem Wismutcarbonat und Kieselfluorwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,3 erhält, bei einer Stromdichte von 0,4–0,8 Amp./qdm als dichter, gleichförmiger Überzug abgeschieden wird. Auf diesem Wege gelingt auch eine Reinigung des Wismuts von Blei und Silber, die nach rein chemisch präparativen Verfahren bekanntlich nur sehr schwer zu erreichen ist.

Eine ausgedehnte Untersuchung über Indium verdankt man A. Thiel und H. Koelsch<sup>32)</sup>. Außer interessanten analytischen Befunden lehrt diese Arbeit, daß sich Indiumhydroxyd unter Komplexbildung merklich in Ammoniak löst und unter geeigneten Bedingungen auch sehr beständige kolloide Lösungen bildet. Die Existenz der Verbindungen  $\text{InJ}$ ,  $\text{InJ}_2$ ,  $\text{InS}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  und  $\text{InTe}$  konnte sicher nachgewiesen werden.

Wichtig ist die Mitteilung von G. Urbain, M. Blondel und Obiedow<sup>33)</sup> über die Extraktion von Germanium aus Blenden. Hervorragend groß ist der Gehalt von Blenden an diesem kostbaren Grundstoffe ja kaum zu nennen — erhalten wurden aus 550 kg einer mexikanischen Blende ungefähr 5 g reines Germanium — aber es ist doch ein Weg gewiesen, auf dem das im Besitze von Otto Brunk in Freiburg i. Sa. befindliche Material bei Gelegenheit bereichert werden kann.

Das Verhalten von Zinnanoden in Natronlauge haben F. Foerster und M. Dolch<sup>34)</sup> studiert. Es wurde bestätigt, daß

<sup>29)</sup> Berl. Berichte **43**, 1564 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 181; diese Z. **23**, 2002 (1910).

<sup>30)</sup> Berl. Berichte **43**, 2602 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1650.

<sup>31)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 279 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1826; diese Z. **23**, 1339 (1910).

<sup>32)</sup> Z. anorg. Chem. **66**, 288 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 140; diese Z. **23**, 1425 (1910).

<sup>33)</sup> Compt. r. d. Acad. d. Sciences **150**, 1758 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 870.

<sup>34)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 599 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 965; diese Z. **23**, 1181 (1910).

<sup>25)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 169 (1910); Bll. Soc. Chim. [4] **7**, 277 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 996, 1954; diese Z. **23**, 1386 (1910).

<sup>26)</sup> Z. anorg. Chem. **65**, 345 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1583; diese Z. **23**, 1048 (1910). S. auch B. Neumann, Stahl und Eisen **30**, 457 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1585.

<sup>27)</sup> J. Am. Chem. Soc. **32**, 330 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1332; diese Z. **23**, 1239 (1910).

<sup>28)</sup> Z. anorg. Chem. **65**, 279 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1223; diese Z. **23**, 1053 (1910).

ganz reines Zinn nur zweiwertig in Lösung geht. Nach einiger Zeit tritt jedoch Passivität ein, Sauerstoffentwicklung und Oxydation des zweiwertigen Zinns zu vierwertigem auf. Elektrolysiert man nicht ganz reine Zinnanoden, so beobachtet man nach einiger Zeit, schon vor der Passivierung, Stannatbildung. Die Passivität des Zinns, die auch an reinem Metall schließlich unter allen Umständen eintritt, wird durch die Bildung einer unlöslichen Schicht von Stanno-Stannioxyd verursacht. Dieses wandert in kolloider Lösung an die Anode, um sie zu überziehen, und entsteht auch bei der elektrolytischen Oxydation alkalischer Stannosalzlösungen an Platinelektroden. — Ein wertvoller Beitrag zur Kenntnis der Alkyl- und Arylverbindungen des Zinns von P. Pfeiffer<sup>35)</sup> läßt sich leider im Auszuge nicht wiedergeben; das Studium dieser Abhandlung sei warm empfohlen.

Während es relativ leicht ist, dünne Schichten von Elektrolyteisen herzustellen, macht die Anfertigung dicker, genügend zusammenhängender Schichten noch Schwierigkeiten. August Pfaff<sup>36)</sup> hat sich der dankbaren Aufgabe unterzogen, hier wichtige Versuche anzustellen<sup>37)</sup>. Aus den Ergebnissen seiner Arbeit ist zu entnehmen, daß man darauf achten muß, daß die an der Kathode entstehenden Wasserstoffblasen nicht festhaften und so zu Gaseinschlüssen und Löchern Veranlassung geben können; dieser Übelstand ist durch Einblasen von Luft leicht zu beseitigen. Es erweist sich ferner als vorteilhaft, in ungefähr 0,01-n. schwefelsaurer, mindestens 2-n. Ferrosulfatlösung bei 70° und bei einer kathodischen Stromdichte von 2 Amp./qcm zu arbeiten. Unter diesen Bedingungen gelingt die Abscheidung ziemlich dicker Schichten von Elektrolyteisen.

Interessante Beobachtungen über die Wirkung von Quecksilberdampf hat Werner von Bolton<sup>38)</sup> veröffentlicht. Läßt man ein mit Bariumamalgam teilweise gefülltes und mit einem Gummistopfen verschlossenes Reagensrohr längere Zeit stehen, so zeigt sich am unteren Rande des Stopfens ein schwarzer Ring, der als Kohlenstoff erkannt wurde. Diese Wirkung kommt allen Amalgamen zu und rührt von Quecksilberdampf her. Auch andere Stoffe als Kautschuk werden, allerdings nur wenn Spuren von Feuchtigkeit zugegen sind, in gleicher Weise zersetzt.

Wertvolle Untersuchungen sind auch auf dem Gebiete der Platinmetalle ausgeführt worden, und einige werden noch an geeigneter Stelle besprochen werden. Hier sei nur kurz auf zwei Mitteilungen aufmerksam gemacht.

Aus den Lösungen von Platin in Schwefelsäure vermochte Marcel Delépine<sup>39)</sup> zwei Verbindungen zu isolieren, von denen die eine als die

bekannte gelbe Säure  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{SO}_4\text{H})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  erkannt wurde, während die andere, rotbraune, vermutlich eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  darstellt. Beide Verbindungen entstehen leichter aus Platindisulfid und  $\frac{1}{2}$  Salpetersäure.

Wie C. Paal und Christian Hohenegger<sup>40)</sup> fanden, vermag fein verteiltes Palladium, wie das kolloide Metall, große Mengen von Acetylen zu adsorbieren. Das verdichtete Acetylen wird zum Teil in Polymerisations- und Kondensationsprodukte übergeführt, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Über die sog. seltenen Erdmetalle ist ebenfalls relativ viel berichtet worden. Ich muß mich aber noch mehr als sonst darauf beschränken, die wichtigsten Untersuchungen mit wenigen Worten zu skizzieren.

Ludwig Weiß<sup>41)</sup> hat über eine sehr eingehende Untersuchung über natürliches Zirkondioxyd berichtet und dann seine die Darstellung und Eigenschaften von regulinischem Zirkonium betreffenden Erfahrungen in Gemeinschaft mit Eugen Neumann<sup>42)</sup> mitgeteilt. Durch Reduktion von Kaliumzirkonfluorid mittels Natriums wurde zunächst ein weniger reines, nicht geschmolzenes Metall dargestellt, das später im elektrischen Vakuumofen in ein Material mit einem Gehalte von fast 100% Zirkonium verwandelt wurde. In außerordentlich exakter Weise sind dann die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Metalls studiert worden. — Ähnliche schöne Untersuchungen auf dem gleichen Gebiete liegen auch von E. Wedekind und S. Judd Lewis<sup>43)</sup> vor.

J. Koppel und H. Holtkamp<sup>44)</sup> bringen Beiträge zur Theorie der Fabrikation von Thoriumsalzen und haben sich eingehend mit dem Sulfatreinigungsverfahren beschäftigt. — R. J. Meyer und Herbert Winter<sup>45)</sup> arbeiteten Methoden zur vollständigen Reindarstellung von Scandium aus. Diese Untersuchung wird durch eine Mitteilung von Sir William Crookes<sup>46)</sup>, in der zahlreiche Scandiumverbindungen beschrieben werden, trefflich ergänzt.

Noch möchte ich, ehe ich mich den Verbindungen zuwende, einige wichtige, auf die Metalle bezügliche Untersuchungen allgemeinen Inhalts wenigstens mit ihrem Titel anführen. Die Schmelz-

<sup>40)</sup> Berl. Berichte **43**, 269 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1590; diese Z. **23**, 2383 (1910).

<sup>41)</sup> Z. anorg. Chem. **65**, 178 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1109; diese Z. **23**, 323 (1910). S. auch E. Wedekind, Berl. Berichte **43**, 290 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 901; diese Z. **23**, 762 (1910).

<sup>42)</sup> Z. anorg. Chem. **65**, 248 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1113; diese Z. **23**, 1048 (1910).

<sup>43)</sup> Liebigs Ann. **371**, 366 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1219; diese Z. **23**, 212 (1910).

<sup>44)</sup> Z. anorg. Chem. **67**, 266 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1125. S. auch J. Koppel, Z. anorg. Chem. **67**, 293 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1126.

<sup>45)</sup> Z. anorg. Chem. **67**, 398 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 717.

<sup>46)</sup> Proc. Royal Soc. **84**[A], 79 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 546.

<sup>35)</sup> Z. anorg. Chem. **68**, 102 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1876.

<sup>36)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 217 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1489; diese Z. **23**, 1340 (1910).

<sup>37)</sup> S. auch Richard A. M. B. Z. f. Elektrochem. **16**, 125 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 998; diese Z. **23**, 1001 (1910).

<sup>38)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 667 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1030; diese Z. **23**, 1182 (1910).

<sup>39)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 104 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1418.

punkte einiger Metalle sind von Arthur L. Day und Robert B. Sosman<sup>47)</sup>, sowie von Otto Ruff<sup>48)</sup>, die Erstarrungspunkte von C. W. Waidner und G. K. Burgeß<sup>49)</sup> bestimmt worden. W. C. Greenwood<sup>50)</sup> studierte den Einfluß des Druckes auf die Siedepunkte der Metalle, und Adolf Sieverts und Wilhelm Krumphaar<sup>51)</sup> berichteten über sehr eingehende, die Löslichkeit von Gasen in Metallen betreffende Versuche.

### Hydride.

Eine ebenso interessante als wertvolle Methode zur Darstellung verschiedenster Hydride beschreibt A. C. Vournasos<sup>52)</sup>. Er hat gefunden, daß der beim Erhitzen von ameisensauren Salzen, insbesondere von Natriumformiat freiwerdende trockene Wasserstoff im Entstehungszustande die Fähigkeit besitzt, sich in Gegenwart gewisser Metalloide, die sonst mit freiem Wasserstoff nicht reagieren, mit diesen zu verbinden, und zwar um so leichter, je beständiger das betreffende Hydrid bei der Versuchstemperatur ist. Das Formiat muß vollkommen trocken sein und wird daher zuerst längere Zeit auf 120° und schließlich auf 210° erhitzt. Die Zersetzung des Salzes beginnt bei einer Temperatur über 210° und ist bei 400° vollständig. Einige Beispiele mögen zeigen, welche allgemeiner Anwendbarkeit dieses Hydrierungsverfahrens fähig ist. Erhitzt man Natriumformiat oder sein äquimolekulares Gemisch mit Natriumhydroxyd mit rotem Phosphor oder mit sekundärem Natriumphosphit oder wasserfreiem sekundärem Natriumphosphat schnell auf 400°, so entsteht Phosphorwasserstoff. Schwefeldampf, sekundäres Natriumsulfid oder die Sulfide von Zinn, Blei oder Quecksilber wirken unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein. Arsen und seine Verbindungen, insbesondere Natriumarsenit, liefern ein Gemenge von Arsenwasserstoff und Wasserstoff, Natriumantimonit in gleicher Weise Antimonwasserstoff. Beim Erhitzen äquimolekularer Gemenge von Schwefelantimon erhält man unter vollständiger Reduktion Schwefelwasserstoff und freies Antimon. Durch dieses abweichende Verhalten läßt sich Antimon bei 400° vom Arsen scheiden, da sich nur letzteres verflüchtigt; bei 800° wird dagegen auch Schwefelantimon zu Antimonwasserstoff reduziert. Die Chloride und Sulfide des Siliciums liefern etwas Siliciumhydrid, Bortrioxyd wird zu etwas Borhydrid reduziert, und Bornitrid

liefert neben amorphem Bor ein Gemenge von Borhydrid, Ammoniak und Wasserstoff. Cyanide geben Cyanwasserstoff, Carbide Acetylen, viele Halogenide den entsprechenden Halogenwasserstoff usw. usw. Zur Reduktion sind flüchtige Stoffe naturgemäß ganz besonders geeignet; ist nur eine Komponente leicht flüchtig, so wird nur diese reduziert, wie z. B. bei den Sulfiden, Phosphiden, Arseniden und Antimoniden der Metalle letztere in freier Form zurückbleiben.

Reduktionen bei Gegenwart von Nickel haben Pañchánan Neogi und Birendra Bhushan Adhicáry<sup>53)</sup> beschrieben. Sie konnten bei 300° auf diese Weise Stickoxyd durch Wasserstoff fast vollständig zu Ammoniak reduzieren; ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Wasserstoff bildete Schwefelwasserstoff, und ein Gemisch von Phosphorpentoxyd mit Wasserstoff ließ sich in Gegenwart von Nickel in Phosphorwasserstoff überführen.

Wasserfreies Hydrazin, dessen Bereitung bisher mit so großen Schwierigkeiten verbunden zu sein schien, läßt sich, wie F. Raschig<sup>54)</sup> gefunden hat, außerordentlich leicht und unter Benutzung von Glasgefäßen herstellen dadurch, daß man Hydrazinhydrat mit Natriumhydroxyd im Ölbad vorsichtig bis zu einer Badtemperatur von 150° erwärmt. Das wasserfreie Diamid destilliert in fast theoretischer Ausbeute als ölige Flüssigkeit über.

Die glänzendste von allen chemischen Entdeckungen, die im Jahre 1910 bekannt geworden sind, gehört erfreulicherweise der anorganischen Chemie an: Fritz Haber<sup>55)</sup> hat die Synthese des Ammoniaks aus den Elementen in genialer Weise verwirklicht. Bei Drucken von etwa 200 Atm. und einer Temperatur von 500° gelingt es unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak zu vereinigen. Als Katalysator diente zunächst Osmium; da aber dessen Weltvorrat bekanntlich relativ gering ist, erfordert die Ammoniakdarstellung im Großen einen anderen katalytisch wirkenden Stoff, den Haber im Uran fand. Es ist nicht erforderlich, die Katalysatoren als solche zunächst darzustellen, sondern man kann ihre Bereitung in den Reaktionsraum selbst verlegen. Als Beispiel sei angeführt, daß man Urancarbid in den Kontaktofen einbringen kann; es zerfällt beim Überleiten der Stickstoff-Wasserstoffgemische zu einem feinen, Urannitrid enthaltenden Pulver, das sich als ganz wesentlich wirksamer erweist als reines Uran. Welch ungeheure Umwälzungen auf wirt-

<sup>47)</sup> Am. J. sci. (Sill.) [4] **29**, 93 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1085.

<sup>48)</sup> Berl. Berichte **43**, 1564 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 181; diese Z. **23**, 2002 (1910).

<sup>49)</sup> Bll. of the Bureau of Standards **6**, 149 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1678.

<sup>50)</sup> Proc. Royal Soc. **83** [A], 483 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 2060.

<sup>51)</sup> Berl. Berichte **43**, 893 (1910); Z. physikal. Chem. **74**, 277 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1680; II, 1146; diese Z. **23**, 1337 (1910). S. auch A. Sieverts, Z. f. Elektrochem. **16**, 707 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1445; diese Z. **23**, 1184 (1910).

<sup>52)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 464, 922 (1910); Berl. Berichte **43**, 2264, 2272 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1415, 1953; II, 1122, 1123.

<sup>53)</sup> Z. anorg. Chem. **69**, 209 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 463.

<sup>54)</sup> Berl. Berichte **43**, 1927 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 364; diese Z. **23**, 2097 (1910).

<sup>55)</sup> D. R. P. 229 126 (1909); Z. f. Elektrochem. **16**, 244 (1910); Chem.-Ztg. **34**, 345 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1559; 1911, I, 49; diese Z. **23**, 1385 (1910); **24**, 87 (1911); Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 223 408 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 347; diese Z. **23**, 1960 (1910); Bunte, J. Gasbel. u. Wasserversorg. **53**, 868 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1636. S. auch W. Nernst, Z. f. Elektrochem. **16**, 96 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 896.

schaftlichem Gebiete diese Entdeckung Habers nach sich ziehen wird, ist nicht abzusehen.

Nach Versuchen von Daniel Berthelot und Henry Gaudechon<sup>56)</sup> wird ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen in Wasserstoff, Stickstoff und Wasser zerlegt, ohne daß sich Nitrite oder Nitate bilden. Da die Strahlen in einem Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff unter den gleichen Versuchsbedingungen keine merkliche Reaktion hervorrufen, ist anzunehmen, daß unter dem Einflusse der Bestrahlung der Wasserstoff des Ammoniaks abgespalten und darauf durch den Sauerstoff zu Wasser oxydiert wird.

Auch die Versuche zur direkten Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Methan sind im vergangenen Jahre erheblich gefördert worden. John Norman Pring<sup>57)</sup> fand, daß beim Arbeiten mit sehr reinen Materialien bei allen Temperaturen oberhalb 1100° direkte Vereinigung der beiden Gase eintritt, und daß die Reaktion durch Platin stark beschleunigt wird. Unter Verwendung von praktisch bleibfreien Porzellanröhren gelang es William Arthur Bone und Hubert Frank Coward<sup>58)</sup> in mehreren Versuchen ungefähr 0,03 g sehr reinen Kohlenstoff, mit Platin gemischt, durch 17- bis 25stündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 1150° zu mehr als 95% in Methan überzuführen.

J. Elster und H. Geitel<sup>59)</sup> haben die Hydride von Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium durch Erhitzen der reinen, in eine evakuierte Glaskugel destillierten Metalle mit reinem Wasserstoff von ungefähr  $\frac{1}{5}$  Atm. als weiße, krystallinische Stoffe erhalten. Im sichtbaren Gebiete besitzt keines dieser Hydride eine photoelektrische Empfindlichkeit. Unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen bildet sich auf den Hydriden, wie auch schon bei den festen Salzen, z. B. den Chloriden, beobachtet wurde, eine Färbung, und dabei wächst in allen Fällen der Wasserstoffdruck: es hat sich also auch hier unter dem Einflusse der Strahlen durch Dissoziation der Hydride freies Metall gebildet. Diese festen Lösungen der Alkalimetalle in ihren Hydriden sind im sichtbaren Gebiete photoelektrisch stark empfindlich. Man kann zu denselben empfindlichen Gemischen auch durch unvollständige Hydrierung der Alkalimetalle gelangen.

#### Oxyde, Säuren und deren Derivate.

G. Tammann<sup>60)</sup> hat seine schönen Arbeiten über das Verhalten des Wassers bei hohen Drucken und tieferen Temperaturen fortgesetzt und dabei eine neue instabile Eisart aufgefunden, die ein wenig

dichter als das gewöhnliche Eis, aber ebenfalls leichter als Wasser und vielleicht mit dem tetragonalen Eise von Nordenskiöld oder mit dem regulären Eise von H. P. Barendrecht identisch ist.

Wie die Versuche von G. Bruni und M. Amadori<sup>61)</sup> beweisen, hat Wasser in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln die Neigung, komplexe Moleküle zu bilden; Werte, die dem Doppel-moleküle entsprechen, erreicht man allerdings nicht oder nur bei hohen Konzentrationen. In verd. Lösungen sucht Wasser in allen Lösungsmitteln einfache Moleküle zu bilden.

Edm. Van Aubel<sup>62)</sup> konnte in dest. Wasser, das 14 Stunden lang der Einwirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt gewesen war, mittels der photographischen Methode deutlich die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd nachweisen<sup>63)</sup>. — Zur Herstellung von reinem Wasserstoffperoxyd empfiehlt die Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger<sup>64)</sup> ein überraschend einfaches Verfahren: Wasserstoffperoxyd beliebiger Konzentration und Reinheit wird bei Temperaturen unterhalb von etwa 85° unter Einleiten eines kräftigen indifferenten Gasstromes, zweckmäßig von Luft, destilliert. Soll reines, konz. oder wasserfreies Peroxyd bereitet werden, so fängt man die zuerst übergehenden wasserhaltigen Destillate getrennt von den späteren Fraktionen auf.

Über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs liegen auch im vergangenen Jahre wieder zahlreiche Mitteilungen vor. Die meisten dieser Untersuchungen werden den Lesern dieser Z. wohl bekannt sein, und es wird genügen, wenn ich die folgenden Arbeiten hier kurz erwähne<sup>65)</sup>.

<sup>61)</sup> Gaz. chim. ital. **40**, II, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1437.

<sup>62)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 96 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1214.

<sup>63)</sup> Vgl. auch Maurice Lombard, Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 227 (1910); Bil. Soc. Chim. [4] **7**, 186 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1482, 1917; diese Z. **23**, 1329 (1910); K. Charitschkow, Chem.-Ztg. **34**, 50 (1910); J. russ. phys. Ges. **42**, 900 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 960; II, 1738; diese Z. **23**, 712 (1910); K. Charitschkow und Ambardanow, J. russ. phys. Ges. **42**, 904 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1738; Tian, Compt. r. d. Acad. d. sciences **151**, 1040 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 286; Mirosław Kernbaum, Compt. r. d. Acad. d. sciences **151**, 319 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 862; Franz Fischer, D. R. P. 228 425 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1693; diese Z. **23**, 1662 (1910) und Alexandre de Hemptinne, D. R. P. 229 573 (1909); Chem. Zentralbl. 1911, I, 273; diese Z. **24**, 182 (1911).

<sup>64)</sup> D. R. P. 219 154 (1906); Chem. Zentralbl. 1910, I, 970; diese Z. **23**, 763 (1910). S. auch J. D'Ans und W. Friedrich, Berl. Berichte **43**, 1880 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 363.

<sup>65)</sup> Außer den im Text erwähnten Untersuchungen vgl. auch noch die Mitteilungen von Demetrio Helbig, Z. f. Elektrochem. **16**, 205 (1910); D. R. P. 225 239 (1907); Chem. entrZalbl. 1910, I, 1575; II, 1007; diese Z. **23**, 2189 (1910); Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 220 539 (1909); 223 026 (1909); 223 556 (1909); Chem. Zen-

<sup>56)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1327 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 195.

<sup>57)</sup> J. Chem. Soc. **97**, 498 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1695.

<sup>58)</sup> J. Chem. Soc. **97**, 1219 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 442.

<sup>59)</sup> Physikal. Zeitschr. **11**, 257 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1684.

<sup>60)</sup> Z. physik. Chem. **72**, 609 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 6.

Raoul Pierre Pictet<sup>66)</sup> hat gefunden, daß in dem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff an gewissen Stellen einer sehr heißen Flamme Stickoxydul in erheblichen Mengen vorhanden ist und gewonnen werden kann dadurch, daß man von einem sehr starken und sehr schnellen Temperaturgefälle Gebrauch macht und die Abschreckung an derjenigen Stelle vornimmt, an der das Maximum der Stickoxydulbildung erfolgt. Man kann die Abschreckungsstelle in der Richtung der Flamme weiter verlegen und so wiederum empirisch eine Stelle auffinden, an der sich ein Maximum von Stickoxyd gewinnen läßt.

Die Beobachtungen von Daniel Berthelot und Henri Gaudechon<sup>67)</sup> lehren, daß Stickoxydul durch die ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe von 110 Volt in 2—8 cm Entfernung in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Der Sauerstoff reagiert mit dem noch unzersetzten Stickoxydul weiter unter Bildung von höheren Stickoxyden, die ihrerseits auf das Quecksilber unter Bildung von Nitrit und Nitrat einwirken. Das Gleiche ist und in noch stärkerem Maße bei Stickoxyd und bei Gemischen von Stickoxydul und Sauerstoff der Fall.

Wie A. Stavenhagen und E. Schuchard<sup>68)</sup> mitteilen, kann Stickoxydul auf einfachere Weise, als es bisher geschehen ist, ohne Anwendung von elektrischer Energie, und ohne daß dem Reaktionsgemisch Sauerstoff in irgendwelcher Form beigemengt ist, in höhere Oxyde des Stickstoffs übergeführt werden. Schwefel verbrennt in Stickoxydul unter Bildung von Stickoxyden zu Nitrosulfonsäureanhydrid oder dessen Zersetzungsprodukten. Dabei wird Stickoxydul so zerlegt, daß ein Teil des abgeschiedenen Sauerstoffs zur Oxydation des Schwefels, ein anderer Teil zur Oxydation des abgespaltenen Stickstoffs verwendet wird, während ein Rest von freiem Stickstoff übrig bleibt. Außer Schwefel eignen sich für diese Reaktion auch andere Grundstoffe, wie Wasserstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Eisen usw.

Nach einem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>69)</sup> genommenen Patente

tralbl. 1910, I, 1397; II, 253, 427; diese Z. **23**, 1050, 1961 (1910); Le Nitrogène S. A., D. R. P. 218 570 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 780; diese Z. **23**, 763 (1910); Dagobert Timar, D. R. P. 223 887 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 511; diese Z. **23**, 2292 (1910); Aloys Adrino Naville, Philippe Auguste Guye und Charles Eugène Guye, D. R. P. 225 153 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1103; diese Z. **23**, 2189 (1910) und Oskar Bender, D. R. P. 217 079 (1908); 217 550 (1908); 227 490 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 307, 585; II, 1419; diese Z. **23**, 380, 1662, 2292 (1910). Vgl. auch die zusammenfassenden Berichte von F. Haber und A. König, Z. f. Elektrochem. **16**, 11 (1910); Fritz Haber, diese Z. **23**, 684 (1910) und J. Zenneck, Physikal. Zeitschr. **11**, 1228 (1910).

<sup>66)</sup> D. R. P. 226 867 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1345; diese Z. **23**, 2292 (1910).

<sup>67)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1517 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 365.

<sup>68)</sup> Berl. Berichte **43**, 2171 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 783; diese Z. **23**, 2046 (1910).

<sup>69)</sup> D. R. P. 227 012 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1345; diese Z. **23**, 2337 (1910).

lassen sich Stickoxyde bei mäßiger Konzentration mit hervorragend günstiger Ausbeute oder bei geringerer Ausbeute mit sehr hoher Konzentration gewinnen. Man erzeugt zwischen einer heißen Kathode und einer gekühlten Anode einen Gleichstromlichtbogen, zweckmäßig unter schwachem Minderdrucke, und hält den Abstand der Elektroden und die auf die Flächeneinheit derselben entfallende Energie so gering, daß ein relativ kalter Bogen erzeugt wird. Die Strombewegung im Bogen besteht wesentlich in einem Übergange freier negativer Elektronen von der Kathode zur Anode, die auf ihrem Wege durch Ionenstoß Bildung nitroser Produkte bewirken, ohne daß eine extreme Temperatur erreicht würde. Da die Anode kalt ist, die Kathode nicht wesentlich über etwa 1500° heiß wird, so macht es die Wärmeleitung unmöglich, daß bei dem kurzen Abstände zwischen beiden sich eine wesentlich höhere Temperatur herausbildet. — Im Anschluß an diese Mitteilung würden die auf Stickoxydbildung und -ausbeute bezüglichen Arbeiten von F. Haber und seinen Schülern<sup>70)</sup> zu besprechen sein. Das in diesen Mitteilungen niedergelegte experimentelle Material ist aber so reichhaltig, daß ich mit einem selbst noch so kurzen Referate den mir von der Redaktion zur Verfügung gestellten Raum um ein Bedeutendes überschreiten würde. Ich kann daher nichts anderes tun, als jedem Chemiker das Studium dieser wertvollen Publikationen dringend zu empfehlen.

Nach einer Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>71)</sup> lassen sich bei der Verbrennung von Kohlenoxyd unter Druck in den von einer solchen Flamme aufsteigenden Gasen Partialdrucke an Stickoxyd von 0,2—0,5 Atm. erreichen. Um die nitrosen Produkte schnell zu entfernen, empfiehlt es sich, der Flamme eine nadelförmige Gestalt zu geben und sie in einem langen Kanal brennen zu lassen, dessen Wände die aufsteigenden Gase bespülen; man kann auch die Flammenspitze gegen eine kalte Wand schlagen lassen. Durch Abkühlung der noch nicht expandierten Gasgemische lassen sich die Stickoxyde in fester oder flüssiger Form abscheiden. Man kann auch direkt konz. Salpetersäure darstellen, indem man Wasserdampf oder Wasserstoff oder letzteren enthaltende Brennstoffe den zur Verbrennung bestimmten Gasen hinzufügt. Dabei ist es immer erforderlich, die Zusätze so zu wählen, daß das aus der Verbrennung hervorgehende Wasserdampfvolumen tunlichst klein bleibt.

<sup>70)</sup> F. Haber, A. Koenig und E. Platou, Z. f. Elektrochem. **16**, 789 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1438; F. Haber und E. Platou, Z. f. Elektrochem. **16**, 796 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1439; F. Haber und W. Holwech, Z. f. Elektrochem. **16**, 810 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1439; Wilhelm Holwech, Z. f. Elektrochem. **16**, 369 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 186; W. Holwech und A. Koenig, Z. f. Elektrochem. **16**, 803 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1439; A. Wolokitin, Z. f. Elektrochem. **16**, 814 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1440.

<sup>71)</sup> D. R. P. 219 494 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, I, 971; diese Z. **23**, 1049 (1910). F. Haber und J. E. Coates, Z. physik. Chem. **69**, 337 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 233.

Wie die Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.<sup>72)</sup> gefunden haben, adsorbiert Holzkohle die nitrosen Gase selbst bei großer Verdünnung glatt. Dieses Adsorptionsverfahren ist sehr rationell, da es durch geeignete Behandlung, insbesondere mit trockenem, gespanntem Dampf gelingt, die Stickstoffsauerstoffverbindungen in konzentrierter Form aus der Holzkohle wieder auszutreiben. — F. Foerster und J. Blich<sup>73)</sup> erbrachten den Nachweis, daß Stickstofftrioxyd von Alkalilauge weit schneller gelöst wird als Stickstoffperoxyd, Infolgedessen werden Gemische von Stickoxyd und -peroxyd von Alkalilauge viel gründlicher zurückgehalten als reines Peroxyd. — Hier ist Gelegenheit, auf die schönen Untersuchungen von W. Manchot<sup>74)</sup> über die Verbindungen des Stickoxyds mit Eisen- und Kupfersalzen aufmerksam zu machen.

Mit wenigen Worten über Salpetersäure will ich die Besprechung der hierher gehörigen Arbeiten schließen.

Nach einer Mitteilung von Adolph Frank und Nikodem Caro<sup>75)</sup> erfolgt eine technisch günstige Überführung von Ammoniak in Salpetersäure nach dem Kontaktverfahren, wenn man das Gemenge von Ammoniak und Luft über eine katalytisch wirkende Substanz leitet, die wesentlich aus Thoroxyd besteht, aber auch Oxyde anderer Erden, z. B. Ceroxyd, enthalten darf.

Während man bei der Reaktion zwischen Stickstoffperoxyd, Sauerstoff und Wasser in Rieseltürmen oder dgl. nur eine verhältnismäßig verd. Säure gewinnt, weil die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration abnimmt und bei 62,8% gleich Null ist, wird nach den Versuchen von Karl Baron von Vietinghoff-Scheel<sup>76)</sup> durch Anwendung von Druck die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich gesteigert und daher eine höher konz. Säure erhalten. — Ein interessantes Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Nitraten in ununterbrochenem Arbeitsgange ist durch eine Patentschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>77)</sup> bekannt geworden.

Zur Erreichung einer vollständigen Vereinigung von Sauerstoff und Schwefeldioxyd unter Einfluß des ultravioletten Lichtes ist nach Alfred Coehn und Hans Becker<sup>78)</sup> die Innehaltung

<sup>72)</sup> D. R. P. 228 426 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1694; diese Z. **23**, 1662, 2337 (1910).

<sup>73)</sup> Diese Z. **23**, 2017 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1862.

<sup>74)</sup> Liebigs Ann. **372**, 179 (1910); **375**, 308 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1686; II, 1282; W. Manchot und F. Huttner, Liebigs Ann. **372**, 153 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1685.

<sup>75)</sup> D. R. P. 224 329 (1907); Chem. Zentralbl. 1910, II, 511; diese Z. **23**, 2098 (1910).

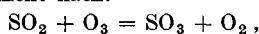
<sup>76)</sup> D. R. P. 225 706 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1007; diese Z. **23**, 2189 (1910).

<sup>77)</sup> D. R. P. 227 377 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1419, diese Z. **23**, 2338 (1910).

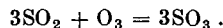
<sup>78)</sup> D. R. P. 217 722 (1907); Chem. Zentralbl. 1910, I, 585; diese Z. **23**, 764 (1910). Vgl. auch die-

einer geringen Lichtstärke der wichtigste Faktor. Die hier zur Verwendung gelangenden Quecksilberlampen sollen nicht dem für Beleuchtungszwecke geeignetsten Typus angehören, sondern mit kleinem Quecksilberdampfdruck betrieben werden. Mit Herabsetzung der Lichtstärke aber wird die rein katalytische Wirkung des Lichtes verzögert; deshalb ist zur Erzielung einer genügend hohen Temperatur der Gase die Zuführung von Wärme notwendig, zweckmäßig bis zur Erreichung von mehr als 300°. An Stelle von reinem Sauerstoff und Schwefeldioxyd kann man auch Luft und Röstgase verwenden. Die Lichtreaktion gehorcht dem Massenwirkungsgesetz; demnach läßt sich die Ausbeute durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration steigern. Wie Daniel Berthelot und Henri Gaudechon<sup>79)</sup> mitteilen, wird Schwefeldioxyd durch ultraviolette Bestrahlung selbst in Gegenwart von Sauerstoff in seine Grundstoffe zerlegt, und der abgespaltene Sauerstoff oxydiert sekundär das noch unzersetzte Schwefeldioxyd zum Trioxyd.

Ernst H. Riesenfeld<sup>80)</sup> führt Schwefeldioxyd und Sauerstoff enthaltende Gasgemische durch den elektrischen Funkenstrom in Schwefeltrioxyd über und hält dabei, um fast quantitative Oxydation herbeizuführen, das Reaktionsgemisch während der ganzen Reaktion oder während des letzten Teiles auf Temperaturen unterhalb von 46°. Die Einwirkung des Ozons auf Schwefeldioxyd verläuft dann nicht nach:

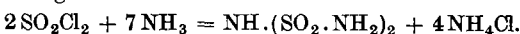


sondern nach:



Im Laufe ihrer Untersuchungen über Amide der Schwefelsäure fanden Fritz Ephraim und M. Gurewitsch<sup>81)</sup>, daß die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aminosulfosäure nach:

$\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{PCl}_5 = \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$  verläuft, und daß das entstehende Chloridamid der Schwefelsäure sofort mit dem durch Zersetzung eines zweiten Moleküls Pentachlorid entstehenden Phosphortrichlorid eine schöne krystallisierende Doppelverbindung  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{PCl}_3$  liefert, die so stabil ist, daß sie sich bei dem Versuche, sie in ihre Komponenten zu zerlegen, vollständig zersetzt. Die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Aminosulfosäure liefert das Ammoniumsalz der Chlorsulfosäure  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONH}_4$ . Beim Eintropfen von Sulfurylchlorid in flüssiges Ammoniak vollzieht sich glatt Reaktion nach:



Es entstehen Ammoniumsalze des Iminosulfamids, gemischt mit Ammoniumchlorid. Das Gemenge wird angesäuert, bei gelinder Wärme verdampft oder bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet, wobei eine Mischung von Ammoniumchlorid, Ami-

selben Autoren, Z. physik. Chem. **70**, 88 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1104.

<sup>79)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1517 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 365.

<sup>80)</sup> D. R. P. 229 274 (1909); Chem. Zentralbl. 1911, I, 178; diese Z. **24**, 88 (1911).

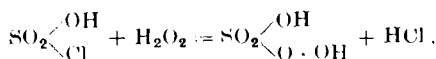
<sup>81)</sup> Berl. Berichte **43**, 138 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 724.



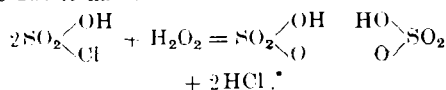
nosulfosäure und Sulfamid entsteht; von diesen Produkten ist nur das Sulfamid in trockenem Essigester löslich und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel in großer Reinheit aus.

Ein überraschend einfaches Verfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid hat die A.-G. für Anilinfabrikation<sup>82)</sup> aufgefunden. Die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor erfolgt glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn man die beiden Gase in Essigsäureanhydrid einleitet. Nach erfolgter Absorption trennt man das Sulfurylchlorid durch fraktionierte Destillation vom Essigsäureanhydrid, das nun sofort wieder zum Lösen neuer Mengen von Chlor und Schwefeldioxyd benutzt werden kann.

Interessante Umsetzungen zwischen Säurehalogeniden und Wasserstoffperoxyd hat J. D'Ans<sup>83)</sup> entdeckt und mit W. Friederich<sup>84)</sup> beschrieben. Als Beispiel sei angeführt, daß man durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Chlorsulfonsäure je nach den Versuchsbedingungen zur Caro'schen Säure und zur Perschwefelsäure gelangen kann. Die erstere Reaktion vollzieht sich nach:



die zweite nach:



Die Bereitung der durch K. A. Hofmann's schöne Untersuchungen neuerdings in den Vordergrund des Interesses gerückten Perchlorsäure gelingt nach Frank C. Mathers<sup>85)</sup> am besten, wenn man je 20 g Natriumperchlorat mit 25–30 ccm konz. Salzsäure zersetzt, den aus Natriumchlorid bestehenden Niederschlag zehnmal mit je 1 ccm konz. Salzsäure nachwäscht und letztere aus dem Filtrate bei 135° vertreibt. So dargestellte Perchlorsäure ist frei von Chloriden. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie; nur ungefähr 1% Natriumperchlorat verbleibt in den Rückständen, während die übrigen 4% in der Perchlorsäure als Natriumsalz enthalten sind.

Wertvolle Untersuchungen, die gleichzeitig wohl die längere Zeit andauernden Diskussionen über die Formel bzw. das Molekulargewicht der Unterphosphorsäure beendigen werden, teilten Arthur Rosenheim und J. Pinsker<sup>86)</sup> mit. Es gelang den Vff., ein neues Verfahren zur Darstellung von Unterphosphorsäure auszuarbeiten, das auf der Elektrolyse eines schwach angesäuerten Bades (1–2%ige Schwefelsäure oder

3–5%ige Ameisensäure) zwischen einer Anode aus Metallphosphid (am besten Kupferphosphid) und einer aus dem in dem Phosphide enthaltenen Metalle bestehenden Kathode bei gewöhnlicher Temperatur und einer Polspannung von 3 bis 10 Volt beruht. Die Methode liefert Ausbeuten bis zu 60%; als Nebenprodukt entsteht nur Orthophosphorsäure. Was nun die Formel der Unterphosphorsäure anlangt, so ergibt sich, daß der Säure das Molekulargewicht  $\text{H}_2\text{PO}_3$  zukommt. Durch die Annahme, daß aber Unterphosphorsäure in wässriger Lösung stark assoziiert ist, werden alle der Formel  $\text{H}_2\text{PO}_3$  scheinbar widersprechenden Tatsachen bestens aufgeklärt.

Die Bereitung von Phosphomonopersäure,  $\text{H}_3\text{PO}_5$ , und von Perphosphorsäure,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , gelang Julius Schmidlin und Paul Massini<sup>87)</sup> dadurch, daß sie Perhydrol auf Phosphorperoxyd bzw. auf sirupöse Pyrophosphorsäure einwirken ließen. Beide Säuren zeichnen sich durch große Oxydationsfähigkeit aus; so führt z. B. Phosphomonopersäure Mangansalze schon in der Kälte in Permangansäure über.

Armand Gautier<sup>88)</sup> findet, daß die Reduktion des Kohlendioxyds durch Wasserstoff bei etwa 400° einsetzt und zur Bildung von Wasser, Kohlendioxyd und ein wenig Methan führt. Die Bildung des letzteren nimmt mit der relativen Menge an gleichzeitig vorhandenem Wasserstoff und mit der Geschwindigkeit zu, mit der der gebildete Kohlenwasserstoff der Wirkung der Rotglut entzogen wird. Zwischen 450 und 650° bildet sich auch eine Spur von Formaldehyd, der bereits bei 950° vollständig verschwindet; Ameisensäure wurde nicht einmal in Spuren aufgefunden. Ein Gemenge von Kohlenoxyd und überschüssigem Wasserdampf reagiert bei 1300° unter Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxyd; zwischen 550° und 880° entsteht außerdem eine Spur von Formaldehyd, aber wiederum keine Ameisensäure.

Nach den Versuchen von Daniel Berthelot und Henri Gauduchon<sup>89)</sup> vereinigen sich Kohlenoxyd und Wasserstoff bei ultravioletter Bestrahlung zu Formaldehyd, der sich dabei polymerisiert. Umgekehrt wird Formaldehyd bei gleicher Behandlung in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten; ist diese Zersetzung von einer Wärmeentwicklung begleitet, so entsteht außerdem auch etwas Kohlendioxyd und Methan. — Kohlenoxyd und Sauerstoff verbinden sich unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen teilweise zu Kohlendioxyd, während letzteres Gas unter denselben Bedingungen zu einem geringen Teile in Sauerstoff und Kohlenoxyd zerlegt wird. Diese Spaltung wird durch Phosphor oder durch Wasserstoff deutlich gemacht: im ersteren Falle bleibt, da der Sauerstoff absorbiert wird, Kohlenoxyd allein übrig; im letzteren Falle

<sup>82)</sup> D. R. P. 226 218 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1172; diese Z. **23**, 2295 (1910).

<sup>83)</sup> D. R. P. 228 665 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1789.

<sup>84)</sup> Berl. Berichte **43**, 1880 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 363.

<sup>85)</sup> J. Am. Chem. Soc. **32**, 66 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 725; diese Z. **23**, 765 (1910).

<sup>86)</sup> Berl. Berichte **43**, 2003 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 437; diese Z. **24**, 282 (1911). Vgl. Arthur Rosenheim, R. J. Meyer und J. Koppel, D. R. P. 230 927 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 600; diese Z. **23**, 2338 (1910); **24**, 522 (1911).

<sup>87)</sup> Berl. Berichte **43**, 1162 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1919; diese Z. **23**, 1293 (1910). S. auch J. D'Ans und W. Friederich, Berl. Berichte **43**, 1880 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 363.

<sup>88)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1564 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 451.

<sup>89)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1690 (1910); J. Pharm. Chim. [7] **2**, 5 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 558, 876.

vereinigt sich der Wasserstoff einerseits mit dem Kohlenoxyd zu Formaldehyd und andererseits mit dem Sauerstoff zu Wasser. — Endlich wurde beobachtet, daß die Quecksilberlampe auf ein Gemenge von Kohlenoxyd und Ammoniak unter Bildung von Formamid einwirkt.

Lüdwig Mond, Heinrich Hirtz und Matthewman Dalton Cowap<sup>90)</sup> fanden bei ihren Studien über Metallcarbonyle, daß Kobalttetracarbonyl oberhalb 51° in Kohlenoxyd und das wenig beständige, aus Benzol in schwarzen Krystallen krystallisierende Kobalttricarbonyl zerfällt. Ferropentacarbonyl entsteht bei 180° und 150—250 Atm., Molybdänhexacarbonyl bei 200° und 150 Atm.; letzteres bildet weiße, leicht sublimierende Krystalle. Während bei Mangan, Chrom, Wolfram, Palladium und Rhodium keine Anzeichen einer Reaktion mit Kohlenoxyd beobachtet wurden, scheint sich Ruthenium bei 300° und 350—450 Atm. Druck mit dem Gase zu verbinden.

Die Einwirkung von Schwefel und verschiedenen seiner Verbindungen auf Nickel-tetracarbonyl haben Sir James Dewar und Humphrey Owen Jones<sup>91)</sup> ausführlich beschrieben; sie haben bei diesen Arbeiten das später noch zu erwähnende polymere Kohlenmonosulfid entdeckt.

Ich will kurz an die vortrefflichen Untersuchungen über Glas erinnern, die F. Mylius<sup>92)</sup> im vergangenen Jahre publiziert hat, und auf das von dem Schlesischen Laboratorium für Tonindustrie Felix Singer<sup>93)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur Herstellung von Ultramarinfarben und von Ultramarinen analog zusammengesetzten Farbstoffen, das auf der Umsetzung von Zeolithen bzw. zeolithartigen Stoffen mit verschiedensten, meist Schwefel enthaltenden Substanzen beruht, aufmerksam machen, um mich einem Gebiete zuzuwenden, auf dem im Jahre 1910 besonders interessante Forschungsergebnisse zu verzeichnen sind: den Manganaten und Permanganaten.

Schmilzt man ein Manganoxyd mit überschüssigem Alkalicarbonat oder -hydroxyd bei Gegenwart von sauerstoffhaltigen Gasgemischen, so macht, wie O. Sackur<sup>94)</sup> gefunden hat, die Sauerstoffaufnahme halt, wenn das Verhältnis von aktivem Sauerstoff zu Mangan einen bestimmten Wert (für Kaliumcarbonat und -hydroxyd

oxyd 1,6, für die entsprechenden Natriumverbindungen 1,5) erreicht hat, ohne Rücksicht auf die Konzentrationsverhältnisse des Mangans in der Schmelze und den Partialdruck des Sauerstoffs. Hieraus folgt, daß die Wertigkeit des Mangans in den entstehenden Produkten, die sich übrigens auch durch die Farbe der Schmelzen unterscheiden, von der Natur des Alkalimetalls abhängt. Sackur erteilt diesen Manganmanganaten die Formeln  $Mn_5O_{13}$ ,  $5K_2O$  und  $Mn_5O_5$ ,  $2Na_2O$  zu<sup>95)</sup>.

Im Interesse der elektrolytischen Darstellung von Kaliumpermanganat haben P. Askenasy und S. Klonowsky<sup>96)</sup> auch eingehend die Faktoren untersucht, die die Ausbeute einer Mischung von Braunstein und Kaliumhydroxyd an Manganat bestimmen. Entgegen früheren Angaben wurde gefunden, daß die Dissoziation von Mangandioxyd in Manganioxyd und Sauerstoff reversibel verläuft. Die Ausbeute an Manganat in Gemengen von Kaliumhydroxyd mit überschüssigem Manganioxyd oder Mangandioxyd, die längere Zeit im Luft- oder Sauerstoffstrom verschieden hoch erhitzt worden sind, wächst entsprechend dem Massenwirkungsgesetze mit zunehmender Konzentration des Sauerstoffs und abnehmender Konzentration des Wasserdampfes im Gasstrom. Jeder Temperatur entspricht ein minimaler Sauerstoffdruck, unterhalb dessen keine Manganatbildung eintritt. Die Ursache hierfür ist die Dissoziation des Manganats in Sauerstoff und Manganit. Doch gelangt man durch Abpumpen des abgespaltenen Sauerstoffs zu einem sauerstoffreicheren Produkte als  $K_2MnO_3$ , wahrscheinlich zu einer festen Lösung von Manganat in Manganit, die auch bei 1000° einen sehr geringen Dissoziationsdruck besitzt. Bei der elektrolytischen Oxydation des Manganats zu Permanganat erhält man auch ohne Diaphragma eine relativ günstige Ausbeute an Permanganat, wenn man für kleine kathodische Stromdichte sorgt. Dann setzt sich der Braunstein als festhaftender Überzug an der Kathode ab, und die Verunreinigung der Anodenflüssigkeit wird vermieden. Immer wird bedeutend mehr Permanganat durch den Anodenvorgang gebildet, als an der Kathode reduziert wird. An Platinelektroden erhält man größere Ausbeuten, als an Eisenelektroden; die Temperatur ist zweckmäßig auf 60° zu halten. Nach Versuchen von K. Brand und J. E. Ramsbottom<sup>97)</sup> sind unter sonst gleichen Bedingungen die Stromausbeuten an Nickel bedeutend besser, als an Eisen. Möglicherweise liegt das daran, daß intermediär entstehendes Nickelperoxyd als Sauerstoffüberträger wirkt.

Von den verschiedenen Untersuchungen, die unsere Kenntnisse von den Metalloxyden erweiterten, scheinen, neben der Mitteilung von Otto Ruff und Ferd. Bornemann<sup>98)</sup>

<sup>90)</sup> J. Chem. Soc. **97**, 798 (1910); Z. anorg. Chem. **68**, 207 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 2075; II, 1703.

<sup>91)</sup> Proc. Royal Soc. **83** [A], 408, 526 (1910); J. Chem. Soc. **97**, 1226 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1596, 1923; II, 1040.

<sup>92)</sup> Z. anorg. Chem. **67**, 200 (1910); Berl. Berichte **43**, 2130 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 504, 505; diese Z. **23**, 1918 (1910); F. Mylius und E. Groschuff, Deutsche Mechan.-Ztg. 1910, 41; Sprechsaal **43**, 217 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1551; diese Z. **23**, 1054 (1910).

<sup>93)</sup> D. R. P. 221 344 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1857; diese Z. **23**, 1241 (1910). S. auch Jos. Hoffmann, Chem.-Ztg. **34**, 821 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1508.

<sup>94)</sup> Berl. Berichte **43**, 381, 448 (1910); Z. f. Elektrochem. **16**, 649, (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 802, 803; II, 953.

<sup>95)</sup> Vgl. auch V. Auger, Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 470 (1910); **151**, 69 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1416; II, 718.

<sup>96)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 104, 170 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 803, 1221; diese Z. **23**, 1086 (1910).

<sup>97)</sup> J. prakt. Chem. [2] **82**, 336 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1739.

<sup>98)</sup> Z. anorg. Chem. **65**, 429 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1691; diese Z. **23**, 1134 (1910).

über die Oxyde des Osmiums, folgende besonders erwähnenswert zu sein:

Nach Versuchen von Otto Ruff<sup>99)</sup> verdampft Aluminiumoxyd bei 5 mm Druck sehr lebhaft bei Temperaturen über 1900°; im Stickstoffstrom ist die Substanz bei 2065° zu einer dünnen Flüssigkeit geschmolzen. Calciumoxyd beginnt bei gegen 2000° lebhaft zu verdampfen und liefert im Stickstoffstrom bei 2035° einen Filz stark lichtbrechender Nadeln. Magnesiumoxyd erweist sich nach dem Erhitzen im Stickstoffstrom auf 2100° als durchscheinend krystallinisch, zeigt jedoch bei dieser Temperatur schon sehr schnelles Verdampfen.

Pierre Camboulives<sup>100)</sup> unterwarf zahlreiche Oxyde bei höheren Temperaturen der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid dämpfen und beobachtete in den meisten Fällen Bildung der betreffenden Chloride. Dieses Verfahren erscheint vor allem als eine für die Chloride der seltenen Erdmetalle brauchbare Darstellungsmethode. Über ähnliche und meist zu gleichen Resultaten führende, unter Verwendung von Lösungen von Chlorin Kohlenstofftetrachlorid angestellte Versuche haben Arthur Michael und Arthur Murphey jr.<sup>101)</sup> berichtet. (Schluß folgt.)

## Über den Wert von Laboratoriumsversuchen für die Holzimprägnierung.

VON ROBERT NOWOTNY,

Oberbaurat im Handelsministerium in Wien.

(Eingeg. 21./3. 1911.)

Es ist eine wiederholt gewürdigte Tatsache, daß neuerer Zeit der Imprägniertechnik wesentlich mehr Aufmerksamkeit gewidmet wird, als früher, und daß von verschiedenen Seiten wertvolle Anregungen gegeben wurden, die zu eingehender Behandlung der hierher gehörigen Kapitel Anlaß gaben.

An Vorschlägen zur Verbesserung der Haltbarkeit von Hölzern hat es nie gefehlt: es gibt fast keine bemerkenswerte Gruppe von chemischen Verbindungen, die nicht schon als Imprägniermittel empfohlen worden wäre, allerdings, wie die Praxis zeigt, nur in wenigen Fällen mit dem erwünschten Enderfolge. Die Ursache hierfür mag wohl mit darin liegen, daß die Erprobung der konservierenden Mittel vor Jahren zumeist ohne wissenschaftliche Grundlage und ziemlich planlos vor sich ging. In der Hinsicht haben sich die Verhältnisse neuerer Zeit wohl geändert; die Bearbeitung dieser Gebiete wird in systematischer Weise in Angriff genommen, und die Anschauung bricht sich Bahn, daß die Einführung neuer Imprägniermittel auf umfassenderen

chemischen und mykologischen Untersuchungen fußen sollte.

Wie notwendig die längere Erhaltung eingebauten Holzes ist, wird heute auch in waldreichen Gegenden, z. B. in Nordamerika, anerkannt. Der Umstand, daß dem ungeheuer steigenden Verbräuche des Bauholzes durch das langsame Wachstum der Waldbestände nicht das Gleichgewicht gehalten wird, gibt überall zu denken. Wenn es nun auch einige recht gut erprobte Mittel zur Konservierung des Holzes gibt, wie Teeröl (Kresotöl), Quecksilberchlorid usw., so kann man sich hiermit doch nicht auf die Dauer begnügen und auf die Heranziehung anderer Mittel von vornherein verzichten. Es ist ja nicht ausgeschlossen, daß immer wieder Stoffe gefunden werden, die sich den vorhandenen oder neuen Bedürfnissen der Praxis besser anpassen, die eine Verbilligung der Imprägnierprozesse ermöglichen und allenfalls von gewissen Nachteilen der bisherigen Mittel frei sind. All dies weist darauf hin, daß es im eminent wirtschaftlichen Interesse jedes Konsumenten gelegen sein müsse, wenn Schritt für Schritt in fachgemäßer Weise der Kreis erfolgreicher Imprägniermittel erweitert wird.

Da ist nun vorerst die Frage zu beantworten, in welcher Weise der Einführung solcher Mittel vorgearbeitet werden könne. Früher wurde wohl einfach die Erprobung direkt unter Verhältnissen vorgenommen, wie sie die Praxis ergab. Man baute also versuchsweise Hölzer so ein, wie es den betreffenden Bedürfnissen wirklich entsprach; weil man aber gar keine sonstigen Anhaltspunkte hat, muß man die Wirkung des Imprägniermittels abwarten, was offenbar eine lange Beobachtungszeit erfordert. Überdies können solche Versuche, falls halbwegs in größerem Maßstabe unternommen, auch recht riskant werden, wenn noch zu wenig Erfahrungen über die neue Methode vorliegen. Daraus ergibt sich, daß die praktische Erprobung in größerem Umfange nur mit Mitteln eingeleitet werden sollte, über deren Wirksamkeit man schon einigermaßen Aufschlüsse erhalten hat, was eben durch aufklärende Vorversuche geschehen kann. Man wird also trachten müssen, an der Hand solcher Vorarbeiten eine strenge Auslese in der Fülle der vorgeschlagenen neuen Mittel zu treffen, um nur mit den wirklich Erfolg versprechenden weiteren Versuche in größerem Maßstabe durchzuführen.

Eine solche Sichtung neuer Mittel und Methoden kann nun bis zu einem gewissen Grade durch richtig angeordnete Versuche im Laboratorium stattfinden. Hierbei ist es möglich, durch vergleichende Versuche eine vorläufige Erprobung in verhältnismäßig kurzer Zeit auszuführen und namentlich die minder wirksamen Mittel von vornherein gänzlich auszuschneiden, wodurch sich schon ein großer Vorteil erreichen läßt, da die für eine umfangreichere Ausprobung riskanten Methoden eliminiert werden, und das Versuchsfeld der großen Praxis von unnützem Ballast freigehalten wird.

Selbstverständlich müssen die im Laboratorium erhaltenen Ergebnisse mitentsprechender Vorsicht auf die Praxis übertragen werden; es darf eben nicht außer acht gelassen werden, daß die Hölzer bei der praktischen Verwendung doch oft unter Verhältnissen stehen, die

<sup>99)</sup> Berl. Berichte **43**, 1564 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 181; diese Z. **23**, 2002 (1910).

<sup>100)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 175, 221 (1910); Bl. Soc. Chim. [4] **7**, 616 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 989, 990; II, 861.

<sup>101)</sup> Am. Chem. J. **44**, 365 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1864; diese Z. **24**, 566 (1911).