

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 21.

26. Mai 1911.

Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1910.

Von A. GUTBIER.

(Schluß von Seite 928.)

Nitride.

Es gelang Franz Fischer und Fritz Schröter¹⁰²⁾ mittels eines sinnreichen Verfahrens (Reaktion der Metaldämpfe des Lichtbogens mit einem flüssigen Gemisch von 10% Stickstoff und 90% Argon und Konservierung der entstehenden Produkte durch die plötzliche Abkühlung innerhalb dieser Flüssigkeit) eine große Anzahl von Nitriden, sogar die ganz instabilen, wie Quecksilber-, Thallium-, Blei- und Wismutnitrid zu gewinnen. Die Nitride der Elemente mit höherem Atomgewicht, wie z. B. die von Cadmium, Quecksilber, Blei und Wismut, sind explosiv; die übrigen zersetzen sich bei vorsichtigem Erhitzen entweder nur unter schwacher Verpuffung oder überhaupt ganz ruhig. Abgesehen von der ersten Gruppe des periodischen Systems zeigte sich ganz allgemein, daß die linken Vertikalreihen des Systems nur Elemente enthalten, die bei Zimmertemperatur beständige Nitride bilden, während die rechten Vertikalreihen nur solche Elemente aufweisen, deren Nitride bei gewöhnlicher Temperatur instabil sind und durch Stoß oder Wärme zur Zersetzung gebracht werden. Alle diese Verbindungen sind Derivate des Ammoniaks, nicht etwa Salze der Stickstoffwasserstoffsäure; sie sind also wahre Nitride.

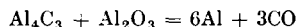
F. W. Dafert und R. Miklausz¹⁰³⁾ fanden, daß sich metallisches Lithium in einem Strome von trockenem, reinem Stickstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Stunden glatt in amorphes Lithiumnitrid, Li_3N , bei erhöhter Temperatur in ein krystallisiertes Produkt von der gleichen Zusammensetzung verwandelt. Das amorphe Nitrid absorbiert Wasserstoff in der Wärme lebhaft und zwischen 220° und 250° unter Bildung von Trilithiumammonium, Li_3NH_4 , das bei 480° unter Abspaltung von Wasserstoff in Trilithiumamid, Li_3NH_2 , und beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 600° bis 800° unter Schmelzen über Lithiumimid in Lithiumhydrid übergeht. Aus dem krystallisierten Nitrid gelingt die Darstellung von Trilithiumammonium ebenso wenig, wie aus dem erhitzten amorphen Nitride; die Absorption des Wasserstoffs beginnt unter diesen Bedingungen erst bei 440° und führt direkt zur Bildung von Trilithiumamid.

¹⁰²⁾ Berl. Berichte **43**, 1465 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 9; diese Z. **23**, 1386 (1910).

Wird 10%iges Bariumamalgam in einem eisernen Schiffchen im Stickstoffstrome langsam auf 1000° erhitzt, so entsteht, wie D. Wolk¹⁰⁴⁾ mitteilt, reines, nur Spuren von Eisen enthaltendes Bariumnitrid, Ba_3N_2 . Steigert man dagegen die Temperatur schnell, so daß die Masse ins Schmelzen kommt, dann enthält das Reaktionsprodukt weit mehr Eisen, und zwar wahrscheinlich in Form von Eisennitrid, FeN .

Erhitzt man sehr fein gepulvertes Aluminium im trockenen Ammoniakstrome, so ist nach Versuchen von Daffy Wolk¹⁰⁵⁾ die günstigste Bildungstemperatur für Aluminiumnitrid, Al_2N_3 , 820° bis 850°. Unterhalb 700° findet keine merkliche Fixierung von Stickstoff statt; bei 1000° geht die Absorption des Gases ziemlich schnell vor sich, während das Reaktionsprodukt oberhalb 1100° zusammensintert, sich zersetzt und keine konstante Zusammensetzung mehr zeigt.

Ottokar Serpek¹⁰⁶⁾ fand, daß beim langsamen Erhitzen eines Gemisches von Tonerde und Kohle im Stickstoffstrom bei ungefähr 1100° merkliche Stickstoffbindung eintritt. Bei 1500° werden in ungefähr einer Viertelstunde bis zu 5% Stickstoff absorbiert; bei 1700° wird die Absorption unter deutlicher Entbindung von Kohlenoxyd, das aus dem intermediär gebildeten Aluminiumcarbid und der Tonerde nach:



gebildet wird, sehr viel energischer und bei 1800° bis 1850° verläuft die Reaktion geradezu stürmisch. Das Endprodukt stellt fast chemisch reines Aluminiumnitrid mit einem Gehalte von durchschnittlich etwa 30% Stickstoff dar¹⁰⁷⁾.

Sulfide.

F. M. Jaeger¹⁰⁸⁾ hat durch Ermittlung der Erstarrungspunkte von Schwefel-Tellurgemischen festgestellt, daß die beiden Ele-

¹⁰³⁾ Wiener Monatshefte **31**, 981 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 459.

¹⁰⁴⁾ Bll. Soc. Chim. [4] **7**, 830 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1442.

¹⁰⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **151**, 318 (1910); Bll. Soc. Chim. [4] **7**, 768 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1026.

¹⁰⁶⁾ D. R. P. 216 746 (1908); 224 628 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, I, 212; II, 697; diese Z. **23**, 228, 2292 (1910).

¹⁰⁷⁾ Vgl. auch E. Kohn-Abrest, Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 918, 1757 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1955; II, 628 und J. O. Serpek, Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1520 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 367.

¹⁰⁸⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam **18**, 606 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1679.

mente keine Verbindungen miteinander eingehen, sondern lediglich zwei Reihen von Mischkrystallen verschiedener Krystallform bilden.

Alfred Stock¹⁰⁹⁾ berichtete über die Fortsetzung seiner in vielen Beziehungen, u. a. auch für die rein präparative anorganische Chemie so wichtigen Untersuchungen über die Schwefelphosphorverbindungen. Als Resultat aller seiner Studien hat sich die Tatsache ergeben, daß von den zahlreichen bisher beschriebenen Phosphorsulfiden nur drei, nämlich P_4S_3 , P_4S_7 und $(P_4S_{10})_2$, als einheitliche Verbindungen anzusehen sind. — Zur Bereitung von Tetraphosphorsulfid, P_4S_3 , empfiehlt es sich, einen erheblichen Überschuß von rotem Phosphor mit Schwefel möglichst hoch, bis zum kräftigen Destillieren der Produkte zu erhitzen, und das Sulfid durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zu isolieren. Der Reinigung liegt die Tatsache zugrunde, daß diese Verbindung gegen Wasser beständiger ist, als die anderen Phosphorsulfide. Das Produkt wird schließlich aus Benzol umkrystallisiert; es besitzt im möglichst reinen Zustande die Schmelzkonstanten 171° — $171,5^\circ$ — $172,5^\circ$. — Zur Gewinnung von Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7 , arbeitet man auf ein Gemisch von P_4S_7 mit wenig P_4S_3 hin und krystallisiert das Rohprodukt aus Schwefelkohlenstoff um. Die Schmelzkonstanten der reinen Verbindung sind 305° — 308° — 310° . — Für die Reindarstellung von Phosphorpentasulfid (Tetraphosphordekasulfid), P_2S_5 (P_4S_{10}), wird das Kekulé'sche Verfahren benutzt. Man reinigt das Rohsulfid durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und trocknet die hellgelben Krystalle bei 100° im Wasserstoffstrom. Das reine Sulfid zeigt die Schmelzkonstanten 286° — 288° — 290° und besitzt in Schwefelkohlenstoff das Molekulargewicht P_4S_{10} ; wahrscheinlich ist dann auch das feste Produkt als P_4S_{10} aufzufassen.

Die Bildung eines polymeren Kohlenmonosulfids wiesen James Dewar und Humphrey Owen Jones¹¹⁰⁾ bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Nickel tetracarbonyl nach. Es ist ein braunes Pulver, das von konz. Schwefelsäure purpurbraun aufgenommen wird; aus dieser Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Dasselbe Produkt wurde auch bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Schwefelkohlenstoff beobachtet.

Siliciummonosulfid wurde von Livio Cambi¹¹¹⁾ durch Erhitzen von Ferrosilicium mit Schwefelpulver in zwei Formen, einer kompakten schwarzen und einer pulverförmigen gelben gewonnen. Die schwarze Modifikation ist eine wahre Verbindung, nicht etwa ein Gemenge von amorphem Silicium und dem Disulfid. Die

gelbe Modifikation zeigt keine Krystalle und ist weit unbeständiger; sie entwickelt an der Luft Schwefelwasserstoff und nimmt eine weiße Färbung an.

Mit dem Tantalsulfid haben sich Heinrich Biltz und Carl Kircher¹¹²⁾ beschäftigt. Diese Untersuchung lehrt, daß Tantaloxyd von Schwefelwasserstoff nur wenig angegriffen wird, während es sich mit Schwefelkohlenstoff enthalten dem Schwefelwasserstoff schon bei 650° weitgehend umsetzt; oberhalb 700° erhält man leidlich reine Präparate und oberhalb 900° unschwer reines Tantalsulfid. Die Verbindung besitzt die Formel Ta_2S_5 und ist bis 1300° beständig.

Halogenide, Phosphide, Boride, und Carbide.

Hier ist zunächst auf eine Untersuchung von Franz Fischer und Karl Thiele¹¹³⁾ aufmerksam zu machen, die das Verhalten verschiedener Sauerstoffverbindungen gegen Flußsäure behandelt, und ferner die interessante Mitteilung von Erich Müller und Paul Koppé¹¹⁴⁾ über die Bereitung von Manganfluoriden hervorzuheben. Die letztgenannten Autoren fanden, daß sich die Fluoride des dreiwertigen Mangans sehr einfach bilden, wenn man Lösungen von Permanganat mit solchen von Mangansalzen bei Gegenwart von Flußsäure vermischt. Die Reaktion vollzieht sich hierbei hauptsächlich nach:



Ebenso wie Permanganat wirkt auch Mangandi-oxyd. Um kaliumfreies Manganfluorid herzustellen, bedient man sich vorteilhaft der elektrolytischen Erzeugung von Manganoxiden und ihrer Lösung in Flußsäure.

Die Verbindungen des Selen mit Chlor und Brom hat Ernst Beckmann¹¹⁵⁾ gemeinschaftlich mit Rud. Hanslian eingehend studiert. Während bekanntlich bei Schwefel und Chlor drei Verbindungen (S_2Cl_2 , SCl_2 und SCl_4) nachgewiesen worden sind, vereinigt sich Selen mit Chlor nur zu den Verbindungen Se_2Cl_2 und $SeCl_4$; eine höher chlorierte Verbindung ließ sich nicht darstellen. Durch siedendes Brom wird aus Schwefel nur die Verbindung S_2Br_2 gebildet; bei Selen, das in Brom nur sehr wenig löslich ist, entstehen dagegen Mischungen von Se_2Br_2 und $SeBr_4$.

Die Mitteilung von Arthur Rosenheim und Franz Kohn¹¹⁶⁾ über das sog. Molybdändichlorid bringt den Beweis, daß die gereinigte Verbindung die Zusammensetzung Mo_3Cl_6 , HCl , $4H_2O$ besitzt; wahrscheinlich kommt ihr die Konstitution $[Mo_3Cl_6, H_2O]$, HCl , $3H_2O$ zu. — Otto Ruff und Ferd. Bornemann¹¹⁷⁾

¹¹²⁾ Berl. Berichte **43**, 1636 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 286.

¹¹³⁾ Z. anorg. Chem. **67**, 302 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 943.

¹¹⁴⁾ Z. anorg. Chem. **68**, 160 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1867.

¹¹⁵⁾ Z. physik. Chemie **70**, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1485.

¹¹⁶⁾ Z. anorg. Chem. **66**, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1776.

¹¹⁷⁾ Z. anorg. Chem. **65**, 429 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1691; diese Z. **23**, 1134 (1910).

¹⁰⁹⁾ Berl. Berichte **43**, 150, 413, 1223 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 897, 898, 2007; diese Z. **23**, 1737 (1910); D. R. P. 226 312 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1263; diese Z. **23**, 1199 (1910).

¹¹⁰⁾ Proc. Royal Soc. **83** [A], 408, 526 (1910); J. chem. soc. **97**, 1226 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1596, 1923; II, 1040.

¹¹¹⁾ Atti del Accad. dei Lincei [5] **19**, II, 294 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II., 1863.

haben die Chloride des Osmiums, OsCl_4 , OsCl_3 und OsCl_2 , dargestellt und deren Eigenschaften in mustergültiger Weise festgelegt.

Der Bericht über die Halogenide mag mit einem Hinweise auf jene ausgezeichnete Untersuchung geschlossen werden, die F. Foerster und J. Yamasaki¹¹⁸⁾ über die Elektrolyse der Alkalibromide ausgeführt haben. Die Forscher finden in Übereinstimmung mit Horst Kretzschmar¹¹⁹⁾, daß der primäre Anodenvorgang in der Entladung von Bromionen besteht, die sekundär mit dem vorhandenen freien Alkali unter der Bildung von Hypobromit reagieren. In neutraler Lösung findet weiter Oxydation zu Bromat, in alkalischer Lösung nebenher ein Entladung von Hydroxylionen statt, die zum Teil zur Sauerstoffentwicklung, zum Teil zur elektrochemischen Bildung von Bromat führt.

Zwei neue Phosphide des Nickels, NiP_2 und NiP_3 , hat Pierre Jolibois¹²⁰⁾ beim Erhitzen einer 5% Nickel enthaltenden Nickel-Zinnlegierung mit Phosphor aus den Reaktionsprodukten isolieren können.

J. Hoffmann¹²¹⁾ setzte seine Untersuchungen über die Goldschmidtschen Boride fort. Er ist zu der Erkenntnis gelangt, daß die von ihm studierten Mangan- und Eisenboride keine chemischen Verbindungen sind.

Bei der Zersetzung des Acetylen und anderer Kohlenwasserstoffe durch Magnesium gelang es J. Novák¹²²⁾, die Existenz zweier wohldefinierter Carbide, MgC_2 und Mg_2C_3 , nachzuweisen, die sich durch ihr Verhalten gegen Wasser voneinander unterscheiden. Das erstere wird unter Rückbildung von Acetylen, das zweite unter Entwicklung von Allylen zersetzt.

Legierungen.

Auch auf diesem Gebiete der anorganischen Chemie ist im Jahre 1910 außerordentlich viel geleistet worden; so viel, daß es verlockend erschiene, einen nur den Legierungen gewidmeten Jahresbericht zu verfassen¹²³⁾. Ich muß mich hier natürlich auf die Wiedergabe einiger weniger Forschungsergebnisse beschränken¹²⁴⁾.

¹¹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **16**, 321 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 68.

¹¹⁹⁾ Z. f. Elektrochem. **10**, 789 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, 1279.

¹²⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 106 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 998.

¹²¹⁾ Z. anorg. Chem. **66**, 361 (1910); Chem.-Ztg. **34**, 1045, 1349 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 2064; II, 1526; 1911, I, 538.

¹²²⁾ Z. physik. Chem. **73**, 513 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 550.

¹²³⁾ Vgl. die Zusammenstellungen von K. Bornemann in der Zeitschrift „Metallurgie“.

¹²⁴⁾ Außer den im Text zitierten Abhandlungen verweise ich noch auf die Mitteilungen von F. Duceilliez, Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 98 (1910); Bil. Soc. chim. [4] **7**, 196, 199, 201, 202, 205, 506 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 904, 1777; II, 547; P. Goerens und K. Ellingen, Metallurgie **7**, 72 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1220; diese Z. **23**, 1342 (1910); Werner Haken, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 229 (1910); Ann. der Physik [4] **32**, 291 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1694, 2071; diese Z. **23**, 460 (1910); Paul

Was zunächst die binären Legierungen anbetrifft, so ist aus der Untersuchung von G. Masing und G. Tammann¹²⁵⁾ anzuführen, daß Lithium mit Natrium und Kalium weder Mischkristalle, noch Verbindungen bildet. Es geht mit Zinn drei Verbindungen, Li_4Sn , Li_3Sn_2 und Li_2Sn_3 , ein und bildet mit Cadmium eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen mit einem Maximum bei 541° und 50 Atom-% Cadmium. Bei 67 Atom-% Cadmium hat die Schmelzkurve einen Knick; die Legierung mit 67,7 Atom-% Cadmium zeigt bei 505° einen Haltepunkt statt eines Krystallisationsintervalls und bei 356° einen Umwandlungspunkt. Man kann daher die Existenz zweier Verbindungen, LiCd und LiCd_2 , annehmen.

Beim Studium verschiedener Telluride nach den Methoden der thermischen Analyse fanden G. Pellini und E. Quercigh¹²⁶⁾ bei Tellur und Natrium die Verbindungen Na_2Te , Na_3Te_2 und Na_5Te_3 auf, während das anderweitig bekannte Na_2Te_3 nicht nachzuweisen war. Tellur und Silber bilden die Verbindungen Ag_2Te und AgTe , Tellur und Gold die Verbindung AuTe_2 .

Wie K. Friedrich und A. Leroux¹²⁷⁾ zeigen, nimmt Nickel nach thermischen Versuchen etwas mehr als 1%, nach der mikroskopischen Untersuchung bis 0,9% Kohlenstoff in fester Lösung auf; bei 1318° und 2,0 bis 2,5% Kohlenstoff liegt ein eutektischer Punkt. Legierungen mit 1% Kohlenstoff sind so grobkristallin und spröde, daß sie sich mit dem Hammer leicht zerschlagen lassen; sie werden mit steigendem Kohlenstoffgehalte bald so zähe, daß man bei der Probenahme die Hobelmaschine benutzen mußte.

Rudolf Ruer und Emil Schütz¹²⁸⁾ untersuchten das System Eisen-Nickel und fanden, daß die Schmelzkurve keine diskontinuierliche Richtungsänderung zeigt; die Temperaturen der beginnenden und vollendeten Erstarrung fallen

Th. Arnemann, Metallurgie **7**, 201 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1824; diese Z. **23**, 1338 (1910); E. Rudolphi, Z. anorg. Chem. **67**, 65 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 142; K. Friedrich, Metallurgie **7**, 257 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 367; diese Z. **23**, 1692 (1910); Witold Broniewski, Rev. de Métallurgie **7**, 341 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 433; Kōtarō Honda, Ann. der Physik [4] **32**, 1003 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 622; Theodor Liesching, Metallurgie **7**, 565 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1739; Giovanni Pellini, Gaz. chim. ital. **40**, II, 42 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1741; N. Kurnakow, N. Puschin und N. Senkowski, J. russ. phys. Ges. **42**, 733 (1910); Z. anorg. Chem. **68**, 123 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1871; Erich Müller und Bernardo Diethelm, diese Z. **23**, 2114 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1947; Matsusuke Kobayashi, Z. anorg. Chem. **69**, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 119 und Wilhelm Geibel, Z. anorg. Chem. **69**, 38 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 201.

¹²⁵⁾ Z. anorg. Chem. **67**, 183 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 439; diese Z. **23**, 1689 (1910).

¹²⁶⁾ Atti del Accad. dei Lincei [5] **19**, II, 350, 415, 445 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1648; 1911, I, 293, 381.

¹²⁷⁾ Metallurgie **7**, 10 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 804.

¹²⁸⁾ Metallurgie **7**, 415 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 441; diese Z. **23**, 2154 (1910).

bei allen Konzentrationen praktisch zusammen. Die Widerstandskonzentrationskurve zeigt bei etwa 35% Nickel ein starkes Maximum, während sich ein Anhalt für die Existenz einer Verbindung FeNi_2 bei 68% Nickel nicht entnehmen ließ.

Nach Versuchen von W. Wahl¹²⁹⁾ sind Kobalt und Gold im flüssigen Zustande vollständig, im festen von 0 bis 5,5% und 96,5 bis 100% Kobalt miteinander mischbar; Verbindungen treten nicht auf. Auch Silber und Natrium sind, wie E. Quercigh¹³⁰⁾ konstatierte, im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis mischbar und bilden beim Erstarren keine Verbindungen. Dagegen bildet Silber mit Cadmium nach G. Bruni und E. Quercigh¹³¹⁾ zwei Verbindungen, AgCd und AgCd_4 , und Silber mit Aluminium nach Witold Broniewski¹³²⁾ ebenfalls zwei Verbindungen, Al_2Ag_3 und AlAg_3 .

Von den Arbeiten, die sich mit ternären Legierungen beschäftigen, seien ebenfalls einige wenige Ergebnisse angeführt.

Wie G. Bruni, C. Sandonnini und E. Quercigh¹³³⁾ in ihrer Untersuchung über die Legierungen von Magnesium, Zink und Cadmium mitteilen, verhalten sich die Legierungen $\text{Cd} + \text{MgZn}_2$ wie ein binäres System; die Legierungen $\text{Zn} + \text{Cd} + \text{MgZn}_2$ bilden ein ternäres Eutektikum bei 256° und 25% Zink und 2% Magnesium. — Nach William Edward Barlow¹³⁴⁾, der die ternären Legierungen von Cadmium, Wismut und Blei studiert hat, liegt der ternäre Gefrierpunkt bei 91,4° bis 91,5°. Die Zusammensetzung ist dann 40,2% Blei, 51,65% Wismut und 8,15% Cadmium. — Aus den Versuchen von Rudolf Vogel¹³⁵⁾ ist zu folgern, daß Eisen, Kupfer und Nickel miteinander ternäre Mischkrystalle bilden. Die Mischungslücke im binären System Eisen-Kupfer wird bei Zugabe von Nickel kleiner und verschwindet schließlich bei der Zusammensetzung 30% Eisen, 30% Kupfer und 40% Nickel. — Über die große Untersuchung, die N. Parravano und E. Viviani¹³⁶⁾ über das ternäre System Kupfer-Antimon-Wismut begonnen haben, kann hoffentlich schon im nächsten Jahresberichte im Zusammenhange berichtet werden.

Auf eine, wenn auch nicht direkt hierher gehörige Mitteilung möchte ich doch noch kurz aufmerksam machen. Wie A. Lissner¹³⁷⁾ berichtet,

¹²⁹⁾ Z. anorg. Chem. **66**, 60 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1335.

¹³⁰⁾ Z. anorg. Chem. **68**, 301 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1871.

¹³¹⁾ Z. anorg. Chem. **68**, 198 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1448.

¹³²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1754 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1032.

¹³³⁾ Z. anorg. Chem. **68**, 73 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1364.

¹³⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **32**, 1390 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 633.

¹³⁵⁾ Z. anorg. Chem. **67**, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 142.

¹³⁶⁾ Atti del Accad. dei Lincei [5] **19**, I, 835; II, 69, 197, 243, 343 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 549, 966, 1283, 1650.

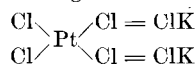
¹³⁷⁾ Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**, 14, (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 694; diese Z. **23**, 668 (1910).

widersteht hochprozentiges, im elektrischen Schmelzofen hergestelltes Ferrosilicium (Metallure von Jouvé) praktisch jedem Säureangriff mit Ausnahme demjenigen der Flußsäure und dürfte einen guten Ersatz des Platins für Abdampfgefäße usw. abgeben. Vorläufig bilden leider noch die Sprödigkeit und leichte Zerbrechlichkeit der aus Ferrosilicium gearbeiteten Gegenstände, sowie die bedeutende, oft noch bei heller Rotglut Bruch bewirkende Kontraktion beim Abkühlen Hindernisse für die praktische Verwendung. Einer Industrie, die vor der Verarbeitung von Quarz nicht zurückschreckte, wird es sicher gelingen, auch diesen Umständen abzuweichen; zu solchen Versuchen möchte ich mit der Wiedergabe der Publikation Lissners im Hinblick auf die horrend hohen Platinpreise Anregung geben.

Verbindungen höherer Ordnung.

In zahlreichen Untersuchungen spiegelt¹³⁸⁾ sich der mächtige Einfluß wieder, den Alfred Werners Lehre ausübt.

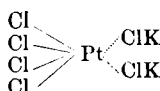
Einen ausgezeichneten experimentellen Beitrag zur Theorie der Doppelsalze bringt P. Pfeiffer in Gemeinschaft mit B. Friedmann und H. Rekaté¹³⁹⁾. Während nach den älteren Anschauungen von Blomstrand und Remsen die Halogendoppelsalze Verbindungen des dreiwertigen Halogens, z. B.



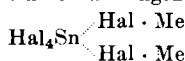
sind, liegen nach der koordinations-theoretischen Auffassung von Werner koordinative Verbindungen zwischen dem Metallatom des einen Halogenids und dem Halogenatom des zweiten Halogenids

¹³⁸⁾ Außer den im Texte angeführten Untersuchungen vgl. auch noch die Abhandlungen von: Marcel Delépine, Bll. Soc. chim. [4] **7**, 55 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 999; A. Rosenheim, A. Garfunkel und F. Kohn, Z. anorg. Chem. **65**, 166 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1120; Arthur Rosenheim, Z. anorg. Chem. **66**, 95 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1873; B. Menschutkin, J. russ. phys. Ges. **42**, 58 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1240; Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums **13**, I, 263, 277, 411 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 154, 378, 379, 381; L. Tschugajew und W. Subbotin, Berl. Berichte **43**, 1200 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 2008; A. d. Grün und J. Husmann, Berl. Berichte **43**, 1291 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 2011; W. Herz, Z. anorg. Chem. **67**, 248 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 369; Fritz Ephraim und Samuel Model, Z. anorg. Chem. **67**, 376, 379 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 719; J. Calzolari, Berl. Berichte **43**, 2217 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 795; Niels Bjerrum, Z. physik. Chem. **73**, 724 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 867; N. Costăchescu, Jassy **6**, 117 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1283; Roberto Salvadori, Gaz. chim. ital. **40**, II, 9, 19 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1444, 1445 und A. Gutbier und C. J. Obermaier, Sitzungsber. d. physik.-mediz. Sozietät zu Erlangen **42**, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 540.

¹³⁹⁾ Liebigs Ann. **376**, 310 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1899.



vor, in denen das negativere Metallatom als Anlagerungszentrum (Zentralatom) dient. Die experimentelle Entscheidung zwischen beiden Theorien ist, wie Pfeiffer zeigt, nach folgender Überlegung möglich: Gelingt es, an einer Reihe von Schwermetallhalogeniden, die dem gleichen Typus MeHal_n entsprechen, aber eine wechselnde Zahl von Halogenatomen besitzen, Alkalihalogenide oder analoge Verbindungen zu addieren, so muß die Zahl der aufgenommenen Moleküle nach Blomstrand und Remsen eine Funktion der im Schwermetallhalogenide vorhandenen Halogenatome, nach Werner hingegen davon unabhängig, also konstant sein. Als experimentelles Material benutzt Pfeiffer die Tetrahalogenide des Zinns und alkylierte und phenylierte Zinnverbindungen von der Zusammensetzung R_2SnHal_2 , R_2SnHal_2 und R_3SnHal . Das Studium lehrte, daß in allen Fällen, in denen Doppelsalze erhalten wurden, zwei Moleküle Pyridinium- bzw. Chinoliniumhalogenid, unabhängig davon, ob im Zinnhalogenid 1, 2, 3 oder 4 Halogenatome vorhanden sind, aufgenommen werden. Diesem Befunde entspricht nur die Koordinationslehre Werners, und die Konstitution der Halogenosalze ist durch das allgemeine Formelbild



wiederzugeben. Die alkyl- oder phenylhaltigen Doppelsalze können demnach als Hexahalogenostanneate aufgefaßt werden, in denen eins der Halogenatome durch Alkyl- oder Phenylreste ersetzt ist.

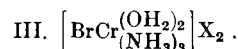
Zahlreiche Bromosalze des Platins hat A. Gutbier mit Fr. Bauriedel und C. J. Obermaier¹⁴⁰⁾ untersucht. Die Kenntnis der Chlorosalze des Osmiums wurde durch Arbeiten von Otto Ruff und Ferd. Bornemann¹⁴¹⁾, sowie von A. Gutbier und K. Maisch¹⁴²⁾ gefördert, und G. Golubkin¹⁴³⁾ hat sich mit den Bromosalzen des Rhodiums beschäftigt.

Den Glanzpunkt aller Untersuchungen, die im vergangenen Jahre über Metallammoniake publiziert worden sind, bedeutet Alfred Werners¹⁴⁴⁾ umfangreiche Mitteilung, in der er die Ergebnisse langjähriger Studien zusammengefaßt hat. Ein kurzer Auszug aus dieser klassischen Arbeit ist leider nicht zu geben; ihr eifriges Studium sei allen wärmstens empfohlen.

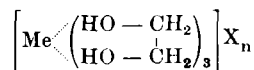
Zur Darstellung von Ammoniakaten empfiehlt G. Poma¹⁴⁵⁾ folgendes Verfahren: Man sättigt eine konz. Ammoniaklösung mit einem leicht

löslichen Erdalkalisalze und gibt die Lösung eines Schwermetallnitrats oder -chlorids hinzu, das leicht Ammoniakate bildet. Dann entsteht eine Verbindung vom Typus $\text{Me}[\text{NH}_3]_6\text{X}_2$, wobei Me das Schwermetall, X das Anion des Erdalkalisalzes ist.

Wie A. Werner¹⁴⁶⁾ fand, bildet sich Triamminchromtetroxyd in guter Ausbeute bei der Einwirkung von konz. Ammoniak auf Pyridinperchromat. Es wird durch kalte konz. Salzsäure in Trichlorotriamminchrom, $(\text{NH}_3)_3\text{CrCl}_3$, übergeführt. Ferner untersuchte Werner noch die Triaquotriammin-[I], Dibromoaquotriammin-[II] und Bromodiaquotriamminchromisalze-[III].



A. d. Grün und E. Boedecker¹⁴⁷⁾ beobachteten, daß wie Äthylenglykol, auch dessen Methylsubstitutionsprodukte die Tendenz haben, sich mit Metallsalzen zu Komplexverbindungen zu vereinigen, die den Hydraten analog konstituiert sind, und deren höchster Typus durch die Formel



veranschaulicht wird. Alle untersuchten Kobalt- und Nickelsalze, sowie Chromchlorid addieren ausnahmslos je 3 Mol. eines jeden Glykols. Diese Komplexverbindungen sind viel weniger beständig als die entsprechenden Metallammoniake. Von den eingelagerten drei Äthylenglykolemolekülen wird eins besonders leicht abgespalten; seine Haftfestigkeit ist vom Metall- und Säureradikal abhängig. — Hier sei auch auf die schönen, einen kurzen Auszug leider nicht gestattenden Arbeiten von R. F. Weinland und seinen Schülern¹⁴⁸⁾ über die Propianatochrom- und Hexaacetatotripyridintrichrombase und über die Hexaacetatotriferri- und Acetatopyridineisenbase aufmerksam gemacht.

Über Additionsprodukte von Zinnhalogeniden an Carbonylverbindungen hat P. Pfeiffer mit O. Halperin, E. Pros und V. Schwarzkopf¹⁴⁹⁾ in einer höchst interessanten Mitteilung berichtet. Für den Anorganiker ist es wichtig, zu erfahren, daß sich von den untersuchten Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren, Säurechloride, Ester und Amide) alle mit Ausnahme der Säurechloride leicht mit Zinnhalogeniden im Verhältnis 1 Mol. Zinnhalogenid: 2 Mol. Carbonylverbindung zu farblosen

¹⁴⁰⁾ Berl. Berichte **43**, 3228 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 57.

¹⁴¹⁾ Z. anorg. Chem. **65**, 429 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1691; diese Z. **23**, 1134 (1910).

¹⁴²⁾ Berl. Berichte **43**, 3234 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 59.

¹⁴³⁾ Bll. Soc. chim. Belg. **24**, 388 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 59.

¹⁴⁴⁾ Liebigs Ann. **375**, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 953.

¹⁴⁵⁾ Atti del Accad. dei Lincei [5] **19**, I, 223; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1955.

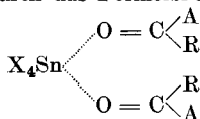
¹⁴⁶⁾ Berl. Berichte **43**, 2286 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1361.

¹⁴⁷⁾ Berl. Berichte **43**, 1051 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1870.

¹⁴⁸⁾ Z. anorg. Chem. **66**, 157, 167 (1910); **67**, 250 (1910); **69**, 158 (1910); Berl. Berichte **43**, 2144 (1910); Ar. Pharm. **248**, 337 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1699; II, 631, 632, 633; 1911, I, 460; diese Z. **23**, 1732 (1910).

¹⁴⁹⁾ Liebigs Ann. **376**, 285 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1896.

oder fast farblosen Additionsprodukten vereinigen. Die Verbindungen sind offenbar Anlagerungsverbindungen des sechswertigen Zinns, in denen das Carbonyl koordinativ einwertig auftritt. Sie besitzen demnach die durch das Formelbild

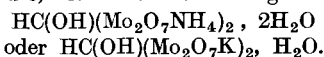


veranschaulichte Konstitution.

Nach Untersuchungen von Ragnar Widman¹⁵⁰⁾ über ammoniakalische Mercuribromidverbindungen¹⁵¹⁾ können im Gleichgewichte mit Lösungen, die Ammoniumbromid, Ammoniak und Mercuribromid in wechselnden Konzentrationen enthalten, die Verbindungen $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, H_2NHgBr , $\text{NH}(\text{HgBr})_2$, $\text{Hg}_2\text{N}_4\text{Br}_6$ und NH_2HgBr als feste Phasen vorkommen. Als Grenzprodukte sind HgO und $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ zu betrachten.

Wie Ed. Chauvenet¹⁵²⁾ gefunden hat, bildet das wasserfreie Thoriumtetrachlorid mit Ammoniak drei Reihen von Verbindungen, von denen die erste Gruppe Additionsprodukte der allgemeinen Formel $\text{ThCl}_4 \cdot x\text{NH}_3$, die zweite Gruppe mehr oder weniger ammoniakalische Chlorhydrate des Thoriumtetramids, die dritte Gruppe schließlich Additionsverbindungen der Zusammensetzung $\text{Th}(\text{NH}_3\text{Cl})_4$, $x\text{NH}_3$ enthält. Oberhalb 120° existiert nur ein einziges Ammoniakderivat, $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, das bei 250° bis 300° in Thoriumtetramid, $\text{Th}(\text{NH}_2)_4$, bei Rotglut in Thoriumimid, $\text{Th}(\text{NH})_2$, übergeht.

Von Untersuchungen auf dem Gebiete der komplexen Säuren ist zu erwähnen, daß A. Miolati¹⁵³⁾ Kaliummolybdatellurat und Ammonium-, sowie Kaliummolybdoformiat darstellte; letztere zeigen, entsprechend den Estern der Orthoameisensäure, die Zusammensetzung



— Fritz Ephraim arbeitet mit Max Brand¹⁵⁴⁾, Heinrich Herschfinkel¹⁵⁵⁾ und Herman Feidel¹⁵⁶⁾ über Phosphor- und Arsenmolybdate, und A. Mazzucchelli und G. Zangrilli¹⁵⁷⁾ studierten das Verhalten von Wasserstoffperoxyd gegen komplexe Molybdate.

Nach H. Copaux¹⁵⁸⁾ verhalten sich d- und

¹⁵⁰⁾ Z. anorg. Chem. **68**, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1193.

¹⁵¹⁾ Vgl. auch H. Gauduchon, Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 467 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1417.

¹⁵²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **151**, 387 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1027.

¹⁵³⁾ Z. physik. Chem. **70**, 330 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1417.

¹⁵⁴⁾ Z. anorg. Chem. **65**, 233 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1492.

¹⁵⁵⁾ Z. anorg. Chem. **65**, 237 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1493.

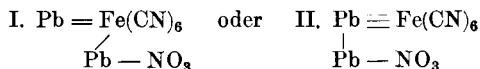
¹⁵⁶⁾ Z. anorg. Chem. **66**, 53 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 2070.

¹⁵⁷⁾ Gaz. chim. ital. **40**, II, 49 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1469.

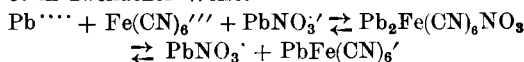
¹⁵⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 475 (1910); Bll. soc. franç. Minéral. **33**, 162 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1418, 2070.

l-Kaliumsilicowolframat wie zwei dimorphe Stoffe, die die Eigentümlichkeit besitzen, geometrisch kaum, wohl aber durch die Löslichkeit voneinander unterscheidbar zu sein. Dieselben Erscheinungen beobachtet man, wenn auch in etwas weniger deutlicher Form, bei anderen Verbindungen und auch bei den beiden Formen des Natriumchlorats.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das vermeintliche Bleiferrieyanid, das man durch Umsetzung von Bleinitrat mit rotem Blutlaugensalz gewinnt, nach den Versuchen von Erich Müller und Otto Diefenthaler¹⁵⁹⁾ ein Bleiferrieyannitrat von der Zusammensetzung $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ist. Als Konstitutionsformeln geben die Vff.



an. Für II. spricht, daß das Salz längere Zeit zur Abscheidung gebraucht, und daß die wässrige Lösung hell grünlichgelb erscheint, während das Salz selbst tief ponceaurot ist. Ein Valenzwechsel wäre durch das Gleichgewicht $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ gegeben bzw. durch den amphoteren Charakter des Salzes, demzufolge es in zweifacher Weise:



dissoziieren kann.

Kolloide.

Es würde der mächtigen, vor wenig Jahren noch ungeahnten Entwicklung der Kolloidchemie nicht entsprechen, würde man ihre Erfolge in einer Zusammenstellung der Fortschritte der anorganischen Chemie nicht auch hervorheben. So will ich denn den vorliegenden Bericht mit einem Hinweise auf die wichtigsten experimentellen Ergebnisse¹⁶⁰⁾ auf diesem Gebiete schließen.

¹⁵⁹⁾ Berl. Berichte **43**, 2321 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1133.

¹⁶⁰⁾ Außer den im Text zitierten Untersuchungen vgl. noch die Abhandlungen von A. Lottermoser, Z. physik. Chem. **70**, 239 (1910); Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**, 78 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1092; Alexander Findlay und Henry Jermain Maude Creighton, J. Chem. soc. **97**, 536 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1682; P. von Weimarn, J. russ. phys. Ges. **42**, 233, 235, 474, 647, 653 (1910); Nachr. Berginstitut Kaiserin Katharina **2**, Heft 5 (1910); Zeitschr. f. Chem. u. Industrie d. Kolloide **6**, 250 (1910); **7**, 92, 93, 155, 205 (1910); Kolloidchem. Beihefte **1**, 331, 396 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1910. 2061; II, 1360, 1519, 1582, 1584, 1585; L. Vanino und L. Rößler, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**, 289 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 286; diese Z. **23**, 2096 (1910); Wilhelm Biltz und Arved von Vegesack, Z. physik. Chem. **73**, 481 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 432; Wilhelm Biltz, Z. f. Elektrochem. **16**, 577 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1181; Wilhelm Biltz und Hans Steiner, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**, 113 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1268; Theodor Svedberg, D. R. P. 224 489 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 605; diese Z. **23**, 2283 (1910); The Svedberg und Nils Pihlblad, Z. physik. Chem. **74**, 513 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1730; Zachariah Cartwright, D. R. P. 225 707 (1909);

Margarita Traube-Mengarini und Alberto Scala¹⁶¹⁾ teilen mit, daß dest. Wasser in Gegenwart von Luft Zink und Eisen schon in der Kälte, Aluminium in der Wärme angreift und in kolloide Lösungen überführt; in der Luftleere liefern Eisen und Blei mit Wasser ebenfalls Hydrosole, die sich an der Luft trüben. Die Eisenlösung wird erst grünlich, dann rötlich; die Bleilösung zeigt eine weißliche Trübung.

The Svedberg¹⁶²⁾ hat seine schönen Untersuchungen über die Bildung disperser Systeme durch Bestrahlung von Metallen mit ultravioletttem Licht und Röntgenstrahlen fortgesetzt. Die Ergebnisse dieser Studien lehren, daß sichtbare Strahlen bis 404,7 μ keine oder nur sehr geringe zerstäubende Wirkung ausüben. Die Zerstäubung von Blei und Silber ist in Alkohol bedeutend stärker, als in Äther; in Wasser erfolgt durch ultraviolettes Licht keine Zerstäubung von Blei, dagegen eine solche von Silber. Oxydation der Metalloberfläche und Verunreinigungen, besonders Feuchtigkeit in dem Dispersionsmittel, setzen die Kolloidbildung außerordentlich herab.

Leitet man durch eine 5%ige Lösung gereinigter Gelatine, die durch 1% Natriumchlorid oder -sulfat leitend gemacht ist, einen elektrischen Strom, so erhält man, wie Cesare Serono¹⁶³⁾

Chem. Zentralbl. 1910, II, 1007; diese Z. 23, 2188 (1910); Sven Odén, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3, Nr. 31 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1022; Edgar T. Wherry, J. Franklin Inst. 169, 486 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1129; Lothar Wöhler und W. Engels, Kolloidchem. Beihefte 1, 454 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1194; diese Z. 23, 509 (1910); 24, 234 (1911); Lothar Wöhler, Z. f. Elektrochem. 16, 693 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1195; diese Z. 23, 1182 (1910); Chemische Fabrik von Heyden A.-G., D. R. P. 227 491 (1909); 229 706 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1420; 1911, I, 357; diese Z. 23, 1581, 2328 (1910); 24, 235 (1911); Albert Neugschwender, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7, 214 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1434; W. Oechsner de Coninck, Bl. acad. Roy. Belg. 1910, 664; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1448; Dr. Kreidl und Heller, D. R. P. 228 203 (1909); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1577; diese Z. 24, 87 (1911); Karl Roth, D. R. P. 228 139 (1908); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1643; diese Z. 24, 34 (1911); E. Wedekind, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7, 249 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1683; diese Z. 24, 716 (1911); Conrad Amberger, D. R. P. 229 306 (1909); Chem. Zentralbl. 1911, I, 184; diese Z. 23, 1190 (1910); 24, 35 (1911); Carl Benedicks, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7, 290 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 464 und Raphael Ed. Liesegang, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7, 307 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 626.

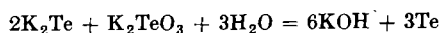
¹⁶¹⁾ Zeitschr. f. Chemie u. Industr. der Kolloide 6, 240 ((1910); Atti del Accad. dei Lincei [5] 19, II, 505 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 14; 1911, I, 281; diese Z. 23, 1337, 1529 (1910).

¹⁶²⁾ Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6, 129, 238 (1910); Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3, Nr. 32, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1480, 2070; II, 713; diese Z. 23, 1691 (1910).

¹⁶³⁾ Arch. Farmacol. sperim. 9, 152 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1953.

berichtet, nach ungefähr 10 Minuten am positiven Pole eine ziemlich konz., kolloide Lösung des Kathodenmetalles. Bei Anwendung einer Goldkathode enthält die Lösung 42 mg Gold im Liter; eine Silberkathode liefert ein Hydrosol mit 87 mg Silber im Liter. Die Flüssigkeiten erweisen sich als beständig.

Eine vielseitiger Anwendung fähige Methode zur Darstellung disperser Systeme hat P. von Weimarn mit seinen Schülern¹⁶⁴⁾ ausgearbeitet. Kolloide Lösungen von Schwefel und Phosphor z. B. werden durch schnelles Eingießen von 5 bis 25 ccm einer bei Siedetemperatur gesättigten alkoholischen Lösung dieser Grundstoffe in 1 l kaltes Wasser und energisches Durchmischen dieser Flüssigkeiten erhalten; je nach der Menge der zugesetzten alkoholischen Lösung entstehen feindisperse bis ziemlich grobdisperse Suspensionslösungen. Kolloide Selenlösungen lassen sich auf ähnliche Weise, durch Eingießen heißer Lösungen von Selen in Schwefelkohlenstoff in 1 l kalten Äther gewinnen. Zur Darstellung kolloider Tellurlösungen endlich löst man Tellur in 5 ccm siedender konz. Kalilauge auf und gießt diese Flüssigkeit unter kräftigem Durchmischen in 1 l kaltes Wasser ein. Infolge der Reaktion:



scheidet sich zunächst eine grobe Suspension des Tellurs aus, die aber mit der Zeit immer feiner wird.

F. Ageno und E. Barzetti¹⁶⁵⁾ stellen kolloides Borsäuredurch dar, daß sie frisch bereitetes amorphes Bor mit warmer verd. Salzsäure dekantieren, dann mit konz. Salzsäure kochen und nun mit Wasser behandeln. Die so entstehenden Sole sind einige Zeit haltbar, gegen Elektrolyte aber sehr empfindlich; sie zersetzen Wasserstoffperoxyd.

Nach den Beobachtungen von Lecoq¹⁶⁶⁾ läßt sich eine von Verunreinigungen freie, beständige kolloide Arsenlösung durch Elektrolyse einer Alkalilösung mit einer Arsenanode oder durch elektrolitische Reduktion einer alkalischen Lösung von arseniger Säure gewinnen. Die alkalisch reagierenden Sole oxydieren sich an der Luft sehr schnell; die neutral oder sauer reagierenden sind dagegen sehr beständig. In Gegenwart von freiem Alkali werden sie durch Wasserstoffperoxyd sofort zu Arsenit oxydiert, während durch $1/10$ -n. Jodlösung bei Anwesenheit von Alkali Arsenat gebildet wird.

Nach André Rassenfosse¹⁶⁷⁾ bildet sich beim vorsichtigen Übersichten einer Lösung von trockenem Kupfersulfat in konz. Schwefelsäure mit etwas Alkohol zwischen den beiden Flüssigkeiten zunächst eine violette, wahrscheinlich aus Cuprosulfat bestehende Zone, deren Farbe allmählich in Braun übergeht. Die braune Flüssigkeit spricht Rassenfosse als kolloide Kupferlösung an.

¹⁶⁴⁾ J. russ. phys. Ges. 42, 453, 476, 480, 484 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 269, 270, 271.

¹⁶⁵⁾ Atti del Accad. dei Lincei [5] 19, I, 381; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1824.

¹⁶⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 150, 700 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1681.

¹⁶⁷⁾ Bl. acad. roy. Belg. 1910, 738; Chem. Zentralbl. 1911, I, 122.

Lothar Wöhler hat mit A. Spengel¹⁶⁸⁾ die bekannte Reaktion auf Platin, Rotfärbung der Lösungen durch salzsaure Lösung von Stannochlorid, eingehend studiert und ist zu der Erkenntnis gelangt, daß die Rotfärbung nicht durch die Bildung von Platinchlorür bedingt ist. Sie rührt vielmehr, wie Wöhler erkannte, von kolloidem Platin her, das durch Schutzkolloide, wie Stannichlorid und seine Hydrolysenprodukte, in dieser ungewöhnlich feinen Verteilung sich für einige Zeit halten läßt, ohne dieselben aber sofort in das braune Kolloid übergeht. Das rote kolloide Platin läßt sich auch durch ein anderes Reduktionsmittel, nämlich Phosphor, in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Gelatine gewinnen. Es stellt die feiner verteilte Form, das braune Kolloid die weniger fein verteilte dar. Die schokoladenbraune Fällung, die sich durch Hydrolyse des entstehenden Stannichlorids in der roten Lösung bildet, erwies sich als Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs, als ein Gemenge von Platinmetall und Zinnsäure im je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Verhältnisse.

Aus der interessanten Mitteilung von C. Paa l und Christian Hohenegger¹⁶⁹⁾ ist zu entnehmen, daß flüssiges Palladiumhydro-sol für Acetylen eine noch beträchtlich größere Adsorptionsfähigkeit zeigt, als für Wasserstoff. Die Adsorption des Acetylens verläuft anfangs schnell, ist aber erst nach mehreren Tagen beendet. Wenn die Adsorption bei Zimmertemperatur zu Ende ist, werden unter dem Einfluß von Wärme (40 bis 70°) und geringem Druck neue Mengen des Gases aufgenommen, die auch nach Herstellung der ursprünglichen Temperatur- und Druckverhältnisse nicht mehr abgegeben werden. Dies wird erklärlich durch die Beobachtung, daß das Acetylen nicht nur adsorbiert, sondern teilweise in flüchtige und nichtflüchtige, feste und flüssige Polymerisations- und Kondensationsprodukte umgewandelt wird.

Die Darstellung flüssiger Suspensionen der Eislösungen gelingt nach P. von Weimarn¹⁷⁰⁾ durch schnelles Abkühlen von mit Wasser gesättigtem Äther mittels flüssiger Luft. Hierbei bildet sich eine stark opalisierende Eis-suspension in Äther, die durch Temperaturerhöhung sofort koaguliert wird.

Um „negatives Eisenhydroxyd“, d. h., ein in Alkali lösliches herzustellen, läßt man nach H. W. Fischer¹⁷¹⁾ zu mit Glycerin versetzter Natronlauge bestimmte Mengen von Eisen-chloridlösung tropfen. Die gereinigten, schwach alkalischen Hydrossole des Eisenhydroxyds sind

¹⁶⁸⁾ Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **7**, 243 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1870.

¹⁶⁹⁾ Berl. Berichte **43**, 2684 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1589.

¹⁷⁰⁾ J. russ. phys. Ges. **42**, 226, 230 (1910); Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**, 181, 191; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1414, 1917. Vgl. auch Wolfgang Ostwald, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**, 183, (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1917.

¹⁷¹⁾ Z. anorg. Chem. **66**, 37 (1910); Biochem. Zeitschr. **27**, 223, 238 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1317; II, 1027; H. W. Fischer und Erich Kutz n i z k y, Biochem. Zeitschr. **27**, 311 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1280.

klare, mit tief rubinroter Farbe durchsichtige Flüssigkeiten, die man mit einem Eisengehalt von einigen Prozenten bereiten kann. Die stark alkalischen Lösungen haben mit Lösungen von Hämoglobin große Ähnlichkeit. Sie werden durch Wasserstoffperoxyd enorm intensiv blutrot gefärbt, besitzen die Fähigkeit, unter gewissen Umständen, weit mehr als ihr Volumen beträgt, Sauerstoff aufzunehmen, und werden durch Schwefelammonium in Schwefelhämoglobin analoge, durch schöne Absorptionsstreifen ausgezeichnete Verbindungen übergeführt.

Eine wichtige Untersuchung über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse verdanken wir R. Zsigmondy und R. Heyer¹⁷²⁾. Eine kolloide Lösung wird um so schneller durch Dialyse gereinigt, je größer die dialysierende Membranfläche, je dünner die Membran, und je größer der Konzentrationsunterschied zwischen Außen- und Innenflüssigkeit ist. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen haben die Autoren einen neuen Dialysator konstruiert, dessen sich die Kolloidchemiker in Zukunft sicher mit großem Vorteile bedienen werden.

Der diesjährige Bericht soll mit einer kurzen Besprechung jener wertvollen Untersuchung geschlossen werden, die G. Bredig neuerdings mit Fritz Sommer¹⁷³⁾ über die anorganischen Fermente veröffentlicht hat. Die Methylenblau-Formaldehydreaktion wird bei 70° durch die auf elektrischem Wege hergestellten Sole von Platin und Iridium stark, durch die Sole von Palladium und Gold schwach katalytisch beeinflusst; auch bei 95° zeigen Palladium und Gold erheblichen, Silber nur unbedeutenden Einfluß. Das „anorganische Ferment“, dessen Wirkung bei Alkalizusatz sehr stark ansteigt, kann durch Blausäure, Sublimat, Jod, Schwefelwasserstoff, Kaliumchlorid in seiner Wirkung gelähmt werden. — Die Methylenblau-Ameisensäurereaktion gelingt mit kolloidem Platin schon bei 25°. Die katalytische Wirkung des Platins ist unterhalb eines Schwellenwertes seiner Konzentration sehr klein, steigt aber mit dessen Überschreitung rapid. Spuren der oben angeführten „Gifte“ zeigen auch für diese Platinkatalyse erheblich lähmende Wirkungen. [A. 66.]

Über die Viscosität von Nitro-celluloselösungen.

Militärchemiker Dr. C. PIEST bei der Pulverfabrik bei Hanau.

(Eingeg. 1./4. 1911.)

In der Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1910, 409, habe ich über die Viscosität der Lösungen von verschiedenartig hergestellten Nitrocellulosen und über den Einfluß des Säurezusatzes auf Nitrocelluloselösungen berichtet. Während ein Säurezusatz nicht immer und, wenn wirksam, nur in geringem Maße die Viscositätszahl von

¹⁷²⁾ Z. anorg. Chem. **68**, 169 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1523.

¹⁷³⁾ Z. physik. Chem. **70**, 34 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1103.