

dingungen mancherorts ziemlich nahe gerückt war, geht hervor aus der folgenden Stelle in des Fallopius „De medicatis aquis et de Fossilibus“ (1564): „Cadmia, quae Venetiis conficitur, fistularis est, quia conficiunt ipsam in fistulis aeneis, nam explent fistulas materia, deinde ponunt fistulas in fornacem: postmodum extrahunt, concutuntque fistulas et concidit cadmia, quae nihil lutei habet coloris.“ Wie leicht hätte hieraus ein „belgischer Zinkofen“ werden können, wenn ein findiger Kopf einseitig verschlossene, tönerner Röhren, statt der kupfernen verwendet hätte.

Interessant ist übrigens, daß auch China, ganz genau wie Deutschland ein Metall „Contrefey“ besaß. — vorausgesetzt, daß Mély die betreffende Stelle im Wa-kan-san-tsai-dzu-ye richtig übersetzt hat.

Es wird dort erzählt, daß um das Jahr 700 ein Mann „weißes Zinn“<sup>18)</sup> (pe-le) aus der Provinz Tamba gebracht habe, welches sich ebenso widerstandsfähig wie Zinn erwies. „Ce métal fut introduit en Chine par des ouvriers fondeurs de la province de Yang. Tous disaient que c'était du „toen-yn“ (une contrefaçon). — Vers cette époque on s'en servit, dans la contrefaçon privée, pour imiter les sapèques“<sup>19)</sup>. — Wahrscheinlich handelt es sich hier um Hartblei (Antimonblei). Eine ganz analoge Geschichte erzählt Michael Maier<sup>20)</sup> von einem Alchimisten, welcher mittels Zink „et aliis sibi notis fucis“ Kupfer weiß machte und einen Magnaten veranlaßte, falsche Münzen daraus schlagen zu lassen.

Ebenfalls Hartblei oder Antimon, aber unter keinen Umständen Zink ist das von Kazwini in seiner Kosmographie erwähnte Metall Harsini (Char-tschini). Kazwini, der „persische Plinius“, lebte ums Jahr 1200<sup>21)</sup>; in seinem Buche spricht er von einem Metall, daß in China gefunden werde. Seine Farbe sei schwarz, ins Rötliche spielend. Aus demselben könne man Lanzen und Harpunen von fabelhafter Wirkungskraft anfertigen, ebenso Spiegel für Kranke, die mit Gesichtszuckungen behaftet seien<sup>22)</sup>. Diese Stelle wurde von Sacy in seiner Chrestomathie arabe<sup>23)</sup> besprochen und findet sich auch in Schweiggers Journal für Chemie und Physik<sup>24)</sup>, sowie bei Neumann<sup>25)</sup> als Beweis dafür angeführt, daß Zink dem Morgenlande schon im grauen Altertum bekannt war. Im A'ini Akbari (1590) wird diese Stelle des Kazwini ebenfalls deutlich angeführt, doch denkt Abul Fadhlgar nicht daran, das mysteriöse Metall mit „Jast“ oder „Ruh-i-tutia“ zu verwechseln. Daß es sich dabei nur um Antimon oder Hartblei handeln kann, geht klar hervor, erstens aus der Farbe

(Zink wird nämlich meistens als silberweiß bezeichnet und nicht als rötlich-schwarz), und zweitens aus der Erwähnung des Spiegels. Minderwertige Spiegel werden nämlich heute noch in Japan aus einer Mischung von Blei und Antimon hergestellt<sup>26)</sup>. — Will man allerdings den Ursprung der Spiegelsage in der „bekannten Heilkraft der Zinkpräparate für Augenleidende“ suchen, so gerät man bedenklich in das Gebiet der Ammenmärchen.

Es steht also wohl außer Frage, daß die Wiege der Zinkherstellung in Indien zu suchen ist. Von dort hat sie sich nach China verpflanzt, welches Land bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts der einzige Produzent blieb, abgesehen von einer kleinen Menge, die in Goslar gelegentlich als Nebenprodukt erhalten wurde.

Als Kuriosum sei noch angeführt, daß das Zink, von welchem ich oben die Analyse angegeben habe, im selben Jahre (1743) in China fabriziert wurde, in welchem Marggraf in Europa seine grundlegende Arbeit über die Gewinnung des Zinks aus Galmei veröffentlichte. [A. 224.]

## Über die Hydrosale der Niobsäure und der Tantsäure und die Trennung des Niobs und Tants nach Weiß-Landecker.

Von OTTO HAUSER und A. LEWITE.

(Eingeg. d. 11./10. 1911.)

Von allen Methoden, die bisher zur Trennung des Niobs und des Tants vorgeschlagen worden sind, hat sich nur eine als hinreichend zuverlässig erwiesen; wo immer in der technischen Praxis es sich um die sichere Wertbestimmung von Tantal-erzen handelt, geschieht diese mittels der alten Methode von Margnac<sup>1)</sup>, nach der die Tantsäure durch Kaliumbifluorid aus der flußsauren Lösung der Erdsäuren als Kaliumtantalfuorid,  $K_2TaF_7$ , abgeschieden wird. Bei genau eingehaltenen Versuchsbedingungen und sonstiger sorgfältiger Ausführung gibt die Methode Resultate, die bestenfalls einen Genauigkeitsgrad von +0,5% aufweisen, was gewiß nicht viel bedeutet. Dabei hat sie noch einige sehr erhebliche Nachteile. Abgesehen davon, daß sie eine größere Anzahl von teuren Platinapparaten: größere Schalen, Trichter usw. voraussetzt, läßt sich die oben erwähnte Genauigkeit nur erzielen, wenn man die Ausgangsmenge des Analysenmaterials hoch genug gewählt hat. Wir haben für die Wertbestimmung des Tantalits die Erfahrung gemacht, daß am vorteilhaftesten 20—25 g des Untersuchungsmaterials angewandt werden. Solche Mengen sind schon dann, wenn es wie in diesem Falle nur auf die Bestimmung eines einzigen Bestandteiles — eben der Tantsäure — ankommt, recht unbequem; vollends mißlich werden sie, wenn es sich, wie bei Mineralanalysen, um eine exakte Auswertung sämtlicher Bestandteile handelt.

<sup>26)</sup> Geerts, l. c.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. [4] 8, 5, 49, 68; Journ. prakt. Chem. 94, 304; 97, 449, 454; 102, 448.

<sup>18)</sup> Geerts (l. c.), übersetzt: „dem Zinn ähnliches Metall“.

<sup>19)</sup> Mély, l. c., S. 33 und XXXIV.

<sup>20)</sup> Examen Fucorum Pseudo-chymicorum, 1617, 34.

<sup>21)</sup> Nicht 630, wie Neumann (Metalle 1904) irrtümlich angibt, welcher Zahl er die Worte „nach der Hedschra“ beizufügen vergaß.

<sup>22)</sup> Übersetzt von Ethé, Leipzig 1868.

<sup>23)</sup> 1827, T. III., 439f.

<sup>24)</sup> 31, 357 (1821).

<sup>25)</sup> Metalle 1904, 293.

Es kam daher außerordentlich erwünscht, daß R. Weiß und Landecker eine ältere, aufgegebene Methode von H. Rose <sup>2)</sup> so modifizierten, daß sie, ihrer Angabe nach, eine vollkommen quantitative Trennung der fraglichen beiden Elemente auch bei kleinen Substanzmengen liefern sollte. Rose suchte die Trennung so durchzuführen, daß er das feuchte Gemisch der Erdsäurengcle mit verd. Natronlauge und Soda kochte. Die Niobsäure allein sollte in Lösung gehen. Vielfache Erfahrung hat aber gezeigt, daß dieser Weg vollkommen ungangbar ist. Weder geht so die Niobsäure vollkommen in Lösung, noch ist die Tantalssäure unter den angegebenen Bedingungen auch nur annähernd unlöslich.

Weiß und Landecker <sup>3)</sup> haben den umgekehrten Weg eingeschlagen. Sie verschmelzen die Erdsäuren unter Zusatz von Salpeter mit trockener Soda und nehmen nach dem Erkalten mit Wasser auf. Das schwerlösliche Natriumhexatantalat soll sich zum großen Teile abscheiden, das Niob als Metaniobat in Lösung gehen. Die mit in Lösung gegangenen geringen Mengen Tantalat sollen durch Einleiten von Kohlensäure als Tantalssäure ausgefällt werden. Weiß und Landecker gehen folgende Vorschrift: Man schmilzt das Gemisch der Erdsäuren mit möglichst wenig Soda unter Zusatz von ungefähr einer Messerspitze voll Salpeter. Es soll dabei vermieden werden, daß der Salpeter vollkommen in Nitrit übergeht. Die Schmelze soll mit wenig heißem Wasser aufgenommen, filtriert und mit einer Lösung von Natriumbicarbonat ausgewaschen werden. Das Ungelöste, bestehend aus Natriumhexatantalat, wird nach der Vorschrift in Schwefelsäure unter einem Zusatz von Wasserstoff-superoxyd gelöst und mit schweflicher Säure wieder ausgefällt. Das Filtrat von der Hauptmenge des

Hexatantalats, enthaltend alles Niobat und den Rest der Tantalssäure, soll beim Einleiten von Kohlendioxyd und darauffolgenden Erhitzen nur diese letztere fallen lassen, und zwar quantitativ, während die Niobsäure gelöst bleibt. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Aufkochen und Fällen mit Ammoniak würde man nach Weiß und Landecker diese letztere dann gleichfalls quantitativ abscheiden. Die Autoren geben sehr befriedigende Beleganalysen, bemerken aber, daß die Sicherheit der Scheidung sehr von den gewählten Mengenverhältnissen, der richtigen Wahl der Schmelztemperatur u. a. abhängt, ohne daß sie indessen exakte Daten für diese angeben. Sie sagen nur: Bei einiger Erfahrung fällt es leicht, die Methode auszuführen.

Demgegenüber haben W. H. Foote und R. W. Langley <sup>4)</sup> ihre Erfahrungen über diese Methode dahin zusammengefaßt, daß fast stets alle Niobsäure mit der Tantalssäure zugleich ausfalle; daß die Trennung also in unzulässig engen Grenzen von der Menge der angewandten Reagenzien, der Konzentration der Lösungen wie der ganzen Arbeitsweise abhängig sei. Sie geben ihrer Meinung den Ausdruck, daß die Methode in der vorliegenden Form vollkommen unbrauchbar sei.

Nach unseren eigenen Erfahrungen geht dieses Urteil von Foote und Langley entschieden zu weit. Auch wir haben bemerkt, daß bei der Methode erhebliche Fehlresultate auftreten können. Es stand solchen jedoch auch eine Anzahl guter Analyseergebnisse gegenüber. Wir führen folgende Versuche an, welche möglichst genau nach den Vorschriften von Weiß und Landecker ausgeführt wurden, nur daß wir aus sofort zu erörternden Gründen mit wechselndem Salpeterzusatz gearbeitet haben.

Angewandt					Gefunden			
							Differenz	Fehler in %
I	{	Gramm Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	Gramm Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,8330	0,8299	— 0,0031	— 0,37
		" KNO <sub>3</sub>	"	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5121	0,5157	+ 0,0036	+ 0,70
II	{	" Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	" Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2314	0,2273	— 0,0041	— 1,77
		" KNO <sub>3</sub>	"	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9237	0,9287	+ 0,0050	+ 0,54
III	{	" Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	" Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3500	0,3439	— 0,0061	— 1,74
		" KNO <sub>3</sub>	0,5	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,8127	0,8192	+ 0,0065	+ 0,80
IV	{	" Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	" Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5661	0,5587	— 0,0074	— 1,30
		" KNO <sub>3</sub>	1	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4983	0,5053	+ 0,0070	+ 1,40
V	{	" Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	" Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2110	0,2000	— 0,0110	— 5,43
		" KNO <sub>3</sub>	2	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,8747	0,8853	+ 0,0106	+ 1,21
VI	{	" Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	" Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3642	0,3388	— 0,0254	— 6,98
		" KNO <sub>3</sub>	2	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4519	0,4670	+ 0,0251	+ 5,55
VII	{	" Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	" Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2580	0,1023	— 1,1557	— 39,64
		" KNO <sub>3</sub>	3	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0015	1,1565	+ 0,1550	+ 15,47
VIII	{	" Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	" Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9213	0,7732	— 0,1481	— 16,07
		" KNO <sub>3</sub>	3	" Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2018	0,3498	+ 0,1480	+ 7,33

Man sieht ohne weiteres, daß diejenigen Analysen die verhältnismäßig besten Resultate geben, welche ohne Nitratzusatz gemacht sind. Mit steigendem Nitratzusatz werden die Analysenresultate

sehr viel schlechter. Es ist überhaupt nicht recht einzusehen, aus welchem Grunde Weiß und Landecker den Salpeterzusatz vorschreiben, da die Erdsäuren im Schmelzfluß nicht höher oxydierbar sind. Wahrscheinlich soll der sich

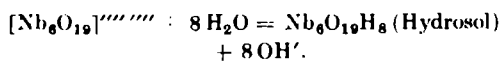
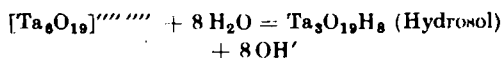
<sup>2)</sup> Pogg. Ann. **113**, 301 (1861).

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem **64**, 65—103 (1909).

<sup>4)</sup> Chem. News **103**, 103 (1911).

beim Schmelzen entwickelnde Sauerstoff eine auflockernde und durchmischende Wirkung auf die Oxyde ausüben und so die Auflösung in der Schmelze befördern. Die Autoren sprechen sich über diesen Punkt nicht aus.<sup>5)</sup> Da man auch ohne Nitratzusatz eine genügend glatte Auflösung der Oxyde in der Carbonatschmelze erzielt, ist es unbedingt richtiger, denselben vollkommen zu unterlassen. Es liegt in der Natur der Weiß-Landeckerschen Methode, daß die Gegenwart des Salzes irgendeiner starken Mineralsäure in der Lösung der Tantalate bzw. Niobate die Trennung der beiden Erdsäuren so beeinflusst, daß beim Einleiten von Kohlendioxyd mit der Tantalure zugleich auch die Niobaure abgeschieden wird.

Die Tatsache, daß beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Niobatlösung die Niobaure sich im Gegensatz zu dem Verhalten der Tantalure unter den gleichen Umständen nicht abscheidet, beruht nämlich nicht auf der Bildung eines löslichen sauren Niobates bzw. der größeren Acidität der Niobaure, sondern sie ist ein rein kolloidchemisches Phänomen. Die Hexatantalate und Niobate sind in wässriger Lösung sehr weitgehend hydrolytisch gespalten nach dem Schema:



Wird nun Kohlendioxyd eingeleitet, so muß die Hydrolyse vermöge der Beseitigung des Hydroxylions rasch eine vollständige werden. In solcher Lösung befindet sich dann Tantal und Niob fast ausschließlich in der Form von Tantalure- und Niobaurehydrosol. Die Weiß-Landekersche Trennung beruht, wie wir gefunden haben, auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Hydrosole gegen Kohlensäure, welche in stärke ist, Tantalure rasch zu koagulieren, während die gleiche Reaktion bei Niobaure ca. 24 Stunden beansprucht, wie wir an reinen Solen der beiden Erdsäuren zeigen konnten.

Diese sind bisher noch nie hergestellt worden. Wir erhielten sie in vollkommen reiner Form ohne große Schwierigkeiten, indem wir Niobpentoxyd bzw. Tantalpentoxyd im Silbertiegel mit Alkali schmolzen und die Schmelze nach dem Auflösen in Kühneschem Pergamentschlauch unter häufigem Wasserwechsel der Dialyse unterwarfen. Die Lösung verdünnt sich dabei durch Endosmose sehr stark, läßt aber ziemlich rasch alles Alkali durch die Membran entweichen, so daß man nach ca. 10–12 Tagen eine gegen Phenolphthalein vollkommen neutrale Flüssigkeit erhält.

Das Hydrosol sowohl von Tantalure als auch das von Niobaure ist verhältnismäßig beständig. In gut verschlossenen Flaschen halten sich beide mehrere Wochen unverändert. Durch einen ge-

ringen Gehalt an Alkali wird die Beständigkeit erhöht. Durch Konzentrieren über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnten wir Lösungen erhalten, die von

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  1,346 g.  
von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2,571 g im Liter enthielten.

Die Lösungen lassen sich auch längere Zeit erhitzen, ohne zu koagulieren.

Bei der elektrischen Kataphorese wandern beide Sole nach der Anode und werden an dieser ausgeflockt. Sie sind beide also negativ geladen. Damit steht in Einklang, daß man die beiden Sole vermischen kann, ohne daß Ausflockung eintritt. Das Gel der Tantalure wird also keine besondere Tendenz besitzen, Niobaure mit niederzureißen, womit die analytischen Erfahrungen nicht in Widerspruch stehen. Dagegen ist in dem Umstande, daß nach Lottermoser<sup>6)</sup> das Hydrosol der Tantalure positiv geladen ist, eine gewisse Erklärung für die analytische Erfahrung zu sehen, daß die Tantalure den Gelen von Niob- und Tantalure außerordentlich hartnäckig anhaftet.

Gegen starke Elektrolyte sind beide Sole außerordentlich empfindlich. Befördert wird der Solzustand nur durch Hydroxylionen; alle anderen Ionen fallen mehr oder minder prompt, vor allem das Wasserstoffion. Es scheint indessen einigen Anionen eine spezifische koagulierende Wirkung zukommen, wie z. B. dem Schwefligsäureion, das momentan eine ziemlich dichte, sich gut absetzende Fällung bewirkt. Das stimmt überein mit den Beobachtungen, die Weiß und Landecker bei ihren präparativen und analytischen Versuchen über die günstige Wirkung von schwefliger Säure auf eine glatte Ausfällung der Erdsäuren gemacht haben. Dagegen können wir im Widerspruch zu diesen Autoren feststellen, daß den einmal ausgeflockten Gelen von Niob- und Tantalure keine merkliche Löslichkeit in verd. Säuren mehr zukommt; sie scheinen also sehr vollkommen irreversibel zu sein.

Daß neben den Kationen, die infolge ihrer entgegengesetzten Ladung wohl hauptsächlich die Ausfällung bewirken, auch den Anionen eine koagulierende Wirkung zugeschrieben werden muß, geht aus folgendem Versuch hervor. Versetzt man eine kolloidale Lösung von Niob- oder Tantalure mit dem gleichen Volumen starker Ammoniakflüssigkeit, so bleibt sie vollkommen klar. Gibt man aber nun mit dem Glasstabe nur einen Tropfen verd. Salz- oder Schwefelsäure zu, so fällt augenblicklich das Erdsäuregel aus, obgleich die Konzentration an Hydroxyl- und Ammoniumion sich nur unwesentlich geändert hat. Die fallende Wirkung muß in diesem Falle also wohl dem Anion zugeschrieben werden. (Pyridin verhält sich analog.) Besonders hervorzuheben ist auch, daß kleinere Mengen von Nitrit in allen Solen keine sichtbare Fällung erzeugen, bei größeren Mengen entsteht nur langsam eine schwache Trübung, die sich auf Zusatz von schwefliger Säure sofort in dichte große Flocken verwandelt.

Elektrolyte, die mit den Erdsäuren Komplexe bilden können, fallen erst und lösen dann, wie zu erwarten, wieder auf, z. B. Phosphorsäure, Arsen-

<sup>5)</sup> Auch die günstige Wirkung, welche die Autoren dem Nitratzusatz für den Fall der Anwesenheit von Tantalure zuschreiben, können wir nicht bestätigen. Auch in diesem Fall ist der Salpeterzusatz ohne irgendwelchen erkennbaren Einfluß auf die Genauigkeit der Trennung.

<sup>6)</sup> Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. VI, Heft 5 u. 6, S. 76.

säure, Oxalsäure u. a. Ammoniumoxalat löst nur die Niobsäure wieder auf, nicht die Tantsäure.

Nichtelektrolyte oder sehr schwache Elektrolyte, wie Quecksilbercyanid, Borsäure, Phenol usw. sind ohne Einfluß. Im Falle der Borsäure und des Phenols entsteht aber sofort eine Fällung, wenn eine Spur Alkali zugesetzt wird.

Organische Schutzkolloide, wie Gelatine, verhindern die Koagulation.

Die wichtigste Eigenschaft ist indessen, daß das reine Hydrosol der Tantsäure durch Einleiten von Kohlendioxyd sich nach kurzer Zeit vollständig abscheidet, während das Sol der Niobsäure dabei ungefähr einen Tag beständig bleibt. Wie schon oben betont, beruht auf diesem grundverschiedenen Verhalten die Trennungsmöglichkeit nach der Weiß-Landecker'schen Methode, und man erkennt nun ohne weiteres die Umstände, die einer exakten Ausführung derselben hinderlich sein müssen.

Vor allem dürfen keine Anionen vorhanden sein, welche eine Koagulation der Sole hervorrufen können, wie z. B. Sulfat-, (Chlorid-?) Sulfid- oder Nitration. Die Schädlichkeit des Salpetersatzes bei der Schmelzoperation wird damit ohne weiteres einleuchtend. Desgleichen wird die Trennung nur möglich sein, wenn bald, ca. eine Stunde nach dem Einleiten des Kohlendioxyds bzw. nach der erfolgten Abscheidung der Tantsäure abfiltriert wird. Es ist unbedingt zu vermeiden, die Reaktionsflüssigkeit lange stehen zu lassen, da alsdann auch die Niobsäure zur Ausflockung gelangen kann. Wichtig ist auch, daß die Trennung in nicht zu konzentrierter Flüssigkeit vorgenommen wird, da die Sole nur bei ziemlicher Verdünnung stabil sind, wie aus den oben angeführten Zahlen hervorgeht. Beachtet man diese Gesichtspunkte, so gibt die Weiß-Landecker'sche Methode immerhin brauchbare Resultate, wie nachfolgende Beispiele zeigen:

Angewandt in g			Gefunden		
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	
5	0,8310	0,2012	0,8275	0,2040	
5	0,5093	0,4971	0,5058	0,5022	
5	0,3178	1,1107	0,3147	1,1141	

Auch hier zeigen sich bei der Niobsäure noch merkliche Verluste. Ein überwiegender Nachteil der Methode wird immer darin liegen, daß die Niobsäure nur im kolloidalen Zustande gelöst bleibt. Durch die geringe Stabilität dieses Zustandes wird eine erhebliche Unsicherheit in die analytischen Operationen hineingetragen, so daß man für exakte Zwecke doch die Fluoridmethode vorziehen wird. Für die qualitative Scheidung und Erkennung von Tantal neben Niob ist die Methode indessen sehr brauchbar. Auch eignet sie sich vortrefflich zur präparativen Darstellung von reiner Tantsäure aus einem Gemisch der Erdsäuren, sofern der Niobsäuregehalt gering ist, worauf übrigens schon Wedekind und Maab aufmerksam gemacht haben<sup>7)</sup>. [A. 208.]

Technologisches Institut der Universität Berlin.

<sup>7)</sup> Daß Salze, wie Kochsalz, Natriumsulfat, Salpeter aus der alkalischen Lösung der Erdsäure diese ausfällen, hat schon Rose gelegentlich bemerkt.

<sup>8)</sup> Diese Z. 23, 2314 (1910).

## Zur Chemie der Holzdextrine.

Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.

Von C. A. YLLNER.

(Eingeg. 11./11. 1911.)

Nur spärlich sind in der Literatur die Angaben über Holzdextrine, und alle datieren ziemlich weit zurück. — Böschamp berührt mit einigen Worten die Holzdextrine (J. prakt. Chem. 69, 449), die sich von den Stärkedextrinen dadurch unterscheiden, daß ihr Drehungsvermögen kleiner ist, als das der Stärkedextrine; der Vf. gibt es zu  $88,1^\circ$  an. Oft finden wir Angaben über die Abkömmlinge der Cellulose, die unter dem Namen Oxy- und Hydrocellulose bekannt sind (und deren Derivaten). Ein genau präzisierte Unterschied zwischen diesen Umwandlungsprodukten einerseits und den Holzdextrinen andererseits ist noch nicht festgestellt. Wahrscheinlich haben mehrere Forscher die Holzdextrine in ihren Händen gehabt, aber diese nicht von anderen Spaltungs- oder Hydrierungsprodukten der Cellulose unterschieden. (Nastukoff B. 33, 2237; Bull, J. Chem. Soc. 1910, 1897 usw.) Das einzige Spaltungsprodukt der Cellulose, das gut bekannt ist dank seines Vermögens, Krystalle und krystallinische Derivate zu bilden, ist die Cellase. (Skraup und König, B. 34 [1901]; Skraup und Geinsperger, Verhandl. d. Wiener Akademie 114, 951 [1905].) — Indessen sind einige Abhandlungen von Hönig und Schubert (Wiener Monatshefte 1885, 708; dieselben 1887, 424; Naturforscherverhandl. Brünn 25, [1887].) beinahe die einzigen, wo hierher gehörige Stoffe näher studiert werden; daher ist auch diese Arbeit zum Teil auf oben erwähnten Mitteilungen basiert.

Diese Vff. haben besonders gesucht, zu zeigen, daß die niedrigsten Dextrine von Cellulose und Stärke identisch sind. Dies würde daraus hervorgehen, daß die bei den höchsten angewandten Temperaturen ( $+40^\circ$ ) dargestellten Dextrine von Cellulose und Stärke beinahe dieselbe optische Drehung zeigen. Ich werde mich hier mit dem Verhältnis der beiden Dextrinarten zueinander nicht beschäftigen; nur die Holzdextrine sind untersucht worden.

Hönig und Schubert stellten diese Körper bei verschiedenen Temperaturen dar, und erhielten so Substanzen mit verschiedenen optischen Drehungsvermögen. Die Rotation nimmt mit der Temperatur zu, und der maximale Wert derselben beträgt für  $[\alpha] +127^\circ$ . Jedoch nehmen sie an, es gäbe Holzdextrine, die bis zu  $140^\circ$  drehen. Indessen haben Hönig und Schubert nicht genügend beachtet, daß ihre Produkte Mischungen und ihre Werte also Mittelwerte sind. Vielmehr haben sie stillschweigend angenommen, daß sie mit einheitlichen oder beinahe einheitlichen Körpern zu tun hatten. Die hier untersuchten Dextrine sind alle bei Zimmertemperatur dargestellt worden; trotzdem beträgt das Drehungsvermögen  $0^\circ$ — $107^\circ$ , also beinahe dem ganzen Gebiet der von Hönig und Schubert erhaltenen Dextrine entsprechend. Außerdem haben sie mit Substanzen gearbeitet, die Glukose enthalten haben. Diese wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose ge-