

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 9.

1. März 1912.

### Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1911.

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 8.1. 1912.)

Der vorliegende Bericht über die wichtigsten, im Jahre 1911 bekannt gewordenen Ergebnisse anorganisch-chemischer Forschung ist unter den Gesichtspunkten zusammengestellt worden, die ich im vorigen Jahre in dieser Z. entwickelt habe<sup>1)</sup>. Ich bin in der Anordnung des Stoffes mit wenigen, mir zweckmäßig erscheinenden Abänderungen wieder der Einteilung gefolgt, wie sie das Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Friedheim-Peters bringt. Die Literatur ist so weit berücksichtigt worden, als Referate in dieser Z. und im Chem. Zentralbl. bis zum 31./12. 1911 einschließlich vorlagen<sup>2)</sup>.

#### Atomgewichte.

Der Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1912 ist bereits im November 1911 in der Chem.-Ztg. <sup>3)</sup> abgedruckt worden. Auf Grund der in diesem Berichte besprochenen und bewerteten neuen Untersuchungen bringt der Ausschuß in der internationalen Atomgewichtstabelle 7 Änderungen, und zwar folgende an:

Das Atomgewicht des Calciums wurde nach den von Theodore William Richards und Otto Hönigschmid <sup>4)</sup> mitgeteilten Analysen des Calciumbromids und -chlorids zu 40,07 gesetzt. — Als Wert für Erbium ist auf Grund der von K. A. Hofmann <sup>5)</sup> veröffentlichten Synthesen und Analysen des Neo-Erbiumsulfats 167,7 angenommen worden. — Für das Atomgewicht des Eisens ergibt sich aus den Untersuchungen, die Gregory Paul Baxter, Thorbergur Thorvaldson und Victor Cobb <sup>6)</sup>, sowie Gregory Paul Baxter, Thorbergur Thorvaldson <sup>7)</sup> angestellt haben, die Zahl

<sup>1)</sup> Diese Z. **24**, 913 (1911).

<sup>2)</sup> Den Zitaten sind auch diejenigen Stellen hinzugefügt worden, an denen die ausführlicheren Referate in dieser Z. und im Chem. Zentralbl. zu finden sind. Betr. der Abkürzungen, die für die einzelnen Zeitschriften benutzt wurden, vgl. diese Z. **24**, 2589 (1911).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 1237 (1911).

<sup>4)</sup> J. Am. Chem. Soc. **32**, 1577 (1910); **33**, 28 (1911); Wiener Monatshefte **31**, 1203 (1910); **32**, 41 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 290 u. 536.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte **43**, 2635 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1629.

<sup>6)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 319 (1911); Z. anorg. Chem. **70**, 325 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1038 u. 1794.

<sup>7)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 337 (1911); Z. anorg. Chem. **70**, 348 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1038 u. 1794.

55,84, die in der Tabelle Aufnahme gefunden hat. — Der neue Wert 200,6 für Quecksilber ergibt sich aus Analysen des Quecksilberchlorids, die von C. W. Easley <sup>8)</sup> ausgeführt worden sind. — Die Dichte des Nitons ist von Sir William Ramsay und Robert Whitlaw Gray <sup>9)</sup> bestimmt worden<sup>10)</sup>. Das Element, ein Glied der Argongruppe, ist mit  $Nt = 222,4$  in die Tabelle eingereiht worden. — Für das Atomgewicht des Tantals wurde der von Clarence W. Balke <sup>11)</sup> aufgestellte Wert 181,5 eingesetzt. — Die neue Zahl 51 endlich für Vanadium leitet sich aus einer von D. J. McAdani jr. <sup>12)</sup> veröffentlichten Untersuchung ab.

#### Elemente.

Von den zahlreichen, im Jahre 1911 auf diesem Gebiete mitgeteilten Untersuchungen<sup>13)</sup> können nur die folgenden kurz besprochen werden.

<sup>8)</sup> J. Am. Chem. Soc. **32**, 1117 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1801.

<sup>9)</sup> Proc. Royal Soc. **84**, [A], 536 (1910); Compt. r. d. Acad. d. sciences **151**, 126 (1910); Ann. Chim. [8] **21**, 145 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 788 u. 1280.

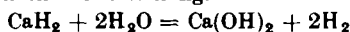
<sup>10)</sup> Vgl. auch A. Debierne, Compt. r. d. Acad. d. sciences **150**, 1740 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 547.

<sup>11)</sup> J. Am. Chem. Soc. **32**, 1127 (1910); Science **32**, 484 (1910); diese Z. **24**, 515 (1911); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1448.

<sup>12)</sup> J. Am. Chem. Soc. **32**, 1603 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 293.

<sup>13)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. auch noch die Mitteilungen von David Borar, J. Chem. Soc. **99**, 1414 (1911); diese Z. **24**, 2118 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 843; Livio Cambi, Atti della Accad. dei Lincei [5] **20**, I, 440 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 264; Hans Fleißner, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **59**, 103 (1911); diese Z. **24**, 999 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1457; Georg Gehlhoff, Verh. d. Physik. Ges. **13**, 271 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1404; Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann, Ber. **44**, 2831 (1911); vgl. Ref. Chem. Zentralbl. 1911, II, 1633; Matthew A. Hunter, Rensselaer Polytechnic Institute, Engineering and Science Series Nr. 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 351; C. James und J. E. Robinson, J. Am. Chem. Soc. **33**, 1363 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 842; G. Jantsch und A. Ohl, Ber. **44**, 1274 (1911); vgl. Ref. Chem. Zentralbl. 1911, II, 11; W. Ipatjew und W. Werchowski, Ber. **44**, 1755 (1911); vgl. Ref. Chem. Zentralbl. 1911, II, 434; Georg Kassner, D. R. P. 233 383 (1910); 237 232 (1910); diese Z. **24**, 856 u. 1657 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1261; II, 497; G. Kummell, Z. f. Elektrochem. **17**, 409 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 262; W. Lachmann, D. R. P. 238 569 (1910); diese Z. **24**, 2078 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1184; M. von Pirani und Alfred R. Meyer, Z.

Nach wie vor ist das Interesse vieler Chemiker in Wissenschaft und Industrie der billigen Erzeugung von Wasserstoff bzw. Ballongas gewidmet. Zusammenfassende Mitteilungen über die Herstellung solcher Gase verdankt man Richard Blum<sup>14)</sup> und W. P. Jorissen<sup>15)</sup>. Howard Lane und S. Saubermann<sup>16)</sup> mischen dem Eisen bei der Dampfzersetzung Kupfer, Blei, Vanadium oder andere, die Zerlegung von Kohlenwasserstoffen in der Hitze erleichternde Metalle zu. Die günstigsten Ergebnisse mit solchen im hohen Grade katalytisch wirkenden Zusätzen, die ihre Wirkung übrigens behalten, wenn das Eisen durch Reduktion regeneriert wird, werden dann beobachtet, wenn ihre Menge zwischen 5 und 10% des Gesamtgewichts der Briketts beträgt. Willibald Näher und Karl Müller<sup>17)</sup> bereiten Wasserstoff dadurch, daß sie in einem mit Koks gefüllten, auf etwa 1000° erhitzten und evakuierten Generator überhitzten Wasserdampf einblasen und das entstehende Wassergas, mit überhitztem Wasserdampf gemischt, bei 800° über eine aus Rhodium oder Palladiumasbest bestehende Kontaktmasse leiten. Der so gebildete Wasserstoff wird von dem gleichzeitig entstehenden Kohlendioxyd in bekannter Weise befreit. Über das „Hydrolith“- und „Hydrogenitverfahren“ zur Darstellung von Wasserstoff für die Versorgung von Luftballons berichtet George François Jaubert<sup>18)</sup>. Die erstere Methode beruht auf der Zersetzung, die Calciumhydrid nach der Gleichung:



unter der Einwirkung von Wasser erleidet. „Hydrogenit“ ist ein Gemenge von Silicium mit Calcium- und Natriumhydroxyd, das bei höherer Temperatur zersetzt wird und dabei nach der Gleichung:

f. Elektrochem. **17**, 908 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1775; Prafulla Chandra Ray, J. Chem. Soc. **99**, 1012 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 191; Edward Henry Rennie und William Tennent Cooke, J. Chem. Soc. **99**, 1035 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 192; M. La Rosa, Ann. der Physik [4] **34**, 95 u. 222; Chem. Zentralbl. 1911, I, 950; C. Russo, Gaz. chim. ital. **40**, II, 491 u. 508 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1039 u. 1040; A. Kita und C. Paal, D. R. P. 230 724 (1909); diese Z. **24**, 431 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 522; J. W. Turrentine, J. Am. Chem. Soc. **33**, 803 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 511; Léo Vignon, Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 871 (1911); Bl. Soc. Chim. [4] **9**, 420 (1911); diese Z. **24**, 1442 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1577; O. P. Watts und C. E. Mendenhall, Ann. der Physik [4] **35**, 783 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1202; E. Weintraub, J. Ind. Eng. Chem. **3**, 299 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 125 und Wolfram-Lampen-A.-G., D. R. P. 237 014 (1910); diese Z. **24**, 1655 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 410.

<sup>14)</sup> J. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 56 u. 81 (1911); diese Z. **24**, 564 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1014.

<sup>15)</sup> Chemisch Weekblad **8**, 625 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 919.

<sup>16)</sup> D. R. P. 234 175 (1909); diese Z. **24**, 521 u. 1000 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1532.

<sup>17)</sup> D. R. P. 237 283 (1910); diese Z. **24**, 1655 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 497.

<sup>18)</sup> Rev. chim. pure et appl. **13**, 341 u. 357 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1895.



Wasserstoff liefert. Die nähere Beschreibung dieses Verfahrens findet man in einer deutschen Patentschrift des genannten Forschers<sup>19)</sup>. Die Veränderung der Wasserstofffüllung in Gasballons haben N. Caro und B. Schück<sup>20)</sup> an dem Lenkballon Parseval VI und an einem Freiballon des Berliner Luftschifferbataillons studieren können. Aus ihren Untersuchungen ergibt sich, daß das Gas im Ballonkörper in seiner Ruhelage starke Schichtenbildung zeigt, und daß entsprechend den Diffusionsgesetzen der spezifisch leichtere Stickstoff der Luft leichter durch die Hülle in den Ballon diffundiert als der Sauerstoff. Je reiner und leichter, d. h. je höher prozentig an Wasserstoff das Füllgas ist, desto schneller erfolgt die Diffusion der Luftbestandteile in den Ballon und damit eine Verschlechterung des Gases. Schon nach 4 Stunden Fahrt hatte das Füllgas 3,1% Wasserstoff verloren, während es nach weiteren 12 Stunden Fahrt nur einen Verlust von 1,2% Wasserstoff aufwies.

Einen auf dem Lindeschen Prinzip beruhenden Apparat zur Verflüssigung von Wasserstoff hat W. Nernst<sup>21)</sup> konstruiert. Als Vorkühlung wird flüssige Luft benutzt; die eigentliche Verflüssigungskammer ist luftdicht verschlossen, und an dem Apparate ist ein besonderes kleines Vakuumgefäß vorgesehen, in dem sich der verflüssigte Wasserstoff ansammeln kann. Zum Betriebe kann Bombenwasserstoff von 150 Atm. dienen und bis zu einer Druckabnahme auf 70 Atm. verwendet werden. Der Apparat liefert bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2–3 cbm in der Stunde 300–400 cem flüssigen Wasserstoff.

In einem Vortrage vor der deutschen Bunsengesellschaft berichtete C. Harries<sup>22)</sup> über die Darstellung von konzentriertem Ozon und über Versuche, die er zur Prüfung der Frage, ob im konzentrierten Ozon zwei verschiedene Polymere des Sauerstoffs — O<sub>3</sub> und vielleicht O<sub>4</sub> — vorhanden sind, angestellt hat. Bei der gewichtsanalytischen und titrimetrischen Bestimmung je zweier verschiedener Fraktionen zeigte die eine für die Formel O<sub>3</sub> Übereinstimmung, während bei der anderen um einige Prozente zu hohe Jodausscheidungen konstatiert wurden. Dadurch wird die Existenz einer neuen polymeren Sauerstoffmodifikation äußerst wahrscheinlich gemacht. Aus dieser Mitteilung ist auch noch die Beobachtung erwähnenswert, daß die Ausbeute an Ozon bei längerem Gebrauche der gläsernen Apparatur steigt. Den Einfluß der Unterbrechungszahl und der Stromform auf die Ozonbildung hat Gedeon Lechner<sup>23)</sup> untersucht. Es ergab sich, daß die Ausbeute an Ozon mit wachsender Unterbrechungszahl — bis 240 in der Sekunde — nahezu linear ansteigt. Bei gleicher effektiver elektrischer Lei-

<sup>19)</sup> D. R. P. 236 974 (1910); diese Z. **24**, 1578 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 404.

<sup>20)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 405 (1911); diese Z. **24**, 1000 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1562.

<sup>21)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 735 (1911); diese Z. **24**, 1271 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1001.

<sup>22)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 629 (1911); diese Z. **24**, 1223 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 836.

<sup>23)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 414 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 261.

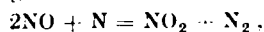
atung erweist sich der Gleichstrom als überlegen, da wahrscheinlich eine gewisse Minimalspannung zur Ozonisierung notwendig ist. Bei gleicher effektiver Stromstärke wächst die Ausbeute an Ozon mit der Stromstärke; hier erweist sich umgekehrt der Wechselstrom dem Gleichstrom überlegen. H. von Wartenberg und E. H. Archibald<sup>24)</sup> haben sich mit der Bildung von Ozon bei der gleichzeitigen Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom auf verdünnte Schwefelsäure beschäftigt. Sie kommen zu folgenden Ergebnissen: die Ausbeute ist bei einer mittleren Säuredichte am größten. Mit wachsender Wechselstromstärke steigt bei konstantem Gleichstrom die Ausbeute zunächst sehr beträchtlich, durchläuft aber dann ein Maximum. Am wichtigsten ist jedoch die außerordentliche Erniedrigung der Anodenspannung, die mit steigender Stromdichte unter dem Einflusse des Wechselstroms bis um 3,1 Volt sinken kann. Wahrscheinlich wird bei der Elektrolyse an der Anode primär atomarer Sauerstoff gebildet, der zum Teil als molekularer Sauerstoff, zum Teil als Ozon entweichen kann, und bei großer Überspannung wird das Ozon wahrscheinlich gleich weiter zu Sauerstoff ( $2O_2$ ) oxydiert. Auf rein chemischem Wege gewann P. Malachukin<sup>25)</sup> leicht, wenn auch nicht in erheblicher Ausbeute, Ozon bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ammoniumsulfat.

Die Annahme Armstrongs, daß die Ursache der Unbeständigkeit von trockenem Ozon nicht das Fehlen von Feuchtigkeit, sondern die Gegenwart von Stickoxyden ist, welche letztere neben dem Ozon aus dem im Sauerstoff immer vorhandenen Stickstoff entstehen, wurde durch Versuche von David Leonard Chapman und Herbert Edwin Jones<sup>26)</sup> bestätigt.

Wie Georg Gehlhoff<sup>27)</sup> gezeigt hat, absorbieren die Dämpfe der Alkalimetalle mit steigendem Atomgewichte Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd immer besser und eignen sich aus diesem Grunde besonders zur Reindarstellung von Edelgasen, Wasserstoff und Stickstoff. Unter Verwendung von Kalium, das bei 200° gut absorbierend wirkt, und das als Kathode mit einem dünnen Platindrahte als Zuführung Verwendung fand, gelang es dem Autor, ein Gemisch von ungefähr 10% Helium, 45% Luft und 45% Leuchtgas innerhalb 6 Minuten in spektralreines Helium überzuführen. Bei niedriger Temperatur wird Stickstoff schneller gebunden als Wasserstoff, so daß man aus den Mischungen dieser beiden Gase je nach der Temperatur das eine oder andere rein gewinnen kann.

R. J. Strutt<sup>28)</sup> berichtet über eine chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs. Wird nämlich reiner Stickstoff der Einwirkung von

Funkenentladungen unterworfen, so erleidet er eine Veränderung, durch die er veranlaßt und befähigt wird, noch kurze Zeit nach dem Aufhören der Entladungen nachzuleuchten. Dieses Nachleuchten tritt auf, während das Gas in seinen normalen Zustand zurückkehrt; es wird durch ein elektrisches Feld, das die Ionen entfernt, nicht beeinflusst, durch Erhitzen geschwächt und durch Abkühlen verstärkt. Dieser „modifizierte“ Stickstoff nun erweist sich als chemisch aktiv. Leitet man ihn z. B. über Jod, so tritt an der Berührungsstelle eine prachtvoll hellblaue Flamme auf, die ein Spektrum von breiten Banden liefert. Er wirkt auf gewöhnlichen Phosphor ein, indem er sich mit ihm verbindet und gleichzeitig die Bildung von viel rotem Phosphor verursacht. Er greift Stickoxyd unter Bildung von Stickstoffperoxyd an, vielleicht nach der Gleichung:



verbindet sich bei gelinder Wärme mit Natrium und auch mit Quecksilber, mit welchem letzterem er eine explosive Verbindung bildet, und reagiert mit Acetylen und den Halogenderivaten organischer Verbindungen in der Weise, daß Cyan entsteht, und etwa vorhandenes Halogen in Freiheit gesetzt wird. Wenn Schwefel in dem Strom leuchtenden Stickstoffs erwärmt wird, so hört die Lumineszenz auf; bei stärkerem Erwärmen tritt eine blaue Leuchterscheinung auf, und gleichzeitig bildet sich an dem Glase ein durchschießender, grüner Niederschlag. Verschiedene Stoffe, wie Stanno- und Stannichlorid, Mercuri- und Cuprochlorid werden, wenn sie im leuchtenden Stickstoff verdampft werden, unter Aussendung charakteristischer Bandenspektren leuchtend; Naphthalin wird braun, und an den Wänden des Rohres scheidet sich, während das Leuchten aufhört, ein brauner Niederschlag ab. Sauerstoff verursacht das Aufhören des Leuchtens, und Wasserstoff, Selen, Kohlenstoff, sowie Antimon reagieren mit dieser Modifikation des Stickstoffs nicht.

W. Chlapin<sup>29)</sup> hat die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf gewöhnliche, von Feuchtigkeit nicht befreite, atmosphärische Luft studiert und gefunden, daß in dieser unter selbst kurzer, einige Minuten nicht übersteigender Einwirkung ultravioletter Strahlen chemische Vorgänge stattfinden, die sich in der Bildung von Ozon, Wasserstoffperoxyd und salpetriger Säure äußern. Die beiden erstgenannten Stoffe werden unter diesen Bedingungen in solchen Mengen erzeugt, daß man sie mit einfachen chemischen Hilfsmitteln nachweisen kann.

Untersuchungen von C. Doelter<sup>30)</sup> über das Verhalten von Diamanten bei hohen Temperaturen lehren, daß eine Umwandlung in Graphit nicht eintritt, wenn der Diamant durch Gase oder Kohle genügend geschützt wird. Nur bei unvollkommener Verbrennung bildet sich eine dunkle, äußerliche Schicht, die sich in einigen Fällen als Kohle, aber nicht als Graphit erwies. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf Temperaturen

<sup>24)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 812 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1305.

<sup>25)</sup> J. Pharm. Chim. [7] **3**, 329 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1574.

<sup>26)</sup> J. Chem. Soc. **99**, 1811 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1903.

<sup>27)</sup> Verh. d. Physik. Ges. **13**, 271 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1404.

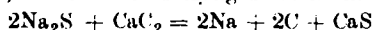
<sup>28)</sup> Proc. Royal Soc. **85** [A], 219 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 346.

<sup>29)</sup> J. russ. phys. Ges. **43**, 554 (1911); Z. anorg. Chem. **71**, 198 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 428.

<sup>30)</sup> Wiener Monatshefte **32**, 275 (1911); diese Z. **24**, 1656 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 337.

zwischen 1300 und 1500° erleiden Diamanten, ohne daß Graphitbildung auftritt, nur unbedeutende Bräunung; im sauerstofffreien Stickstoffstrom wurde oberhalb 1300° und im Chlorstrom bis 1200° keine Veränderung bemerkt, während im Kohlenoxydstrome bei 1280° unter Bildung von Kohle Schwärzung auftrat. Bruchstücke von Diamanten, die in Kohlendioxyd erhitzt werden, verbrennen fast vollständig, wahrscheinlich infolge der Dissoziation des Dioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff, welcher letzterer den Diamanten angreift. Unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen färben sich Diamanten braun; die Färbung ist labil und verschwindet beim Erwärmen. Graphit scheint sich unter den letztgenannten Umständen nicht zu bilden.

Über ein neues Verfahren zur Darstellung der Alkalimetalle berichtet die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron<sup>31)</sup>. Mischt man wasserfreies Alkalisulfid mit der gleichen Menge Calciumcarbid und erhitzt dieses Gemenge auf helle Rotglut, so findet Umsetzung z. B. nach:



statt, und das Alkalimetall destilliert ab. Anstatt von dem fertigen Sulfide selbst auszugehen, kann man auch das entsprechende Sulfat im Destilliergefäße mit Kohle zu Sulfid reduzieren und dann das Calciumcarbid eintragen.

Nach den Untersuchungen von Pierre Jolibois<sup>32)</sup> ist das graue Arsen bei allen Temperaturen bis zu 850° beständig, während sich das Spiegelarsen bei allen Temperaturen als unbeständig erweist und sich bei etwa 280° in nicht umkehrbarer Reaktion in das graue Arsen verwandelt, dessen Schmelzpunkt zu  $850 \pm 10^\circ$  ermittelt wurde.

F. Foerster und J. Yamasaki<sup>33)</sup> haben eine wertvolle Untersuchung über das elektrochemische Verhalten des Zinns mitgeteilt. Es wurden die Gleichgewichtspotentiale des Zinns gegen Stannochlorid- und Stannosulfatlösungen gemessen. Dabei zeigte es sich, daß diese Lösungen in erheblichem Maße zur Selbstkomplexbildung neigen. Die Stanno-Stannipotentiale sind, ähnlich wie in alkalischer Lösung, in neutraler oder schwach saurer Lösung zeitlich veränderlich, indem durch Hydrolyse die Stanniionenkonzentration der Lösung herabgeht. In stark salzsaurer Lösung ist diese Veränderlichkeit fast verschwunden. Die elektrolitische Reduktion salzsaurer Zinnchloridlösungen ist bei gewöhnlicher Temperatur an grau- oder schwarzplatinisierten Platin Kathoden beträchtlich verzögert. Steigerung der Temperatur, der Konzentration der Salzsäure und des Zinnchlorids vermindern und beseitigen schließlich die Reaktionswiderstände. Wenn solche Verzögerungen des Reduktionsvorganges sich stärker bemerklich machen, wird in 2-n. salzsaurer Lösung das Potential so viel

kathodischer, daß es die zur Zinnabscheidung erforderlichen Werte erreicht, während es in 6n.-salzsaurer Lösung nur bis zur Wasserstoffentwicklung an den benutzten Platinelektroden sich erhebt. Erich Tiede und Franz Fischer<sup>34)</sup> gelang es, mit Hilfe eines sinnreich konstruierten Apparates, der in der besten Luftleere hohe Temperaturen zu erreichen gestattet, zum ersten Male, Zinn einwandfrei zu destillieren.

G. Charpy und S. Bonnerot<sup>35)</sup> konnten feststellen, daß bei einer Luftleere von 0,1 mm Quecksilber, also bei vollständigem Ausschlusse von Gasen, die mit dem Metalle und dem Kohlenstoff zu reagieren befähigt sind, eine Zementierung des Eisens durch festen Kohlenstoff bei ungefähr 950° in keiner Weise erfolgt. Sobald jedoch der Druck 0,5 mm Quecksilber übersteigt, kann man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in einigen Stunden eine deutliche Zementierung des Eisens beobachten.

Jean Meunier<sup>36)</sup> fand, daß eine kleine Röhre aus Kupfer, mit der man aus dem Innern eines angezündeten Bunsenbrenners Gas entnimmt, nach einer gewissen Zeit rotglühend wird, und wenn man sie in die Brenneröhre hinabführt, dort in dem rotglühenden Zustande verbleibt, ohne das Gas zu entzünden. Die gleiche Erscheinung läßt sich auch an einem Kupferdrahte beobachten, und zwar am besten an einem solchen aus weichem Elektrolytkupfer, den man zuvor in der leuchtenden Flamme gereinigt hat. Die Intensität des Glühens hängt lediglich von der Öffnung der Luftlöcher des Brenners ab. Man verwendet zu diesem Versuche am besten zuerst ein Gas-Luftgemisch mit 40% Gas und ermäßigt dann den Gasgehalt auf 30—33%. Das Kupfer wird bei dieser Behandlung außerordentlich brüchig, und das mit dem glühenden Metalle in Berührung befindliche Gasgemisch erfährt in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften eine merkliche Veränderung. Nach James Strachan<sup>37)</sup>, der die gleiche Beobachtung gemacht hat, beruht dieser Vorgang auf katalytischen Erscheinungen und auf den schnell sich ändernden Oxydations- und Reduktionsvorgängen.

C. W. Stoddart und C. W. Hill<sup>38)</sup> berichten über die Trennung seltener Erden durch Fällung mittels Kaliumstearat. Das neue Verfahren wurde mit sehr zufriedenstellenden Erfolgen zur Trennung der Yttererden aus Monazit und aus Gadolinit, und zur Trennung der Elemente der Gadoliniumgruppe benutzt. Die bei der Einwirkung von heißer, alkoholischer Kaliumstearatlösung auf die kalte und verdünnte, neutrale Lösung der Erdnitrate erhaltenen Niederschläge lassen sich leicht filtrieren und auswaschen, und das Fällungsmittel bewirkt scharfe Trennungen.

<sup>34)</sup> Ber. 44, 1711 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 435.

<sup>35)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 153, 671 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1559.

<sup>36)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 194 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 796.

<sup>37)</sup> Chem. News 103, 241 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 72.

<sup>38)</sup> J. Am. Chem. Soc. 33, 1076 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1676.

<sup>31)</sup> D. R. P. 239 106 (1909); diese Z. 24, 2120 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1295. Vgl. auch Louis Hackspill, Bll. Soc. Chim. [4] 9, 446 (1911); diese Z. 24, 2379 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 71.

<sup>32)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1767 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 348.

<sup>33)</sup> Z. f. Elektrochem. 17, 361 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1738.

Nach C. Auer v. Welsbach<sup>39)</sup> besteht das Thulium auf Grund der spektroskopischen Prüfung der zurzeit vorliegenden Fraktionen der Thuliumreihen im wesentlichen aus 3 Elementen. Thulium I, dessen Reindarstellung mit Hilfe der gegenwärtig bekannten Verfahren kaum möglich ist, und dessen Salze die im äußersten Rot liegenden Strahlen bis  $\lambda = 700$  absorbieren, steht zwischen Aldebaranium und Thulium II. Dieses ist sehr schwierig rein zu erhalten und bildet ein fast weißes Sesquioxyd. Seine Salze, die das bisher dem Thulium zugeschriebene Absorptionsspektrum zeigen — die Bänder liegen bei  $\lambda = 685$  und  $464$  —, sind, wenn sie ungefärbte Anionen enthalten, bei Tageslicht blaß gelblichgrün, bei künstlichem Licht, in dem die roten Strahlen vorherrschen, schön smaragdgrün; ihre Farbe ist mit jener der Erbiumsalze nahezu komplementär. Die Oxyde jener Fraktionen, die dieses Element neben Aldebaranium am reichlichsten enthalten, zeigen beim Erhitzen in der Flamme eine charakteristische Lichterscheinung: bevor die Erde zum eigentlichen Glühen kommt, erstrahlt sie kurze Zeit purpurrot. Diesem Aufleuchten entspricht ein äußerst glänzendes Bandenspektrum, das dem von der hocherhitzten Erde dauernd gegebenen ähnlich ist. Thulium III schließlich ist ebenso schwierig darzustellen wie I. Über das gleiche sehr seltene Element hat auch C. James<sup>40)</sup> gearbeitet. Das von ihm bereitete Material, das nach ungefähr 15000 Operationen in seinem Absorptionsspektrum keine Veränderungen mehr erlitt, konnte nicht in einfache Stoffe zerlegt werden.

Von den die Metalle betreffenden Untersuchungen allgemeinen Inhalts sind schließlich noch folgende hervorzuheben.

Louis Hackspill<sup>41)</sup> hat für die Alkalimetalle Dichte, Ausdehnungskoeffizienten und Volumänderung beim Schmelzen bestimmt, G. Tammann<sup>42)</sup> die Änderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung studiert, und Otto Ruff und Otto Goecke<sup>43)</sup> haben die Schmelzpunkte einiger hochschmelzenden Metalle ermittelt. Adolf Sieverts<sup>44)</sup> setzte seine Versuche über die Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen fort und berichtete über das Verhalten dieses Gases gegen Kupfer, Eisen und Nickel, sowie gegen Tantal und Wolfram.

<sup>39)</sup> Sitzungsber. Wiener Akad. **120**, Abt. IIb, 193 (1911); Z. anorg. Chem. **71**, 439 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 126 u. 1013.

<sup>40)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 1332 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 842.

<sup>41)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 259 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 866.

<sup>42)</sup> Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1911, 181; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1110.

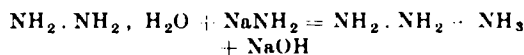
<sup>43)</sup> Diese Z. **24**, 1459 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1412. Vgl. auch H. v. Wartenberg, diese Z. **24**, 2243 (1911) und Otto Ruff, diese Z. **24**, 2244 (1911).

<sup>44)</sup> Z. physikal. Chem. **77**, 591 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1209; A. Sieverts und E. Bergner, Ber. **44**, 2394 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1108.

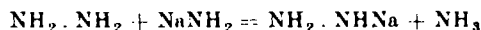
H. B. North<sup>45)</sup> beschäftigte sich mit der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalle und beobachtete, daß die sonst leicht angreifbaren Metalle Zink, Cadmium und Silber mit diesem Chloride selbst bei  $300^\circ$  nicht reagieren. Dagegen liefert Gold bei  $160^\circ$  wasserfreies Aurichlorid, Platin in Gestalt von Draht bei  $150^\circ$  wasserfreies Platintetrachlorid und Eisen in Pulverform bei  $160^\circ$  wasserfreies Ferrichlorid. Die Reaktion verläuft also in dem Sinne, daß das entsprechende Metallechlorid und Schwefeldioxyd gebildet werden. In gleicher Weise liefen, wie Béla von Horvath<sup>46)</sup> konstatieren konnte, sowohl Sulfuryl- als auch Thionylchlorid bei der Einwirkung auf Tellur Tellurtetrachlorid.

### Hydride.

Nach R. Stollé<sup>47)</sup> setzen sich Hydrazinhydrat und Natriumamid offenbar im Sinne der Gleichungen:



und:



um. Bei Anwendung einer geringeren, als der ersten Gleichung entsprechenden Menge von Natriumamid kann fast wasserfreies Hydrazin, zu dessen Herstellung übrigens C. F. Hale und Fred. F. Shetterly<sup>48)</sup> Methoden und einen Apparat beschrieben haben, in der Luftleere abdestilliert werden. Im anderen Falle treten heftige Explosionen ein, die Stollé auf das entstehende Natriumhydrazid zurückführt. Nach einer Privatmitteilung von E. Ebler an Stollé bildet sich aus wasserfreiem Hydrazin in Äther und Natriumamid eine weiße, selbstentzündliche Verbindung, die vermutlich ebenfalls Natriumhydrazid ist.

Die Einwirkung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen auf Hydrazin haben Fritz Ephraim und Henryk Piotrowski<sup>49)</sup> studiert. Die heftige, zwischen Schwefeldioxyd und Hydrazin sich vollziehende Reaktion verläuft unter Bildung des Hydrazinsalzes der Hydrazindisulfinsäure  $\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . Thionylchlorid und Hydrazin liefern unter ebenfalls heftig verlaufender Reaktion eine rote Flüssigkeit, in der das dem Sulfammonium analoge Sulfohydrazinium vorliegt und die von Ephraim und Piotrowski als eine kolloide Lösung angesprochen wird. Eine Auflösung von Schwefel in Hydrazin zeigt dieselben Eigenschaften. Schwefeltrioxyd wird durch Hydrazin leicht reduziert; es tritt Braun-, Grün- und später Blaufärbung auf, und das Reaktionsprodukt ähnelt dem Schwefelsesquioxyde. Aus wasserfreiem Hydrazin und gut getrocknetem Schwefelwasserstoff endlich bildet sich Hydraziniumsulfid in Form

<sup>45)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **9**, 646 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 665.

<sup>46)</sup> Z. anorg. Chem. **70**, 408 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 186.

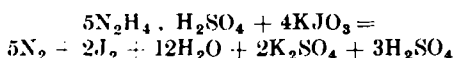
<sup>47)</sup> J. prakt. Chem. [2] **83**, 200 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1036.

<sup>48)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 1071 (1911); diese Z. **24**, 2029 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1011.

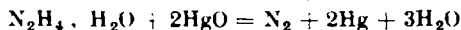
<sup>49)</sup> Ber. **44**, 386 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 964.

langer, den Bleikammerkrystallen ähnlicher, an der Luft unter Dissoziation zerfließender Nadeln.

C. F. Hale und H. W. Redfield<sup>50)</sup> berichten über das Verhalten von Kaliumjodat gegen Hydrazinsulfat. Die Reaktion verläuft bei Gegenwart von Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:



und eignet sich vortrefflich zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins. Quecksilberoxyd und Hydrazinhydrat wirken, wie C. F. Hale und V. E. Nunez<sup>51)</sup> gefunden haben, bei Gegenwart von Alkohol nach der Gleichung:



aufeinander ein; als Nebenprodukt scheint Azothätyliden zu entstehen.

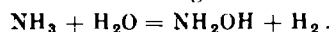
Über Ammoniak<sup>52)</sup>, seine Bildung und Darstellung ist im vergangenen Jahre wieder viel und eingehend berichtet worden. Die meisten Mitteilungen sind begreiflicherweise rein technischer Natur und werden demgemäß in einem anderen Jahresberichte zu besprechen sein. Hier muß es genügen, kurz auf die rein wissenschaftlichen Untersuchungen hinzuweisen.

F. Alex. McDermott<sup>53)</sup> hat 3 Reihen von Versuchen über die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak angestellt. In der ersten Versuchsreihe leitete er ein Gemisch der beiden Gase im Verhältnisse  $3\text{H}_2 : \text{N}_2$  bei den verschiedensten Temperaturen über Platinasbest, Palladinmasbest, reduziertes Eisen und feingepulvertes, 85%iges, käufliches Ferromangan. In allen diesen Fällen konnte die Entstehung von Ammoniak nachgewiesen werden; von den genannten Kontaksubstanzen erwies sich das Ferro-

mangan am wirksamsten. Ferner wurden Gemische von Stickstoff und Wasserdampf bei 100° unter gewöhnlichem Drucke über wasserzersetzende Substanzen, wie Eisenfeile, Zinkstaub und 2%iges Natriumamalgam geleitet, und schließlich ließ man in einer dritten Versuchsreihe, an der sich Norman Roberts beteiligte, einen elektrischen Funken zwischen Platinelektroden bei verschiedenen Drucken in einem Gemenge von Wasserstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff überspringen. Unter diesen Bedingungen konnte Ammoniak niemals sicher nachgewiesen werden.

An dem weiteren Ausbau der Haberschen Ammoniaksynthese wird fleißig gearbeitet<sup>54)</sup>. Fritz Haber<sup>55)</sup> selbst teilt mit, daß die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zweckmäßig unter Drucken von 150—120 Atm. und mehr vorgenommen wird. Unter Verwendung von Eisen als Katalysator kann man bei 650—700° pro Liter Kontakt-raum in der Stunde 250 g Ammoniak gewinnen. Der Bereitung von Ammoniak mit Hilfe relativ leicht darstellbarer Nitride sind zahlreiche Patente der Badischen Anilin- & Sodafabrik<sup>56)</sup> gewidmet.

Wie A. Besson<sup>57)</sup> angibt, wird trockenes Ammoniakgas unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen teilweise in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt, ohne daß Bildung von Kondensationsprodukten nachzuweisen ist. Das feuchte Gas liefert bei derselben Behandlung Hydroxylamin im Sinne der Gleichung:



Ein Gemisch von überschüssigem Ammoniak und Sauerstoff bildet dagegen kein Hydroxylamin, sondern beträchtliche Mengen von Ammoniumnitrit und -nitrat. Bildung von Nitrit, aber nicht von Nitrat beobachteten Daniel Berthelot und Henry Gauduchon<sup>58)</sup> bei der Einwirkung ultravioletter Strahlen auf wässrige Lösungen von Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff oder von Luft und auf 10%ige wässrige Lösungen von Harnstoff, der durch ultraviolette Strahlen zunächst unter Bildung von Ammoniak zersetzt wird.

Untersuchungen über das Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff haben Otto Ruff und Leopold Hecht<sup>59)</sup> mitgeteilt. Aus dem Temperatur-Zustandsdiagramme für Schwefel-Ammoniaklösungen ergibt sich die Existenz und das Existenz-

<sup>50)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 1353 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 837.

<sup>51)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 1555 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1769.

<sup>52)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Bayerische Stickstoffwerke, D. R. P. 236 705 (1910); diese Z. **24**, 1495 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 315; Nikodem Caro, D. R. P. 238 829 (1906); Chem.-Ztg. **35**, 505 u. 515 (1911); diese Z. **24**, 2078 u. 2181 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 164 u. 1284; Elektrochemische Werke, D. R. P. 238 137 (1910); diese Z. **24**, 2029 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1078; A. Fürth, J. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 1030 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1973; Fritz Hauff, D. R. P. 232 878 (1910); diese Z. **24**, 856 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1089; John Gregory Jones und Pedro Suarez, D. R. P. 234 793 (1910); diese Z. **24**, 1193 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1726; Louis Cleveland Jones, J. Ind. Eng. Chem. **3**, 589 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1970; W. Lachmann, D. R. P. 238 569 (1910); diese Z. **24**, 2078 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1184; A. Makowietzki, Z. f. Elektrochem. **17**, 217 (1911); diese Z. **24**, 1192 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1105; F. Schreiber, Chem.-Ztg. **35**, 943 (1911); diese Z. **24**, 2278 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1277 und H. Woltereck, Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 1245 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 57.

<sup>53)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 515 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1541.

<sup>54)</sup> Vgl. z. B. Badische Anilin- & Sodafabrik, D. R. P. 235 421 (1908); diese Z. **24**, 1443 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 170 und Karl Jellinek, Z. anorg. Chem. **71**, 121 (1911); diese Z. **24**, 1883 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 347.

<sup>55)</sup> D. R. P. 238 450 (1909); diese Z. **24**, 2078 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1184.

<sup>56)</sup> Vgl. z. B. D. R. P. 234 129 (1909); 235 300 (1909); 235 765 (1909); 235 766 (1909); 235 868 (1909); 236 342 (1909); 236 395 (1909); 236 892 (1909); diese Z. **24**, 1002, 1443, 1444 u. 1579; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1467; II, 112, 238, 239 u. 315.

<sup>57)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 1850 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 428.

<sup>58)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 522 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1186.

<sup>59)</sup> Z. anorg. Chem. **70**, 49 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1035.

gebiet zweier Schwefel-Ammoniakverbindungen von der ungefähren Zusammensetzung  $[\text{S}(\text{NH}_3)_6]_2$  und  $[\text{S}(\text{NH}_3)_2]_2$ . Die erstere dissoziiert schon bei ihrer Schmelztemperatur teilweise zur zweiten Verbindung und Ammoniak und beginnt bei  $-81,7^\circ$  zu schmelzen, während die zweite bis  $-84,6^\circ$  flüssig bleibt. Die Verbindungen lassen sich bei  $-80^\circ$  von absolutem Alkohol, Äther und Chloroform aufnehmen, zersetzen sich aber schnell, sobald ihre Lösungen wärmer werden. Neben diesen Verbindungen enthalten die Schwefel-Ammoniaklösungen noch Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff in kleiner Menge und zwar in Gestalt ihrer Reaktionsprodukte mit Ammoniak. Diese Lösungen sind identisch mit den aus 1 Mol. Schwefelstickstoff und 6 Mol. Schwefelwasserstoff in flüssigem Ammoniak bereiteten, doch führt die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff erst über mehrere Zwischenstufen hinweg zu den Schwefel-Ammoniaklösungen. Da die Lösungen von Schwefel in Ammoniak also wirkliche Verbindungen enthalten, so ist die frühere Annahme, daß in ihnen kolloider Schwefel mit Schwefelammonium als Solbildner vorhanden sei, bedeutungslos geworden. Die Erstarrungskurve des Zustandsdiagramms Schwefel — flüssiges Ammoniak verläuft zwischen  $-77,34^\circ$  bis  $-84,6^\circ$  und hat ein Eutektikum bei  $-79,7^\circ$  und 16,3% Schwefel, das sich bis 24% Schwefel verfolgen läßt, sowie ein sehr flaches Minimum bei  $-78,3^\circ$  mit 24% Schwefel; die Kurve fällt danach ab und endet im Schnittpunkte mit der Löslichkeitskurve. Die Löslichkeit des Schwefels ist von  $-20,5$  bis  $-84,6^\circ$  nahezu konstant und von der Temperatur unabhängig; sie beträgt bei  $-84,6^\circ$  38,85 g Schwefel auf 100 g Lösung. Oberhalb  $-20^\circ$  steigt die Löslichkeitskurve in leichter Krümmung an; die Löslichkeit nimmt ab und wird schließlich gleich Null. Nach der Schmelzpunkterniedrigung des Ammoniaks ist das Schwefelmolekül in der Lösung mindestens zweiatomig gebunden. Auch in den Lösungen von Lithium und Kalium in flüssigem Ammoniak nehmen Ruff und Hecht Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{Li}_4\text{NH}_3$  und  $\text{K}_5\text{NH}_3$  an, die aber mit den als „Metallammonium“ bezeichneten Substanzen von Joannis und Moissan nichts zu tun haben.

Nach Fritz Ephraim und Henryk Piotrowski<sup>60)</sup> verläuft die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Ammoniak, analog der Einwirkung von Sulfurylchlorid nach der Gleichung:



Bei der Behandlung von Ferro- oder Manganborid mit verdünnter Schwefelsäure löst sich, wie J. Hoffmann<sup>61)</sup> gefunden hat, ein Teil der Produkte unter Entwicklung von gasförmigem Borwasserstoff auf. Das Gas ist stets mit Wasserstoff vermischt und brennt zuerst mit ganz grüner, später nur mit grün gerandeter Flamme. Der von Schwefelsäure befreite Rückstand, der beim Lösen der Boride hinterbleibt, entwickelt beim Erhitzen in Glasröhren ebenfalls mit Wasser-

stoff verunreinigtes Borhydrid und wird von Hoffmann als fester Borwasserstoff angesprochen.

Versuche von John Norman Pring und Dorian Maccefield Fairlie<sup>62)</sup> lehren, daß bei der Synthese des Methans aus den Elementen bei  $1200^\circ$  und 10–80 cm Druck Methan und Äthylen, aber keine nachweisbare Menge von Acetylen entstehen, wobei Methan ungefähr 100 mal schneller gebildet wird als Äthylen.

Siliciumhydrid,  $\text{SiH}_4$ , wurde von Karol Adwentowski und Edward Drozdowski<sup>63)</sup> eingehender studiert. Das Gas wurde in einem besonders konstruierten Apparate aus Magnesiumsilicid und konzentrierter Salzsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoff entwickelt und mehrmals fraktioniert, wobei man neben den gasförmigen Fraktionen auch schwerflüchtige flüssige abscheiden konnte; diese sind nicht einheitlich, sondern anscheinend ein Gemisch von mehreren, farblose und klare, stark lichtbrechende Flüssigkeiten darstellenden Siliciumhydriden. Das Gas entzündet sich von selbst immer, wenn es in einem offenen, selten dagegen, wenn es in einem engen Gefäße, wo der Luftzutritt nur gering ist, ins Freie gelangt.

Hans Reckleben und Johannes Scheiber<sup>64)</sup> haben mit Unterstützung von K. Strauß und A. Güttich über festen Arsen- und Antimonwasserstoff gearbeitet, und James Brierley Firth und James Eckersley Myers<sup>65)</sup> untersuchten das von Wurtz entdeckte, von Berthelot aber für hypothetisch erklärte Cuprohydrid von neuem. Nach ihren Versuchen bildet sich dieses Produkt, wenn eine schwach schwefelsaure, nicht zu verdünnte Kupfersulfatlösung bei  $65-70^\circ$  mit Natriumhypophosphit versetzt wird; es muß wenige Minuten nach seiner Abscheidung gesammelt werden. Das trockene Hydrid erwies sich als sehr wenig beständig und konnte nicht länger aufbewahrt werden als einen Tag.

#### Oxyde, Peroxyde, Säuren und deren Derivate.

Von den zahlreichen Untersuchungen, die auf diesen Gebieten ausgeführt worden sind, kann ich nur die folgenden kurz besprechen<sup>66)</sup>.

<sup>62)</sup> J. Chem. Soc. **99**, 1796 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1912.

<sup>63)</sup> Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911, A, 330; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1906.

<sup>64)</sup> Z. anorg. Chem. **70**, 255 u. 275 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1734 u. 1736.

<sup>65)</sup> J. Chem. Soc. **99**, 1329 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 748.

<sup>66)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Badische Anilin- & Sodafabrik, D. R. P. 231 805 (1909); 232 926 (1908); diese Z. **24**, 565 u. 856 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 852 u. 1089; Friedrich Bergius, D. R. P. 232 001 (1910); diese Z. **24**, 661 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 936; David Leonard Chapman und Frank Houghton Gee, J. Chem. Soc. **99**, 1726 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1914; Jacques Duclaux, Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 1387 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 124; Harry Shipley Fry, J. Am. Chem. Soc. **33**, 697 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 431; K. O. Hofmann und W. Mostowitsch, Bil. Min.

<sup>60)</sup> Ber. **44**, 379 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 963.

<sup>61)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 265 (1911); diese Z. **24**, 1001 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1036.

Daniel Berthelot und Henry Gaudichon<sup>67)</sup> beobachteten, daß sich bei der Zersetzung von Wasser durch die ultravioletten Strahlen auch etwas Wasserstoffperoxyd bildet, und zwar bei saurer Reaktion des Wassers mehr als bei neutraler und alkalischer. In den beiden letzteren Fällen ist Bildung von Peroxyd kaum wahrnehmbar. A. Tian<sup>68)</sup> hat gleiche Versuche angestellt und gefunden, daß sich Wasser unter dem Einflusse des ultravioletten Lichts einer Quecksilberquarzlampe in Wasserstoff und Wasserstoffperoxyd zersetzt. Letzteres wird seinerseits durch die Strahlen rapide unter Bildung von Sauerstoff zerlegt, und so kommt es, daß das sich entwickelnde Gas nach genügend langer Einwirkung des ultravioletten Lichts die Zusammensetzung des Knallgases zeigt. Die Oxydation des Wassers zum Peroxyd findet nur unter der Wirkung der im äußersten Ultraviolett lokalisierten Strahlen statt.

Neue Untersuchungen über die Zersetzung des Wassers durch Metalle hat Mirosław Kernbaum<sup>69)</sup> veröffentlicht. Nach Traubes bekannten Versuchen bildet sich beim Schütteln von Wasser mit Zinkstaub in Gegenwart von Luft neben Wasserstoff etwas Wasserstoffperoxyd, und die gleiche Reaktion tritt, wenn auch schwieriger, mit pulverförmigem Magnesium, Aluminium, Zinn und Cadmium ein. Bei der Wiederholung der Traubeschen Versuche fand nun Kernbaum, daß sich auch bei vollständiger Abwesenheit von Luft, unter welcher Bedingung kein Wasserstoffperoxyd ent-

steht, immer Wasserstoff bildet. Schließt man den Luftsauerstoff nicht vollständig aus, so verbindet sich der Wasserstoff im Entstehungszustande mit dem freien Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxyd, das nun seinerseits mit dem Metalle weiter reagiert.

Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung berichten Franz Fischer und Max Wolf<sup>70)</sup>. Die Autoren gingen nicht mehr wie früher Franz Fischer und O. Ringe<sup>71)</sup> von Wasserdampf, sondern von Knallgas aus und konstatierten, daß man sich vor den Gefahren bei der Durchladung von Knallgas auf dreierlei Weise schützen kann: Entweder man arbeitet unter stark vermindertem Drucke, dann entzündet sich Knallgas nicht mehr, oder man nimmt Wasserstoff und Sauerstoff in solchen Mengenverhältnissen, daß keine Explosion möglich ist, oder schließlich, man verdünnt das Knallgas mit anderen Gasen, z. B. mit Kohlendioxyd oder mit Argon usw. Bei den Versuchen unter vermindertem Drucke betrug die Ausbeute 2,25—2,88% derjenigen, die sich hätte ergeben können, wenn der gesamte Sauerstoff des Knallgases zu Wasserstoffperoxyd reduziert worden wäre. Die Versuche mit nicht explosiblen Gemischen von Sauerstoff und Wasserstoff lehrten zunächst, daß in überschüssigen Sauerstoff enthaltenden Gemischen kaum Wasserstoffperoxyd, sondern vorwiegend Ozon erzeugt wird. Bei Gemischen, die meistens einen Gehalt von 3 Teilen Sauerstoff und 97 Teilen Wasserstoff enthielten, zeigte es sich, daß die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd stark von der Temperatur abhängig ist, bei der die Reaktion vor sich geht. So wurden bei +22°: 6,4%, bei -20°: 33,6% und 34,1%, bei -80°: 54,0% und schließlich bei der Temperatur der flüssigen Luft: 59,0—87,5% der Theorie an Ausbeuten erhalten. Es scheint, daß man mit Hilfe dieses Verfahrens eventuell 100%iges Wasserstoffperoxyd zu gewinnen vermag. Bei den Versuchen mit durch andere Gase verdünntem Knallgas endlich wurde neben viel Ozon bei der Temperatur des Äther-Kohlendioxydgemisches eine Ausbeute an Wasserstoffperoxyd in der Höhe von 4% erhalten.

Die chemische Fabrik Gedeon Richter in Budapest bringt ein festes, „Hyperol“ genanntes, Wasserstoffperoxyd enthaltendes Produkt in den Handel, das J. Milbauer<sup>72)</sup> untersucht hat. Das Präparat ist eine durch Zusatz von etwas Citronensäure haltbar gemachte Verbindung von 35,9% Wasserstoffperoxyd mit Harnstoff, und seine Zusammensetzung wird durch die Formel  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  ausgedrückt. Es zeigt alle Reaktionen des Wasserstoffperoxyds und ist zur Verwendung im Laboratorium recht gut geeignet. Hyperol ist in Alkohol vollständig und in Wasser bis zu 60% löslich; Äther entzieht ihm das Wasserstoffperoxyd. Bei vorsichtigem Erhitzen des Präparats beginnt

Eng. 43, 917 (1910); diese Z. 24, 564 (1911); Sprechsaal 44, 235 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1737; Gerhard Just und Yrjö Kauko, Z. physikal. Chem. 76, 601 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1795; M. G. Levi und O. Garavini, Gaz. chim. ital. 41, I, 756 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1632; A. Lidow, J. russ. phys. Ges. 43, 650, 651 u. 652 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 273 u. 274; S. M. Losanitsch, Berl. Berichte 44, 312 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 808; A. Makowietzki, Z. f. Elektrochem. 17, 217 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1105; L. Marino und V. Squirintani, Atti della Accad. dei Lincei [5] 20, I, 447 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 266; Erich Müller und Paul Koppe, Z. f. Elektrochem. 17, 421 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 263; W. Oechsner de Coninck, Bll. acad. roy. Belg. 1911, 332; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1812; W. Oechsner de Coninck und A. Raynaud, Bll. Soc. Chim. [4] 9, 301 (1911); diese Z. 24, 1382 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1685; O. Sackur, Ber. 44, 777 (1911); vgl. Ref. Chem. Zentralbl. 1911, I, 1346; Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, D. R. P. 235 299 (1907); diese Z. 24, 1444 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 111; A. Stoffel, Chemisch Weekblad 8, 722 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1643; J. Teletow, J. russ. phys. Ges. 43, 131 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1799; Léo Vignon, Bll. Soc. Chim. [4] 9, 18 (1911); diese Z. 24, 1442 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 711 und Ludwig Weiß, D. R. P. 235 495 (1910); diese Z. 24, 1497 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 174.

<sup>67)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 376 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 978.

<sup>68)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1012 u. 1483 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1675; II, 262.

<sup>69)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1668 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 345.

<sup>70)</sup> Ber. 44, 2956 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1675.

<sup>71)</sup> Ber. 41, 952 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, I, 1666.

<sup>72)</sup> Chem.-Ztg. 35, 871 (1911); diese Z. 24, 2167 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 745.



bei 60° die Zersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff. Hier mag noch kurz erwähnt werden, daß man nach einem dem Österreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion<sup>73)</sup> erteiltem Patente hochprozentige Wasserstoffperoxydlösung dauernd haltbar machen kann dadurch, daß man ihnen mindestens 10 Gew.-% Alkohol zumischt. Dadurch wird jede Zersetzung vollständig ausgeschlossen. Sind in dem zu konservierenden Wasserstoffperoxyd größere Mengen die Zersetzung begünstigender Stoffe vorhanden, so empfiehlt es sich, den Alkoholzusatz bis auf 20 oder 40% zu steigern. Solche Lösungen können, ohne daß irgendeine Veränderung eintritt, gekocht werden und besitzen bei gewöhnlicher Temperatur eine unbegrenzte Haltbarkeit.

Über die mannigfaltigen, die Bereitung von Stickoxyden und der Salpetersäure betreffenden, im Jahre 1911 veröffentlichten Untersuchungen zu referieren, muß dem technischen Spezialberichte vorbehalten bleiben. Hier können von derartigen Mitteilungen nur die folgenden berücksichtigt werden.

Einer Entdeckung A. Quartarolis<sup>74)</sup> zufolge kann man Stickoxydul durch Einwirkung von wasserfreier Ameisensäure auf Nitrate mit größter Leichtigkeit darstellen. Die Reaktion vollzieht sich, da Ameisensäure bei 10–15° auf Nitrate nicht einwirkt, erst beim Erhitzen, und zwar am besten bei 40°. J. D'Ans<sup>75)</sup> gewann, als er Wasserstoffperoxyd auf Stickstoffperoxyd einwirken ließ, die Persalpetersäure, ein intensiv riechendes, sehr zersetzliches und explosives Produkt.

Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrit haben Pañchajān Neogi und Birendra Bhusan Adhichary<sup>76)</sup> ausgearbeitet. Man löst 23 g Ammoniumchlorid mit 35 g Natriumnitrit oder mit 42 g Kaliumnitrit in möglichst wenig Wasser und dampft die Flüssigkeit in der Luftleere bei höchstens 60° ein. Wenn die Masse vollständig fest geworden ist, wird die Temperatur langsam auf 80° gesteigert, und dann sublimiert festes Ammoniumnitrit über. Das so rein erhaltene Salz ist hygroskopisch und mit Wasserdämpfen flüchtig. Es explodiert in reinem Zustande nicht, zeigt aber gerade beim Festwerden seiner konzentrierten Lösung Neigung zu explosionsartigen Zersetzungen.

Eine Methode der Elektrochemischen Werke<sup>77)</sup> zur elektrolitischen Herstellung von Ammoniumnitrat aus wasserhaltiger Salpetersäure besteht darin, daß man weniger als 30%ige Säure bei gewöhnlicher Temperatur und unter Verwendung einer Aluminiumkathode elektrolysiert. Die Reduktion der Salpetersäure erfolgt unter diesen Bedingungen nach der Gleichung:

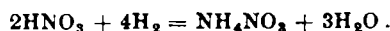
<sup>73)</sup> D. R. P. 238 339 (1910); diese Z. **24**, 2030 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1077.

<sup>74)</sup> Gaz. chim. ital. **41**, II, 53 u. 64; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1905.

<sup>75)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 849 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 966.

<sup>76)</sup> J. Chem. Soc. **99**, 116 (1911); diese Z. **24**, 1445 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 966.

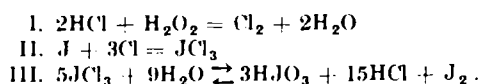
<sup>77)</sup> D. R. P. 233 895 (1910); diese Z. **24**, 950 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1467.



Wie Daniel Berthelot und Henry Gaudechon<sup>78)</sup> bei Ammonium- und Kaliumnitrat beobachteten, wurden Nitrate durch ultraviolette Strahlen unter gleichzeitig erfolgreicher Entwicklung von Sauerstoff ganz oder teilweise zu Nitrit reduziert. Diese Reduktion tritt sogar ein, wenn die Salze in konzentrierter Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff im Rohre den ultravioletten Strahlen ausgesetzt werden. Wenn man eine nahezu gesättigte Lösung von Ammoniumnitrit mit ultravioletten Strahlen belichtet, so tritt eine Denitrifizierung unter Entwicklung von reinem Stickstoff ein.

Karl Jellinek<sup>79)</sup> stellte eingehende Untersuchungen über Hydrosulfite<sup>80)</sup> an und J. D'Ans<sup>81)</sup> berichtete über die Fortsetzung seiner Studien über die Perschwefelsäuren<sup>82)</sup>. Fritz Ephraim und Eduard Lasocki<sup>83)</sup> bereiteten Nitrosulfamid,  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ , und Sulfohydrazid,  $\text{SO}_2(\text{NH}\cdot\text{NH}_2)_2$ . Die erstere Verbindung ist eine zweibasische Säure und liefert ein recht explosives Silbersalz. Das Sulfohydrazid, das durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf hydrazincarbonsaures Hydrazin dargestellt wurde, enthält ebenfalls zwei leicht ersetzbare Wasserstoffatome und ist in freiem Zustande sehr unbeständig.

Bekanntlich werden die Jodide in saurer Lösung durch Wasserstoffperoxyd unter Abscheidung von Jod oxydiert, wobei letzteres das überschüssige Peroxyd katalytisch zerlegt. V. Auger<sup>84)</sup> hat nun gefunden, daß, wenn eine Abscheidung von festem Jod vermieden wird, die Oxydation in Gegenwart von Spuren von Chlor oder Brom oder deren beiden Wasserstoffverbindungen quantitativ bis zur Jodsäure geht. Die Reaktion verläuft unter solchen Bedingungen in folgenden drei Phasen:



Das Gleichgewicht der letzteren Reaktionsstufe wird durch die oxydierende Wirkung des

<sup>78)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 522 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1186.

<sup>79)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 157 u. 245 (1911); Z. anorg. Chem. **70**, 93 (1911); **71**, 96 (1911); Z. physikal. Chem. **76**, 257 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1485, 1486, 1487 u. 1488; II, 346.

<sup>80)</sup> Vgl. auch noch Chemische Fabrik von Heyden, D. R. P. 235 310 (1910); diese Z. **24**, 1447 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 111; Badische Anilin- & Soda fabrik, D. R. P. 235 835 (1909); 237 164 (1909); 237 165 (1909); diese Z. **24**, 1447 u. 1657 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 238, 496 u. 497 und Hermann Schulze, D. R. P. 237 449 (1909); diese Z. **24**, 1783 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 651.

<sup>81)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 489 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1512.

<sup>82)</sup> Vgl. auch noch J. D'Ans und Walter Friederich, D. R. P. 236 768 (1910); diese Z. **24**, 908 u. 1495 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 314.

<sup>83)</sup> Ber. **44**, 395 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 965.

<sup>84)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 712 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1274.

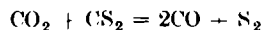
Wasserstoffperoxyds auf die Salzsäure fortwährend gestört, so daß die Oxydation des Jods, mit Ausnahme der von dem Gehalte an Salzsäure abhängigen Menge Chlorjod, vollständig verläuft.

Alfred Holt und James Eckersley Myers<sup>85)</sup> konnten im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Phosphorsäuren nachweisen, daß bei der Hydratisierung von Metaphosphorsäure sich Pyrophosphorsäure bildet. Wässrige Lösungen der reinen kristallisierten Orthophosphorsäure sind sehr wenig dissoziiert und enthalten die Moleküle  $H_3PO_4$ . Die beim Erhitzen der Orthosäure entstehende Pyrophosphorsäure liefert beim Auflösen komplexe Moleküle von der Zusammensetzung  $[H_4P_2O_7]_4$  und  $[H_4P_2O_7]_5$ . Sie verwandelt sich bei längerem Stehen in eine auch Orthosäure enthaltende kristallinische Masse. Bei der Zerlegung von Bleipyrophosphat durch Schwefelwasserstoff wird eine zweite, anscheinend monomere Modifikation der Pyrophosphorsäure erhalten. Von der Metaphosphorsäure schließlich wurden vier Modifikationen gewonnen. Die erste, die sich beim Erhitzen von reiner Orthosäure auf Rotglut bildet, stellt eine glasige, zerfließliche Masse dar und enthält die komplexen Moleküle  $[HPO_3]_3$ . Sie verwandelt sich bei weiterem Erhitzen in die zweite Modifikation, ein hartes, zerbrechliches Glas (spez. Gew. 2,488), das in Wasser unter Knistern zerspringt und dann langsam in Lösung geht. Nach 24stündigem Erhitzen auf dunkle Rotglut erhält man aus der zweiten eine dritte Modifikation, die ein hartes, sprödes und in Wasser fast unlösliches Glas (spez. Gew. 2,216) darstellt. Ihr Molekül ist  $[HPO_3]_2$ . Die vierte monomere Modifikation endlich wird bei der Zerlegung von Bleimetaphosphat mit Schwefelwasserstoff erhalten.

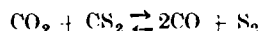
Über das Verhalten des Kohlendioxyds in der Hochspannungsflamme haben W. Muthmann und A. Schaidhau<sup>86)</sup> gearbeitet. Bei Verwendung von Gold- und Silberelektroden stieg die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds proportional der Stromstärke und war bei kleinem Bogen größer als bei erhöhtem Elektrodenabstande. Bei Benutzung von Platinelektroden andererseits wurde bei kleinem Bogen eine viel geringere Zersetzung beobachtet. Offenbar wirkt das Platin auf die Wiedervereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff stark katalytisch. Stickstoff und Kohlendioxyd reagieren im Bogen unter Bildung von Stickoxyd und Kohlenoxyd, und die Ausbeute an ersterem ist genau so groß, wie bei Verwendung von Luft.

Aus einer Arbeit von Richard Meyer und Siegfried Schuster<sup>87)</sup> über pyrogene Umsetzungen von Kohlendioxyd mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff ergeben sich folgende Tatsachen: Ein Gemenge von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd liefert beim Durchleiten durch glühende Röhren nur Spuren von Kohlenoxyd, gleichgültig, ob die Röhre leer oder mit Kupfer, Kupferoxyd o. dgl. gefüllt ist. Bei derselben Behandlung eines Gemisches von Kohlen-

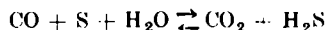
dioxyd und Schwefelkohlenstoffdampf werden beträchtliche, allerdings innerhalb weiter Grenzen schwankende Mengen von Kohlenoxyd gebildet, und gleichzeitig wird Schwefel abgeschieden. Die Reaktion:



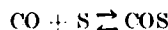
erwies sich als umkehrbar. Beim Erhitzen eines Gemenges von Kohlendioxyd und wasserstoffreiem Schwefelwasserstoff wird reichlich Kohlenoxyd und daneben Wasserstoff und freier Schwefel gebildet. Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserdampf liefert als Reaktionsprodukte Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und freien Schwefel, während ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf allein aber nicht die geringste Spur von Schwefel oder Kohlenoxyd gibt. Demnach finden bei Anwesenheit von Kohlendioxyd Umsetzungen in der Hauptsache nach:



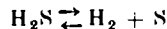
und



und untergeordnet auch Reaktionen nach:



und



statt.

J. D'Ans<sup>88)</sup> gelang die Darstellung der von R. Wolfenstein<sup>89)</sup> beschriebenen Verbindung aus Natriumalkoholat und Wasserstoffperoxyd auch bei Anwendung von nahezu 100%igem Peroxyd und trotz eines großen Überschusses an konzentriertem Alkoholat nicht. D'Ans erhielt vielmehr immer die Natriylhydratverbindung  $2NaO_2H$ ,  $H_2O_2$ , die auch bei der Behandlung von Natriylhydrat oder Natriumperoxyd mit einer ätherischen Lösung von 100%igem Wasserstoffperoxyd entsteht.

Läßt man auf das mit 6 Mol. Wasser kristallisierende Uranyl nitrat alkoholfreien, trockenen Äther einwirken, so erfolgt, wie Paul Lebeau<sup>90)</sup> festgestellt hat, Lösung unter geringer Wärmeentwicklung. Das Salz löst sich also nicht allein in Äther, sondern verbindet sich auch mit diesem Lösungsmittel. Trocknet man diese ätherische Lösung und kühlt sie im Aceton-Kohlendioxydgemische ab, so kristallisiert eine Verbindung des Uranylnitrats mit Äther in schönen Krystallen aus. Es existieren mindestens 2 derartige Verbindungen, von denen die eine bei  $-70^\circ$  kristallisiert, während sich die andere aus der durch Schmelzen in der ersteren entstandenen Flüssigkeit bei  $-10^\circ$  in ziemlich voluminösen Krystallen abscheidet.

Jos. Hanuš und O. Kallauer<sup>91)</sup> haben die Einwirkung von Wasserstoff- und Natriumperoxyd auf Wisnitsalze untersucht

<sup>88)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 849 (1911); diese Z. **24**, 1272 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1512.

<sup>89)</sup> Ber. **41**, 280 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, I, 1146.

<sup>90)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 439 (1911); Bull. Soc. Chim. [4] **9**, 295 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1109 u. 1680.

<sup>91)</sup> Z. anorg. Chem. **70**, 232 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1542.

<sup>85)</sup> J. Chem. Soc. **99**, 384 (1911); diese Z. **24**, 1445 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1274.

<sup>86)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 497 (1911); diese Z. **24**, 1656 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 534.

<sup>87)</sup> Ber. **44**, 1931 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 535.

und in Übereinstimmung mit früheren Autoren gefunden, daß die Reaktionsprodukte aktiven Sauerstoff enthalten. Im Zusammenhange hiermit mag kurz erwähnt werden, daß E. Ebler und R. L. Krause<sup>92)</sup> durch Behandeln von Zinkäthyl mit wasserfreier, ätherischer Wasserstoffperoxydlösung ein Zinkperoxyd<sup>93)</sup> von der Zusammensetzung  $\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  dargestellt haben.

Aus den Versuchen, die Siegfried Hilpert und Johannes Beyer<sup>94)</sup> angestellt haben, ergibt sich, daß man reines Ferriferroxyd dadurch gewinnen kann, daß man Ferrioxyd bei  $400^\circ$  in einem Strome von Wasserstoff reduziert, der vorher mehrere mit Wasser von  $30\text{--}50^\circ$  gefüllte Waschflaschen passiert hat.

Ich will kurz an die Untersuchungen erinnern, die C. Tubandt und W. Riedel<sup>95)</sup> über das Nickelperoxyd veröffentlicht haben, und darauf aufmerksam machen, daß James Strachan<sup>96)</sup> die gleichen Erscheinungen der Oberflächenverbrennung, wie sie Jean Meunier<sup>97)</sup> bei Kupfer beobachtete, auch mit einer äußerst dünnen Schicht von Kupferoxyd bewirken konnte, und noch auf einige Arbeiten allgemeinen Inhalts hinzuweisen.

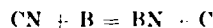
Otto Ruff und Otto Goetze<sup>98)</sup> bestimmten Schmelz- und Verdampfungspunkte einiger sehr hochschmelzenden Oxyde, und Walter K. Van Haagen und Edgar F. Smith<sup>99)</sup> studierten die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf verschiedene Oxyde und Salze. G. Darzens und F. Bourion<sup>100)</sup> prüften das Verhalten von Thionylchlorid gegen Metalloxyde und kamen zu der Erkenntnis, daß sich dieses Chlorid als Chlorierungsmittel ähnlich wie ein Gemenge von Chlor und Schwefelchlorid verhält, sowohl was die Natur der Reaktionsprodukte, als auch die Umwandlungsgeschwindigkeiten und die Reaktionstemperaturen anbetrifft. Nach den Untersuchungen von Henry Bassett jun. und Hugh Stott Taylor<sup>101)</sup> werden die Oxyde von Aluminium, Cadmium, Eisen, Kobalt, Kupfer und Quecksilber durch Phosphoroxychlorid hauptsächlich in die wasserfreien Chloride verwandelt, während sich die Oxyde von Calcium, Magnesium,

Mangan und Zink mit diesem Oxychloride zu Additionsverbindungen vereinigen.

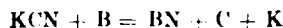
Schließlich ist in diesem Abschnitte noch zu erwähnen, daß Daniel Berthelot und Henry Gaudechon<sup>102)</sup> ultraviolette Licht auf wässrige Lösungen verschiedener Salze haben einwirken lassen und dabei in der Hauptsache zu folgenden Ergebnissen gekommen sind: Die wässrigen Lösungen von Aurichlorid, Silbernitrat, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Chromsulfat und von Urannitrat bleiben bei der Einwirkung der ultravioletten Strahlen unverändert. Enthalten die Lösungen des Nickel- und Kobaltsulfats Spuren von Eisen, so scheiden diese sich ab. Lösungen von Ferrosulfat werden sofort, nicht aber bei Gegenwart von Mineralsäuren oder von organischen Säuren unter Abscheidung rostfarbener Flocken zersetzt; Lösungen von reinem Ferrisulfat werden nicht gefällt, wohl aber wenn sie durch Nickel- oder Kobaltsulfat verunreinigt sind.

### Nitride.

Mit einem neuen Verfahren zur Darstellung gewisser Nitride durch Reduktion der Alkalicyanide hat uns A. C. Vournasos<sup>103)</sup> bekannt gemacht. Trockenes Cyangas wird durch fein pulverisiertes, amorphes Bor oder metallisches Aluminium bei höherer Temperatur teilweise im Sinne folgender Gleichung:



zersetzt, und auch Cyanwasserstoff erfährt bei  $750^\circ$  in Gegenwart der genannten Grundstoffe eine Zersetzung in Nitrid, freien Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese Reaktionen verlaufen indessen nur sehr unvollständig. Dagegen werden die Alkalicyanide durch Bor, Aluminium und einige Metalle der seltenen Erden quantitativ nach der Gleichung:



reduziert. Das Verfahren verlangt, daß die Metalle in pulverisiertem Zustande angewandt werden müssen, und daß sie bei den Reduktionstemperaturen nicht geschmolzen sein dürfen. Vournasos konnte auf diese Weise die Nitride von Bor, Aluminium<sup>104)</sup>, Cer und Lanthan, weiße bis gelbliche Pulver, bereiten.

<sup>92)</sup> Z. anorg. Chem. **71**, 150 (1911); Chem.-Ztg. **35**, 724 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 431.

<sup>93)</sup> Vgl. auch noch O. Carrasco, Gaz. chim. ital. **41**, I, 16 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1039.

<sup>94)</sup> Ber. **44**, 1608 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 188.

<sup>95)</sup> Ber. **44**, 2565 (1911); Z. anorg. Chem. **72**, 219 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1420 u. 1421.

<sup>96)</sup> Chem. News **103**, 241 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 72.

<sup>97)</sup> Vgl. S. 388.

<sup>98)</sup> Diese Z. **24**, 1459 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1412.

<sup>99)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 1504 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1306.

<sup>100)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **153**, 270 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1201.

<sup>101)</sup> J. Chem. Soc. **99**, 1402 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 838.

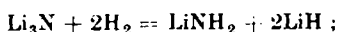
<sup>102)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 376 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 978.

<sup>103)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **9**, 506 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 68.

<sup>104)</sup> Vgl. hierzu auch noch E. Kohn-Abrest, Bll. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **28**, 1010 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1204; Ottokar Serpek, D. R. P. 231 886 (1908); 235 213 (1906); 235 669 (1908); 236 044 (1910); diese Z. **24**, 565, 1442 u. 1443 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 852; II, 111, 169 u. 238; Société générale des Nitrures, D. R. P. 238 340 (1910); 239 909 (1910); diese Z. **24**, 2029 u. 2276; Badische Anilin- & Sodafabrik, D. R. P. 234 129 (1909); 235 300 (1909); 235 765 (1909); 235 766 (1909); 235 868 (1909); 236 342 (1909); 236 395 (1909); 236 892 (1909); diese Z. **24**, 1002, 1443, 1444 u. 1579; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1467; II, 112, 238, 239 u. 315 und G. L. Bourgerel, Moniteur Scient. [5] **1**, I, 1561 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1069.

Eine überraschend einfache, wohl auch im Laboratorium benutzbare Methode zur Reinigung von Nitriden ist in der Badischen Anilin- & Sodafabrik<sup>105)</sup> aufgefunden worden. Die technisch mit Hilfe des Luftstickstoffs hergestellten Stickstoffverbindungen des Siliciums, Aluminiums, Titans, Zirkoniums, Berylliums und anderer verwandter Elemente enthalten, sofern zu ihrer Herstellung nicht vollständig reine Ausgangsmaterialien verwendet werden, Verunreinigungen verschiedener Art, die teilweise, wie z. B. metallisches Eisen, Kohle, Silicate o. dgl., nicht direkt schädlich sind, teilweise aber, wie z. B. Carbide, Silicide, Phosphide usw., zu Unzuträglichkeiten Veranlassung geben können. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß sich eine einfache Reinigung der rohen Stickstoffverbindungen mit Säuren oder Oxydationsmitteln erzielen läßt. Bei richtiger Bemessung der Mengen dieser Reinigungsmittel bzw. bei deren Anwendung unter milden Bedingungen werden lediglich die Verunreinigungen der Reaktionsprodukte zerstört oder in unschädliche Stoffe verwandelt, während die Nitride ganz oder doch der Hauptsache nach unverändert bleiben.

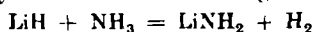
Nach den Untersuchungen von Otto Ruff und Hans Georges<sup>106)</sup> ist das im vorigen Berichte<sup>107)</sup> erwähnte, von F. W. Dafert und R. Miklauz<sup>108)</sup> beschriebene Trilithiumammonium vermutlich ein Gemisch, eventuell eine feste Lösung oder Verbindung von 1 Mol. Lithiumamid und 2 Mol. Lithiumhydrid. Die Reaktion zwischen Lithiumnitrid und Wasserstoff verläuft nach der Gleichung:



das entstehende Lithiumamid zersetzt sich bei 340—480° in Lithiumimid und Ammoniak,



welch letzteres sich sofort mit vorhandenem Lithiumhydrid nach der Gleichung:



in Lithiumamid und Wasserstoff umsetzt. Begründet wird diese Ansicht durch die Bildung von Lithiumimid aus dem Amide zwischen 240 und 450° und durch die Leichtigkeit, mit der Ammoniak bei etwas erhöhter Temperatur mit Lithiumhydrid reagiert. Mit dieser Deutung ihrer Versuchsergebnisse sind F. W. Dafert und R. Miklauz<sup>109)</sup> nicht einverstanden. Ihren Befunden nach sprechen folgende Gründe gegen die Annahme von Ruff und Georges: Lithiumimid zersetzt sich im Sonnenlichte nach der Gleichung:



unter intensiver Rotfärbung, die zum Nachweise des Imids in Mischungen dienen kann. Trilithiumammonium ist nicht lichtempfindlich und kann

<sup>105)</sup> D. R. P. 237 436 (1909); diese Z. **24**, 1782 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 650.

<sup>106)</sup> Ber. **44**, 502 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1106.

<sup>107)</sup> Diese Z. **24**, 961 (1911).

<sup>108)</sup> Wiener Monatshefte **31**, 981 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 459.

<sup>109)</sup> Ber. **44**, 809 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1107.

also kein Gemenge von Amid und Hydrid sein; es zeigt erst nach dem Erhitzen auf 600—800° schwach die Imidreaktion.

Die Gegenwart von Zinknitrid im käuflichen Zinkstaub und Zink hat Camille Matignon<sup>110)</sup> beobachtet. Das Nitrid scheint sich in allen Proben von käuflichem Zinkstaub und zwar in Mengen von 0,16—0,42% zu finden; sein Gehalt im Zinkstaub ließ sich unter gewissen, für die Bildung von Nitrid günstigen Bedingungen bis zu 1,20% steigern. Auch in gewissen Handelsorten von Zink ist, wenn auch immer in außerordentlich geringen Mengen, Zinknitrid enthalten.

(Schluß folgt.)

## Über Baumwollwachs.

Von Dr. C. PIEST,

Militärchemiker bei der Pulverfabrik bei Hansau.

(Eingeg. 27.12. 1911)

Als Bestandteile des Holzes werden angenommen: die Holzcuticula, die Cellulose und die inkrustierende Substanz. Letztere enthält Holzgummi und aromatische Verbindungen, welche man unter dem Namen Lignin zusammenfaßt, ferner Harz<sup>1)</sup>. In dem Sulfitzellstoff sind nur noch geringe Mengen von Ligninsubstanzen und Harz vorhanden. Steinschneider<sup>2)</sup> hat einen Abfallsulfitzellstoff auf Harz untersucht. Er fand, daß sich beim Extrahieren mit heißem Alkohol mehr Substanzen lösen als beim Extrahieren mit Äther. Der Alkoholextrakt betrug etwa 1,8%, und der Ätherextrakt etwa 1,15%. Die Verseifungszahl beider Extrakte war im Durchschnitt 168,5.

Die Baumwolle enthält außer Cuticularsubstanz und Cellulose noch Holzgummi, wachsartige Körper, Fett, harzartige, braune Farbstoffe und Pektinsäure. Wenn man Baumwolle 24 Stunden mit 5%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, filtriert und das Filtrat mit der doppelten Menge Alkohol und Salzsäure in geringem Überschuß versetzt, so fällt ein Niederschlag, den man gewöhnlich mit Holzgummi bezeichnet. Der Holzgummi besteht wahrscheinlich aus Xylan ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ ), einem Pentosan, welches durch Aufnahme von Wasser in Pentose übergeht. Er gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Xylose ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) oder den nicht vergärbaren Holzzucker. Die Xylose unterscheidet sich von der aus Cellulose erhaltenen vergärbaren Dextrose<sup>3)</sup>. Aus der alkalischen Lösung des Holzgummis werden durch Salzsäure zugleich andere in der Baumwolle enthaltene Stoffe, welche gleichfalls in 5%iger Natronlauge löslich sind, niedergeschlagen; z. B. Baumwollwachs, Fett und natronlösliche  $\beta$ -Oxycellulose. Es ist bekannt, daß durch Einwirkung von Feuchtigkeit, Luft und Licht, namentlich der direkten Sonnenstrahlen, geringe Oxydation der Baumwolle und Bildung von Oxycellulose eintritt.

<sup>110)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 1309 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 72.

<sup>1)</sup> Tollens, Kohlenhydrate I, 1898, 244 und II, 1895, 270.

<sup>2)</sup> Diese Z. **22**, 1410 (1909).

<sup>3)</sup> Tollens, Kohlenhydrate II, 1895, 202; I, 1898, 228.