

verlegt. Die stark sauren Oberflächenschichten sind spezifisch leichter und sinken während des Prozesses, der Zunahme ihres spezifischen Gewichts entsprechend, langsam zu Boden. Dort vereinigen sie sich mit dem ausgearbeiteten, heißen, spezifisch schwereren Bisulfat. Dieses fließt dann in gleichmäßigem, langsamen Ströme ab.

Zur gleichzeitigen Darstellung von Salzsäure und Schwefelsäure verwenden Askenasy und Mugdan, sowie das Konsortium für Elektrochemie, Nürnberg<sup>34)</sup>, elektrolytisch erzeugtes Chlor.

In einem Turme, der mit konz. Salzsäure bespült wird, treten von unten Chlor und schweflige Säure in molekularem Verhältnis ein. Es bildet sich Schwefelsäure, die abfließt. Salzsäure entweicht und wird nach Entfernung des Chlorüberschusses in Wasser absorbiert.

Ebenfalls Salzsäure aus Chlorgewinnt E. Hoppe, Leipzig-Möckern<sup>35)</sup>, indem er Chlor in der Wärme in Gegenwart von Wasser auf solche Metallchloride einwirken läßt, die in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind.

Das an der Anode entwickelte Chlor wird abgesaugt, vorgewärmt und tritt dann in die Lösung des Chlorides, z. B. Zinnchlorid, ein. Aus dem Reaktionsraum entweicht ein Gemisch von Salzsäure, Chlor und Sauerstoff. Ein Teil der Salzsäure wird mit den mitgerissenen Wasserdämpfen kondensiert, der übrige Teil absorbiert. Das Chlor wird auf Javellesche Lauge oder Chlorkalk verarbeitet.

#### Ätzalkalien und Chlor.

L. Herve<sup>36)</sup>, Brüssel, will den Leblancsoda-prozeß so umändern, daß man der Charge in den Öfen am Ende der Reaktion überschüssigen Kalkstein zusetzt.

Die Schmelze wird in Eisenfässer laufen gelassen und aus ihr nach dem Erkalten eine 30- bis 32gradige Lauge gewonnen. Durch Reinigung und Krystallisation kann daraus festes Ätznatron erhalten werden.

Eine neue Art der Entwässerung kaustischer Alkalien rührt von P. E. Oberreit, F. M. Jahrmarkt und der Badischen Anilin- und Sodafabrik her<sup>37)</sup>.

Die kaustischen Alkalien werden soweit eingedampft, bis ein Angriff der Kessel zu konstatieren ist. Hierauf dampft man sie im Vakuum weiter ein, bei einer Temperatur, bei welcher ein Angriff der Apparatur nicht eintritt, die aber doch hinreichend ist, um das Alkali vollständig zu entwässern.

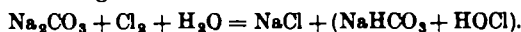
Zu erwähnen wäre hier noch die Herstellung einer Bleichflüssigkeit.

Läßt man Chlor auf Ätznatron einwirken, so erhält man beständige Lösungen von Hypochlorit nach der Gleichung:



Da diese Lösungen keine freie unterchlorige Säure enthalten, so haben sie nur eine langsam

verlaufende Bleichwirkung. Leitet man Chlor in Natriumcarbonat, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Diese Laugen haben zwar eine sehr rasche Bleichwirkung, aber sie sind leicht zersetzlich und bei ihrer Darstellung treten, infolge von Chloratbildung, leicht Chlorverluste ein.

Die Deutschen Solvaywerke<sup>38)</sup> leiten Chlor in eine sodahaltige Natronlauge. Die resultierende Bleichflüssigkeit enthält dann Natriumhypochlorit, freie unterchlorige Säure, Soda und Chlornatrium. (Schluß folgt.)

## Anorganische Experimentalchemie im Jahre 1911.

Von A. GUTHIER.

(Eingeg. 8./1. 1912.)

(Schluß von S. 396.)

### Sulfide.

Das System Schwefel-Tellur ist erneut von Masumi Chikashigé<sup>111)</sup> untersucht worden. Auch nach dieser Mitteilung bilden die beiden Elemente keine Verbindungen miteinander. Es gibt zwei Reihen von Mischkrystallen, und das Eutektikum, das bei 7% Tellur und 109° (korr.) liegt, besteht aus diesen. Aus den Versuchen ergibt sich die Regel, daß die Löslichkeit des Tellurs in Schwefel immer größer sein wird in einer bei höheren Temperaturen stabilen Modifikation als in der bei tieferen Temperaturen stabilen.

J. Mai<sup>112)</sup> fand im Naphthalin ein Medium, das gestattet, die höheren Phosphorsulfide<sup>113)</sup> ( $\text{P}_4\text{S}_7$  und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ) direkt krystallisiert zu erhalten. Flüssiges Naphthalin löst Tetraphosphortrisulfid und Schwefel in großen Mengen auf, und bei 175–180°, am besten im Kohlendioxidstrom, verbinden sich die beiden Komponenten, wobei sich meist sofort das Tetraphosphorheptasulfid ausscheidet, während das leichter lösliche Phosphorpentasulfid (Tetraphosphordekasulfid) manchmal erst beim Erkalten auskrystallisiert. Heiße Lösungen von Schwefel in aromatischen Kohlenwasserstoffen nehmen leicht gewöhnlichen Phosphor auf und liefern dann bei höherer Temperatur die Kombinationsprodukte von meist chemischer Reinheit in schönen Krystallen. Man verfährt z. B. zur Herstellung des Tetraphosphorheptasulfids so, daß man in 20 g Naphthalin bei 110° die kalt gesättigte filtrierte Lösung von 3 g Phosphor und 5,2 g Schwefel in Schwefelkohlenstoff hinzufließen läßt und dann die Temperatur langsam auf ungefähr 195° steigert; beim Abkühlen setzt man bei etwa 110° Schwefelkohlenstoff wieder zu. In analoger Weise läßt sich Tetraphosphor-

<sup>38)</sup> Franz. Pat. 420 358 vom 13./9. 1910.

<sup>111)</sup> Z. anorg. Chem. 72, 109 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1413.

<sup>112)</sup> Berl. Berichte 44, 1229 u. 1725 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 69 u. 512.

<sup>113)</sup> Vgl. auch noch Stahl & Nölke, D. R. P. 239 162 (1910); diese Z. 24, 2282 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1503.

<sup>34)</sup> Chem. Ind. 1911, 504.

<sup>35)</sup> D. R. P. 231 221. Chem.-Ztg. 1911. Rep.

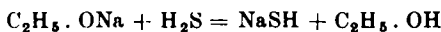
111. Diese Z. 24, 522 (1911).

<sup>36)</sup> Engl. Pat. 30 386 vom 29./12. 1909.

<sup>37)</sup> V. St. Am. Pat. 983 834 vom 7./2. 1911.

dekasulfid aus 35 g Naphthalin, 13 g Schwefel und 4 g Phosphor bereiten.

Alexander Rule<sup>114)</sup> berichtet, daß beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine mäßig konzentrierte alkoholische Lösung von Natrium- oder Kaliumäthylat bis zur Sättigung und darauffolgender Behandlung der Lösung mit Benzol oder Äther Niederschläge von reinem, wasserfreien, primären Natrium- bzw. Kaliumsulfid sich ausscheiden. Die Reaktion:



scheint quantitativ zu verlaufen, ohne daß dabei Bildung von organischen Schwefelverbindungen eintritt, und zur Darstellung der primären Sulfide, die in Gestalt weißer, krystallinischer Niederschläge ausfallen, wohl geeignet zu sein. Auch beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über die reinen trockenen Alkoholate von Natrium und Kalium sind die Reaktionsprodukte in der Kälte primäres Alkalisulfid und Alkohol.

Reines Aluminiumsulfid,  $Al_2S_3$ , erhielten Wilhelm Biltz und Fritz Caspari<sup>115)</sup> durch Sublimation des aus metallischem Aluminium und Schwefel bereiteten Rohprodukts in Form einer weißen, asbestähnlichen Masse von kleinen verfilzten Nadeln. Das Sulfid kann durch Feuchtigkeit vollständig in Oxydhydrat bzw. Oxyd verwandelt werden. Weitere Versuche, bei denen ein aus Tonerde und Schwefel im elektrischen Ofen hergestelltes Präparat studiert wurde, bewiesen die Existenz des Aluminiummonosulfids,  $AlS$ <sup>116)</sup>, das schwieriger flüchtig ist als das  $Al_2S_3$ . Arthur Stähler und Fritz Bachran<sup>117)</sup> gewannen, als sie Titan-tetrachlorid im Rohre bei 800–850° mit Schwefelwasserstoff behandelten, das Titan-disulfid  $TiS_2$  in Form einer festen Kruste, konnten aber die Bildung niedrigerer Stufen nicht nachweisen.

Im vorjährigen Berichte<sup>118)</sup> wurde erwähnt, daß Livio Cambi das Siliciummonosulfid in zwei Modifikationen, einer pulverförmigen, gelben und einer schwarzen, kompakten erhalten habe. Cambi<sup>119)</sup> hat nun diese beiden Formen eingehender untersucht und gefunden, daß sie sich bei der Hydrolyse wesentlich verschieden verhalten. Das gelbe Sulfid reagiert so energisch mit Wasser, daß manchmal Entzündung eintritt, und liefert dabei ein weißes Produkt, das sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasser oxydiert und Wasserstoff entwickelt. Es verbrennt an der Luft zu Siliciumdioxid, wird von Alkalien leicht angegriffen und schon von Ammoniak unter Entwicklung von Wasserstoff in Kieselsäure verwandelt. Es hat stark reduzierende Eigenschaften und spaltet sich in der Luftleere bei etwa 400° in Wasserstoff und freies Silicium ent-

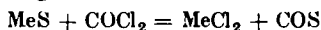
haltendes Siliciumdioxid. Das Produkt hat die Zusammensetzung des Siliciumameisensäureanhydrids ( $H \cdot SiO$ )<sub>2</sub>O. Bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf das gelbe Sulfid geht die Reaktion bei 240–260° vor sich. Es entstehen Schwefelwasserstoff und Siliciumchloroform. Die Hydrolyse des schwarzen Sulfids führte bisher ebensowenig wie die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff zu Produkten von erkennbarer Konstitution, doch kann man schließen, daß dieses Sulfid zwei Bestandteile enthält, von denen der eine Siliciumdioxid liefert, der andere Produkte ergibt, aus denen man Silicium erhalten kann. Cambi sieht daher das schwarze Monosulfid als das Produkt der Spaltung des gelben Sulfids im Sinne der Gleichung:



an.

Von sonstigen speziellen Arbeiten auf dem Gebiete der Sulfide sind noch zu erwähnen die Untersuchungen von Walther Feld<sup>120)</sup> über die Bildung von Eisendisulfid,  $FeS_2$ , in Lösungen und diejenigen von Wilhelm Biltz<sup>121)</sup> über die Sulfide der seltenen Erden. Die Arbeiten Felds sind in dieser Z. erschienen, so daß über sie nicht noch zu referieren ist. Biltz beschreibt Lanthan- und Praseodymdisulfid, sowie Lanthansesquisulfid und Praseodymsulfid.

Ed. Chauvenet<sup>122)</sup> hat die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf künstliche und natürliche Metallsulfide studiert und gefunden, daß sie sich nach der Gleichung:



vollzieht; sie kann also zur Darstellung von Kohlenoxysulfid benutzt werden. Wenn die Grenztemperatur erreicht ist, erfolgt die Reaktion fast augenblicklich, was sich teils durch Erscheinen eines Chloridsublimats, teils durch Farbenänderung bemerkbar macht. Auf diese Umsetzung läßt sich ein bequemes Verfahren zum Aufschluß und zur Bestimmung natürlicher Sulfide gründen.

Wie Wilhelm Schütz<sup>123)</sup> fand, beginnt die Zersetzung des Calcium- und Bariumsulfats unter dem Einflusse von Metallsulfiden und Kieselsäure schon bei einer Temperatur unter 800°. Die Zersetzung des Calciumsulfats ist praktisch beendet bei 1000–1100°, die des Bariumsulfats bei 1100–1200°. Für die Technik folgt daraus, daß die Zersetzung des Calciumsulfats bei der Abrostung des Bleiglanzes nutzbar gemacht werden kann.

#### Halogenide, Boride, Carbide und Arsenide.

Hier<sup>124)</sup> ist zunächst die Mitteilung von Wil-

<sup>114)</sup> J. Chem. Soc. **99**, 558 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1577.

<sup>115)</sup> Z. anorg. Chem. **71**, 182 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 430.

<sup>116)</sup> Vgl. Regelsberger, Z. f. Elektrochem. **4**, 547 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, II, 263.

<sup>117)</sup> Ber. **44**, 2906 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1634.

<sup>118)</sup> Diese Z. **24**, 962 (1911).

<sup>119)</sup> Atti della Accad. dei Lincei [5] **20**, I, 433 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 263.

<sup>120)</sup> Diese Z. **24**, 97 u. 290 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 969 u. 970.

<sup>121)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 668 (1911); Z. anorg. Chem. **71**, 247 (1911); diese Z. **24**, 1268 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 840.

<sup>122)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 1250 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 70.

<sup>123)</sup> Metallurgie **8**, 228 (1911); diese Z. **24**, 2275 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1792.

<sup>124)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von

helm Biltz und E. Marcus<sup>125)</sup> über Ammoniumcarnallit zu erwähnen und dann auf die Untersuchung von William Arthur Knight und Elizabeth Mary Rich<sup>126)</sup> über die isomeren Chromochloride aufmerksam zu machen. Das Tetrahydrat des Chromochlorids,  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , entsteht beim Einkochen der Lösung des Chromoacetats in konzentrierter Salzsäure unter vermindertem Drucke, und zwar in blauen oder grünen Krystallen; es geht bei ungefähr  $50^\circ$  in das bläuliche Trihydrat,  $\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , zwischen  $70$  und  $80^\circ$  in hellgrünes, wahrscheinlich amorphes Dihydrat,  $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und bei  $180^\circ$  in das weiße wasserfreie Chromochlorid,  $\text{CrCl}_2$ , über. Das dunkelblaue Tetrahydrat ist in Gegenwart der Lösung bis  $38^\circ$  und, wenn die Umwandlung in die grüne Modifikation ausbleibt, sogar bis  $51^\circ$  stabil; bei dieser Temperatur liefert es dann das blaue Trihydrat. Die grüne Form des Tetrahydrats ist zwischen  $38$  und  $60$ – $70^\circ$  stabil und geht dann in das hellgrüne Dihydrat über.

Nach Versuchen von Arthur Stähler und Fritz Bachran<sup>127)</sup> über die Chlorverbindungen des Titans zerfällt Titantrichlorid, wenn es im Wasserstoffstrom auf  $660$  bis  $700^\circ$  erhitzt wird, in Tetrachlorid, das abdestilliert, und Dichlorid. Letzteres ist in geringem Grade durch metallisches Titan verunreinigt und bildet ein tiefschwarzes Pulver, das bei direktem Herausnehmen aus der Wasserstoffatmosphäre an der Luft explosionsartig verpufft. Erhitzt man es im Wasserstoffstrom auf  $1100^\circ$ , so destilliert Titan-tetrachlorid ab, und es hinterbleibt Titan als dunkelgraue, schwammige Masse.

Das Uranhexafluorid haben Otto Ruff und Alfred Heintzelmann<sup>128)</sup> nach drei verschiedenen Methoden, nämlich durch Einwirkung von Fluor auf Uranpentafluorid, von wasserfreier Flußsäure auf Uranpentachlorid und von Fluor auf Uran bzw. Urancarbid dargestellt und eingehend untersucht. Aus dieser Mitteilung, die in präparativer Hinsicht sehr bemerkenswert ist, kann kurz noch folgendes hervorgehoben werden. Das Uranhexafluorid ist schwach gelblich gefärbt, kristallisiert anscheinend monoklin und ist überaus flüchtig, sehr hygroskopisch und in Wasser leicht mit gelblichgrüner Farbe löslich. Es ist durch

überaus große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. So reagiert es z. B. mit verschiedenen Elementen teils schon bei gewöhnlicher Temperatur, teils beim Erwärmen, mit Glas in Gegenwart von Spuren Wasser, das wohl katalytisch wirkt, unter Bildung von Siliciumtetrafluorid und Uranoxyfluorid und mit trockenem Benzol unter Zischen, Entwicklung von Fluorwasserstoff, gleichzeitiger Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung einer Uranverbindung, die mit verdünnten Säuren Wasserstoff entwickelt. Es setzt sich mit Alkohol und Äther unter lebhafter Reaktion zu Fluorwasserstoff und gelbem Uranylfluorid um und bildet mit feuchtem Schwefelkohlenstoff ziemlich lebhaft ein übelriechendes Gas.

In Gemeinschaft mit Herbert Lickfett berichtete Otto Ruff ferner über die Fluoride<sup>129)</sup>, Chloride<sup>130)</sup> und Bromide<sup>131)</sup> des Vanadins. Bei den Versuchen, die Vanadinfluoride durch Einwirkung von Fluor auf technisches Vanadinmetall oder Vanadinchloride darzustellen, wurden neben wenig Pentafluorid nur Gemische erhalten, die sich nicht trennen ließen. Dagegen konnten ohne große Schwierigkeiten einheitliche Verbindungen des drei-, vier- und fünf-wertigen Vanadins durch Behandlung der Chloride und Bromide, die allerdings rein sein müssen, gewonnen werden. Vanadintrifluorid ist gelbgrün, das Tetrafluorid braungelb, das Pentafluorid rein weiß; das Oxydifluorid ist gelb, und das Oxytrifluorid bildet sehr harte, gelblichweiße Krusten, die an der Luft zu einer braungelben Lösung zerfließen. Von den Chloriden wurden das Di-, Tri- und Tetrachlorid und das Oxydi- und Oxytrichlorid und von den Bromiden neben dem Vanadintribromid auch die Oxybromide  $\text{VOBr}$  und  $\text{VOBr}_2$  erhalten.

Auf die Mitteilungen von C. Bongiovanni<sup>132)</sup>, aus der hervorgeht, daß sich bei der Reaktion zwischen Ferrichlorid und Ammoniumrhodanid keine Doppelsalze bilden, von Ed. Chauvenet<sup>133)</sup> über die Halogen- und Oxyhalogenderivate des Thoriums und von Alexander Smith und Alan W. C. Menzies<sup>134)</sup> über die Konstitution des Calomeldampfes kann ebenso wie auf die große Untersuchung, die Gottfried Herrmann<sup>135)</sup> über die Verbindungsfähigkeit der Chloride von Kupfer, Blei, Eisen, Zink, Zinn und Wismut, über die Verbindungsfähigkeit der Chloride, Bromide und Jodide von Kupfer und Cadmium und über die Lichtempfindlichkeit ihrer Mischkrystalle veröffentlicht hat, nur kurz hingewiesen werden.

<sup>129)</sup> Ber. 44, 2539 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1106.

<sup>130)</sup> Ber. 44, 506 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1111.

<sup>131)</sup> Ber. 44, 2534 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1106.

<sup>132)</sup> Boll. Chim. Farm. 50, 694 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1915.

<sup>133)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 23, 425; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1419.

<sup>134)</sup> J. Am. Chem. Soc. 32, 1541 (1910); Z. physikal. Chem. 76, 713 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 795 u. 1798.

<sup>135)</sup> Z. anorg. Chem. 71, 257 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1210.

de Forcerand, Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1073, 1208 u. 1556; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1788 u. 1789; II, 187; W. Herz und Alfred Bulla, Z. anorg. Chem. 71, 254 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1013; A. C. Vournasos, Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 714 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1278; Driot, Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 958 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1680; Kurt Eisenreich, Z. physikal. Chem. 76, 643 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 179 und J. Hoffmann, Chem. Industr. 34, 241 (1911); diese Z. 24, 1448 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1794.

<sup>125)</sup> Z. anorg. Chem. 71, 166 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 429.

<sup>126)</sup> J. Chem. Soc. 99, 87 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 791.

<sup>127)</sup> Ber. 44, 2906 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1634.

<sup>128)</sup> Z. anorg. Chem. 72, 63 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1581.

Von den Untersuchungen, die sich auf die Carbide beziehen, ist besonders auf eine Mitteilung von Alfred Stock und Herbert Blumenthal<sup>136)</sup> über den Tellurkohlenstoff,  $\text{CTe}_2$ , aufmerksam zu machen, der zwar in reinem Zustande nicht isoliert werden konnte. Er unterscheidet sich von dem Schwefelkohlenstoff besonders durch seine außerordentlich große Unbeständigkeit und scheint in mancher Beziehung dem noch relativ wenig bekannten Selenkohlenstoff,  $\text{CSe}_2$ , ähnlich zu sein. Erneute Untersuchungen der kohlenstoffhaltigen Schmelzen, die Paul Lebeau<sup>137)</sup> vorgenommen hat, zeigen daß das Uraniumcarbid, dem Moissan die Formel  $\text{U}_2\text{C}_3$  zuerteilt hatte, der Zusammensetzung  $\text{UC}_2$  entspricht. Hierdurch wird dieses Carbid nicht nur durch seine Eigenschaften, sondern auch durch seine Zusammensetzung der Gruppe der Carbide der seltenen Enden angegliedert.

Nach Pierre Jolibois und Eugène L. Dupuy<sup>138)</sup> existieren von Zinnarseniden nur die beiden Verbindungen  $\text{Sn}_3\text{As}_2$  und  $\text{SnAs}$ . Unterwirft man eine Schmelze mit 7% Arsen der Elektrolyse, indem man die Legierung als lösliche Anode und Ferrochlorid als Elektrolyten benutzt, so erhält man das Arsenid  $\text{Sn}_3\text{As}_2$  in Form von Krystallen, die sich in heißen konzentrierten Alkalilaugen lösen und von Mineralsäuren angegriffen werden. Die Verbindung  $\text{SnAs}$  besitzt ähnliche chemische Eigenschaften, doch gelang es nicht, sie zu isolieren. Die in den mehr als 50% Arsen enthaltenden Legierungen auftretenden großen Krystalle bestehen nach Jolibois und Dupuy aus freiem Arsen. N. Parravano und P. De Cesaris<sup>139)</sup> kommen dagegen auf Grund thermischer und metallographischer Untersuchungen zu der Erkenntnis, daß neben  $\text{SnAs}$  nur noch die Verbindung  $\text{Sn}_3\text{As}_2$  existiert.

Über Eisen- und Manganarsenide berichten Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann<sup>140)</sup>. Durch Erhitzen von feingepulvertem Eisen mit überschüssigem Arsen im Schiefrohre auf ungefähr 700° entsteht die Verbindung  $\text{FeAs}_2$ , die beim Abdestillieren des Arsens im Wasserstoffstrome bei 700° die Verbindung  $\text{FeAs}$  liefert. In gleicher Weise reagieren Mangan und Arsen bei 750° unter Bildung des Arsenids  $\text{MnAs}$ . Dieses besitzt bei gewöhnlicher Temperatur stark ferromagnetische Eigenschaften, die jedoch schon bei 40–50° in reversibler Weise verschwinden.

Selenborid gewann J. Hoffmann<sup>141)</sup> durch Erhitzen von Ferro- oder Manganborid im Selendampfe oder auch in geringen Mengen, wenn Ferrobordid im Strom von Selenwasserstoff geglüht wurde. Das gelbgraue Reaktionsprodukt zersetzt

<sup>136)</sup> Ber. 44, 1832 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 510.

<sup>137)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 955 (1911); Bul. Soc. Chim. [4] 9, 512; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1680; II, 191.

<sup>138)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1312 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 73.

<sup>139)</sup> Atti della Accad. dei Lincei [5] 20, I, 593 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 350.

<sup>140)</sup> Ber. 44, 2378 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1306.

<sup>141)</sup> Chem.-Ztg. 35, 713 (1911); diese Z. 24, 2119 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 746.

sich beim Aufbewahren unter Bildung von rotem Selen.

### Legierungen.

Auch auf diesem Gebiete der anorganischen Chemie ist im vergangenen Jahre wieder außerordentlich viel geleistet worden. Ich kann hier natürlich nur einige wenige von den einschlägigen Arbeiten<sup>142)</sup> ganz kurz skizzieren.

Bei der metallographischen Untersuchung des Systems Selen-Antimon konnte H. Péla-

<sup>142)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von J. O. Arnold, W. E. S. Turner, W. P. Wynne, A. McWilliam, C. Chappell und F. Hodson, Chem. News 104, 142 u. 155 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1615; Arthur John Berry, J. Chem. Soc. 99, 463 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1406; K. Bornemann, Metallurgie 8, 270, 289 u. 358 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1851; G. Bruni und D. Meneghini, Atti della Accad. dei Lincei [5] 20, I, 671 u. 927 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 435 u. 1425; Wilhelm Geibel, Z. anorg. Chem. 70, 240 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1681; Th. Goldschmidt, D. R. P. 235 461 (1909); diese Z. 24, 1383 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 173; H. Hanemann, Stahl u. Eisen 31, 333 (1911); diese Z. 24, 1613 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 968; W. H. Hatfield, Proc. Royal Soc. 85 [A], 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1896; Siegfried Hilpert und Edward Colver-Glauert, Z. f. Elektrochem. 17, 750 (1911); diese Z. 24, 2126 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1071; Reginald Arthur Joyner, J. Chem. Soc. 99, 1951 (1911); diese Z. 24, 1651 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1110; K. Lossew, J. russ. phys. Ges. 43, 375 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 194; Philipp Monnartz, Metallurgie 8, 161 u. 193 (1911); diese Z. 24, 1334 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1799; George L. Norris, J. Franklin Inst. 171, 561 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 310; F. Richarz, Physikal. Ztschr. 12, 151 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 952; Felix Robin, Compt. r. d. Acad. d. sciences 153, 665 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1583; Rudolf Ruer und Nikolaus Iljin, Metallurgie 8, 97 (1911); diese Z. 24, 1288 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1108; Otto Ruff, Metallurgie 8, 456 u. 497 (1911); diese Z. 24, 2127 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1418; Otto Ruff und Otto Goecke, Metallurgie 8, 417 (1911); diese Z. 24, 2127 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1417; H. Schirmeister, Metallurgie 8, 650 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1910; G. Shukowski, J. russ. phys. Ges. 43, 708 (1911); Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums 14, 655 (1911); Z. anorg. Chem. 71, 403 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1307; W. Smirnow und N. Kurnakow, Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums 14, 623 (1911); J. russ. phys. Ges. 43, 725 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1425; G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1911, 181; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1110; G. Urasow, J. russ. phys. Ges. 14, 752 (1911); Ber. d. Polytechn. Inst. St. Petersburg 14, 675 (1911); Z. anorg. Chem. 73, 31 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1428 u. 1910; Ernest Vanstone, Chem. News 103, 181, 198 u. 207 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1798; Alfred Wilm, Metallurgie 8, 225 (1911); diese Z. 24, 1288 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1793 und Max Wunder und B. Jeannert, Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1770 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 352.

b o n <sup>143)</sup> mit Sicherheit nur die Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  feststellen, deren Existenz sich auch aus den Schmelzkurven ergibt.

Nach den Versuchen von N. B a a r <sup>144)</sup> bildet Calcium mit Magnesium nur die eine Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Ca}_3$ , mit Thallium drei Verbindungen  $\text{TiCa}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ca}_3$  und  $\text{Ti}_3\text{Ca}$  und mit Blei ebenfalls drei Verbindungen  $\text{PbCa}_2$ ,  $\text{PbCa}$  sowie  $\text{Pb}_2\text{Ca}$ . Mit Kupfer vereinigt sich Calcium nur zu  $\text{Cu}_4\text{Ca}$ , mit Silber dagegen zu fünf Verbindungen, die der Zusammensetzung  $\text{Ag}_4\text{Ca}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Ca}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Ca}$ ,  $\text{AgCa}$  und  $\text{AgCa}_2$  entsprechen.

Aus dem Studium der elektrischen Eigenschaften der Legierungen des Aluminiums mit Magnesium schließt Witold Broniewski <sup>145)</sup> auf die wahrscheinliche Existenz zweier definierter Verbindungen  $\text{AlMg}$  und  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$ . Sie bilden, was ihre Ermittlung durch thermische Analyse sehr erschwert, miteinander eine fast kontinuierliche feste Lösung. Das Vorhandensein von  $\text{Al}_4\text{Mg}$  und  $\text{AlMg}_2$  konnte nicht festgestellt werden; Legierungen dieser Zusammensetzung zeigten unter dem Mikroskope heterogene Struktur. Nach den Untersuchungen von Walter Rosenhain und Sydney L. Archbutt <sup>146)</sup> über die Konstitution der Aluminium-Zinklegierungen ist die Verbindung  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$  nur zwischen 256° und 443° beständig und zersetzt sich unterhalb 256°, indem Gefügebestandteile auftreten, die dem „Perlit“ des Kohlenstoff-Eisendiagramms nahestehen.

Die von N. B a a r <sup>147)</sup> ausgeführte thermische Analyse der Molybdän-Nickellegerungen ergab die Existenz einer Verbindung  $\text{MoNi}$ , die sich bei 1345° aus Molybdän und der Schmelze mit 54% Molybdän bildet und bei 1297° und 49,5% Molybdän mit Nickelmischkrystallen eutektisch krystallisiert, sowie einer Mischkrystallreihe von 0–33% Molybdän. Bei den Untersuchungen über das System Mangan-Thallium fand derselbe Forscher, daß der Schmelzpunkt des Mangans 1209° durch Zusatz von 5% Thallium bis auf 1192° erniedrigt wird, während derjenige des Thalliums 303° durch Zusatz von Mangan keine Veränderung erfährt. Die beiden Elemente mischen sich im flüssigen Zustande bei 1200° nur von 94,6–100%, im festen nur von 98–100% Mangan.

Das Studium der physikalischen, chemischen und elektromotorischen Eigenschaften der Nickel-Zinklegierungen führte E. Vigouroux und A. Bourbon <sup>148)</sup> zu den beiden Verbindungen  $\text{NiZn}_4$  und  $\text{Ni}_3\text{Zn}$ . Legierungen mit einem Nickelgehalte unter 18,33% liefern bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure die Verbindung  $\text{NiZn}_4$ . Die Kurve der elektromotorischen Kräfte

zeigt einen Knick bei einem Gehalte an Nickel von 18,33% ( $\text{NiZn}_4$ ) und einen Absatz bei einem Gehalte von 72,92% Nickel ( $\text{Ni}_3\text{Zn}$ ). Die Verbindung  $\text{NiZn}_4$  ist ein krystallinisches, nicht magnetisches Pulver; sie verliert beim Erhitzen Zink, wobei der Rückstand magnetisch wird, sobald sein Gehalt an Nickel 72,92% erreicht.

Das System Silber-Cadmium wurde von G. Petrenko und A. Fedorow <sup>149)</sup> erneut eingehend untersucht. Nach den erhaltenen Resultaten wird der Schmelzpunkt des Cadmiums durch Zusatz von Silber nicht, wie man bisher annahm, erniedrigt, sondern im Gegenteil erhöht. Silber bildet mit Cadmium eine Reihe fester Lösungen und die Atomverbindung  $\text{AgCd}$ . Während die Versuche der Autoren für das Vorhandensein der Verbindung  $\text{AgCd}_4$  keinerlei Anhaltspunkte ergaben, scheint die Verbindung  $\text{AgCd}_2$  existenzfähig zu sein.

Maurice Coste <sup>150)</sup> hat die polierten Oberflächen langsamer erkalteter Legierungen von Gold und Tellur metallographisch untersucht und immer nur eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{AuTe}_2$  nachweisen können, die sowohl mit Gold als auch mit Tellur ein eutektisches Gemisch bildet. Die früher beschriebene Verbindung  $\text{Au}_2\text{Te}$  existiert nicht.

Nach den Untersuchungen von Rudolf Vogel <sup>151)</sup> sind Cer und Zinn in flüssigem Zustande unbegrenzt mischbar und bilden drei Verbindungen  $\text{Ce}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Ce}_3\text{Sn}_3$  und  $\text{CeSn}_2$ , die sich an der Luft zersetzen, hart und mit Ausnahme der an Zinn reichsten pyrophorisch sind. Das Maximum der Härte fällt mit dem Maximum der pyrophorischen Eigenschaften und dem Maximum der Zersetzlichkeit bei der Verbindung  $\text{Ce}_2\text{Sn}$  zusammen.

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

Die Konstitution der ternären Legierungen von Blei, Zinn und Antimon ist von Richard Loebe <sup>152)</sup> studiert worden. Zinn und Antimon bilden auch im ternären Systeme drei Reihen von Mischkrystallen miteinander, und Blei spielt lediglich die Rolle eines Lösungsmittels. Ein ternärer eutektischer Punkt ist nicht vorhanden. — Das ternäre System Kupfer-Silber-Gold zeigt nach der Mitteilung von Ernst Jänecke <sup>153)</sup> das typische Verhalten isomorpher ternärer Mischungen mit einer Mischungslücke in einem der binären Systeme. Die Mischungslücke des Systems Kupfer-Silber verschwindet bei 42,5 Atomprozent Kupfer und 33,5 Atomprozent Silber, wobei die eutektische Temperatur von 778 bis etwa 810° steigt. — Wie R. Kremann und F. Hof-

<sup>143)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **153**, 343 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1012.

<sup>144)</sup> Z. anorg. Chem. **70**, 352 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 73.

<sup>145)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 85 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 799.

<sup>146)</sup> Proc. Royal Soc. **85** [A], 389 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1211.

<sup>147)</sup> Z. anorg. Chem. **70**, 352 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 73.

<sup>148)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **9**, 873 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1516.

<sup>149)</sup> Z. anorg. Chem. **70**, 157 (1911); **71**, 215 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1681; II, 605.

<sup>150)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 859 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1497.

<sup>151)</sup> Z. anorg. Chem. **72**, 319 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1911.

<sup>152)</sup> Metallurgie **8**, 7 u. 33 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 799.

<sup>153)</sup> Metallurgie **8**, 597 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1910.

meier<sup>154</sup>) zeigen konnten, läßt sich das ternäre System Silber-Zink-Blei infolge der Existenz von Silber-Zinkverbindungen in fünf ternäre Einzelsysteme zerlegen. Die im Systeme Zink-Blei von 98,5–1,2% Zink bei 419° reichende Mischungslücke im flüssigen Zustande (eutektische Krystallisation zwischen 98,5 und 100% Blei bei ungefähr 310°) dehnt sich weit in das ternäre System hinein aus und tritt in allen fünf Teilsystemen auf. Ternäre Verbindungen, sowie ternäre Mischkrystalle wurden nicht beobachtet. — Auf die zusammenfassenden Mitteilungen schließlich von N. Parravano und E. Viviani<sup>155</sup>) über das ternäre System Kupfer-Antimon-Wismut und von N. Parravano<sup>156</sup>) über das ternäre System Silber-Zinn-Blei kann nur kurz aufmerksam gemacht werden.

#### Verbindungen höherer Ordnung.

Auf keinem anderen Gebiete der Chemie sind im Jahre 1911 so viele wichtige Untersuchungen<sup>157</sup>) veröffentlicht worden, wie auf diesem.

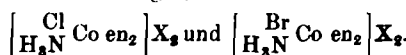
<sup>154</sup>) Wiener Monatshefte **32**, 563 u. 597 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1212.

<sup>155</sup>) Gaz. chim. ital. **40**, II, 445 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1043.

<sup>156</sup>) Atti della Accad. dei Lincei [5] **20**, I, 170 (1911); Gaz. chim. ital. **41**, I, 813 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1348; II, 1515.

<sup>157</sup>) Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von G. A. Barbieri, Atti della Accad. dei Lincei [5] **20**, I, 18 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1043; G. A. Barbieri und F. Calzolari, Atti della Accad. dei Lincei [5] **20**, I, 119 u. 164 (1911); Z. anorg. Chem. **71**, 347 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1130 u. 1131; II, 1206; G. A. Barbieri und F. Lanzoni, Atti della Accad. dei Lincei [5] **20**, I, 161 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1131; Livio Cambi, Gaz. chim. ital. **41**, I, 157 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1816; E. Chauvenet, Ann. Chim. [8] **23**, 275 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 265; N. Costachescu, Ann. scient. Univ. Jassy **7**, 5 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 747; A. Duffour, Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 1393 u. 1591 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 127 u. 193; E. Feytis, Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 708 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1275; H. W. Foote und F. L. Haigh, J. Am. Chem. Soc. **33**, 459 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1542; Hartwig Franzen und Hubert L. Lucking, Z. anorg. Chem. **70**, 145 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1490; Carlo Gastaldi, Gaz. chim. ital. **40**, II, 475 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 789; V. Kohlschütter und P. Sazanow, Ber. **44**, 1423 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 190; Emilie Lecocq, Bll. Soc. Chim. Belg. **23**, 72 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1281; Spencer Umfreville Pickering, J. Chem. Soc. **99**, 169, 800 u. 1347 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1047 u. 1799; II, 852; G. Poma, Gaz. chim. ital. **40**, II, 519 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 789; Karl Schröder, Z. anorg. Chem. **72**, 89, (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1592; Ath. J. Sofianopoulos, Compt. r. d. Acad. d. sciences **152**, 865 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1497; Th. S. v. Thomsen, Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandling 1911, Nr. I, 41; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1515 und L. Tschugajew, J. russ. phys. Ges. **42**, 1466 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 870.

Mit höchst bedeutsamen Mitteilungen über das asymmetrische Kobaltatom<sup>158</sup>) und über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen<sup>159</sup>) hat Alfred Werner<sup>160</sup>) die Fachgenossen überrascht. Werner konnte zunächst zeigen, daß die beiden Reihen



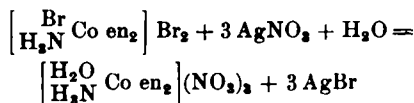
der 1-Chloro- und 1-Bromo-2-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze sich mit Hilfe der d-bromcamphersulfonsauren Salze in zwei Formen spalten lassen, die sich wie Spiegelbildisomere verhalten. Die Isomeren, deren Existenz durch das im komplexen Radikal enthaltene asymmetrische Kobaltatom bedingt ist, zeigen ähnliche Unterschiede, wie die durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom erzeugten organischen Spiegelbildisomeren. Sie sind optisch aktiv und haben entgegengesetzt gleiches Dehnungsvermögen, das recht beträchtlich ist. Für die Bromide der Chloro-ammin-diäthylendiaminreihe beträgt die spezifische Drehung für die Fraunhoferische Linie

$$C: \alpha[C] = \pm 43^\circ,$$

für die Bromide der Bromo-amminreihe:

$$\alpha[C] = \pm 46,25^\circ.$$

Die Verbindungen sind recht beständig; so konnten z. B. wässrige Lösungen der Bromide der Bromo-reihe längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden, ohne daß merkliche Racemisierung eintrat, und auch zum kurzen Kochen erhitzt werden. Auch bei der Umsetzung:



bleibt die Aktivität erhalten, so daß auch die Aquo-ammin-diäthylendiamin-kobaltisalze in optischen Isomeren bestehen. Ebenso wenig beobachtet man Racemisierungserscheinungen bei der Überführung der verschiedenen Salze der beiden Reihen ineinander. Im Gegensatz zu den eben erwähnten Verbindungen  $\left[ \begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ \text{B} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}_2$  kann bei Verbindungen

mit komplexen Radikalen  $[\text{A}_2\text{Co en}_2]$ , in denen die beiden Gruppen A in cis-Stellung zueinander stehen, von einem asymmetrischen Kobaltatom nicht mehr gesprochen werden; es liegt vielmehr, weil die im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zueinander stehenden komplexen Radikale keine Symmetrieebene haben, eine Art von Molekülasymmetrie vor, die Werner, da die Oktaederformel noch andere Molekülasymmetrien voraussehen läßt, als Molekülasymmetrie I bezeichnet. Um festzustellen, ob es bei Verbindungen mit Molekülasymmetrie I möglich ist, die Spiegelbildisomeren zu isolieren, und ob sich solche Isomere auch durch entgegengesetzte optische Aktivität voneinander unterscheiden, hat Werner Spaltversuche in der 1, 2-Dinitro-diäthylendiaminreihe

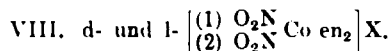
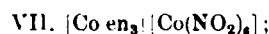
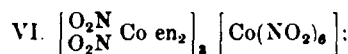
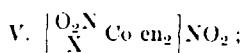
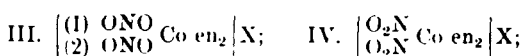
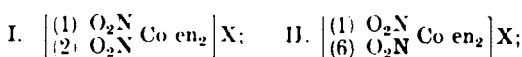
<sup>158</sup>) Ber. **44**, 1887 u. 2445 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 514 u. 1311.

<sup>159</sup>) Ber. **44**, 3132 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1770.

<sup>160</sup>) Vgl. auch diese Z. **24**, 1910 (1911).

$\left[ \begin{smallmatrix} (1) \text{O}_2\text{N} \\ (2) \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$  (Flavoreihe) durchgeführt. Diese haben ergeben, daß sich die Spaltung in der Tat durchführen läßt, und daß die Spiegelbildisomeren optisch-aktiv sind und entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen zeigen. Versuche, auch die der Flavoreihe stereoisomere 1, 6-Dinitrosalze (Äthylendiamin-croceosalze) zu spalten, führten, und zwar in Übereinstimmung mit der Theorie, zu einem negativen Resultate. Bei der Spaltung der Flavosalze wurde folgende interessante neue Analogie zwischen optisch-aktiven Kobalt- und Kohlenstoffverbindungen aufgefunden: Führt man bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Spaltversuche mit *d-a*-Bromcamphersulfonsäure durch, so erhält man als schwerer lösliche Salze diejenigen der Linksbasen, während sich mit Camphersulfonsäure die Salze der *d*-Formen als schwer löslich abscheiden. Ähnliches findet nun bei der 1, 2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltreihe statt, nur daß die Löslichkeitsverhältnisse entgegengesetzt sind. Die aktiven 1, 2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltsalze sind durch eine ganz hervorragende anomale Rotationsdispersion ausgezeichnet; während die Polarisationssebene der D-Linie eine sehr starke Drehung erfährt, wird die der C-Linie kaum oder überhaupt nicht beeinflusst. Die Löslichkeitsunterschiede sind bei den aktiven und den racemischen Salzen sowohl der Richtung als der absoluten Größe nach sehr verschieden.

Als wichtigste Ergebnisse dieser Untersuchungen dürfen besonders hervorgehoben werden: 1. der Nachweis, daß Metallatome als Zentralatome stabiler, asymmetrisch gebauter Moleküle wirken können und dabei zu Erscheinungen führen, die mit dem durch das asymmetrische Kohlenstoffatom erzeugten übereinstimmen; 2. der Nachweis, daß auch reine Molekülverbindungen in stabilen Spiegelbildisomeren auftreten können; 3. die Bestätigung einer der weitestgehenden Folgerungen aus der Oktaederformel; 4. der Nachweis, daß es Kobaltverbindungen gibt, die die Erscheinungen der Molekülasymmetrie zeigen, und daß diese Verbindungen in entgegengesetzt optisch-aktiven Isomeren bestehen; 5. der Nachweis, daß sich die trans-Verbindungen, deren Molekülbau nach der Oktaederformel keine Spiegelbildisomerie erwarten läßt, praktisch nicht in optische Isomerie spalten lassen. Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß man jetzt bei den Diacido-diäthylendiamin-kobaltsalzen folgende Isomerieerscheinungen kennt: 1. *cis-trans*-Isomerie (Flavosalze I und Croceosalze II); 2. Salzisomerie (1, 2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltsalze III und Flavosalze I und ebenso 1, 6-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltsalze und Croceosalze); 3. Ionisationsmetamerie (IV und V); 4. Koordinationspolymere (VI und VII) und 5. Spiegelbildisomerie (VIII).



Diese schönen, beim Studium der Kobaltverbindungen erhaltenen Resultate haben Werner veranlaßt, auch die Spaltung von Chromverbindungen in Spiegelbildisomere zu versuchen. Tatsächlich hat sich denn auch die 1, 2-Dichlorodiäthylendiamin-chromreihe  $[\text{Cr en}_2]\text{X}$ , bei der ebenfalls Molekülasymmetrie I vorliegt, in die optischen Antipoden zerlegen lassen. Hier wurde beobachtet, daß die *l*-Dichlororeihe mit der *d*-Bromcamphersulfonsäure und die *d*-Dichlororeihe mit der *l*-Bromcamphersulfonsäure schwerlösliche Salze gibt. In der Farbe unterscheiden sich die aktiven Salze nicht von den racemischen; sie sind alle rotviolett. In der Löslichkeit sind aber Unterschiede vorhanden insofern, als die aktiven Salze sich in Wasser leichter lösen als die racemischen. Die Chromverbindungen zeigen in bezug auf die Kobaltverbindungen ein um etwa 150° geringeres molekulares Drehungsvermögen, wodurch bewiesen wird, daß das Drehungsvermögen nicht nur von der Natur der mit den Zentralatomen verbundenen Gruppen, sondern auch von der Natur der Zentralatome selbst abhängig ist. Die Racemisierung der aktiven Salze erfolgt in wässriger Lösung sehr schnell.

A. Werner<sup>161)</sup> berichtete ferner über den räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungen von raumisomeren Verbindungen, eine Abhandlung, deren eifriges Studium allen empfohlen sei. Von sonstigen Mitteilungen auf diesem Gebiete sind noch hervorzuheben die Arbeiten von Heinrich Kirmreuther<sup>162)</sup> über stereoisomere Dichlorodisulfaminoplatosalze, von Arthur Rosenheim und A. Garfunkel<sup>163)</sup> über die Kobaltinitrite und von J. O. Rosenberg<sup>164)</sup> über die Nitroso-schwefeleisenverbindungen und ihr Verhalten zu den Nitroprussiden. A. Gutbier<sup>165)</sup> berichtete mit F. Flury und H. Micheler über Halogenosalze des Tellurs, P. Pfeiffer<sup>166)</sup> setzte mit mehreren Mitarbeitern seine Untersuchungen über die Zinnhalogenide und Marcel Delépine<sup>167)</sup> die Studien

<sup>161)</sup> Ber. 44, 873 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1493.

<sup>162)</sup> Ber. 44, 3115 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1775.

<sup>163)</sup> Ber. 44, 1865 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 432.

<sup>164)</sup> Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4, Nr. 3, 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 792.

<sup>165)</sup> J. prakt. Chem. [2] 83, 145 (1911); diese Z. 24, 852 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1488.

<sup>166)</sup> Ber. 44, 1269 u. 2653 (1911); Z. anorg. Chem. 21, 97 (1911); Liebigs Ann. 383, 92 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 76, 762, 865 u. 1560.

<sup>167)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1390 u. 1589 (1911); 153, 60 (1911); Bul. Soc. Chim. [4]

über komplexe Iridiumverbindungen fort.

Nach den Untersuchungen von J. Bellucci und G. Sabatini<sup>168</sup>) läßt sich die Existenz des roten und des grünen Kaliumferricyanids nur durch Strukturisomerie in dem Sinne erklären, daß einmal die Nitrilform  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]'''$  und dann die Isonitrilform  $[\text{Fe}(\text{NC})_5]'''$  in Betracht kommt. Samuel Henry Clifford Briggs<sup>169</sup>) gelang es, eine Reihe von Ferrocyaniden in zwei Formen zu erhalten, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden und höchstwahrscheinlich stereoisomer sind. Die  $\alpha$ -Salze entstehen in Gegenwart von etwas Kaliumcyanid, die  $\beta$ -Formen bei Anwesenheit von wenig Essigsäure und können ineinander umgewandelt werden. Hier kann auch auf die interessante Tatsache hingewiesen werden, daß nach den Studien von Erich Müller<sup>170</sup>) sämtliche als Berlinerblau und Turnbillsblau bezeichneten Verbindungen Ferrocyanide, aber nichts destoweniger voneinander verschieden sind.

Auch auf dem Gebiete der komplexen Säuren ist fleißig gearbeitet worden. So berichtet z. B. Arrigo Mazzucchelli und Mario Borghi<sup>171</sup>) über Komplexe von Molybdän- und Wolframpersäure mit aktiven organischen Säuren und Arthur Rosenheim mit verschiedenen Mitarbeitern<sup>172</sup>) über Metawolframsäure, Wolframborsäure, Molybdänphosphor- und -arsensäure und über Tellursäureoxalate. Da der Begriff der Komplexität jetzt durch die Dissoziationslehre fest umgrenzt ist, empfiehlt Rosenheim, komplizierte Säuren und Salze aus mehreren Molen eines oder mehrerer Säureanhydride mit einem Säurehydrat, die früher Komplexsäuren und Komplexsalze genannt wurden, als „Polysäuren“ und „Polysalze“ zu bezeichnen und zu unterscheiden zwischen „Isopolysäuren“, denjenigen Verbindungen, in denen Säureanhydrid und Säurehydrat desselben Elements enthalten

9, 710, 771 u. 829; Chem. Zentralbl. 1911, II, 126, 193, 517, 845, 1109 u. 1316.

<sup>168</sup>) Atti della Accad. dei Lincei [5] 20, 1, 176 u. 239 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1282.

<sup>169</sup>) J. Chem. Soc. 99, 1019 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 273. Vgl. auch noch Ewald George Justinian Hartley, J. Chem. Soc. 99, 1549 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1126.

<sup>170</sup>) J. prakt. Chem. [2] 84, 353 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1522. Vgl. auch noch Arnaldo Brioni, Boll. Chim. Farm. 50, 165 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1817.

<sup>171</sup>) Gaz. chim. ital. 40, II, 241 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 796.

<sup>172</sup>) Arthur Rosenheim, Z. anorg. Chem. 70, 418 (1911); Z. f. Elektrochem. 17, 694 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 192 u. 844; Arthur Rosenheim und Franz Kohn, Z. anorg. Chem. 69, 247 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 867; Arthur Rosenheim und M. Weinheber, Z. anorg. Chem. 69, 261 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 868; Arthur Rosenheim und Jacob Pinsker, Z. anorg. Chem. 70, 73 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1192. Vgl. auch noch Hippolyte Copaux, Z. anorg. Chem. 70, 297 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1543 und A. Berg, Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1587 (1911); Bil. Soc. Chim. [4] 9, 583 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 188.

sind (z. B. Polychromate, Polywolframate usw.) und andererseits „Heteropolysäuren“, denjenigen Verbindungen, in denen Säureanhydride eines oder mehrerer Elemente mit einem Hydrate oder Salze der Säure eines anderen Elements vereinigt sind (z. B. Molybdänsäurephosphate usw.).

### Kolloide.

Mit einem ganz kurzen Hinweise auf die wichtigsten experimentellen Untersuchungsergebnisse<sup>173</sup>),

<sup>173</sup>) Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von F. Agno und E. Barzetti, Gaz. chim. ital. 41, I, 415 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 661; Paul Bary, Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1386 u. 1766 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 122 u. 416; W. M. Bayliss, Proc. Royal Soc. 84 [B], 81 u. 229 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1095 u. 1766; Wilhelm Biltz, Z. physikal. Chem. 77, 91 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 256; Richard Chiari, Biochem. Ztschr. 33, 167 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 367; Jacques Duclaux und E. Wollman, Compt. r. d. Acad. d. sciences 152, 1580 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 416; Pierre Duhem, van Bemmelen - Festschrift 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1396; A. Dumanski, J. russ. phys. Ges. 43, 546 (1911); Z. f. Kolloide 8, 232 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 431; Fr. Fichter, Z. f. Kolloide 8, 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 755; Emil Hatschek, Z. f. Kolloide 7, 301 (1910); 8, 34 u. 193 (1911); J. Soc. Chem. Ind. 30, 256 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 612, 946 u. 1669; R. O. Herzog, Z. f. Kolloide 8, 210 (1911); Z. f. Elektrochem. 17, 679 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1669; II, 930; Raphael Ed. Liesegang, van Bemmelen - Festschrift 33 (1910); Kolloidchem. Beihefte 3, 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1025; II, 1963; Richard Lorenz, van Bemmelen - Festschrift 395 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1036; Alfred Lottermoser, Z. f. Kolloide 8, 95 (1911); 9, 135 (1911); Z. f. Elektrochem. 17, 806 (1911); diese Z. 24, 851 u. 1272 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1043; II, 1508 u. 1767; Lüpke-Cramer, van Bemmelen - Festschrift 143 (1910); Z. f. Kolloide 8, 42 u. 240 (1911); 9, 22, 73 u. 116 (1911); diese Z. 24, 1940 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1028; II, 257 u. 1510; Wolfgang Ostwald, van Bemmelen - Festschrift 267 (1910); Z. f. Kolloide 9, 189 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1025; II, 1763; N. Pappadà, Z. f. Kolloide 9, 136 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1785; E. Paternò, Gaz. chim. ital. 40, II, 537 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1025; H. R. Procter, van Bemmelen - Festschrift 173 (1910); Collegium 1911, 41; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1531; Karl Roth, D. R. P. 233 638 (1910); 240 393 (1910); diese Z. 24, 899 u. 2330 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1334; II, 1622; W. Spring, van Bemmelen - Festschrift 121 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1396; The Svedberg, van Bemmelen - Festschrift 129 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1102; F. W. Tieback, Z. f. Kolloide 9, 61 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1461; Georg Wiegner, Kolloidchem. Beihefte 2, 213 (1911); diese Z. 24, 851 (1911); Z. f. Kolloide 8, 227 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1397; II, 256; H. W. Woudstra, Chemisch Weekblad 8, 21 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1340 und R. Zsigmondy, van Bemmelen - Festschrift 7 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1036.



die auf diesem so mächtig emporstrebenden chemischen Gebiete bekannt geworden sind, will ich den vorliegenden Jahresbericht schließen.

M. R a f f o und J. M a n c i n i<sup>174)</sup> haben die Grenzen bestimmt, bis zu denen sich die Reinigung des kolloiden S c h w e f e l s<sup>175)</sup> von den Krystalloiden Natriumsulfat und Schwefelsäure durchführen läßt, ohne daß der Schwefel amorph ausfällt. Die Versuche lehren, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure größer ist als die des Natriumsulfats. Mit dem Fortschreiten der Dialyse vermindert sich auch der Gehalt an Schwefel, so daß man folgern kann, daß zur Bildung des kolloiden Schwefels die Gegenwart von Natriumsulfat eine notwendige Bedingung ist, während die Schwefelsäure dazu dient, um das Kolloid in größerer Konzentration zu erhalten.

Über neue Methoden zur Bereitung von kolloidem Selen berichtete A. P o c h e t t i n o<sup>176)</sup>. Läßt man festes Selen unterhalb einer bei gewöhnlicher Temperatur festen organischen Substanz, die es nicht angreift — untersucht wurden Reten, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Naphthalin,  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin, Diphenylmethan, Di- und Triphenylamin, Phenol, Thymol sowie Paraffin — schmelzen, so verteilt es sich oft in dieser mit rötlicher Färbung in kolloider Form, und man erhält durch Mischung der genannten Stoffe mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff dann die flüssigen Hydrosole. Am beständigsten sind die Lösungen in Alkohol und Äther, und zwar besonders die von Selen in Mischungen von Alkohol mit Phenol und Naphthylamin, die sich einige Tage lang halten. Die Teilchengröße hängt sowohl von dem flüssigen als von dem festen Lösungsmittel ab. Die Ausscheidungen von festem Selen sind bald rot, bald schwarz; im Sonnenlichte ist die Ausfällung beschleunigt, und man erhält die schwarze Modifikation. In ähnlicher Weise kann man auch Lösungen von kolloidem Selen in Anilin und Glycerin bereiten. Bei der Verwendung von Anilin sieht man unter dem Ultramikroskope bei 700facher Linearvergrößerung gelbe Teilchen mit lebhafter B r o w n s c h e r Bewegung. Das Selen fällt nach 24 Stunden im direkten Sonnenlichte in wenigen Minuten schwarz aus; es ist um so feiner verteilt, je höher die Temperatur ist.

Wie C o n r a d A m b e r g e r<sup>177)</sup> mitteilt, gelingt es, unter Verwendung des Verfahrens von C. P a a l<sup>178)</sup>, aus Mercurosalslösungen zu flüssigen und festen Hydrosolen des Q u e c k s i l b e r s zu gelangen, die in fester Form sich monatelang unverändert aufbewahren lassen, in Lösung dagegen nur kurze Zeit haltbar sind. Werden z. B. verdünnte Lösungen von Mercuronitrat mit alkalischen

Lösungen von P a a l s c h e r Protalbin- oder Lysalbinsäure zusammengebracht, so läßt sich mittels Hydrazinhydrat oder Hydroxylamin das flüssige Hydrosol des Quecksilbers in Gestalt einer im auffallenden Lichte blaugrauen und undurchsichtigen, im durchfallenden Lichte rotbraunen, durchsichtigen und klaren Flüssigkeit erhalten, die schon während der Dialyse zur Farbenveränderung und Sedimentation neigt und bei der Konzentration auf dem Wasserbade das Kolloid in nicht mehr löslicher Form fast vollständig ausscheidet. Die Überführung in den festen Hydrosolzustand ist nur möglich bei der Fällung des Kolloids aus saurer Lösung und möglichst schnellem Trocknen des in wenig Alkalilauge wieder gelösten Niederschlags. Mit Lysalbinsäure als Schutzkomponente können noch lösliche Präparate erhalten werden, die in trockenem Zustande bis zu 92,6% Quecksilber aufweisen. Die Löslichkeit derartiger hochprozentiger Präparate nimmt von Tag zu Tag ab, wogegen niedriger prozentige Kolloide, mit protalbinaurem Natrium bereitet, auch in fester Form relativ beständig sind. Bei Anwendung von Natriumhydrosulfid als Reduktionsmittel kann man aus Mercuronitrat mit Hilfe von protalbin- oder lysalbinaurem Natrium mit Leichtigkeit lösliche Quecksilberpräparate darstellen, die aber neben dem Metall noch Quecksilbersulfid enthalten. Das kolloide Sulfid wirkt in diesem Falle neben den Eiweißspaltungsprodukten als zweites Schutzkolloid, und durch die gemeinsame schützende Wirkung dieser Stoffe erklärt sich die relativ hohe Beständigkeit der so dargestellten Präparate.

E. E b l e r und M. F e l l n e r<sup>179)</sup> fanden in der Hydrolyse des durch Destillation leicht zu reinigenden Siliciumtetrachlorids und nachfolgender Dialyse des Reaktionsprodukts ein bequemes Mittel zur Herstellung von reinem K i e s e l s ä u r e h y d r o s o l und Gel. Man gewinnt vollkommen klare und haltbare Sole, wenn man den mit einem trockenen und indifferenten Gas verdünnten Dampf des Tetrachlorids unter Umrühren in Wasser einleitet; die klare Lösung läßt sich bis zu einem Gehalte an ungefähr 9% Kieselsäure konzentrieren, ohne daß Abscheidung eintritt. Andererseits sind die gewonnenen Gele mit Flußsäure rückstandslos flüchtig, also sehr rein.

Über die Herstellung von kolloider V a n a d i n s ä u r e nach einer neuen Dispersionsmethode hat E r i c h M ü l l e r<sup>180)</sup> berichtet. Wird Vanadinsäure, die für gewöhnlich in Wasser nur wenig mit gelblicher Farbe löslich ist, geschmolzen und dann schnell in kaltem Wasser abgeschreckt, so löst sie sich jetzt beträchtlich und zwar in kolloider Form auf. Man erhält ein braunes Hydrosol, aus dem die Säure durch einen Tropfen Ammoniumchloridlösung als braune flockige amorphe Masse gefällt wird; das ausgeschiedene Produkt löst sich beim Auswaschen mit destilliertem Wasser wieder auf. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nicht farblos, sondern gelblich und stellt offenbar eine gesättigte wahre Lösung der Säure dar. Wird das flüssige Hydrosol auf dem Wasser-

<sup>174)</sup> Z. f. Kolloide 9, 58 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1305.

<sup>175)</sup> Vgl. auch S v e n O d é n, Z. f. Kolloide 8, 186 (1911); 9, 100 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 185 u. 1768.

<sup>176)</sup> Atti della Accad. dei Lincei [5] 20, I, 428 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 9.

<sup>177)</sup> Z. f. Kolloide 8, 88 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1041. Vgl. auch noch A n t o n D e r i n g, D. R. P. 239 681 (1911); diese Z. 24, 2175 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1502.

<sup>178)</sup> Ber. 35, 2195 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, II, 285.

<sup>179)</sup> Ber. 44, 1915 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 429.

<sup>180)</sup> Z. f. Kolloide, 8, 302 (1911); diese Z. 24, 2181 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 435.

bade eingedampft, so scheidet sich in Gestalt einer dunkelbraunen glänzenden Haut Vanadinsäure ab, die von Wasser nicht mehr zu einer kolloiden Lösung aufgenommen wird.

Arthur Müller<sup>181)</sup> schlägt zur Bereitung von kolloider Wolframsäure folgenden Weg ein. Man löst Wolframoxytetrachlorid in wasserfreiem Äther, fügt das gleiche Volumen absoluten Alkohol hinzu, gießt durch ein trockenes Filter und verdünnt das Filtrat noch mit Alkohol. Ist die Lösung hinreichend verdünnt, so erhält man auf Zusatz von Wasser Lösungen, die das typische Verhalten von Hydrosolen der Wolframsäure zeigen. Ist dagegen die alkoholische Lösung nicht genügend verdünnt, so entsteht auch bei tropfenweise erfolgreichem Zusatz von Wasser oder umgekehrt ein flockiger, bläulichweißer Niederschlag von hydratischer Wolframsäure, der beim Auswaschen mit Wasser durch das Filter geht und hierbei ebenfalls eine typische kolloide Lösung liefert. Über dasselbe Kolloid hat auch noch A. Lottermoser<sup>182)</sup> gearbeitet. Nach seinem Berichte erhält man bei Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von Natriumwolframat in genau äquivalenter Menge eine vollständig klare Flüssigkeit, bei Überschuß an Salzsäure aber einen weißen, gallertartigen Niederschlag von Wolframsäuregel, der sich um so langsamer bildet und um so voluminöser ist, je stärker verdünnte Lösungen angewendet werden. Beim Dekantieren mit Wasser setzt er sich zunächst ab und verteilt sich dann in größeren Mengen Wasser immer mehr unter Bildung eines gelben trüben Sols, das das Kolloid nur sehr langsam in dichten Blättchen von seidenartigem Glanze absetzt. Ähnliche Strukturänderungen beobachtet man auch bei dem aus Ferrichloridlösung mit Ammoniak gefällten Eisenoxydgel bei langer Aufbewahrung unter Wasser. [A. 6.]

## Über eine Apparatur, durch die man Stickstoff aus Gasgemischen relativ rasch durch Funken quantitativ entfernen kann.

Von F. HENRICH und W. EICHHORN.

(Eingeg. 22./I. 1912.)

Die gasanalytischen Methoden W. Hempels sind für die gewöhnlichen Gasanalysen schon längst Gemeingut der Chemiker geworden. Vom Erfinder zu großer Handlichkeit und Allgemeinheit ausgebildet<sup>1)</sup>, vereinigen sie Schnelligkeit in der Ausführung mit hinreichender Genauigkeit für die meisten Zwecke. Nur wenige Gase, darunter Sauerstoff, konnte man bisher nicht in Absorptionspipetten entfernen. Seitdem indessen C. Paal<sup>2)</sup>

in den kolloidalen Palladiumlösungen ein vorzügliches Mittel fand, Wasserstoff zu absorbieren, und durch Zusatz von pikrinsaurem Natrium zu dieser Lösung für rasche Entfernung des absorbierten Wasserstoffs sorgte, kann man Wasserstoff auch in den Hempelschen Pipetten zur Absorption bringen.

Bei meinen Arbeiten über die Gase von Thermalquellen und Gesteinen<sup>3)</sup> habe ich mich bemüht, die quantitative Absorption des Stickstoffs in Gasgemischen so zu gestalten, daß sie rascher verläuft als nach den bisherigen Methoden. Das gelang am besten in Pipetten Hempelscher Art.

Stickstoff entfernt man aus Gasgemischen entweder durch Erhitzen mit Metallen wie Ca, Mg, Li u. a. oder durch sogenanntes „Funken“. Im ersteren Falle wird aus dem Gas festes Metallnitrid, im zweiten Falle wird es mit Sauerstoff gemischt und durch dies Gemisch über Natronlauge die Funken eines Induktionsapparates schlagen gelassen. Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich dabei zu nitrosen Gasen, die von der Natronlauge absorbiert werden. Diese Methode ist die genaueste für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs. Die bisherige Form ihrer Ausführung (vgl. M. W. Travers „Experimentelle Untersuchungen von Gasen“, S. 105) ist indessen äußerst zeitraubend. Bei seinen Untersuchungen über die Gase der Wiesbadener Thermalquellen hat der eine von uns bei relativ kleinen Gasgemengen oft einen ganzen Tag funken müssen, bis die Absorption beendet war. Der Hauptgrund, warum die Absorption so langsam vor sich ging, lag darin, daß die nitrosen Dämpfe bei der Traversschen Versuchsanordnung nicht rasch absorbiert werden. Zudem wurde das Glasrohr bald so heiß, daß man das Funken öfters für einige Zeit unterbrechen mußte. Beide Mängel haben wir durch folgende Kunstgriffe beseitigt. Um eine raschere Absorption der nitrosen Gase zu bewerkstelligen ließen wir im Rohr, in dem gefunkt wurde, Natronlauge von oben nach unten fließen, so daß sie teilweise mantelförmig die Funkenstrecke umgab. Die nötige Kühlung erreichten wir dadurch, daß wir mittels eines Wasserstrahlgebläses einen kontinuierlichen Luftstrom auf die Stelle des Gefäßes leiteten, wo die Funken übersprangen. Dieser Teil des Gefäßes bleibt während des Funkens zwar warm, ja fast heiß, aber die Kühlung ist so, daß man nicht nötig hat, das Funken zu unterbrechen. Auch ist uns trotz vieler Versuche nie das Gefäß an diesen Stellen gesprungen.

Im einzelnen ist die Versuchsanordnung die folgende. Das Hauptgefäß A hat die Form einer Birne und faßt ca. 200 ccm. Oben ist eine Capillarrohre C von Form und Größe wie bei den Hempelschen Pipetten angesetzt, nur besitzt sie am Ende noch ein T-Stück C' zum Einfüllen und Herauslassen der Gase. Das Ende ist mit einem Tropftrichter verbunden, der 5%ige Natronlauge enthält. Am unteren Ende der Birne ist ein Glasrohr von 2—2,5 ccm lichter Weite mit Rohransatz angeschmolzen, das mit dem Niveaugefäß B in Verbindung steht. Von unten ist das Hauptgefäß mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch die

<sup>181)</sup> van Bemmelen - Festschrift 416 (1910); Z. f. Kolloide 8, 93 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1043.

<sup>182)</sup> van Bemmelen - Festschrift 152 (1910) Chem. Zentralbl. 1911, I, 1111.

<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden. Braunschweig, Vieweg 1900.

<sup>2)</sup> C. Paal und W. Hartmann: Ber. 43, 243 (1910). S. auch Brunck: Chem. Zeit. 1910, 1312 u. 1331.

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochemie 15, 749 (1909); Ber. 41, 4296 (1908).