

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 105—136

Aufsatzteil

28. Februar 1913

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1912<sup>1)</sup>.

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 8./1. 1913.)

### Atomgewichte.

Der Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1913 ist in dieser Z. bereits am 6./12. 1912 veröffentlicht worden<sup>2)</sup>. Die Kommission schlägt für 1913 nur eine Änderung in der Tabelle vor, nämlich die Einfügung von Holmium, für welches bisher noch keine zuverlässige Atomgewichtsbestimmung vorlag, und für welches Otto Holmberg<sup>3)</sup> nach dem bekannten Sulfatverfahren im Mittel den Wert 163,45 gefunden hat. Holmium hat infolgedessen mit dem Atomgewicht Ho = 163,5 einen Platz in der internationalen Tabelle gefunden, die sonst vollständig mit derjenigen vom Jahre 1912 übereinstimmt.

Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß auf den Beschuß des 8. Internationalen Kongresses<sup>4)</sup> hin für kommerzielle Zwecke die Atomgewichtstabelle für 1912 als Norm bis zur Tagung des 9. Internationalen Kongresses angenommen worden ist.

### Elemente.

Von den zahlreichen, im Jahre 1912 auf diesem Gebiete mitgeteilten Untersuchungen<sup>5)</sup> können nur die folgenden kurz besprochen werden.

<sup>1)</sup> Die Literatur ist so weit berücksichtigt worden, als Referate in dieser Z. und im Chem. Zentralbl. bis zum 31./12. 1912 einschließlich vorlagen. Den Zitaten sind auch diejenigen Stellen hinzugefügt worden, an welchen die ausführlicheren Referate in dieser Z. und im Chem. Zentralbl. zu finden sind. Betr. der für die einzelnen Zeitschriften benutzten Abkürzungen vgl. Angew. Chem. **25**, 2814 (1912).

<sup>2)</sup> Angew. Chem. **25**, 2527 (1912). Vgl. auch F. W. Clarke, J. Am. Chem. Soc. **34**, 225 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1602 und Theodore W. Richards, J. Am. Chem. Soc. **34**, 959 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1798.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. **71**, 226 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 593.  
<sup>4)</sup> Angew. Chem. **25**, 2102 (1912).

<sup>5)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von E. Abel, Z. anorg. Chem. **74**, 395 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1925; Ernst Beckmann, Z. anorg. Chem. **77**, 200 u. 275; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1716 u. 1894; Werner von Bolton, Z. f. Elektrochem. **17**, 971 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 203; Angew. Chem. **25**, 970 (1912); W. Borchers, Metallurgie **9**, 230 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1812; W. Borchers und Hermann Schirmeister, D. R. P. 242 313 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 387; Angew. Chem. **25**, 283 (1912); Wilhelm Borchers und Otto Barth, D. R. P. 246 484 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1743; Angew. Chem. **25**, 1351 (1912); Nikodem Caro, D. R. P. 249 269 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 395; Angew. Chem. **25**, 1643 (1912); M. Centnerszwer und A. Petrikaln, Z. physikal. Chem. **80**, 235 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 580; Harry Cunningham und Charles Dorée, J. Chem. Soc. **101**, 497 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1818; Peter Ernst Dhein, Z. wiss. Photogr. **11**, 317 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1897; Thomas A. Eastick, Chem. News **105**, 36 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 785; Walter Engel, D. R. P. 248 099 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 306; Angew. Chem. **25**, 1704 (1912); G. Erlwein, Arbeiten auf den Gebieten der Großgasindustrie Nr. **3**, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 689; Alexander Findlay und Buccleuch Shen, J. Chem. Soc. **101**, 1459 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1622; William R. Fleming, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 480 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1949; Andrew Gordon French, Chem. News **104**, 283 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 481; Société H. Gouthière & Co. und Pierre Ducaneau, D. R. P. 245 570 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1519; Angew. Chem. **25**, 1308 (1912); Chemische Fabrik Griesheim -

Wie in den letzten Jahren allgemein, so war auch in dem Berichtsjahre das Interesse zahlreicher Chemiker in Wissenschaft und Industrie der billigen Erzeugung von Wasserstoff bzw. Ballongas gewidmet. Zusammenfassende Mitteilungen über die für die Militärluftschiffahrt wichtigen Verfahren zur Darstellung von Wasserstoff haben A. Sander<sup>6)</sup> und Richard<sup>7)</sup> veröffentlicht. Das Konsortium für elektrochemische Industrie<sup>8)</sup> schreibt für die Entwicklung von Wasserstoff aus Silicium und Ätzalkalilösungen vor, die Auflösung des Ätzalkalis und die Anwärmung der Flüssigkeit bis zu der für die Umsetzung mit Silicium erforderlichen Temperatur

Elektron, D. R. P. 241 007 (1910); 253 030 (1909); Chem. Zentralbl. 1912, I, 62; II, 1795; Angew. Chem. **25**, 2618 (1912); Marcel Guichard und Pierre Roger Jourdain, Compt. rend. **155**, 160 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1095; The Harvey Electro Chemical Company Limited, D. R. P. 251 057 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1323; Alcan Hirsch, J. Ind. Eng. Chem. **3**, 880 (1911); **4**, 65 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1286; Angew. Chem. **25**, 1352 u. 1353 (1912); Faustin Hlavati, D. R. P. 250 128 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 775; Angew. Chem. **25**, 1926 (1912); E. S. Johnson, Z. wiss. Photogr. **11**, 20 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1750; Angew. Chem. **25**, 2185 (1912); Edward L. Joseph, Chem. News **105**, 107 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1818; Anton Kailan, Z. f. Elektrochem. **17**, 966 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 201; E. Koch - A brest, Bll. Soc. Chim. [4] **11**, 570 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 413; E. Koch - A brest und Riviera - Malté, Compt. rend. **154**, 1600 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 484; F. Krüger, Nernst-Festschrift 240; Chem. Zentralbl. 1912, II, 998; Irving Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **34**, 860 u. 1310; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1000 u. 2030; Erik Liebreich und Fritz Spitzer, J. Gasbel. u. Wasserversorg. **55**, 1007 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1950; Angew. Chem. **25**, 1710 (1912); Wilson H. Low, Analyst **36**, 539 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 71; R. J. Meyer und H. Goldenberg, Nernst-Festschrift 302; Chem. News **106**, 13 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 902; M. Mugdan, Chem.-Ztg. **35**, 1377 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 449; R. Nübling, J. Gasbel. u. Wasserversorg. **55**, 1007 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1950; Angew. Chem. **25**, 1983 (1912); Ostdeutsche Kalkstickstoffwerke und Chemische Fabriken, D. R. P. 249 856 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 651; Angew. Chem. **25**, 1929 (1912); Erwin Ott, Ber. **45**, 2922 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1902; Aktiengesellschaft für Ozonverwertung (System Elworthy - Rölle), D. R. P. 247 092 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 72; Angew. Chem. **25**, 1651 (1912); Wm. Hamilton Patterson, Chem. News **105**, 84 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 883; Charles A. Peters, Am. J. sci. (Silliman) [4] **32**, 386 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 12; M. La Rosa, Ann. der Physik [4] **36**, 841 (1911); Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, I, 640 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 550; II, 686; Otto Ruff, Angew. Chem. **25**, 1889 (1912); U. Sbaragi, Gazz. chim. ital. **42**, II, 331 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2037; Alf Sindzing - Larsen und Ole Johannesson, D. R. P. 242 311 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 308; Angew. Chem. **25**, 282 (1912); C. M. Stubbs und E. B. R. Pridieux, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **87**, 451 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1961; A. Thiel und E. Breunig, Festschrift der med.-naturwissenschaftl. Gesellschaft zur 84. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Münster i. W. 1912, 148; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1894; Charles Thierry, D. R. P. 248 750 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 306; Angew. Chem. **25**, 1871 (1912); William H. Walker, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 486 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1949; Hans Weber, D. R. P. 242 347 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 387; Angew. Chem. **25**, 282 (1912) und F. Wirth, Z. anorg. Chem. **76**, 174 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 696.

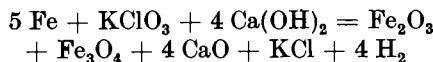
<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 1273 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 97; Angew. Chem. **25**, 503 u. 1174 (1912).

<sup>7)</sup> Rev. chim. pure et appl. **15**, 109, 143 u. 253. (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 877.

<sup>8)</sup> D. R. P. 241 669 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 172; Angew. Chem. **25**, 132 (1912).

durch die Einwirkung von Aluminium oder dessen Legierungen mit Calcium, Natrium, Silicium usw. zu bewirken. Es zeigte sich, daß  $\frac{1}{30}$  des Gewichtes des Natriumhydroxydes an Aluminium in Form von 0,5 mm starkem Bleche genügt, um eine etwa  $90^\circ$  heiße, 20–25%ige Natronlauge in etwa einer halben Stunde herzustellen, selbst wenn man von vornherein kaltes Wasser und große feste Stücke von Natriumhydroxyd verwendet. Die so erhaltene heiße Lösung reagiert alsdann stürmisch mit dem Silicium.

George François Jaubert<sup>9)</sup> läßt bei der Erzeugung von Wasserstoff auf nassem Wege — z. B. aus Calciumhydrid und Wasser, aus körnigem Aluminium oder pulverigem Silicium und Natronlauge oder aus Eisenspänen und Schwefelsäure — die Reaktion unter einem Drucke vor sich gehen, welcher größer ist als die Spannung des Wasserdampfes bei der Reaktionstemperatur. Hierdurch wird bezweckt, den größeren Teil der entstehenden Wärme in der Reaktionsflüssigkeit festzuhalten und durch Verhinderung der Verdampfung dieser Flüssigkeit trockenen Wasserstoff zu erhalten, während gleichzeitig dessen Darstellung beschleunigt, und die Menge der zur Reaktion erforderlichen Flüssigkeit verringert wird. Ein weiteres von George François Jaubert<sup>10)</sup> ausgearbeitetes Verfahren besteht darin, im geschlossenen Gefäß und bei Gegenwart von Wasserdampf ein Gemisch zu entzünden, welches aus einem Überschuß an Brennmaterial (Metall, Metalloid oder Legierungen) und einem Oxydations- oder Verbrennungsmittel besteht, das imstande ist, die Verbrennung in einem geschlossenen Gefäß und in Gegenwart von Wasserdampf zu unterhalten. Der Wasserdampf kann aus dem Gemisch selbst entwickelt werden, indem man diesem beliebige wasserhaltige Stoffe, wie gelöschten Kalk, Alkoholate, Kohlenhydrate usw., oder auch einfach Wasser zumischt; er kann aber auch vollständig oder teilweise außerhalb erzeugt und von außen her zugeführt werden. Als Gemische brauchbarer Art eignen sich Gemische von Eisenpulver, gelöschem Kalk und Kaliumperchlorat, ferner von Ferrosilicium mit 75% Silicium, Bleiglätte und Natronkalk, sowie eine Mischung von Ferrosilicium, Eisenpulver, Weizenmehl, Kalk und Kaliumchlorat. Die Reaktion spielt sich nach folgender Gleichung



ab. Schließlich hat George François Jaubert<sup>11)</sup> noch gefunden, daß besonders Eisenlegierungen, z. B. die mit Silicium, Aluminium, Mangan und Calcium, wenn man sie in einem Strome von Wasserdampf auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, sich von selbst entzünden und unter heftiger Entwicklung von Wasserstoff weiter brennen, ohne eine äußere oder nachträgliche Erhitzung oder die Zugabe eines anderen Oxydationsmittels als Wasserdampf zu benötigen, welch letzterer vielmehr genügt, um die Verbrennung zu unterhalten. Führt man diese Reaktion z. B. mit 75%igem Ferrosilicium aus, welches annähernd der Zusammensetzung  $\text{FeSi}_6$  entspricht, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch erhöhen oder regeln, daß man dem Metall oder der Legierung eine bestimmte Menge Kalk zusetzt; dadurch wird außerdem die Erzielung einer leichter zu behandelnden Schlacke ermöglicht und die Verbrennung geregelt.

Wie Walter Karo<sup>12)</sup> gefunden hat, läßt sich Wasserstoff leicht an Acetylen unter Bildung von Äthylen binden, wenn man als Katalysator die Mischung von mindestens einem Metall der Platingruppe mit mindestens einem Metall der Reihe: Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium, Zink, Cadmium, Aluminium anwendet, und

<sup>9)</sup> D. R. P. 241 712 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 172; Angew. Chem. 25, 133 (1912).

<sup>10)</sup> D. R. P. 241 929 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 295; Angew. Chem. 25, 133 (1912).

<sup>11)</sup> D. R. P. 248 384 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 296; Angew. Chem. 25, 1926 (1912).

<sup>12)</sup> D. R. P. 253 160 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1954; Angew. Chem. 25, 2621 (1912).

zwar in einer Anordnung, die eine ihrer Struktur nach geeignete freie Oberfläche beider Gruppen der Katalysatoren besitzt. Die unedlen Metalle wirken als Schutzstoffe für die edlen, da sie ihrem ganzen chemischen Verhalten nach leichter mit den Verunreinigungen der Gase reagieren; dadurch ist eine längere Wirksamkeit des Katalysators gewährleistet. Ferner wirken die zugesetzten unedlen Metalle einer zu heftigen Einwirkung der edlen entgegen, und der ganze Prozeß verläuft gleichmäßiger und ruhiger, ohne daß man in das System irgend eine Substanz hineingebracht hat, die am Prozesse ganz unbeteiligt, die Aktivität der Edelmetalle stark dämpft. Im Gegenteil, die auch den Metallen der unedlern Gruppe innewohnende katalytische Kraft wird durch die Edelmetalle gewissermaßen erregt und addiert sich zu deren Wirkung.

Nach den Angaben von Demetrio Helbig<sup>13)</sup> läßt sich Sauerstoff aus Gemischen von Persulfaten mit Alkali- bzw. Erdalkalioxyden, -peroxyden und -hydroxyden leicht gewinnen dadurch, daß man den Gemischen sauerstoffreiche Stoffe, insbesondere Alkalichlorate und -perchlorate zusetzt, die bei der durch geeignete Mittel, wie Erhitzen an einer Stelle oder Einräufeln von etwas Wasser, eingeleiteten und sich von selbst durch die ganze Masse fortpflanzenden Reaktion unter Entwicklung ihres Sauerstoffgehaltes zur Zersetzung gebracht werden.

Während man flüssigen Wasserstoff und flüssigen Stickstoff durch Abpumpen bis zur Erstarrung abkühlen kann, war das bisher beim flüssigen Sauerstoff noch nicht gelungen. Jetzt hat James Dewar<sup>14)</sup> dies ermöglicht. Wenn man nämlich den flüssigen Sauerstoff in einem geeigneten, durch flüssige Luft gekühltem Vakuumgefäß mit einem anderen Vakuumgefäß in Verbindung setzt, welches ausgeglühte Cocosnusskohle enthält und nach dem Evakuieren mit einer Quecksilberluftpumpe durch flüssige Luft gekühlt wird, so geht die Kondensation des Dampfes des flüssigen Sauerstoffes in der Kohle so rapid vor sich, daß die verbrauchte Verdampfungswärme den flüssigen Sauerstoff zum Erstarren bringt. Der Druck beim Schmelzpunkt ist 1,12 mm und entspricht einer Schmelztemperatur von  $53-55^\circ$ .

Aus den Untersuchungen von C. Harris<sup>15)</sup> ergibt sich, daß im 11–14%igen Ozon etwa ein Drittel Oxozone enthalten ist, denn durch Schwefelsäure und Natronlauge wird Ozon immer angegriffen. Leitet man ganz trockenes Ozon durch konz. Schwefelsäure, so wird bis über 1% von dem Gase zersetzt; verwendet man dagegen nicht ganz trockenes Ozon, so bleibt der Titer bei der Aufbewahrung über konz. Schwefelsäure unverändert. Durch Natronlauge und konz. Schwefelsäure werden von 14%igem Ozon 4,7% bei 15 l Stundengeschwindigkeit, von 11%igem 6,2% bei 10 l Stundengeschwindigkeit zerstört. Man kann kaum annehmen, daß bei dieser Operation eine quantitative Trennung der beiden Gase erfolgt; wahrscheinlich wird immer etwas Ozon gleichzeitig katalytisch zersetzt. — Die Ozonzersetzung im ultravioletten Lichte hat Fritz Weigert<sup>16)</sup> eingehend untersucht. Die manometrisch gemessene Zersetzung des Ozons während der Bestrahlung setzte sich aus der eigentlichen Reaktion im Lichte und der spontanen Ozonzersetzung im Dunkeln zusammen. Die Ordnung der Dunkelreaktion war immer höher als 2 und stieg über 4; die Lichtreaktion verlief monomolekular. Bei abnehmender Länge der durchstrahlten Gassschicht verkleinerte sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und betrug bei 0,5 cm nur noch 50% des Wertes bei der längsten Schicht von 43 cm. Von 20 cm Schichtdicke an wird die Konstante unabhängig. Versuche mit einer Füllung und mehr-

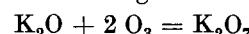
<sup>13)</sup> D. R. P. 244 839 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1062; Angew. Chem. 25, 859 (1912).

<sup>14)</sup> Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 85, 589 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 201.

<sup>15)</sup> Ber. 45, 936 (1912); Liebigs Ann. 390, 235 (1912); Z. f. Elektrochem. 18, 129 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 876 u. 1809; II, 1264. Vgl. auch Anton Kailan, Z. f. Elektrochem. 17, 966 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 201 und V. Rothmund, Nernst-Festschrift 391; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1261.

<sup>16)</sup> Z. physikal. Chem. 80, 78 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 576.

ren Bestrahlungsperioden ergaben, daß die für die monomolekulare Reaktion berechnete Geschwindigkeitskonstante mit sinkender Ozonkonzentration fiel, daß die Reaktion also nach einer höheren als der ersten Ordnung verläuft. Zur Erklärung der Versuchsresultate nimmt Weigert an, daß bei der Absorption des ultravioletten Lichtes durch Ozon primär in einer arbeitspeichernden photochemischen Reaktion ein heterogener Katalysator entsteht, welcher seinerseits sekundär die Zersetzung des Ozons beschleunigt. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die stationäre Konzentration dieses Katalysators bestimmt, die im wesentlichen der absorbierten Lichtmenge proportional ist. Das Tempo der Katalyse an dem heterogenen Katalysator wird durch die Nachlieferung des Ozons mittels Diffusion bestimmt. — Eine eingehende Untersuchung über die Einwirkung von Ozon auf Alkalihydroxyde hat Wilhelm Traub<sup>17)</sup> im Anschluß an die kurzen Versuche von Adolf Baeyer und Victor Villiger<sup>18)</sup> ausgeführt. Leitet man einen 5—6% Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom durch gepulvertes Kaliumhydroxyd, so färbt sich dieses alsbald, und zwar am intensivsten an der Eintrittsstelle, gelbrot; allmählich erwärmt sich das Hydroxyd, wodurch die Färbung wieder verblaßt. Hindert man die Erwärmung durch Kühlung des Absorptionsrohres mit Eiswasser, so färbt sich das Alkali von neuem. Das entstehende Reaktionsprodukt, ozonisirtes Kalium, ist keine einheitliche Substanz. Es enthält neben unverändertem Kaliumhydroxyd zwei höhere Kaliumoxyde, deren eines, und zwar das in überwiegender Menge gebildete, dadurch charakterisiert ist, daß es in Berührung mit Wasser den gesamten Sauerstoff, den es mehr enthält als Kaliumhydroxyd, als indifferenten Sauerstoff wieder abgibt; es unterscheidet sich durch diese Eigenschaft scharf von den bekannten höheren Oxyden des Kaliums. Neben diesem neuen Kaliumoxyd, das durch seine intensive gelbrote Farbe ausgezeichnet, dem ozonsauren Kalium, enthält das ozonisierte Kalium noch geringe Mengen eines Kaliumoxydes, welches mit Wasser unter Bildung von Wasserstoffperoxyd reagiert und als Kaliumtetroxyd angesprochen wird. Das ozonisierte Kalium bzw. das ozonsaure Kalium verliert bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb längerer Zeit, schneller beim Erhitzen seine intensive Färbung und erfährt dabei gleichzeitig in seiner Zusammensetzung eine durchgreifende Veränderung, indem einerseits aus ihm unter beträchtlicher Gewichtsverminderung Sauerstoff abgespalten wird, andererseits die Menge des Wasserstoffperoxyd bildenden Oxydes sich vermehrt. Schließlich stellt sich wieder Gewichtskonstanz ein, das verbleibende Produkt zeigt aber ganz andere Eigenschaften als das frisch ozonisierte Kalium: es verhält sich in jeder Beziehung wie ein Gemisch von Kaliumhydroxyd und -tetroxyd. Bei der Zersetzung mit Wasser oder Säuren liefert es Wasserstoffperoxyd und molekularen Sauerstoff annähernd im Verhältnis 1 : 1, wie es die Theorie für Kaliumtetroxyd fordert. Letzteres dürfte schon in dem frisch hergestellten ozonisierten Kalium spurenweise vorhanden sein; es nimmt allmählich an Menge zu, und zwar in dem Maße, in welchem das zuerst entstandene, noch sauerstoffreichere, ozonsaure Kalium verschwindet. Das neue ozonsaure Kalium ist vielleicht ein Kaliumheptooxyd,  $K_2O_7$ . Dann verlief die Einwirkung des Ozons nach der Gleichung:



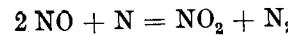
und das Heptooxyd würde dann die einem Molekül Ozon entsprechende Menge Sauerstoff nach der Gleichung:



freiwillig wieder abgeben und so Tetroxyd bilden.

R. J. Strutt<sup>19)</sup> hat seine, im vorjährigen Berichte schon besprochenen Versuche über die chemisch aktive Modifikation des Stickstoffes, die sich bei der elektrischen Entladung bildet, fortgesetzt. Aus seinen Abhand-

lungen ist folgendes hervorzuheben. Sauerstoff wirkt auf aktiven Stickstoff zerstörend ein, verbindet sich aber nicht mit ihm. Wasserstoff ist ohne Einwirkung. Die grüngelbe Luminescenz, welche bei der unter Bildung von Stickstoffperoxyd verlaufenden Reaktion zwischen aktivem Stickstoff und Stickoxyd auftritt, ist identisch mit der Luminescenz, die man erhält, wenn man Oxyde der gewöhnlichen Modifikation des Stickstoffes mit Ozon zusammenbringt. Die Reaktion mit Stickoxyd kann dazu benutzt werden, um festzustellen, wie viel aktiven Stickstoff der bei einer elektrischen Entladung resultierende Stickstoff enthält. Nach den Gleichungen:



und:



bildet sich nämlich in Gegenwart von überschüssigem Stickoxyd das blaue Stickstofftrioxyd, das kondensiert und gewogen werden kann; Strutt berechnet einen Gehalt von 2,5% aktivem Stickstoff. Wird verd. Phosphordampf in lumineszierenden Stickstoff gebracht, so findet nicht sofort Reaktion statt, sondern erst nach einiger Zeit, wenn die Luminescenz ganz verschwunden ist. Der luminescide Stickstoff besitzt eine bemerkenswerte elektrische Leitfähigkeit, welche ungefähr von der Größenordnung der Leitfähigkeit einer „gesalzten“ Bunsenflamme ist. Die anwesenden Ionen werden tatsächlich im Laufe der Luminescenz erzeugt und entstammen nicht etwa der ursprünglichen Entladung. Führt man Quecksilberdampf in den leuchtenden Stickstoff ein, so wird die Leitfähigkeit des letzteren nicht verändert, obwohl sein Spektrum vollständig durch das des Quecksilbers ersetzt wird. Keines der in dem leuchtenden Stickstoff entwickelten Metallspektren wird merkbar in seiner Intensität verändert, wenn starke elektromotorische Kräfte zur Entfernung der Ionen angewendet werden. Eine Analogie mit Ozon zeigt sich insofern, als auch dieses imstande ist, in Gemischen mit Metalldämpfen die betreffenden Metallspektren zu entwickeln. Bei der Untersuchung über den Einfluß der Temperatur sowie der Dichte des Gases in dem Entladungsrohre auf die Dauer der von aktivem Stickstoff hervorgerufenen Leuchterscheinung zeigte es sich, daß der aktive Stickstoff seine Energie um so schneller verausgabt, d. h., daß er um so schneller wieder in die gewöhnliche Stickstoffmodifikation übergeht, je niedriger die Temperatur ist. Diese Beschleunigung einer chemischen Umwandlung durch Abkühlen ist bemerkenswert. Wird das leuchtende Gas auf ein kleines Volumen komprimiert, so erlischt das Leuchten allmählich. Hieraus zieht Strutt den Schluß, daß die Reaktion bimolekular oder polymolekular verläuft. Vielleicht kann die Umwandlung des aktiven Stickstoffes in die gewöhnliche Modifikation auf zweierlei Weise vor sich gehen: entweder durch eine von Luminescenz begleitete Volumänderung oder durch eine Oberflächenwirkung der Gefäßwände ohne Luminescenz. Aus einem Vergleiche der Energie, welche ein Strom von aktivem Stickstoff bei seiner Umwandlung in gewöhnlichen Stickstoff verausgabt, mit derjenigen Energie, welche frei wird, wenn derselbe Strom von aktivem Stickstoff sich vollständig mit Stickoxyd umsetzt, kann geschlossen werden, daß aktiver Stickstoff ein stark endothermer Stoff ist. Seine Energie ist von derselben Größenordnung, wie die anderer chemischer Substanzen. Bei der Umwandlung von aktivem in gewöhnlichen Stickstoff macht die Zahl der ionisierten Atome nur einen kleinen Bruchteil der gesamten für die Umwandlung in Betracht kommenden Atome aus. Die Ionisation ist ein untergeordneter Effekt und muß wahrscheinlich auf sehr kurzwelliges Licht zurückgeführt werden, das bei der Reaktion emittiert wird. Ein molekular-statistischer Versuch endlich mit aktivem Stickstoff und Kupferoxyd führte zu dem Ergebnis, daß im Durchschnitt ein Molekül des aktiven Stickstoffes 500 mal auf eine oxydierte Kupferoberfläche auftreffen muß, bevor es zerstört wird. Hierbei zeigt sich die Wirksamkeit des Kupferoxydes aktivem Stickstoff gegenüber je nach der Vorbehandlung, welche es erfahren hat, verschieden; Erhitzen des Kupferoxydes in der Luftleere erhöht z. B. die Fähigkeit, aktiven Stickstoff in die gewöhnliche Modifikation umzuwandeln

<sup>17)</sup> Ber. 45, 2201 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 900.

<sup>18)</sup> Ber. 35, 3038 (1902).

<sup>19)</sup> Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 86, 56, 105 u. 262 (1912); 87, 179 u. 302 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 636, 776 u. 1687; II, 1333 u. 1766.

Wertvolle Untersuchungen über die Dichte der Luft haben Ph. A. Guye, G. Kovacs und E. Wourtzel<sup>20)</sup> mitgeteilt. Da die Bestimmungen der Dichte der Luft, welche vor dem Jahre 1893 ausgeführt worden sind, infolge der Nichtbeachtung der Zusammendrückung des benutzten Glasballons beim Luftpumpen fehlerhaft sind, und da seitdem nur zwei exakte Messungen von Lord Rayleigh und von Leduc ausgeführt worden sind, die zu den Werten 1,2928 und 1,2927 führten, so sind auf Guyes Veranlassung eingehende Versuche unter Berücksichtigung der bekannten Fehlerquellen ausgeführt worden. In der ersten Versuchsreihe wurde trockene, kohlendioxydfreie Luft angewendet, die der Genfer Atmosphäre, 400 m über dem Meeresspiegel, entstammte. Als Mittel ergab sich der Wert 1,2930. Indessen zeigten sich geringe Schwankungen, die auf Änderungen in der Zusammensetzung der Luft zurückzuführen sind, denn es ergab sich, daß der Sauerstoffgehalt der Luft an verschiedenen Tagen zwischen 21,04 und 20,945 Vol.-% schwankte. Die weiteren Versuchsreihen beschäftigen sich mit Luftproben von Genf (400 m), vom Mont Salève (1280 m) und von den Rochers de Naye (2045 m), welche zur selben Zeit analysiert wurden, und deren Sauerstoffgehalt 21,03 Vol.-%, 20,94 Vol.-% und 21,03 Vol.-% betrug. Die Dichte der Luft auf dem Mont Salève wurde zu 1,2927 bestimmt. Es ergibt sich demnach aus den Messungen von Regnault, Jolly, Leduc und der Vff., daß das Gewicht eines Normalliters Luft zur selben Zeit an verschiedenen Orten um einige Zehntelmilligramme schwanken kann.

Berthelot hat früher angegeben, daß Helium von Schwefelkohlenstoff absorbiert werde, wenn es der Wirkung einer stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wird. Wie R. J. Strutt<sup>21)</sup> mitteilt, erhielt er bei der Wiederholung dieser Versuche durchaus negative Resultate. Dagegen fand er, daß Helium unter dem Einflusse stiller elektrischer Entladungen von Phosphor absorbiert wird. Das Absorptionsvermögen des Phosphors ist diesem Edelgase gegenüber geringer, als gegenüber Stickstoff und Wasserstoff. Höchstwahrscheinlich wird Helium vom Phosphor physikalisch gebunden, während Stickstoff und Wasserstoff bei der Absorption chemisch mit dem Phosphor reagieren.

G. Pellini<sup>22)</sup> hat die von Brownings und Flint<sup>23)</sup> ausgeführten und beschriebenen Untersuchungen, nach denen bei fraktionierter Hydrolyse von Tellur tetrachlorid die Endfraktionen ein abweichendes Atomgewicht besitzen sollen, nachgeprüft. Er beweist durch ein erdrückendes Analysenmaterial, daß sich keine Belege für die Angaben von Browning und Flint erbringen lassen.

Wie E. B. Ludlam<sup>24)</sup> gefunden hat, ruft Licht von größerer Wellenlänge als 200  $\mu\mu$  in gewöhnlicher Luft nur eine sehr geringe Ionisation hervor. Fügt man aber zu gewöhnlicher Luft sehr kleine Mengen von Chlor, so nimmt die Ionisation zu, und bei Zugabe von mehr Chlor beobachtet man eine Abnahme der Ionisation. Reines Chlor wird nicht merklich ionisiert und bildet auch keine Kondensationskerne; die in der Luft gebildeten Ionen und Kerne werden durch Chlor in größerer Menge zerstört. Diese Resultate deuten darauf hin, daß das Chloratom, was sein elektro-negativer Charakter erwarten läßt, nur schwer ein Elektron verliert.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bromjod zwischen Silberelektroden bildet sich, wie L. Brunner und E. Becker<sup>25)</sup> gefunden haben, an der Anode quantitativ festhaftendes Silverbromid; an der Kathode entsteht ein geringer, schlecht haftender Niederschlag. Wahrscheinlich

bildet sich primär Silberjodid, welches sich dann mit dem Lösungsmittel zu Silverbromid umsetzt. Bei der Elektrolyse von Chlorjod fand sich an beiden Elektroden nur Silberchlorid; doch ist auch in diesem Falle zu vermuten, daß an der Kathode primär Silberjodid gebildet wird.

Ein interessantes Verfahren zur Darstellung von rotem Phosphor aus gewöhnlichem hat Vournas<sup>26)</sup> aufgefunden. Er benutzt als Katalysatoren Kohlenwasserstoffe, insbesondere die höher siedenden gesättigten der Paraffinreihe, ferner mineralische, aus Rohpetroleum, bituminösem Schiefer oder Braunkohlenteer gewonnene Fette und Öle und schließlich auch pflanzliche Fette und Öle, insbesondere Gemische von Glycerinestern. Für die industrielle Herstellung von rotem Phosphor eignen sich ganz besonders die reinen neutralen Paraffinöle vom spez. Gew. 0,850 bis 0,920 oder noch besser Vaselinöl mit der Dichte von etwa 0,89, welches erst bei 360° destilliert. — A. Stock<sup>27)</sup> hat mit Hanschrad und Eric Stark seine Untersuchungen über den roten Phosphor fortgesetzt. Für die Gewinnung der roten Modifikation durch Belichtung wurde festgestellt, daß im langwelligen Teile des Spektrums fast keine Färbung erfolgt; sie beginnt im mittleren Blau, erreicht ihr Maximum im Violett und erstreckt sich mit viel geringerer Intensität noch etwas ins Ultraviolett hinein. Der geringe Einfluß der ultravioletten Strahlen zeigt sich, wenn man ein mit gewöhnlichem Phosphor beschicktes Quarzrohr zur Hälfte in ein Glasrohr schiebt und den Strahlen einer Quecksilberlampe aussetzt; dann ist die Rötung in beiden Rohrhälften fast gleich. Der Einfluß der Temperatur auf die photochemische Umwandlung des Phosphors ist, wie bei den meisten photochemischen Reaktionen, verhältnismäßig klein. Der gewöhnliche Phosphor färbt sich auch bei der Temperatur der flüssigen Luft noch, während Phosphordampf bei 200° weder durch Sonnenlicht, noch durch das Licht der Quecksilberquarzlampe verändert wird. In allen Fällen wird der Phosphor zunächst gelb und rot, dann undurchsichtig und mehr oder weniger braun und rot. Offenbar entsteht zuerst eine kolloide feste Lösung, welche allmählich ausflockt. Entfernt man aus der klar durchsichtigen Schicht den gewöhnlichen Phosphor durch Sublimation, so hinterbleibt der rote Phosphor mit gelbroter Farbe in außerordentlich fein verteilter, moosartiger Form. Weiter umgewandelte Proben sind dunkler oder bestehen aus dünnen Häuten mit metallisch glänzender Oberfläche. Die feinst verteilten Präparate sind sehr leicht oxydierbar; einzelne ließen sich schon durch leichte Schläge mit einem Glasstäbe oder durch Berührung mit einem 130° warmen Gegenstande entzünden. Übrigens ist die Entflammungstemperatur des roten Phosphors an der Luft sehr viel höher als gewöhnlich angegeben wird, nämlich 430—440°; bei 380° beginnt er zu leuchten und zu rauchen. Offenbar sind es die Dämpfe der gewöhnlichen Modifikation, die sich an der Luft entzünden, so daß der rote Phosphor als solcher überhaupt nicht Feuer fängt. Leitet man den Dampf von gewöhnlichem Phosphor in einem luftleeren Apparate durch ein glühendes Rohr, so kondensiert sich in der kalten Vorlage neben gewöhnlichem auch viel roter Phosphor. Die Dauer des Erhitzen ist von geringem Einfluß; sehr wichtig dagegen ist die schnelle Abkühlung des heißen Dampfes. Bei sofortigem Abkühlen des 700° heißen Rohres bildet sich ein starker roter Niederschlag; wartet man mit dem Abschrecken 2 Sekunden, so entsteht sehr wenig roter Phosphor; wartet man 5 Sekunden, so erscheinen nur einige rotgelbe Flocken, und läßt man an der Luft erkalten, so ergibt sich nur gewöhnlicher Phosphor. Die durch Erhitzen gewonnene Modifikation ist in dünnen Stücken gelblichrot bis blutrot durchsichtig, in kompakten Stücken schwarz mit einem leichten violetten Schimmer und gleicht als fein verriebenes Pulver in der Farbe dem roten Handelsphosphor, von wechem sie sich aber in bemerkenswerter Weise durch die kleine Dichte (2,115) unterscheidet. Aus den Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, daß gewöhnlicher und roter Phosphor chemisch von

<sup>20)</sup> Compt. rend. **154**, 1424 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 318.

<sup>21)</sup> Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **87**, 381 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1767.

<sup>22)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, I, 218; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1086. Vgl. auch den Jahresbericht der Internationalen Atomgewichts-Kommission, I. c.

<sup>23)</sup> Am. J. sci. (Silliman) [4] **28**, 347 (1909). Vgl. auch Williamson, R. Flint, J. Am. Chem. Soc. **34**, 1325 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2019.

<sup>24)</sup> Phil. Mag. [6] **23**, 757 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 227.

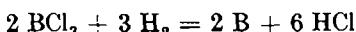
<sup>25)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 368 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 87.

<sup>26)</sup> D. R. P. 247 905 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 208; Angew. Chem. **25**, 1929 (1912).

<sup>27)</sup> Ber. **45**, 1514 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 88.

einander verschieden sind, und daß ihre Verschiedenheit nicht auf Polymorphie beruhen kann. Wahrscheinlich spalten sich die gewöhnlichen Phosphormoleküle ( $P_4$ ) in der Hitze in kleinere Moleküle (vielleicht  $P_2$ ), und diese vereinigen sich dann untereinander oder mit  $P_4$ -Molekülen zu Molekülen des roten Phosphors. Alle Eigenschaften des letzteren sprechen dafür, daß seine Moleküle aus mehr Atomen bestehen, als die der gewöhnlichen Modifikation; seine Entstehung ähnelt z. B. der thermischen Bildung von Ozon.

Die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft<sup>28)</sup> erzeugt die zur Darstellung von Bor durch Reduktion von Borchlorid<sup>29)</sup> erforderliche hohe Temperatur durch einen elektrischen Lichtbogen und entfernt das feste Reduktionsprodukt durch den Lichtbogen selbst schnell aus dem wirksamen Bereich. Der vom Lichtbogen erzeugte Wind schleudert die festen Teilchen des nach der Gleichung:



reduzierten Bors aus der heißen Zone heraus gegen die Wände des Reaktionsgefäßes und gegen die Elektroden selbst, während das Chlorwasserstoffgas und der in die Reaktion nicht einbezogene Wasserstoff bzw. das nicht angegriffene Borchlorid nach oben abziehen. Das an den Elektroden selbst niedergeschlagene Bor schmilzt infolge der Hitze des Lichtbogens, so daß ein Teil des Bors unmittelbar als homogenes Schmelzprodukt erhalten wird.

Bringt man eine negativ geladene Elektrode in eine kohlenstofffreie Flamme, so scheidet sich Ruß in sehr feiner Form ab. Diese Tatsache kann nach der Mitteilung von Bruno Thiem<sup>30)</sup> zur technischen Darstellung von Ruß benutzt werden, und zwar mittels folgender Anordnung: Durch die Flammen eines Rohrlochbrenners ist ein mit dem positiven Pole verbundener Draht gezogen, außerdem umspülen die Flammen ein negativ geladenes, frei aufgehängtes Drahtnetz. Nach einiger Zeit wächst der Kohlenstoff bis zur Berührung mit dem Draht hinunter. Hierdurch entsteht ein Kurzschluß, durch den ein Relais in Tätigkeit gesetzt wird. Dieses Relais zieht seinerseits das Drahtnetz so heftig an, daß der Kohlenstoff abfällt, und der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird. Der auf solche Weise elektromechanisch angesammelte Ruß ist von großer Feinheit der Struktur.

Wie C. Doeletter<sup>31)</sup> gefunden hat, kann durch Zuckerkohle geschützter Diamant längere Zeit bis auf 2500° erhitzt werden, ohne daß sich Kohle oder Graphit bildet. Schwierig ist es nur, den Diamanten vor den Angriffen durch Spuren von Luft oder Kohleverunreinigungen zu schützen; Kohlendioxyd greift ihn z. B. bereits bei 1200° an. Der stark erhitzte Diamant behält spezifisches Gewicht, Glanz und Härte bei, wird aber doppelbrechend. Kohle wie Diamant können also noch bei hohen Temperaturen stabil sein; die theoretisch vielfach geäußerte Ansicht, daß Graphit bei hohen Temperaturen aus Diamant entstehen muß, ist demnach nicht sicher begründet. Damit stimmen auch die Versuchsergebnisse von W. C. Arsem<sup>32)</sup> überein, nach welchen Diamant nicht in Graphit, sondern in ein kokosähnliches Produkt vom spez. Gew. 1,915 umgewandelt wird. Nach Arsem erreichen alle Arten von Kohlenstoff beim Erhitzen auf über 3000° in weniger als 15 Minuten eine maximale Dichte, die durch die Gegenwart von geringen Mengen Mineralsubstanz verändert wird.

Wird Magnesium mit Wasser gemischt, so ist bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion zu beobachten. Wird aber Magnesiumpulver zum zehnfachen Gewicht an Wasser gegeben und zu diesem Gemische  $\frac{1}{100}$  vom Gewichte des Magnesiums an Palladochlorid zugesetzt, so

<sup>28)</sup> D. R. P. 241 423 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 99; Angew. Chem. 25, 134 (1912).

<sup>29)</sup> Das Verfahren ist überhaupt zur Reduktion von chemischen Verbindungen, insbesondere von Chloriden und Bromiden geeignet.

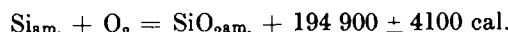
<sup>30)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 131 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 877.

<sup>31)</sup> Tschermaks min. u. petr. Mitt. [2] 30, 135 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 116.

<sup>32)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 3, 799 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1089; Angew. Chem. 25, 670 (1912).

erfolgt, wie Arthur W. Knapp<sup>33)</sup> berichtet, eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoff. Das Magnesium reduziert Palladochlorid zu Palladium, welches nun als Katalysator wirkt; auch die geringe Menge des gebildeten Magnesiumchlorids kann durch Lösung des Hydroxydes die Reaktion beschleunigen. Die Temperatur steigt schnell, bis das Wasser siedet, und erhebliche Mengen Hydroxyd werden gebildet. Das Palladium steigt mit den Wasserstoffblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit und veranlaßt die spontane Entzündung des Wasserstoffes.

Die thermochemischen Daten für Silicium sind von H. von Warternberg<sup>34)</sup> neu bestimmt worden. Es ergab sich, daß die Umwandlungswärme  $\text{Si}_{\text{am}} \rightarrow \text{Sikryst}$  jedenfalls weniger als 2000 cal. beträgt. Die Oxydationswärme des amorphen Siliciums ergab sich zu:



Bei der Darstellung von Wolfram und Uran aus ihren Oxyden gewinnt man nach dem heutigen Reduktionsverfahren mittels Kohle oder Kohlenoxyd keine reinen Metalle, da die Metalle sich dabei teilweise mit Kohlenstoff verbinden. Man hat daher auch bereits vorgeschlagen, die Reduktion der Oxyde mittels Calciumcarbid durchzuführen, um den Kohlenstoffgehalt der zu erzeugenden Metalle auf ein niedrigeres Maß herabzusetzen und dabei gleichzeitig die bekannten Eigenschaften des Calciums, Wärme zu erzeugen, Schlacke zu bilden und stark reduzierend zu wirken, mit auszunutzen. Bei der Verwendung von Calciumcarbid allein tritt aber Kohlenstoff an das reduzierte Metall und verunreinigt es; nimmt man aber weniger Carbid, als zur vollständigen Reduktion erforderlich ist, so geht Metall mit der Schlacke verloren. Eine von Electric Furnaces and Smelters limited<sup>35)</sup> gemachte Beobachtung lehrt, daß man zu trefflichen Ergebnissen gelangt, wenn man das Carbid in einer für die Reduktion ungenügenden Menge zusetzt und den Fehlbetrag durch einen Zusatz von Ferrosilicium ausgleicht. Es wird z. B. ein Gemisch aus 75 T. Wolframoxyd, 7–10 T. Ferrosilicium und 14–18 T. Calciumcarbid im elektrischen Ofen niedergeschmolzen. Zweckmäßig wird gegen das Ende des Schmelzvorganges Kalk zugesetzt und die Temperatur auf 2800 bis 2900° gesteigert, wobei das Calcium des als Flußmittel zugesetzten Flußspates und jenes des Kalkes mit dem im reduzierten Metall enthaltenen Kohlenstoff sich zu Calciumcarbid verbinden.

Umerto Sborgé<sup>36)</sup> hat das anodische Verhalten des Urans untersucht, das von Interesse ist, weil die Elemente der sechsten Gruppe zur Passivierung neigen. In Schwefelsäure und Sulfaten, Salpetersäure und Nitraten, Salzsäure und Chloriden, Bromiden, Chloraten und Acetaten löst sich Uran auf; bei Jodiden wird statt dessen zum Teil Halogen in Freiheit gesetzt. Die Valenz, mit welcher Uran anodisch in Lösung geht, ist 4. In Phosphaten und Alkalien bedeckt sich die Anode mit einer gelben Schicht, und der Strom fällt auf minimale Werte; doch läßt sich sein ursprünglicher Wert durch mechanische Entfernung dieser Schichten wieder herstellen. Auch bei hoher Stromdichte und im übrigen für Passivierung günstigen Bedingungen verhält sich das Uran durchaus aktiv.

Nach den Untersuchungen von Rudolf Pörscke und Erwin Achenbach<sup>37)</sup> erhält man brauchbare Cadmiumelektroden für elektrische Sammler mit alkalischerem Elektrolyten, wenn man das fein verteilte Cadmiummetall auf chemischem Wege durch Ausfällen aus einer Cadmiumsalzlösung als schwammförmiges Metall gewinnt. Die Fällung wird zweckmäßig durch Eintragen von Zinkpulver in Cadmiumchloridlösung bewirkt. Der Cadmiumschwamm wird mit gepulvertem Zink und einer kleinen

<sup>33)</sup> Chem. News 105, 253 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 577.

<sup>34)</sup> Nernst - Festschrift 459; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1095.

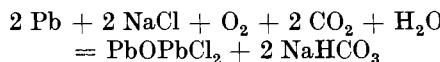
<sup>35)</sup> D. R. P. 247 993 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 171; Angew. Chem. 25, 1706 (1912). Vgl. auch G. Erhard, Metallurgie 9, 441 (1912).

<sup>36)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21, I, 135; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1095.

<sup>37)</sup> D. R. P. 250 385 (1910); 252 707 (1911); Angew. Chem. 25, 2184 u. 2547 (1912).

Menge Quecksilberoxyd gemischt und auf geeignete Träger gestrichen. Die poröse Cadmiumelektrode wird in einem Elektrolyten aus reiner Kali- oder Natronlauge gegen eine positive Nickelelektrode benutzt. Während der ersten Ladung wird das Quecksilberoxyd zu Metall reduziert, welches die Cadmiumzinkteilchen der Elektrode umhüllt. Bei der ersten Entladung geht Zink in Lösung, während das Cadmium oxydiert wird und das Quecksilber unverändert bleibt. Das Zink ist also nur vorübergehend in der Cadmiummasse enthalten und erzeugt lediglich die erforderliche Positivität der Elektrode. Ein ebenso fein zerteiltes Cadmiummetall erhält man auch durch Eintragen von fein gepulvertem Magnesium oder Aluminium in die Cadmiumchloridlösung; das so erhaltene Reaktionsprodukt weist eine noch größere molekulare Feinheit auf, als das mittels Zink bereitete.

Gewisse antike, aus Blei bestehende Gegenstände der Museen zerfallen allmählich zu einer in der Hauptsache aus Bleicarbonat bestehenden pulverigen Masse, während andere Gegenstände der gleichen Art keine Veränderung erleiden. Camille Matignon<sup>38)</sup> hat diese aus „erkranktem“ Blei bestehenden Gegenstände näher untersucht und gefunden, daß sie sämtlich mehr oder weniger chloridhaltig waren. Zur weiteren Prüfung wurde ein Bleiblech 24 Stunden lang in eine neutrale, 30%ige Natriumchloridlösung gelegt und dann trocken aufbewahrt. Nach Verlauf von ungefähr drei Jahren zeigte das Blech eine weiße Färbung und eine Gewichtszunahme von 0,0517 g. Nach Ansicht des Vf. handelt es sich bei der Zerstörung des Bleies um folgende Vorgänge:



und:



Durch das Überziehen der in Zersetzung begriffenen Gegenstände mit einem Kollodiumlack wurde die weitere Zerstörung nicht verhindert, anscheinend aber verzögert. Auch das vorherige Abspülen der Gegenstände mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion erwies sich als wirkungslos. Es wäre interessant, wenn der Vf. seine Untersuchungen in jener mustergültigen Weise fortsetzen würde, in der E. Cohen die Zinnpest studiert hat.

Günther Schultze<sup>39)</sup> hat bei seinen Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten des Eisens beobachtet, daß Eisen in rauchender Schwefelsäure Ventilwirkung zeigt. Das eingehende Studium dieser Erscheinungen führte zu folgenden Ergebnissen: Die Ventilwirkung des Eisens tritt erst in Schwefelsäure oberhalb 60% ein und wird erst bei einer Konzentration von über 75% beständig; die Maximalspannung liegt je nach der Konzentration der Säure zwischen 40 und 70 Volt. In starker Schwefelsäure kann daher Eisen ebenso wie Aluminium zur Gleichrichtung von Wechselstrom verwendet werden. Die Ventilwirkung beruht auf der Bildung einer Haut, die sich durch Abspülen des Eisens mit Wasser vollständig beseitigen läßt, wodurch das Metall wieder in den aktiven Zustand übergeht. Außer Eisen zeigen auch noch Aluminium, Tantal, Magnesium, Cadmium, Zink, Antimon, Wismut, Kupfer, Zinn und Blei in rauchender Schwefelsäure Ventilwirkung und Gleichrichtung; bei Silber und Platin bleiben die Erscheinungen aus.

Man hat vielfach vermutet, daß ähnlich wie beim Elektrolyteisen auch beim Nickel ein Wasserstoffgehalt für das oft eintretende Abblättern verantwortlich zu machen sei; jedoch ist der Gehalt des Elektrolynickels an Wasserstoff meist nur sehr klein. K. Engemann<sup>40)</sup> zeigt, daß vielmehr die Mitabscheidung von Eisen aus eisenhaltigen Nickelbädern die wahre Veranlassung für das Blättern des Nickels ist. Aus ganz eisenfreien Sulfat- und Chloridlösungen abgeschiedenes Nickel blättert auch bei hoher Stromdichte und niedriger Temperatur nicht ab. Enthalten die

Elektrolytlösungen aber etwas Eisen, so scheidet sich eisenhaltiges Nickel ab, und zwar findet eine relative Anreicherung des Eisens im Niederschlage statt. Infolgedessen verarmt die Lösung an Eisen, die später abgeschiedenen Nickelschichten müssen also ebenfalls eisenärmer werden, erhalten dadurch andere mechanische Eigenschaften und geben so zu Spannungen im Niederschlage und schließlich zum Abblättern Anlaß. Erst wenn der Strom das Bad hinreichend vom Eisen befreit hat, werden festhaftende Niederschläge erhalten. So erklärt sich die Beobachtung aus der Praxis, daß sich neue Nickelbäder erst „einarbeiten“ müssen. Die Härte des Elektrolynickels hängt nur wenig davon ab, ob man das Metall aus Sulfat- oder aus Chloridlösungen abscheidet. Unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen nimmt die Härte mit der Acidität des Elektrolyten zu und mit dem Zusatz von Natriumsalz ab. Dagegen wird die Biegungskraft durch Natriumsalzzusatz gesteigert. — J. B. Sennetereins und J. Aboulenç<sup>41)</sup> haben wasserfreie und wasserhaltige Nickeloxide, sowie oxydiertes pyrophorisches Nickel der Reduktion mittels Wasserstoff unterworfen und das Katalysierungsvermögen des entstandenen Nickels studiert. Aus ihren Untersuchungen ist zu entnehmen, daß man bei der Reduktion der Nickeloxide unterhalb 300° nicht zu vollständig reduziertem Metall gelangt; es hinterbleibt vielmehr ein Gemisch von reduziertem Nickel mit um so mehr Oxyd, je niedriger die Temperatur bei der Einwirkung des Wasserstoffes war. Dieses Gemisch ist bedeutend wirksamer, als wenn das Oxyd bei steigender Temperatur vollkommen reduziert wird. Um eine zu große Aktivität des reduzierten Nickels zu vermeiden, erhitzt man es nach seiner Reduktion auf eine ziemlich hohe Temperatur, wodurch nicht nur seine Aktivität vermindert wird, sondern auch seine katalytischen Eigenschaften länger erhalten bleiben.

Um Kupferdraht elektrolytisch herzustellen, läßt William Edwin Gibbons<sup>42)</sup> einen Kerndraht in zahlreichen Windungen durch das Bad und durch eine Ziehvorrichtung laufen. Dabei ist die Einrichtung getroffen, daß der endlose Draht beständig im Kreislaufe nach Verlassen der Ziehvorrichtung in das Bad zurückkehrt usw., bis die gewünschte Drahtstärke erlangt ist. — Nach Beobachtungen von J. Pionchon<sup>43)</sup> können beim Eintauchen zweier Elektroden aus Kupfer in reines Wasser Potentialdifferenzen experimentell nachgewiesen werden, wenn die eine Elektrode angestoßen wird. Die Potentialdifferenzen nehmen dadurch, daß sich das Wasser mit Kupfer sättigt, an Intensität bald ab und werden schließlich Null. Entfernt man die unwägbaren Kupferspuren aus dem Wasser, indem man es mit Eisenfeilspänen schüttelt, so zeigen sich beim Erschüttern der Elektroden wieder Spannungsdifferenzen. Die Methode ist daher geeignet, um im Wasser äußerst geringe Mengen von Kupfer nachzuweisen, was für manche Zwecke recht nötig ist.

Über die Bildungsformen des Silbers hat Volkmar Kohlschütter mit Emilie Fischmann<sup>44)</sup> und mit E. Eydmann<sup>45)</sup> berichtet. Alle für die Bildung von Spiegel silber besonders geeigneten Reaktionen sind auf die Oxydation derselben oder nahe verwandter Stoffe, nämlich einiger Aldehyde, zurückzuführen, während zugleich hochmolekulare oder kolloide Substanzen einer von Fall zu Fall verschiedenen Art entstehen. Die Untersuchungen über die günstigsten Bedingungen der Spiegelbildung ergaben, neben gewissen Verschiedenheiten verschiedener Glassorten, daß alles, was einer Solbildung entgegenarbeiten würde, auch der Spiegelbildung ungünstig ist; dagegen ist nicht alles, was die Solbildung fördert, auch der Spiegelbildung zuträglich. Eine allgemeine Bedingung für die Spiegelabscheidung ist, daß der Reduktionsvorgang mit hinreichender Langsamkeit erfolgt. Chemisch ist das Spiegel silber einheitlich; es enthält weder Silberoxyd, noch wesentliche Fremdstandteile, und auch von den zugesetzten Metallsalzen gehen keine analytisch nachweisbaren

<sup>38)</sup> Compt. rend. **154**, 1609 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 485.

<sup>39)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 326 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1970.

<sup>40)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 910 (1911).

<sup>41)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **11**, 641; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1003.

<sup>42)</sup> D. R. P. 251 055 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1323.

<sup>43)</sup> Compt. rend. **154**, 865 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1897.

<sup>44)</sup> Liebigs Ann. **387**, 86 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 780.

<sup>45)</sup> Liebigs Ann. **390**, 340 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 700.

Mengen in den Spiegel über. Es ist amorph. Offenbar liegt im Spiegelsilber eine vielleicht besondere Stufe oder Art kolloider Zerteilung vor. Das sog. Haarsilber erhält man besonders gut aus Schwefelsilber bei der Reduktion mit Wasserstoff bei ungefähr  $350-450^\circ$ . Es scheint nicht krystallinisch zu sein und entsteht hauptsächlich zu Anfang der Reaktion, während später das Wachsen aufhört und die Silberabscheidung beschleunigt weiter geht. — A. A. Noyes und B. F. Brauner<sup>46)</sup> haben für die Reaktion:



die Gleichgewichtskonstante bei  $25^\circ$  bestimmt. Als Wert des Ausdrückes:

$$\frac{[\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}][\text{Ag}^{\cdot}]}{[\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]}$$

ergibt sich beim Gleichgewicht die Zahl 0,128. Als Wert für das Potential der Ferro-Ferrielektrode wurde bei  $25^\circ$  — 0,456, als der der Silberelektrode — 0,516 gefunden. Aus der Gleichgewichtskonstante und dem Potential der Silberelektrode wird das Potential der Ferro-Ferrielektrode zu — 0,463 berechnet.

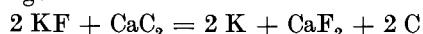
0,03 mm dickes Blech von Iridium erhält, wie die Versuche von Franz Rother<sup>47)</sup> lehren, durch sehr langes Zerstäuben als Kathode im Vakuum die Fähigkeit, Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 800fachem Betrage seines eigenen Volumens zu absorbieren. Die Struktur des Bleches scheint sich dabei sehr zu verändern, denn es verliert seine Sprödigkeit zum größten Teile und erhält ein stumpfes, graues Aussehen. Iridiumblech, welches lange als Kathode gedient hat, bildet im Gegensatz zu frischem Iridium mit Quecksilber ein Amalgam, das in Königswasser vollkommen löslich ist und ein feines Iridiumschwarz gewinnen lässt.

Versuche von O. Brunk<sup>48)</sup> über die Verwendung von Tantal als Elektrodenmaterial bei der Elektrolyse von Metallsalzen, insbesondere bei der Elektroanalyse ergaben, daß Tantal als Kathodenmaterial das Platin vollkommen vertreten kann, während dies für das Anodenmaterial nicht ohne weiteres gilt. Die Anode bedeckt sich nämlich bei der Elektrolyse in kürzester Frist mit dunkelblauem Tantaloxyd von metallischem Glanze in festhaftender Schicht, das so schlecht leitet, daß ein meßbarer Strom durch den Elektrolyten nicht mehr hindurchgeht. Um Tantal auch als Anode verwenden zu können, muß man es mit einer dünnen Schicht von Platin elektrolytisch überziehen.

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

Die Virginia Laboratory Company<sup>49)</sup> benutzt für die elektrolytische Herstellung von Leichtmetallen eine elektrolytische Zelle, welche eine von unten aufragende zentrale Kathode besitzt. Letztere ist von einer ringförmigen Anode oder von einer Reihe von Anoden und mit einer dazwischen angeordneten ringförmigen Scheidewand umgeben, welche so gekühlt wird, daß sie von einer Kruste des darauf erstarrten Elektrolyten bedeckt ist. Die Scheidewand trennt den darin befindlichen Katholyt von dem sie umgebenden Anolyt, und innerhalb steigen die Leichtmetalle empor.

Während die Reduktion der Alkalichloride durch Calciumcarbid keine guten Ausbeuten liefert, verläuft die Reaktion nach den Mitteilungen von Heinrich Specketer<sup>50)</sup> bei Anwendung der Fluoride glatt, z. B. nach der Gleichung:



unter Bildung von Alkalimetall, das abdestilliert und vollkommen rein ist. An Stelle der Fluoride kann man auch die Sulfide verwenden, da auch die Reaktion:

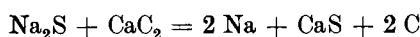
<sup>46)</sup> J. Am. Chem. Soc. **34**, 1016 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1807.

<sup>47)</sup> Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Math.-physikal. Kl. **64**, 5 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1694.

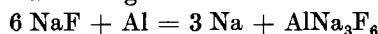
<sup>48)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 1233 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1797.

<sup>49)</sup> D. R. P. 247 444 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 78; Angew. Chem. **25**, 1349 (1912).

<sup>50)</sup> Nernst-Festschrift 424; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1095.



glatt verläuft. Schließlich läßt sich auch die Einwirkung von metallischem Aluminium auf die geschmolzenen Fluoride nach der Gleichung:



verwenden. Bei Benutzung von Aluminiumpulver verläuft die Reaktion sogar explosionsartig.

Recht interessante und sich speziell auch zu Vorlesungsversuchen eignende Eigentümlichkeiten der Metallwolle hat O. Ohmann<sup>51)</sup> beschrieben. Besonders wertvoll erscheint die Beobachtung, daß Wasserstoffexplosionen durch Einschaltung von Stahlwolle verhütet werden können.

G. Tammann<sup>52)</sup> hat seine Arbeiten über die Änderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung zusammengefaßt; A. Sieverts hat mit E. Jurisch<sup>53)</sup> das Verhalten von Platin und Rhodium gegen Wasserstoff und mit E. Bergner<sup>54)</sup> die Löslichkeit von Argon und Helium in festen und flüssigen Metallen studiert; M. Le Blanc und O. Weyl<sup>55)</sup> haben sich mit der Einwirkung einiger Elemente auf geschmolzenes Ätzkali in eingehender Weise beschäftigt; H. B. North und A. M. Hagemann<sup>56)</sup> führten die Versuche über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Metalle und Metalloide weiter; Bronikowski und Hackspill<sup>57)</sup> berichten über die elektrischen Eigenschaften der Alkalimetalle, des Rhodiums und des Iridiums, und G. R. White<sup>58)</sup> teilt Beobachtungen über die elektrolytische Korrasion einiger Metalle mit.

H. C. Greenwood<sup>59)</sup> bestimmte die Siedepunkte einiger Metalle bei Atmosphärendruck mit folgenden Ergebnissen:

|       |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cu    | Sn    | Ag    | Pb    | Bi    | Sb    | Mg    |
| 2310° | 2275° | 1955° | 1525° | 1420° | 1440° | 1120° |
| Al    | Mn    | Cr    | Fe    |       |       |       |
| 1800° | 1900° | 2200° | 2450° |       |       |       |

Sir William Crookes<sup>60)</sup> hat die Frage nach der Flüchtigkeit der Platinmetalle zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Danach ist Platin beim Erhitzen auf  $1300^\circ$  infolge Sublimation flüchtig und nehmen Iridium und Ruthenium infolge Bildung flüchtiger Oxyde an Gewicht ab.

Versuche von V. Kohlschütter und C. Ehlers<sup>61)</sup> über die Kondensation von Metall dampfen lehren, daß die Eigenschaften eines kathodisch zerstäubten Metalles von Natur und Druck des anwesenden Gases abhängig sind. Im Vakuum oder bei geringem Druck erfolgt die Abscheidung in relativ kompakter Form. Mit steigender Konzentration des Gases wird die Verteilung immer feiner; die Größe der einzelnen Teilchen nimmt ab, und die Zahl nimmt entsprechend zu. In verschiedenen Gasen von gleichem Druck ist diese auflockernde Wirkung der Gase um so größer, je schwerer das Gas ist.

Aus der Mitteilung über feine Metallzerteilungen endlich, die wir V. Kohlschütter und A.

<sup>51)</sup> Z. f. physikal. u. chem. Unterr. **25**, 26 (1912); Ber. **45**, 2973; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1427; II, 1993.

<sup>52)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 854 (1912); Z. physikal. Chem. **80**, 687 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1799; Angew. Chem. **25**, 1919 (1912). Vgl. auch Hermann Schottky, Nernst-Festschrift 437; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1799.

<sup>53)</sup> Ber. **45**, 221 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 710.

<sup>54)</sup> Ber. **45**, 2576 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1424.

<sup>55)</sup> Ber. **45**, 2300 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1334.

<sup>56)</sup> J. Am. Chem. Soc. **34**, 890 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1091.

<sup>57)</sup> Compt. rend. **153**, 814 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 70. <sup>58)</sup> J. Physical. Chem. **15**, 723 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 314.

<sup>59)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 319 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1969.

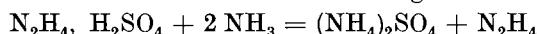
<sup>60)</sup> Proc. Roy. Soc. London, Serie A, **86**, 461 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 232.

<sup>61)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 373 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 90.

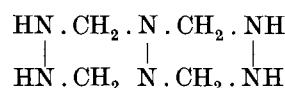
No 11<sup>62)</sup> verdanken, ergibt sich, daß der elektrische Widerstand einer durch Zerstäubung hergestellten Silberschicht mit der Zeit abnimmt, dann aber unter Umständen wieder zunimmt und schnell unendlich groß wird. Ultramikroskopische Beobachtungen beweisen, daß die Abnahme des Widerstandes auf einer Sinterung des dispersen Silbers beruht. Ist die Menge des abgelagerten Metalles gering, so hat der Fortgang dieses Prozesses ein Zerreissen der Schicht zur Folge. Erwärmst man die Schichten bis 100° an der Luft, so tritt Oxydation ein, und zwar am schnellsten bei der in Argon hergestellten Schicht, welche die feinste Zerteilung hat. Wird die Zerteilung bei höherem Drucke vorgenommen, so wird die Widerstandsänderung stark verzögert. Das anwesende Gas scheint also wie ein Dispersionsmittel das Zusammenbacken zu verhindern.

### Hydride.

A. W. Brown e und T. W. B. Welsh<sup>63)</sup> haben gefunden, daß Hydrazin leicht durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Hydrazinsulfat, -oxalat und -sele nat bei -33° z. B. nach der Gleichung:

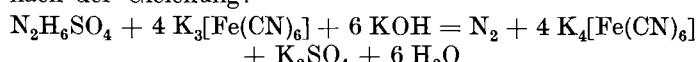


bereitet werden kann. Das resultierende freie Hydrazin, welches in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst ist, wird durch Filtration von dem unlöslichen Ammoniumsalze getrennt. Die Autoren führen für eine derartige Zersetzung von Salzen durch Ammoniak die Bezeichnung „Ammonolyse“ ein. — Aus den von J. W. Turrettine und Willis A. Gibbons<sup>64)</sup> mitgeteilten Untersuchungen ergibt sich, daß bei der elektrochemischen Oxydation des Hydraziniumchlorides keine Stickstoffwasserstoffssäure gebildet wird, welches die Arbeitsbedingungen auch immer sein mögen. Bei niederen Temperaturen und niederen Stromdichten werden Stickstoff und Wasser oder Chlorwasserstoff erhalten. Bei hohen Temperaturen und hohen Stromdichten bildet sich Ammoniak. Die elektrochemische Oxydation von Hydraziniumcarbonat führt unter den Bedingungen, welche die Entstehung von Percarbonaten begünstigen, zu der vollständigen Oxydation des Hydrazins. — K. A. Hofmann und Douglas Storm<sup>65)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Formalin auf Hydrazinhydrat das bis jetzt unbekannte Tetraformaltriazin,

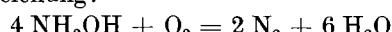


ein alkali- und säurefreies Reduktionsmittel, welches milder wirkt als Hydrazin. Diese Substanz dürfte berufen sein, in der analytischen Chemie vielfach angewandt zu werden.

Wie Priyada Ranjan Ray und Hemendra Kumar Sen<sup>66)</sup> gefunden haben, tritt eine heftige Entwicklung von Stickstoff ein, wenn eine Lösung von Hydraziniumsulfat mit einer Kalilauge enthaltenden Lösung von Kaliumferricyanid gemischt wird. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



in 3—4 Minuten quantitativ und kann somit sowohl zur Bestimmung von Hydrazin als zu der von Ferricyanid höchst vorteilhaft verwendet werden. Beim Schütteln einer Lösung von Hydrazin mit einer alkalischen Kaliumferricyanidlösung tritt ebenfalls heftige Gasentwicklung ein. Die Reaktion verläuft je nach der Konzentration der Hydroxylamin- und der Ferricyanidlösung entweder nach der Gleichung:



oder nach:



<sup>62)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 419 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 229.

<sup>63)</sup> J. Am. Chem. Soc. 33, 1728, 1734 u. 1742 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 202.

<sup>64)</sup> J. Am. Chem. Soc. 34, 36 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 777.

<sup>65)</sup> Ber. 45, 1725 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 633.

<sup>66)</sup> Z. anorg. Chem. 76, 380 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 749.

Über Ammoniak, 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<sup>67)</sup>.

An dem weiteren Ausbau der Haber'schen Ammoniaksynthese wird fleißig weiter gearbeitet<sup>68)</sup>. So ist z. B. in der Badischen Anilin- und Soda fabrik gefunden worden, daß Molybdän<sup>69)</sup> schon ohne Zusätze eine ausgezeichnete katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff ausübt, und daß eine wesentliche Beschleunigung der Ammoniakbildung schon bei relativ niedrigen, erheblich unterhalb 900° liegenden Temperaturen durch Eisen bzw. Eisennitrid<sup>70)</sup> bewirkt wird. Einen großen Erfolg scheint die Entdeckung der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen<sup>71)</sup> zu bedeuten, daß die Verwendung von Ruthenium, zumal in Form der Salze seiner höheren Oxydationsstufen, als Katalysator schon bei 450° und unter einem Drucke von 80 Atm. ein Gasgemisch mit 11—12 Vol.-% Ammoniak ergibt. Da die Ammoniakausbeute ungefähr proportional dem Drucke wächst, wird man bei 175 Atm. Gesamtdruck 20 Vol.-% erhalten, während die Literaturangaben über die Wirkung

<sup>67)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von A. Bayer, J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 55, 513 (1912); Angew. Chem. 25, 2326 (1912); A. Besson, Compt. rend. 154, 1603 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 482; Julius Bueb und Deutsche Kontinenta-Gesellschaft, D. R. P. 246 017 (1910); 252 276 (1909); Angew. Chem. 25, 1141 u. 2378 (1912); Chemische Industrie A.-G. und Franz Wolf, D. R. P. 245 873 (1909); Angew. Chem. 25, 1442 (1912); Emil Collett und Moritz Eckardt, D. R. P. 244 452 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 958; Angew. Chem. 25, 748 (1912); F. W. Daffert und R. Miklauz, Wiener Monatshefte 33, 911 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2031; Marcel Delépine und René Sornet, Bll. Soc. Chim. [4] 9, 707 (1911); Angew. Chem. 25, 85 (1912); Louis Petit Devaucelle, D. R. P. 247 451 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 72; Angew. Chem. 25, 1648 (1912); A. Douglas, J. of Gaslight and Water Supply 118, 156 (1912); Angew. Chem. 25, 2046 (1912); Walther Feld, Angew. Chem. 25, 705 (1912); A. Füth, J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 54, 1030 (1911); Angew. Chem. 25, 90 (1912); Heinrich Koppers, D. R. P. 249 640 (1911); Angew. Chem. 25, 2046 (1912); Kunheim & Co., D. R. P. 250 378 (1911); Angew. Chem. 25, 2378 (1912); G. P. Lishman, J. of Gaslight and Water Supply 118, 109 (1912); Angew. Chem. 25, 2046 (1912); D. Meneghini, Gazz. chim. ital. 42, I, 126 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1281; Quintin Moore jr., James Cunningham und James William Bradbeer Stokes, D. R. P. 252 274 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1588; Angew. Chem. 25, 2559 (1912); Wilhelm Müller, D. R. P. 241 782 (1910); Angew. Chem. 25, 136 (1912); Oskar Nagel, Angew. Chem. 25, 1220 (1912); Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, D. R. P. 251 934 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1502; Angew. Chem. 25, 1140 u. 2378 (1912); Pfudel, J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 54, 1272 (1911); Angew. Chem. 25, 647 (1912); Hermann Püning, D. R. P. 245 235 (1910); Angew. Chem. 25, 921 (1912); W. Reinders und A. Cats, Chemisch Weekblad 9, 47 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 708; W. Smith, J. Soc. Chem. Ind. 30, 253 (1911); Angew. Chem. 25, 1141 (1912); H. Sulzer, Angew. Chem. 25, 1268 (1912); Société Générale des Nitrites, D. R. P. 248 290 (1910); 250 085 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 208 u. 775; Angew. Chem. 25, 1929 (1912); Société Industrielle de Produits Chimiques, D. R. P. 253 553 (1910); Angew. Chem. 25, 2608 (1912); Heinrich Sulzer-Rieder, D. R. P. 243 797 (1911); Angew. Chem. 25, 605 (1912); Martin Wendriner, D. R. P. 247 808 (1910); Angew. Chem. 25, 1648 (1912) und Wolff, Angew. Chem. 25, 956 (1912).

<sup>68)</sup> Vgl. z. B. Badische Anilin- & Soda fabrik, D. R. P. 241 510 (1910); 246 377 (1910); 247 852 (1910); 249 447 (1910); 252 275 (1909); 254 006 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 100; II, 464 u. 1588; Angew. Chem. 25, 136, 1140, 1647, 1929, 2377 u. 2608 (1912).

<sup>69)</sup> D. R. P. 246 377 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1646; Angew. Chem. 25, 1140 (1912).

<sup>70)</sup> D. R. P. 247 852 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 157; Angew. Chem. 25, 1647 (1912).

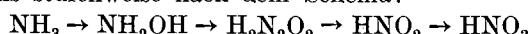
<sup>71)</sup> D. R. P. 252 997 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1755; Angew. Chem. 25, 2505 (1912).

des Osmiums und seiner Salze nur bis zu einem Gehalte von 8 Vol.-% Ammoniak bei Anwendung von 175 Atm. Druck gehen.

Die meisten Katalysatoren, welche die Vereinigung des Stickstoffes und Wasserstoffs zu Ammoniak ermöglichen, wirken erst bei höheren Temperaturen, nur Cer bzw. Cerhydrid und Cernitrid wirken nach Lipski<sup>72)</sup> schon in einem Temperaturbereiche von 200—300° sehr günstig; indessen bilden diese Katalysatoren ihre Wirksamkeit sehr schnell ein, erlangen sie aber durch Lagern teilweise wieder. Um diese Erscheinungen genauer kennen zu lernen, hat Jean Billiter<sup>73)</sup> ein Cerpräparat, das durch Erhitzen von Cerfluorid mit Magnesium vor dem Gebläse dargestellt worden war, auf seine katalytische Wirkung hin genauer untersucht. Es ergab sich, daß die Luftfeuchtigkeit bei der Ammoniakbildung eine erhebliche Rolle spielt, da die gebrauchte Kontaktmasse bei der Behandlung mit scharf getrocknetem Wasserstoff und Stickstoff nur minimale Spuren von Ammoniak liefert. Aber die Feuchtigkeit der Gasgemische reicht allein nicht hin, um die Bildung von Ammoniak herbeizuführen. Es gehört dazu vielmehr die gleichzeitige Gegenwart von Wasserstoff, Luft und Wasserdampf. Dadurch wird die Kontaktmasse allmählich, wohl durch Oxydation, aufgebraucht. Es scheint sich hier überhaupt nicht um eine einfache katalytische Beschleunigung der Ammoniakbildung zu handeln; vielmehr spielt die Ammoniakbildung nur die Rolle einer Nebenreaktion. Das Verhalten des A u e r metalles (Cereisen) ist ganz entsprechend, nur erlangt der Katalysator seine Aktivität durch Lagern in vollkommen trockenen Gasen nicht wieder.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks am Quarzglas entspricht nach den Befunden von Max Bodenstein und Franz Kranen dieck<sup>74)</sup> weder einer monomolekularen, noch einer bimolekularen Reaktion. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß die Reaktionsprodukte einen hemmenden Einfluß ausüben. Setzt man jedoch Wasserstoff und Stickstoff dem Ammoniak einzeln zu, so wird die Reaktion überraschenderweise nicht gehemmt. Zur Erklärung muß man annehmen, daß die Zersetzung des Ammoniaks in einer auf dem Quarzglas absorbierten Haut stattfindet, daß also eine heterogene Reaktion vorliegt. Es ist ferner wahrscheinlich, daß bei dieser Ammoniakzersetzung der eigentliche Vorgang in den Poren des Quarzglases stattfindet, und daß die Geschwindigkeit der Reaktion bedingt wird durch die Diffusion des Ammoniaks in die Poren hinein, wo es sich praktisch momentan mit seinen Zersetzungsprodukten ins Gleichgewicht setzt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniaks wird dann durch die Geschwindigkeit modifiziert, mit welcher die Zersetzungsprodukte wieder in den Gasraum entweichen.

Fichter<sup>75)</sup> hat über die elektrochemische Oxydation des Ammoniaks berichtet. Eigene Versuche und die Angaben anderer Forscher über die Oxydation von Ammoniak in Gegenwart organischer Substanzen führen ihn zu der Annahme, daß der Bildung des Harnstoffs immer die Entstehung von Formamid vorausgeht. Dem scheint aber die Tatsache zu widersprechen, daß bei der Elektrolyse einer Lösung von Ammoniumcarbamatin der Harnstoff an der Anode entsteht, trotzdem er demselben Oxydationsgrade entspricht. Zur Aufklärung dieses Widerspruches nimmt Fichter an, daß die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks stufenweise nach dem Schema:



erfolgt. Das direkt zwar nicht nachzuweisende Hydroxylamin reagiert mit dem Carbaminat nach der Gleichung:  

$$2 \text{NH}_2\text{COOH} + 2 \text{NH}_2\text{OH} = 2 \text{NH}_2\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
unter Bildung von Formamid und untersalpetriger Säure, und das Formamid wird weiter zu Harnstoff oxydiert. Die Bildung der untersalpetrigen Säure ihrerseits wird durch das Auftreten von Stickstoffoxydul bei der Elektrolyse wahrscheinlich gemacht.

<sup>72)</sup> Z. f. Elektrochem. 15, 189 (1909).

<sup>73)</sup> Nernst-Festschrift 86; Chem. Zentralbl. 1912, II, 803.

<sup>74)</sup> Nernst-Festschrift 99; Chem. Zentralbl. 1912, II, 803.

<sup>75)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 647 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II,

1185.

Die Untersuchungen von Walter Hempel und Max Gustav Weber<sup>76)</sup> über Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff lehren, daß die Schwierigkeit bei der Darstellung von Selenwasserstoff aus Metallseleniden und einer Säure darin liegt, reine Metallselenide zu bereiten. Eisenselenid, das man am besten durch Übersublimieren von Selen über Eisen im Wasserstoffstrom gewinnt, lieferte trotz aller Versichtsmaßregeln nur eine Ausbeute von 88,3% an Selenwasserstoff. Das Hydrid läßt sich vom Wasserstoff leicht durch Kondensation mit flüssiger Luft trennen und rein gewinnen. Beim Tellurwasserstoff gelang es Hempel und Weber unter zweckmäßiger Änderung der Methode von E r n y e i<sup>77)</sup>, ein Gas mit 44,2% Tellurwasserstoff herzustellen.

Die Darstellung des Lithiumhydrids gelingt nach F. W. D a f e r t und R. M i k l a u z<sup>78)</sup> am besten bei einer 710° nicht wesentlich überschreitenden Temperatur; man bedient sich dabei Porzellanrohre, welche mit dünnem Nickelblech ausgekleidet sind, und erhitzt das Lithium in Schiffchen aus chemisch reinem Eisenblech. Das Hydrid bildet nach dem Erkalten eine glasige, fast durchsichtige, opalisierende Masse von krystallinem Bruche, die sich bei längerem Stehen im Lichte stellenweise schwachrosa und später schiefgrau bis rein blau färbt, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Einige Schmelzen wurden erhalten, deren Oberfläche mit feinen, durchscheinenden Nadeln bedeckt war.

#### 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>79)</sup>.

<sup>76)</sup> Z. anorg. Chem. 77, 48 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 800. Vgl. auch Luigi Rolla und Angelo Repetto, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21, II, 463 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2021.

<sup>77)</sup> Z. anorg. Chem. 25, 313 (1900); Chem. Zentralbl. 1900, II, 1255.

<sup>78)</sup> Wiener Monatshefte 33, 63 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1178.

<sup>79)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Badische Anilin- & Soda-fabrik, D. R. P. 250 127 (1909); Chem. Zentralbl. 1912, II, 775; Angew. Chém. 25, 1930 (1912); F. B a h r und O. S a c k u r, Z. anorg. Chem. 73, 101 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 116; Angew. Chém. 25, 1930 (1912); B a r i u m o x y d G. m. b. H. und E. B ü r g i n, D. R. P. 245 531 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1519; Angew. Chém. 25, 1142 (1912); A. Becker, Physikal. Z. 12, 1020 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 320; E r n s t Beckmann, Z. anorg. Chém. 77, 90 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1333; F r i e d r i c h Bergius, D. R. P. 243 948 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 866; Angew. Chém. 25, 595 (1912); Nernst-Festschrift 68; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1001; Berliner Chemische Fabrik, D. R. P. 250 262 (1907); Chem. Zentralbl. 1912, II, 978; Angew. Chém. 25, 2394 (1912); D a n i e l Berthelot und Henry G a u d e c h o n, Compt. rend. 154, 1803 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 574; A. Blumer, Z. f. Elektrochem. 17, 965 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 202; Angew. Chém. 25, 1143 (1912); A. B o u t a r i c, Compt. rend. 153, 876 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 205; G e o r g e H. Burrows und G i l b e r t N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 34, 993 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1812; F. C a l z o l a r i, Gazz. chim. ital. 42, II, 21 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1096; J o h n P a c k e Channing, D. R. P. 253 492 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1953; Angew. Chém. 25, 2608 (1912); C h e m i s c h e F a b r i k G r i e s h e i m - E l e k t r o n, D. R. P. 247 896 (1908); 253 283 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 158 u. 1952; Angew. Chém. 25, 1644 u. 2607 (1912); C h e m i s c h e F a b r i k Grünau, Landshoff & Meyer und Philibert Brand, D. R. P. 241 893 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 172; Angew. Chém. 25, 134 (1912); C h e m i s c h e F a b r i k Grünau, Landshoff & Meyer und Adolf Bräuer, D. R. P. 250 074 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 775; Angew. Chém. 25, 1927 (1912); C h e m i s c h e F a b r i k Grünau, Landshoff & Meyer, E m i l Franke und R. May, D. R. P. 253 169 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1997; Angew. Chém. 25, 2619 (1912); C h e m i s c h e W e r k e v o r m. Dr. Heinrich Byk, D. R. P. 248 683 (1910); 249 325 (1908); Chem. Zentralbl. 1912, II, 297 u. 393; Angew. Chém. 25, 1646 u. 1752 (1912); C h e m i s c h e W e r k e Kirchhoff & Neirath, D. R. P. 250 341 (1906); Chem. Zentralbl. 1912, II, 978; Angew. Chém. 25, 2393 (1912); Albert Colson, Compt. rend. 154, 276 u. 428 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 871 u. 978; D y n a m i t - A k t i e n - G e s e l l s c h a f t

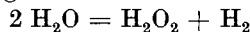
Die Synthese und die Zersetzung des Wassers unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen untersuchte J.

vorm. Alfred Nobel & Co., D. R. P. 242 210 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 295; Angew. Chem. 25, 327 (1912); Fritz Ephraim, Ber. 44, 3414 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 115; Fritz Ephraim und M. Sackheim, Ber. 44, 3416 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 115; Fritz Ephraim und Rebecca Stein, Ber. 44, 3405 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 114; Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, D. R. P. 244 362 (1910); 249 328 (1911); 249 329 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 958; II, 464; Angew. Chem. 25, 748 u. 1649 (1912); Rudolf Frank und Siemens & Halske, D. R. P. 246 615 (1910); Chem. Central. 1912, I, 1872; Angew. Chem. 25, 1649 (1912); H. Golblum und F. Terlikowski, Bll. Soc. Chim. [4] 11, 146 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 1204; Marcel Guichard, Compt. rend. 153, 1226 (1911); Bll. Soc. Chim. [4] 11, 428 u. 431 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 475 u. 1967; Ch.-E. d. Guillaumet, Compt. rend. 154, 1483 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 318; W. Herz, Z. anorg. Chem. 73, 274 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 638; Fritz Hildebrand, D. R. P. 249 410 (1910); Chem. Centralbl. 1912, II, 464; Angew. Chem. 25, 1928 (1912); K. A. Hofmann und E. Biesalski, Ber. 45, 1394 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 1967; K. A. Hofmann, E. Biesalski und Elia Söderlund, Ber. 45, 1731 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 410; K. A. Hofmann, Kurt Höbold und Fritz Quoos, Liebigs Ann. 386, 304 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 1366; Fredrik W. de Jahn, D. R. P. 252 374 (1911); Chem. Centralbl. 1912, II, 1707; Angew. Chem. 25, 2377 (1912); W. König, J. prakt. Chem. [2] 84, 558 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 214; Adolf V. Kroll, Z. anorg. Chem. 76, 387 (1912); 77, 1 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 685 u. 804; Angew. Chem. 25, 222 (1912); Lasegue, Compt. rend. 155, 158 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1092; Le nitrogène société anonyme, D. R. P. 242 014 (1910); Chem. Centralbl. 1912, I, 296; Angew. Chem. 25, 133 (1912); M. Levin, Nernst-Festschrift 252; Chem. Centralbl. 1912, II, 807; E. Moles und L. Gomez, Z. physikal. Chem. 80, 513 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1522; W. Mostowitsch, Metallurgie 8, 763 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 878; Angew. Chem. 25, 497 (1912); Otto Mulert, Z. anorg. Chem. 75, 198 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 320; Oskar Nagel, Chem.-Ztg. 36, 54 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 757; Angew. Chem. 25, 1144 (1912); Giuseppe Oddo und Anna Mannessier, Gazz. chim. ital. 41, II, 212 (1911); 42, II, 194 (1912); Z. anorg. Chem. 73, 259 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 550; II, 2025; Angew. Chem. 25, 2175 (1912); William Alfred Phillips und John George Bulteel, D. R. P. 245 492 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 1406; Angew. Chem. 25, 1141 (1912); U. Rück und H. Steinmetz, Z. anorg. Chem. 77, 51 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1346; R. Sacerdoti, Gazz. chim. ital. 42, I, 537 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1072; O. Sackur, Z. physikal. Chem. 78, 550 u. 564 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 634 u. 635; O. Sackur und W. Taegener, Z. f. Elektrochem. 18, 718 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1337; Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, D. R. P. 244 840 (1910); 246 712 (1910); Chem. Centralbl. 1912, I, 1162 u. 1872; Angew. Chem. 25, 858 u. 1648 (1912); Roberto Salvadore, Gazz. chim. ital. 42, I, 458 (1912); Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21, II, 455 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 414 u. 1960; Wilhelm Sander, Z. physikal. Chem. 78, 513 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 717; C. Schall und K. Andrich, Chem.-Ztg. 36, 645 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 318; Hugo Scheilhahns, D. R. P. 241 711 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 172; Angew. Chem. 25, 136 (1912); Hermann Schulze, D. R. P. 241 991 (1910); Chem. Centralbl. 1912, I, 296; Angew. Chem. 25, 137 (1912); A. Sieverts und F. Loessner, Z. anorg. Chem. 76, 1 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 580; Société Générale des Nitrites, D. R. P. 241 339 (1910); Chem. Centralbl. 1912, I, 100; Angew. Chem. 25, 134 (1912); Edmund Stiasny und B. M. Das, J. Soc. Chem. Ind. 31, 753 (1912); Collegium 1912, 461; Chem. Centralbl. 1912, II, 1804; R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 85, 533 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 8; G. Tammann, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912, 446; Z. physikal. Chem. 80, 737 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 598 u. 1812; Max Tausent, Z. f. Elektrochem. 18, 314 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 1967; Morris W. Travers und Rames Chandraray, Proc. Roy. Soc. London, Serie A, 87, 163 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1521; Fr. Tucan, Centralbl. f. Min. u. Geol. 1912, 296; Chem. Centralbl. 1912, II, 16; J. W. Turrentine, J. Am. Chem. Soc. 34, 385 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 88; J. W. Turrentine und Raymond L. Moore, J. Am. Chem. Soc. 34, 375 u. 382 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 88; V. H. Velez, Chem. News 104, 309 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 707 und P. Walden, Z. anorg. Chem. 74, 310 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 1968.

Andreyew<sup>80</sup>). Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff verläuft unter diesen Bedingungen verhältnismäßig schnell, und das Gleichgewicht wird in 5–20 Stunden erreicht. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von der Konzentration unabhängig und wächst annähernd proportional der Intensität des Lichtes. Die Reaktion:



führt zu einem Lichtgleichgewicht, welches von dem Dunkelgleichgewicht verschieden ist. — Alfred Coehn und Gustav Groote<sup>81</sup>) studierten die Zersetzung von strömendem Wasserdampf durch ultraviolettes Licht. Es ergab sich bei 150° ein Dissoziationsgrad von 0,124% im photochemischen Gleichgewichte, was einem Dunkelgleichgewicht von 1730° entspricht. Die Gleichgewichtskonstante ist unabhängig von der Temperatur; der Dissoziationsgrad steigt jedoch mit abnehmendem Drucke nicht nach dem Massenwirkungsgesetze, sondern in weit höherem Grade. Die Zersetzungsgeschwindigkeit vor Erreichung des Gleichgewichtes verläuft wie bei allen photochemischen Reaktionen nach der ersten Ordnung, ebenso ist der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten sehr klein. Ferner versuchten Coehn und Groote, das Gleichgewicht von der entgegengesetzten Seite, d. h. durch Bestrahlung von Knallgas zu erreichen, doch traten hierbei Unregelmäßigkeiten auf; das Reaktionsgemisch enthielt nach der Bestrahlung mehr Sauerstoff als Wasserstoff, was sich durch die Reduktionswirkung des feuchten Wasserstoffes auf Quarz im ultravioletten Lichte erklärt. Gleichzeitig entsteht bei der Vereinigung von Knallgas im Lichte Wasserstoffperoxyd, welches jedoch bei längerer Einwirkung der Lampe wieder verschwindet und daher am photochemischen Gleichgewicht nicht teilnimmt. Von der gesamten in die Lampe hineingeschickten Energie wurden etwa 0,0145% zur chemischen Arbeitsleistung ausgenutzt. — Aus den Untersuchungen, welche Miroslaw Kernbaum<sup>82</sup>) veröffentlicht hat, ergibt sich, daß in Quarzgefäßen aufbewahrtes Wasser unter dem Einflusse von Sonnenstrahlen nach der Gleichung:



zerlegt wird. Die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd ist in Gegenwart von Luft besser, als bei Luftabschluß, wahrscheinlich weil der gebildete Wasserstoff sich im Entstehungszustande mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasserstoffperoxyd vereinigt. Durch diese Beobachtungen findet die Tatsache eine Erklärung, daß sich in den oberen Schichten der Atmosphäre Wasserstoff vorfindet, und daß Regen und Schnee immer Wasserstoffperoxyd enthalten.

Über Wasserstoffperoxyd ist im Berichtsjahr recht viel gearbeitet worden<sup>83</sup>). Bei Versuchen über die Bildung des Peroxydes unter dem Einflusse stiller Entladungen bei einer einige Grade unter 0° liegenden Temperatur und unter verminderter Drucke beobachtete A. Besson<sup>84</sup>) unter Drucken, welche zwischen dem Atmosphären-

<sup>80</sup>) J. russ.-phys.-chem. Ges. 43, 1342 (1911); Chem. Centralbl. 1912, I, 397.

<sup>81</sup>) Nernst-Festschrift 136; Chem. Centralbl. 1912, II, 999.

<sup>82</sup>) Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911, 583; Chem. Centralbl. 1912, I, 1966.

<sup>83</sup>) Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. auch noch die Mitteilungen von Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, D. R. P. 243 368 (1908); 245 221 (1908); 246 713 (1910); 247 988 (1910); Chem. Centralbl. 1912, I, 617, 1266 u. 1872; II, 208; Angew. Chem. 25, 503, 856, 1251 u. 1643; Franz Fischer und Max Wolf, Ber. 45, 851, (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 1357; A. de Hemptinne, Ber. 45, 230 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 707; R. A. Joyner, Z. anorg. Chem. 77, 103 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1519; Österreichische Chemische Werke und Leo Löwenstein, D. R. P. 249 893 (1910); Chem. Centralbl. 1912, II, 651; Angew. Chem. 25, 1926 (1912); Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, D. R. P. 253 284 (1910); Chem. Centralbl. 1912, II, 1953; Angew. Chem. 25, 2606 (1912); E. H. Riesenfeld, Z. anorg. Chem. 74, 48 (1912); Chem. Centralbl. 1912, I, 1176; N. Rosanow, J. russ. phys.-chem. Ges. 44, 1146 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1332 und J. Rudenko, J. russ. phys.-chem. Ges. 44, 1209 (1912); Chem. Centralbl. 1912, II, 1893.

<sup>84</sup>) Compt. rend. 153, 877 (1911); Chem. Centralbl. 1912 I, 9.

druck und 30 mm schwankten, mit Wasserdampf allein niemals die Entstehung des Peroxydes. Sie war dagegen deutlich wahrnehmbar, wenn Wasserdampf in Gegenwart von Sauerstoff unter Drucken von 770—385 mm den elektrischen Entladungen ausgesetzt wurde. Bei Verwendung von Luft an Stelle des Sauerstoffes sind die positiven Resultate wegen der gleichzeitigen Entstehung von Stickstoff-sauerstoffverbindungen, welche auf Wasserstoffperoxyd zer-setzend einwirken, weniger konstant; immer kann bei ge-nügend großem Überschuß an Luft und genügend schneller Zirkulation Peroxydbildung auch unter diesen Bedingungen nachgewiesen werden. — Albert Pietzsch und Gustav Adolfolph schlagen zur Gewinnung von Wasserstoffperoxyd vor, gereinigte, feste Alkalipersulfate in der Wärme mit Schwefelsäure zu behandeln. Es gelingt auf diese Weise die Herstellung von 30%igen und noch stärkeren Hydro-peroxydlösungen mit nahezu theoretischen Ausbeuten.— Hier kann auch noch erwähnt werden, daß man einer Beobach-tung von M. Schlaugk<sup>86</sup>) zufolge die Haltbarkeit von Wasserstoffperoxydlösungen durch Zusatz von p-Acetyl-amidophenol steigern kann.

Wasserstoffperoxyd vermag bekanntlich einer unangreif-baren Elektrode zwei verschiedene elektrolytische Potentiale, ein Reduktions- und ein Oxydationspotential zu er-teilen, die gleichweit vom Sauerstoffpotential entfernt sind. Das Reduktionspotential ist das tiefste Potential, welches eine Platinenelektrode in einer Wasserstoffperoxydlösung annehmen kann. Die wirklich gemessenen Potentiale sind je-doch niemals konstant und reproduzierbar, sondern hängen in hohem Maße von der Beschaffenheit und Vorbehandlung der Elektrode usw. ab. Durch Messungen hat nun K. Bonne in ann<sup>87</sup>) wahrscheinlich gemacht, daß das Reduktionspotential des Wasserstoffperoxydes in Normallösung gegen die Normalwasserstoffelektrode  $+0,66 \pm 0,03$  Volt beträgt. Demzufolge beträgt das Oxydationspotential  $+1,80 \pm 0,03$  Volt.

Gorges Lemoine<sup>88</sup>) hat die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxydes bei verschiedenen Tem-peraturen untersucht und gefunden, daß die Zersetzung in verd. wässerigen Lösungen ein monomolekularer Vorgang ist. Konz. Lösungen verhalten sich anders, da hier die Ge-schwindigkeitskurve einen Wendepunkt besitzt. Diese Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit ist auf den Ein-fluß des bei dem Vorgange entstehenden Wassers zurück-zuführen.

Eine eingehende Studie über die Einwirkung von Was-serstoffperoxyd auf die Sauerstoffverbindungen des Jods hat V. Auger<sup>89</sup>) zu den folgenden Ergebnissen geführt. Die Alkaliperjodate werden zu den entsprechenden Jodaten reduziert. Perjodsäure wird in 0,2%iger Lösung durch 3%iges Wasserstoffperoxyd augenblicklich unter Entwick-lung der berechneten Menge Sauerstoff und Abscheidung einer Spur reinen Jods reduziert; arbeitet man dagegen in in konz. Lösung in Gegenwart eines Überschusses von 30%igem Peroxyd, so scheidet sich zunächst eine beträcht-liche Menge Jod ab, welche aber im Verlaufe einiger Minu-ten zu Jodsäure oxydiert wird. Eine gesättigte Lösung von Natriumjodat wird durch 3%iges Wasserstoffperoxyd an-fänglich sehr langsam, nach und nach aber infolge der katalytischen Wirkung des gebildeten Natriumjodids schneller unter Entwicklung von Sauerstoff zersetzt. In der Siede-hitze werden Lösungen von Jodsäure jeder Konzentration in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd unter Abscheidung von Jod, das sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, vollständig zerlegt. In der Kälte werden Lösungen, welche nicht mehr als 0,6% Jodsäure enthalten, durch das Peroxyd in jeglicher Konzentration innerhalb kürzerer oder längerer Zeit vollständig unter Abscheidung des Jods zersetzt. Lösungen mit mehr als 0,8% Jodsäure zerlegen Wasserstoffperoxyd je nach dessen Konzentration

<sup>85)</sup> D. R. P. 241 702 (1909); Chem. Zentralbl. 1912, I, 172; An-gew. Chem. 25, 133 (1912).

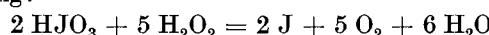
<sup>86)</sup> D. R. P. 242 324 (1909); Chem. Zentralbl. 1912, I, 296; Angew. Chem. 25, 327 (1912).

<sup>87)</sup> Nernst-Festschrift 118; Chem. Zentralbl. 1912, II, 998.

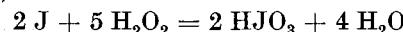
<sup>88)</sup> Compt. rend. 155, 9 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 682.

<sup>89)</sup> Compt. rend. 153, 1005 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 9:

mehr oder weniger schnell, wobei die Flüssigkeit farblos bleibt. Die Jodsäure wird nämlich langsam gemäß der Gleichung:

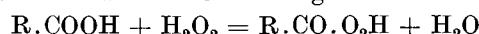


zersetzt, während das gebildete Jod gleichzeitig durch eine umgekehrte, schneller verlaufende Reaktion:

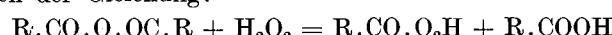


oxydiert wird.

J. D'Ans<sup>90)</sup> hat mit W. Friederich<sup>91)</sup> und W. Frey<sup>92)</sup> seine Untersuchungen über Derivate des Hydroperoxyds fortgesetzt und ist zu bedeutsamen Ergebnissen gelangt, von denen einige erwähnt werden sollen. Die durch Eintragen von Stickstoffpentoxyd in gut gekühltes Hydroperoxyd entstehende Persalpeter-säure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem, an Chlorkalk erinnerndem Geruch, welche Anilin zu Nitroso-benzol oxydiert, aus Kaliumbromid und -jodid sofort das Halogen ausscheidet und zum Unterschiede von Sulfomonopersäure und Perphosphorsäure in wässriger Lösung ziemlich schnell in Hydroperoxyd und Salpetersäure zerfällt. Die Carosche Säure entsteht aus Chlor- oder Fluor-sulfosäure und Wasserstoffperoxyd. Aus Acetylchlorid und gefrorenem Peroxyd entsteht die Pressigsäure,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$ , eine flüchtige Flüssigkeit von intensivem, stechendem Geruch, die beim Berühren mit einem heißen Glasstäbe mit fahler Flamme verpufft und beim Erhitzen explodiert. Organische Säuren reagieren mit Wasserstoffperoxyd unter direkter Bildung der entsprechenden Persäuren. Man verwendet als Katalysator konz. Schwefelsäure; ebensogut wirkt Salpetersäure, während Flüssig-säure und Phosphorsäure langsamer wirken. Deutlich beschleunigen die Reaktionen auch Salze, wie Kaliumnitrat, primäres Natriumsulfat usw. Die Umsetzung:

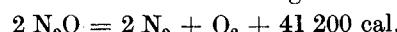


führt zu einem Gleichgewichtszustand. Auch organische Säureanhydride reagieren mit Wasserstoffperoxyd glatt nach der Gleichung:



unter Bildung von Persäuren; hierbei entstehen überhaupt keine nachweisbaren Mengen von Säureperoxyden. Durch Zusatz eines zweiten Moleküls Wasserstoffperoxyd und von mehr Schwefelsäure als Katalysator geht die Bildung der Persäuren noch weiter, und bei der Destillation werden direkt Destillate mit sehr hohem Gehalte an Persäuren ge-wonnen. Aus dieser Destillation gewinnt man durch Aus-frieren und Ausschleudern die reinen Persäuren.

Camille Matignon<sup>93)</sup> hat an der Hand der Nernstischen Formel das Gleichgewicht des Systems:



studiert und kommt zu dem Schlusse, daß selbst bei  $2700^\circ$  und 3000 Atm. Druck aus Stickstoff und Sauerstoff nur  $1\%$  Stickstoffoxyd gebildet wird. Man könnte hoffen, die synthetische Bildung dieses Oxydes nachzuweisen, wenn es praktisch möglich wäre, bei  $3000^\circ$  unter 3000 Atm. Druck zu arbeiten, und wenn es gelänge, die hoch erhitzen Gase schnell genug abzukühlen.

Eine umfangreiche Untersuchung von Viktor Ehrlich und Franz Ruß<sup>94)</sup> über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon hat zu den folgenden hauptsächlichen Ergebnissen geführt. Bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf ruhende Stickstoff-Sauerstoffgemische wird ein hoher Anteil des

<sup>90)</sup> D. R. P. 251 802 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1413; An-gew. Chem. 25, 2447 (1912).

<sup>91)</sup> Z. anorg. Chem. 73, 325 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 975; Angew. Chem. 25, 1926 (1912).

<sup>92)</sup> Ber. 45, 1845 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 418.

<sup>93)</sup> Compt. rend. 154, 203 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 778.

<sup>94)</sup> Wiener Monatshefte 32, 917 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 476; Angew. Chem. 25, 857 (1912). Vgl. auch Ernst Müller, Z. anorg. Chem. 76, 324 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 580 und Thomas Martin Lowry, J. Chem. Soc. 101, 1152 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1185.

Stickstoffes oxydiert. Es konnten folgende Werte erhalten werden:

Sauerstoffgehalt der Ausgangs-

|                            |     |      |      |      |      |
|----------------------------|-----|------|------|------|------|
| mischung Vol.-% . . . . .  | 5   | 20,8 | 50   | 75   | 91,5 |
| NO-Max. im Endgas Vol.-% . | 0,2 | 4,1  | 13,2 | 18,0 | 21,0 |

Die Erreichung so hoher Werte ist nicht auf eine hohe Lage des elektrischen Stickoxydgleichgewichtes zurückzuführen, sondern wird durch die Kupplung elektrischer und chemischer Wirkungen hervorgerufen, indem im Überschüß vorhandenes Ozon das gebildete Stickoxyd zu Stickstoffperoxyd oxydiert und hierdurch eine Nachbildung von Stickoxyd hervorruft. Die Stickoxydbildung schreitet so lange fort, als Ozon noch im Überschüß vorhanden ist. Ist das gesamte Ozon verbraucht, so führt die weitere Entladung zur Zersetzung des Peroxydes. Auch das hierbei entstehende Stickstoffperoxyd zerfällt dann fast vollständig bis zur Erreichung eines stationären Zustandes, welcher einerseits durch ein den Versuchsbedingungen entsprechendes elektrisches Stickoxydgleichgewicht und andererseits durch die Ozonbildungsgeschwindigkeit bedingt erscheint. Mit wachsender Sauerstoffkonzentration der Ausgangsmischung steigt die verfügbare Ozonmenge und demgemäß das erreichbare Stickoxydmaximum bis zu dem Punkte, wo der gesamte Stickstoff oxydiert ist. Oberhalb dieser Grenzkonzentration gelangt man zu einem stationären Zustande, welcher durch Stickstoffperoxyd und Ozon gegeben ist; die Ozonkonzentration überschreitet schnell ihr Maximum. Unter gegebenen elektrischen Bedingungen ist die Stickoxydbildungsgeschwindigkeit unabhängig von der Ausgangsmischung nahezu konstant, die Ozonbildungsgeschwindigkeit steigt mit wachsendem Sauerstoffgehalt. Veränderung der elektrischen Bedingungen bei gegebener Gaszusammensetzung verändert die Bildungsgeschwindigkeit für Stickoxyd und Ozon im gleichen Sinne; der Reaktionsverlauf bleibt also derselbe. Der durch Stickstoffperoxyd beschleunigte Ozonzerfall zeigt sich innerhalb gewisser Grenzen von der Ozonkonzentration unabhängig.

Bei der Oxydation von Ammoniak durch Luft in Gegenwart verschiedener Katalysatoren fanden W. Reinigers und A. Cats<sup>95)</sup>, daß sich bei Gegenwart von Platin oder von Eisenoxyd als Katalysator 80 bis 90% des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure oxydieren lassen. Die Geschwindigkeit des Gasstromes hat einen großen Einfluß auf das Endergebnis. Die günstigste Temperatur beträgt bei Anwendung von Platin 600°, bei Anwendung von Eisenoxyd 650–700°.

In der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>96)</sup> ist beobachtet worden, daß man die höheren Stickstoffoxyde hauptsächlich in Form von Stickstoffperoxyd aus Gasgemischen, welche nur geringe Mengen davon enthalten, in vorteilhafter Weise und in guter Ausbeute gewinnen kann, wenn man die Gasgemische nach vorheriger Kompression und Entfernung der Kompressionswärme adiabatisch expandieren läßt. Bei der hierbei erfolgenden Abkühlung scheiden sich die höheren Stickstoffoxyde in fester Form ab; es genügen hierfür bereits verhältnismäßig geringe Kältegrade, z. B. schon Temperaturen von etwa –80°.

J. Zenneck<sup>97)</sup> berichtete über die Zersetzung des Stickstoffperoxydes im Glimmsstrom, die sich zu einem hübschen Vorlesungsversuch eignet. Die Entladung im Stickstoffperoxyd ist zunächst rötlichgelb, wird dann blauviolett, — Zenneck vermutet hier eine labile Zwischenform zwischen Stickoxyd und dem Peroxyd, — springt dann plötzlich in Grüngelb um (Stickoxyd und Sauerstoff), um sich endlich langsam in Hellrot (Stickstoff und Sauerstoff) zu verwandeln.

E. Briner und E. L. Durand<sup>98)</sup> haben sich ein-

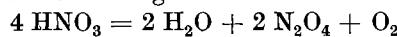
<sup>95)</sup> Chemisch Weekblad **9**, 47 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 708.

<sup>96)</sup> D. R. P. 242 288 (1908); Chem. Zentralbl. 1912, I, 296; Angew. Chem. **25**, 328 (1912).

<sup>97)</sup> Physikal. Zeitschr. **12**, 972 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 201. Vgl. auch J. Zenneck und B. Strasser, Physikal. Zeitschr. **12**, 1201 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 475.

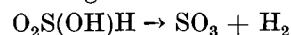
<sup>98)</sup> Compt. rend. **155**, 582 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1608.

gehend mit den Entstehungsbedingungen der Salpetersäure und salpetriger Säure aus Stickoxyden und Wasser beschäftigt, und William Colebrook Reynolds und William Henry Taylor<sup>99)</sup> haben die Zersetzung der Salpetersäure durch Licht studiert. Sie fanden in Übereinstimmung mit älteren Forschern, daß nicht die flüssige Salpetersäure, sondern nur ihr Dampf durch Licht nach der Gleichung:



zersetzt wird, und konstatierten, daß diese Reaktion umkehrbar ist, da im Dunkeln Salpetersäure zurückgebildet wird.

Leitet man über Palladiumschwarz unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff feuchtes Schwefeldioxyd, so findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung wie Heinrich Wieland<sup>100)</sup> berichtet sofortige Reaktion statt. Nachdem das gesamte Schwefeldioxyd durch Kohlensäure ausgetrieben ist, findet man nach dem Aufnehmen in Wasser im Palladium eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure. Da die Reaktion ohne Sauerstoff vor sich gegangen ist, kann die Schwefelsäure nur durch Dehydrierung der schwefligen Säure nach der Gleichung:

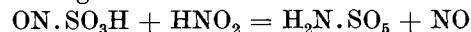


und:



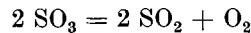
entstanden sein. Der zu erwartende Wasserstoff wurde allerdings nicht gefunden; statt seiner enthielt das Palladium aber Schwefel, welcher ohne Zweifel durch die Reduktionswirkungen des Wasserstoffpalladiums auf Schwefeldioxyd entstanden ist. Die Dehydrierung der schwefligen Säure durch Palladiumschwarz geht auch in verd. wässriger Lösung vor sich. Durch den entstehenden Schwefel, der sich mit dem Palladium verbindet, wird der Katalysator bald unwirksam; es werden daher unter den angewandten Bedingungen nur geringe Mengen von Schwefeldioxyd umgesetzt. Bei Verwendung von wasserstofffreiem Palladiumschwarz entsteht unter den gleichen Verhältnissen etwa die doppelte Menge Schwefelsäure neben entsprechend weniger Schwefel.

Die experimentelle Nachprüfung der von Raschig<sup>101)</sup> zur Stütze seiner Ansichten bez. der Schwefelsäurefabrikation herangezogenen Faktoren hat W. C. Reynolds und W. H. Taylor<sup>102)</sup> zu den folgenden Ergebnissen geführt: Die Nitrososulfosäure existiert nicht. Das einzige gasförmige Produkt bei der Reaktion von schwefliger und salpetriger Säure ist Stickoxydul. Die Entwicklung von Stickoxyd in den von Raschig zur Stütze seiner Gleichung:



beschriebenen Versuche ist zurückzuführen auf die Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff, welcher aus dem als Indicator zugesetzten Kaliumjodid freigesetzt wird. Die Bleikammerkrystalle können in 60%iger Schwefelsäure bestehen. Die violette Sabatiersche Säure kann nur in Lösungen gebildet werden, welche Bleikammerkrystalle enthalten.

Den Zerfall von Schwefeltrioxyd an Quarzglas haben Max Bodenstein und Franz Kranendieck<sup>103)</sup> studiert und als einen sehr verwickelten Vorgang erkannt. Es ist nicht möglich, den Reaktionsverlauf:



durch eines der einfachsten Schemata wiederzugeben. Durch die Zersetzungprodukte findet eine Hemmung des Zerfalles statt, welche viel größer ist, als die durch die Annäherung an das Gleichgewicht bedingte, und welche

<sup>99)</sup> J. Chem. Soc. **101**, 131 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 978.

<sup>100)</sup> Ber. **45**, 685 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1177.

<sup>101)</sup> Angew. Chem. **20**, 694 (1907).

<sup>102)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **31**, 367 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 459; Angew. Chem. **25**, 2379 (1912). Vgl. auch Wilhelm Manchot, Angew. Chem. **25**, 1055 (1912).

<sup>103)</sup> Z. physikal. Chem. **80**, 148 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1092.

nur stattfindet, wenn die Zersetzungprodukte im stöchiometrischen Verhältnis vorhanden sind; ein zugefügter Überschuß des einen oder des anderen Zersetzungspunktes aber ist ohne jede Wirkung. Werden die Zersetzungspunkte vorher zugesetzt, so beginnt der Zerfall des Trioxides nicht unmittelbar nach dem Einströmen, sondern erst nach einem Inkubationsstadium; nach Erledigung desselben wirken die Zersetzungspunkte erheblich weniger verzögernd, als wenn sie im Verlaufe der Umsetzung selbst entstanden sind.

Erich Müller und R. Em slander<sup>104)</sup> untersuchten den Einfluß der Stromkonzentration auf die Bildung der Überschwefelsäure und zeitliche Änderung in den Konzentrationen der Überschwefelsäure und der Caroschen Säure und gelangten zu folgenden Ergebnissen: Die bei andauernder Elektrolyse der Schwefelsäure schließlich konstant werdende Konzentration an Überschwefelsäure ist unter sonst gleichen Bedingungen um so größer, je größer die Stromkonzentration ist. Die zu erreichende Konzentration der Caroschen Säure ist dagegen von der Stromkonzentration unabhängig. Die Konzentration an gesamtaktivem Sauerstoff ( $H_2S_2O_8 + H_2SO_5$ ) wächst im Verlaufe der Elektrolyse bis zu einem Maximum an, von wo ab die Ausbeute Null ist. Während aber die Carosche Säure bis zum stationären Zustande dauernd zunimmt, erreicht die Überschwefelsäure vorher ein Maximum, um wieder zu einem schließlich konstanten Wert abzunehmen<sup>105)</sup>.

Kaliumpersulfat läßt sich, wie eine Mitteilung von Albert Pietzsch und Gustaph Adolph<sup>106)</sup> lehrt, aus Ammoniumpersulfat leicht gewinnen, wenn man die Ammoniumpersulfatlösung mit einem Gehalte von z. B. 150 g im Liter mit der äquivalenten Menge von primärem oder sekundärem Kaliumsulfat unter kräftigem Umrühren und gelindem Erwärmen versetzt. Das Kaliumpersulfat scheidet sich dann sofort in Form feiner Krystallplättchen aus.

Louis Marquier<sup>107)</sup> hat Lösungen von Natriumthiosulfat den ultravioletten Strahlen einer Westinghouselampe ausgesetzt und gefunden, daß bei Lösungen, welche weniger als 6 g Salz im Liter enthalten, sich nach einer Expositionsduer von 5 Minuten Natriumhydrosulfit und ein Absatz von Schwefel bildet. Das Hydrosulfit wird aber durch die ultravioletten Strahlen selbst zersetzt, und die Flüssigkeit enthält schließlich Natriumsulfit. Bei konzentrierteren Lösungen konnte die Bildung von Natriumhydrosulfit nicht sichergestellt werden.

Während die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfat in Gegenwart von Jodion zu Tetrathionat führt, bildet sich nach den Versuchen von E. Abel<sup>108)</sup> in Gegenwart von molybdänsäuren Salzen auch Sulfat, und zwar um so mehr und um so schneller, je konzentrierter dieser Zusatz ist. Durch die Molybdänsäure wird also die Reaktion katalytisch in eine andere Bahn gelenkt, als sie ohne Katalysator oder mit Jodion verläuft. Molybdänsäure und Jodion sind also ein anorganisches Modell für die Wirkungsweise spezifischer Fermente. Die kinetische Untersuchung der Katalyse durch Molybdänsäure lehrt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Thiosulfats zu Sulfat unabhängig von der Konzentration des Wasserstoffperoxydes und proportional der Konzentration des Thiosulfates und der Molybdänsäure ist und ferner proportional der Wasserstoffionenkonzentration. Da die Reaktion unter Bildung von Säure verläuft, so ist sie autokatalytisch, falls man nicht künstlich den Wasserstoffionenindex konstant hält. Wahrscheinlich

<sup>104)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 752 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1805.

<sup>105)</sup> Zunächst nur untersucht für eine Stromdichte = 0,75 Amp./qcm und für Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,4.

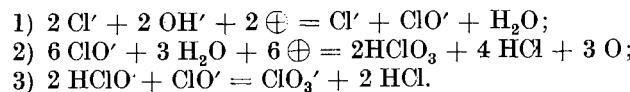
<sup>106)</sup> D. R. P. 243 366 (1909); Chem. Zentralbl. 1912, I, 617; Angew. Chem. 25, 504 (1912).

<sup>107)</sup> Compt. rend. 154, 22 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 639.

<sup>108)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 705 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1331.

lich bildet sich augenblicklich ein Permolybdat, welches seinerseits langsam mit dem Thiosulfat reagiert.

Erich Müller und Otto Müller<sup>109)</sup> haben die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Chloratabbildung durch Elektrolyse ermittelt. Nach der von F. Foerster und Erich Müller<sup>110)</sup> aufgestellten Theorie treten bei der elektrolytischen Chloratabbildung gleichzeitig folgende drei Reaktionen ein:



Es stellt sich schließlich ein stationärer Zustand ein, in welchem die Hypochloritkonzentration konstant bleibt und die Stromwirkung nur in der Bildung von Chlorat und der Entwicklung von Sauerstoff besteht. Aus der hierbei gewonnenen Stromausbeute an Chlorat kann man die Geschwindigkeitskonstante der dritten Reaktion, d. h. der chemischen Chloratabbildung bestimmen. Die Ergebnisse der Versuche stimmen mit der Theorie befriedigend überein.

Die immer mehr zunehmende Bedeutung der Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Jodsäure hat Maurice Nicloux<sup>111)</sup> veranlaßt, sich mit den Methoden zur Darstellung reiner Jodsäure eingehend zu befassen. Er fand, daß das alte Stasche Verfahren, das aber infolge der ungenügenden Konzentration der Jodsäure nur schlechte Ausbeuten liefert, unter den folgenden neuen Bedingungen 84,2% der berechneten Menge an reiner Jodsäure ergibt. Man erwärmt 70 ccm rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,515—1,520 in einem 70—80° heißen Wasserbade auf 70—73°, trägt allmählich in Portionen von ungefähr 0,5 g unter zeitweiligem Schütteln 15 g zweifach sublimiertes, pulverisiertes Jod ein, erhöht dann die Temperatur langsam auf 80—85° und wartet, bis die Entwicklung der Stickoxyde fast vollständig aufgehört hat. Man gießt die Flüssigkeit von der gebildeten Jodsäure ab, kocht die Lösung des Rückstandes, bis sie Krystalle abzuscheiden beginnt, und reinigt das Produkt durch mehrmaliges Aufnehmen in wenig Wasser und Eindampfen der Lösung. Im Anschluß an diese Mitteilung ist kurz zu erwähnen, daß nach den Untersuchungen von H. Kappeler<sup>112)</sup> die Jodoxide  $J_{10}O_{19}$  und  $J_6O_{13}$  nicht existieren und daher aus der Literatur zu streichen sind.

Über ein neues saures, in Wasser leicht lösliches Natriumborat hat die Saccharin-Fabrik, A.-G. vorm. Fahrb erg, List & Co.<sup>113)</sup> berichtet. Wenn man konz. Lösungen von Borsäure mit Alkali oder geeigneten Salzen oder Lösungen von Borax mit Borsäure so zusammenbringt, daß auf 1 Äquivalent Alkali immer 4 Äquivalente Borsäure kommen, scheidet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung  $NaHB_4O_7, 4\frac{1}{2}H_2O$  aus. Sie bildet ein weißes, nicht hygrokopisches Krystallpulver von schwach saurem Geschmack und zeigt eine Löslichkeit in Wasser, welche diejenige des Borax und der Borsäure um das 15—25fache übertrifft. Die Salzlösung zeigt mit Phenolphthalein keine Rötung und liefert mit Sublimat einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Kochen nicht bräunt. Im Zusammenhange hiermit ist kurz auf die Arbeiten von E. Bößhard und K. Zwicky<sup>114)</sup> hinzuweisen, die die Perborate behandeln; diese Mitteilungen sind den Lesern dieser Z. bekannt.

Heinrich Wieland<sup>115)</sup> hat sich mit der durch Palladium katalysierten Verbrennung des Kohlenoxydes beschäftigt und gefunden, daß Kohlenoxyd auch bei vollständigem Ausschluß von Luftsauerstoff durch Palladiumschwarz in Gegenwart von Wasser in der Kälte zu Kohlendioxyd verbrannt wird. Der frei werdende Wasser-

<sup>109)</sup> Nernst-Festschrift 319; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1092.

<sup>110)</sup> Z. f. Elektrochem. 17, 421 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 263.

<sup>111)</sup> Compt. rend. 154, 1166 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 14.

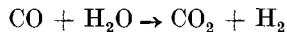
<sup>112)</sup> Ber. 44, 3496 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 113.

<sup>113)</sup> D. R. P. 244 778 (1909); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1062; Angew. Chem. 25, 844 (1912).

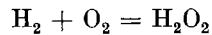
<sup>114)</sup> Angew. Chem. 25, 938 u. 993 (1912).

<sup>115)</sup> Ber. 45, 679 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1177.

stoff wird dabei von dem Palladium aufgenommen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



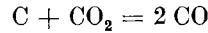
und bildet die eine Richtung der sonst nur bei höheren Temperaturen verlaufenden Wassergasreaktion. Das erste entstehende Reaktionsprodukt ist Ameisensäure, die sich in geringer Menge isolieren läßt. Daraus ist zu schließen, daß Palladiumschwarz in der Kälte eine Addition von Wasser an Kohlenoxyd bewirkt; Ameisensäure wird nun aber bekanntlich durch fein verteilte Metalle der Platingruppe in Kohlendioxyd und Wasserstoff gespalten. *Wiesenfeld* nimmt für die Verbrennung des Kohlenoxydes bei hoher Temperatur und ohne Katalysator den gleichen Reaktionsverlauf an. Die Unentbehrlichkeit von Wasserspuren ist dahin zu erklären, daß sie, wie bei dem in der Kälte katalysierten Prozesse, das Kohlenoxyd über die Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff verwandeln. Der verbrennende Wasserstoff gibt das Wasser immer wieder zurück, welches in diesem Sinne als echter Katalysator wirkt. Die Bildung von Ameisensäure bei der heißen Verbrennung kann nachgewiesen werden dadurch, daß man die Kohlenoxydflamme gegen Eis richtet; man findet dann im abschmelzenden Wasser die Säure. Es handelt sich also bei der Oxydationskatalyse des Kohlenoxydes, ebenso wie bei der Verbrennung, nicht um einen Oxydationsvorgang, sondern um eine Dehydrierung des Hydrates der Ameisensäure. Das Wasserstoffperoxyd, das nach der von *M. Traub* aufgestellten bekannten Theorie eine wichtige Rolle spielt, ist ein unwesentliches Produkt, welches als erste Stufe der Wasserstoffverbrennung nach der Gleichung:



nebenbei entsteht.

Aus den Experimenten von *Thomas Fred Eric Head* und *Richard Vernon Wheeler*<sup>116</sup>) folgt, daß, wenn unter den Verbrennungsprodukten von Kohlenstoff an der Luft bei 400° merkliche Mengen von Kohlenoxyd aufgefunden werden, diese nicht durch Reduktion von Kohlendioxyd entstanden sein können, und daß bei der Verbrennung von Kohle bei tiefen Temperaturen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gleichzeitig entstehen.

Bei einer Untersuchung über das *Boudouard*-Gleichgewicht:



wurden von *Kurt Arndt* und *Georg Schraube*<sup>117</sup>) Unregelmäßigkeiten aufgefunden, die auf ungleiche Adsorption der beiden Gase durch amorphe Kohle zurückgeführt werden konnten. Bei gewöhnlicher Temperatur wird dreimal soviel Kohlendioxyd absorbiert wie Kohlenoxyd, und auch bei Rotglut ist die Adsorption des Kohlendioxydes stärker, als die von Kohlenoxyd. Dieses Ergebnis war unerwartet, da man annehmen konnte, daß bei der hohen Temperatur und der großen Oberfläche der Kohle sich an dieser das chemische Gleichgewicht sehr schnell einstellen müßte. Eine Erklärung der Versuchsergebnisse erhält man aber unter der Annahme, daß sich das adsorbierte Gasgemisch unter hohem Drucke befindet, und daß entsprechend eine Gleichgewichtsverschiebung unter Volumverminderung, d. h. unter Bildung von Kohlendioxyd stattfinden muß.

Da die wichtige, von *Walter Hemptel* und *Hermann Tedesco*<sup>118</sup>) ausgeführte Studie über den *Ammoniakosodaprozeß* den Lesern dieser Z. bekannt ist, kann ich mich gleich den von *E. H. Riesenfeld* und *W. Maus*<sup>119</sup>) veröffentlichten Untersuchungen über die *Percarbonat* zuwenden. Echte Percarbonate scheiden aus neutraler Kaliumjodidlösung Jod ab, Carbonate mit Krystallwasserstoffperoxyd nicht. Der Umstand, daß sich bei der Reaktion die Lösungen nach längerem Stehen gleich

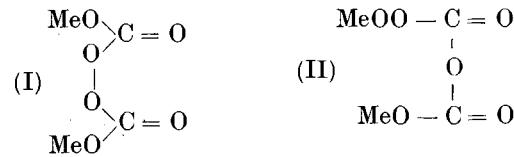
<sup>116)</sup> J. Chem. Soc. **101**, 831 u. 846 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 411 u. 412.

<sup>117)</sup> Nernst-Festschrift 46; Chem. Zentralbl. 1912, II, 989.

<sup>118)</sup> Angew. Chem. **24**, 2459 (1911).

<sup>119)</sup> Ber. **44**, 3589 u. 3595 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 205 u. 206.

verhalten, spricht nicht gegen, sondern für die Annahme, daß die verschiedenen reagierenden Salze auch wirklich verschiedene Konstitution haben; in den Lösungen finden chemische Umsetzungen statt, welche zu den gleichen Endprodukten führen, und diejenigen Stoffe, welche ihrer chemischen Zusammensetzung nach sowohl als Percarbonate, wie als Salze mit Krystallwasserstoffperoxyd aufgefaßt werden können, verhalten sich in ihren Lösungen so, als ob sie freies Wasserstoffperoxyd enthielten. Die elektrolytisch dargestellten Percarbonate zeigen dagegen eine fast quantitative Jodausscheidung aus neutraler Kaliumjodidlösung; diese Stoffe enthalten keinen Wasserstoff, können also nicht als Wasserstoffperoxyddadditionsprodukte aufgefaßt werden; sie sind vielmehr echte Percarbonate. Die Existenz der folgenden Gruppen von peroxydischen Sauerstoff enthaltenden Carbonaten kann als sicher erwiesen gelten: 1. Carbonate mit Krystallwasserstoffperoxyd, z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2. Monoperoxycarbonate, z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_4$ ; 3. Percarbonate (Monoperoxydicarbonate), z. B.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ . Die Salze der ersten und zweiten Gruppe sind teilweise einander isomer, und zwar zeigen sie eine Isomericerscheinung, die man als Koordinationsisomerie bezeichnen kann. Eine andere Art von Isomerie zeigen die Percarbonate, die man durch Elektrolyse von Alkalicarbonatlösungen und durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Alkaliperoxyde gewinnt. Die nach beiden Verfahren dargestellten Produkte haben bei gleicher Zusammensetzung nicht nur im festen Zustande, sondern auch in Lösungen verschiedene Eigenschaften. Entweder kann es sich hier um Polymerie oder um Strukturisomerie handeln. Das Molekulargewicht ist nicht leicht festzustellen, doch dürfte die einfache Formel und die Annahme von Polymerie ausscheiden. Es bleibt also nur Strukturisomerie übrig. *Riesenfeld* und *Maus* schreiben den durch Elektrolyse bereiteten Salzen die Strukturformel (I) und den aus Alkaliperoxyden und Kohlendioxyd gewonnenen die Strukturformel (II) zu.



Wie *Franz Fischer* und *Hans Ploetz*<sup>120)</sup> gefunden haben, bilden die Hydroxyde von Kalium, Rubidium und Caesium, nicht aber die von Lithium und Natrium im elektrischen Druckofen<sup>121)</sup> bei Gegenwart von Wasserstoff in einem mit dem Atomgewicht steigenden Maße Peroxyde. Die Reaktionsprodukte entwickeln beim Auflösen in Wasser Wasserstoff und beim Auflösen unter starker Kühlung Wasserstoffperoxyd. Beim Erhitzen von Strontiumoxyd unter gleichen Bedingungen wurden Präparate mit etwa 15—16% Strontiumperoxyd innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stunden erhalten; die günstigste Temperatur für die Bildung scheint ungefähr 400° bei etwa 76—98 Atm. zu sein<sup>122)</sup>.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat verwenden Siemens & Halske<sup>123)</sup> als Elektrolyte Bariumchlorat oder Bariumperchlorat und führen das Verfahren in einem Diaphragmenapparate durch. Im Anodenraum wird Bariumcarbonat suspendiert und dadurch die anodisch frei werdende Säure beständig neutralisiert, während sich im Kathodenraum die äquivalente Menge Bariumoxyd bildet.

Über Aluminiumperoxyd berichtet *A. Terni*<sup>124)</sup>. Behandelt man eine konz. Lösung von Kaliumaluminat

<sup>120)</sup> Z. anorg. Chem. **75**, 10 u. 30 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 92.

<sup>121)</sup> Franz Fischer und Hans Ploetz, Z. anorg. Chem. **75**, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 92.

<sup>122)</sup> Vgl. auch *Vittorio Bollo* und *Ettore Cadenaccio*, D. R. P. 249 072 (1910); 250 417 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 394 u. 1083; Angew. Chem. **25**, 1927 u. 2373 (1912).

<sup>123)</sup> D. R. P. 241 043 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 59.

<sup>124)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, II, 104 (1912); Gazz. chim. ital. **42**, II, 379 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 806 u. 1862.

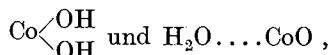
mit überschüssigem 30%igen Wasserstoffperoxyd, so scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der, getrocknet, ein weißes, sehr leichtes, amorphes Pulver bildet. Es löst sich in konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Sauerstoff, in verd. Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoffperoxyd und zeigt auch sonst den Peroxyden entsprechende Reaktionen. Es entspricht der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Erich Müller und Eberhard Sauer<sup>125)</sup> beschäftigten sich mit der elektrolytischen Bildung von Bichromat aus Chromat<sup>126)</sup>. Nach der Theorie müßte die Ausbeute an Bichromat im Anodenraum gerade so groß sein, wie die an freiem Alkali im Kathodenraume. Versuche mit Natriumchromatlösung als Anolyten und Natronlauge als Katholyten zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß die kathodische Stromausbeute hinter der anodischen zurückbleibt. Als Ursache dieser zunächst auffallenden Erscheinung wurde eine erhebliche Konzentrationsanreicherung von freiem Alkali im Diaphragma selbst festgestellt.

Bei Versuchen über die Reduktion von Kaliumpermanganat durch Wechselstrom stellten G. Wenger und Hector H. Alvarez<sup>127)</sup> die Entstehung von Mangandioxyd fest. Bei Benutzung beweglicher Elektroden ist die Reduktion stärker als bei Verwendung feststehender Elektroden. Kupferelektroden reduzieren am schnellsten, während Aluminiumelektroden, bei deren Verwendung sich ein Gemisch von Mangandioxyd und Aluminiumhydroxyd abscheidet, nur eine teilweise erfolgende Reduktion in der doppelten Zeit bewirken.

Eine umfangreiche Untersuchung von Werner Mecklenburg<sup>128)</sup> über die Isomerie der Zinnsäuren lehrt, daß sich feste Zinnsäuren, die man bisher als identisch angesehen hat, bei Anwendung der neuen, speziell kolloidchemischen Untersuchungsmethoden als durchaus verschieden erweisen. Mit der gleichen Menge desselben Präparats und derselben Säure lassen sich beliebig viele Lösungen der gleichen absoluten Konzentration gewinnen, deren Eigenschaften zwar qualitativ identisch, quantitativ aber sehr verschieden sind und sich Monate hindurch von Tag zu Tag ändern. Die Arbeit, die leider keinen, für einen Jahresbericht geeigneten kurzen Auszug gestattet, sei zur Lektüre angelegentlich empfohlen.

Aus der von A. Hantzsch<sup>129)</sup> mitgeteilten Untersuchung über rotes und blaues Kobalttohydrat ergeben sich folgende wichtige Tatsachen. Aus Kobalsalzen erhält man durch Überschuß von Alkali rotes amorphes Hydroxyd und aus dessen blauer Alkalilösung rotes krystallinisches Hydroxyd, während durch wenig Alkali aus Kobalsalzlösungen blaues amorphes, durch etwas basisches Salz verunreinigtes Hydroxyd entsteht. Das rote Hydroxyd wird schwerer als das blaue in wasserfreies Oxyd verwandelt, reagiert aber leichter als das blaue mit organischen Säurechloriden. Daß die großen chemischen und optischen Unterschiede der beiden Hydroxyde nur durch die geringe Verunreinigung des blauen mit basischem Salze bedingt seien, ist unwahrscheinlich. Nicht ausgeschlossen ist die Annahme von Polymerie; wahrscheinlich ist aber die von Isomerie. Danach würde dem roten und dem blauen Kobalthydroxyd eine Chromoisomerie zugrunde liegen, die vielleicht auf eine verschiedene Bindungsweise des Wassers zurückgeführt werden könnte, etwa im Sinne der beiden einfachsten Formeln:



die aber noch im Verhältnis der Polymerie stehen könnten.

Beim Erhitzen von Bleioxyd bzw. Bleidioxyd in Sauerstoff im elektrischen Druckofen gelangten Frazan

<sup>125)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 844 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1767.

<sup>126)</sup> Häussermann, Angew. Chem. **16**, 363 (1893).

<sup>127)</sup> Ann. chim. anal. appl. **17**, 202 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 484.

<sup>128)</sup> Z. anorg. Chem. **74**, 207 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1691.

<sup>129)</sup> Z. anorg. Chem. **73**, 304 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 980; Angew. Chem. **25**, 2175 (1912).

Fischer und Hans Ploetz<sup>130)</sup> zu einem dem Bleidioxyd äußerlich sehr ähnlichen Produkt von der Zusammensetzung  $\text{Pb}_5\text{O}_8$ , das sie als Bleisalz der Pyrobleisäure  $\text{H}_4\text{Pb}_3\text{O}_8$  auffassen. Mennige mit 2,2% aktivem Sauerstoff blieb dagegen bei gleicher Behandlung unverändert.

Zum Schluß sei noch eine kurze Zusammenstellung der Resultate gegeben, die Walther Hemptel und Carl Schubert<sup>131)</sup> bei ihren Studien über die Dissoziation einiger Oxyde und Carbonate gewannen. Sie fanden folgendes:

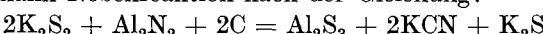
| Substanz                  | Beginn der Dissoziation | Ende der Dissoziation |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Braunstein . . . . .      | 470—500°                | 1280°                 |
| Roteisenstein . . . . .   | 1250°                   | 1500°                 |
| Bleidioxyd . . . . .      | 290°                    | 640°                  |
| Kaliumpermanganat . .     | 160°                    | 1400°                 |
| Kaliumbichromat . . . .   | 500°                    | 1500°                 |
| Bleichromat . . . . .     | 600°                    | 1150°                 |
| Kalisalpeter . . . . .    | 400°                    | 950°                  |
| Natronsalpeter . . . . .  | 380°                    | 725°                  |
| Spat Eisenstein . . . . . | 470°                    | 880°                  |
| Strontianit . . . . .     | 1075°                   | 1340°                 |
| Magnesit . . . . .        | 350°                    | 900°                  |
| Galmei . . . . .          | 150—175°                | 360°                  |

### Nitride<sup>132)</sup>.

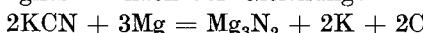
A. C. Vournasos<sup>133)</sup> hat seine Versuche über die Bildung von Nitriden fortgesetzt und gefunden, daß auch Rhodanide durch eine Reihe von freien Elementen im gewünschten Sinne reduzierbar sind. So wirkt Aluminium in Form eines unfühlbaren Pulvers auf Kaliumrhodanid nach der Gleichung:



ein, wobei die Temperatur der mit einer Zündpille aus Magnesium und Bariumperoxyd oder mit glühendem Eisen hervorgerufenen Reaktion 900° beträgt. Bei erhöhter Temperatur kann Nebenreaktion nach der Gleichung:

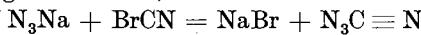


eintreten. Bei der Einwirkung von Bor auf Rhodanide bilden sich Bornitrid und Borsulfid, welch letzteres sich verflüchtigt. Calcium bildet mit Cyaniden und Rhodaniden Calciumnitrid, und bei erhöhter Temperatur liefert die Reaktion mit Rhodaniden auch Calciumsulfid. Cyanide reagieren mit Magnesium nach der Gleichung:



und bilden bei Temperaturen oberhalb 1000° auch etwas Kaliumcarbid. Mit Beryllium ist eine Reaktion sowohl mit Kaliumcyanid, als auch mit Quecksilbercyanid bei 650—700° quantitativ realisierbar. Das entstehende Berylliumnitrid ist ein weißes, amorphes Pulver, welches von siedendem Wasser und noch leichter von Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak angegriffen wird.

Trägt man nach und nach 5,3 g frisch dargestelltes Bromcyan in eine gut gekühlte Lösung von 3,25 g stickstoffwasserstoffsaurer Natrium ein, so bildet sich, wie G. Darenz<sup>134)</sup> gefunden hat, im Sinne der Gleichung:



Kohlenstoffpernitrid. Das zunächst farblose Öl

<sup>130)</sup> Z. anorg. Chem. **75**, 15 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 92.

<sup>131)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 729 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1337.

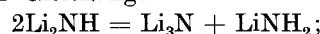
<sup>132)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Badische Anilin- & Soda-fabrik, D. R. P. 243 839 (1909); 246 554 (1910); 250 377 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 865 u. 1645; II, 1168; Angew. Chem. **25**, 595, 1651 u. 2380 (1912); Alf Sinding Larsen und Ole Johannes Storm, D. R. P. 249 243 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 397; Angew. Chem. **25**, 1648 (1912); Camille Matignon, Compt. rend. **154**, 1351 (1912); Chen. Zentralbl. 1912, II, 93; Ostdeutsche Kalkstickstoffwerke und Chemische Fabriken, D. R. P. 241 995 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 301; Angew. Chem. **25**, 432 (1912) und Giovanni Tofani, D. R. P. 246 077 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1646; Angew. Chem. **25**, 1140 (1912).

<sup>133)</sup> Z. anorg. Chem. **77**, 191 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2033.

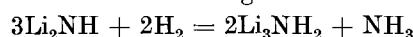
<sup>134)</sup> Compt. rend. **154**, 1232 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 16.

krystallisiert sehr bald in farb- und geruchlosen Nadeln, die in den meisten Lösungsmitteln löslich sind, sich bei  $70^\circ$  zu zersetzen beginnen, zwischen  $170$  und  $180^\circ$  mit großer Heftigkeit explodieren und gegen Schlag und Stoß außerordentlich empfindlich sind. In völlig reinem Zustande lässt sich das Pernitrid lange aufbewahren; häufig, vor allem, wenn noch Spuren von Brom zugegen sind, tritt indessen eine Polymerisation unter Bildung eines beständigeren, auf Schlag nicht mehr explodierenden Produktes ein. Die wässrige Lösung verändert sich sehr bald unter Bildung von Acidcarbonsäure, die weiterhin in Stickstoffwasserstoffsaure und Kohlendioxyd zerfällt.

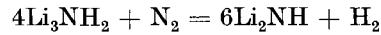
F. W. Dafert und R. Miklauz<sup>135)</sup> haben sich weiter mit den Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium beschäftigt. Durch mehrstündigem Überleiten von trockenem Ammoniak über Lithium bei  $400^\circ$  erhält man Lithiumamid, welches bei 4–5 stündigem Erhitzen auf  $620$ – $640^\circ$  in der Luftleere unter Abspaltung von Ammoniak glatt in Lithiumimid,  $\text{Li}_2\text{NH}$ , übergeht. Letzteres ist eine weiße blasige Masse, die sich im Lichte ohne Gewichtsveränderung lebhaft ziegelrot färbt. Dieses Verhalten erklärt sich aus der Umsetzung des Amids in farbloses Amid und rostbraunes Nitrid nach der Gleichung:



die vom Lichte hervorgerufene Rotfärbung verschwindet gänzlich, wenn man die Substanz in der Luftleere erwärmt. Mit Wasserstoff liefert Lithiumamid bei ungefähr  $450^\circ$  unter Abspaltung von Ammoniak langsam das nicht lichtempfindliche Trilithiumamid, aus welchem sich durch Überleiten von Stickstoff bei höherer Temperatur ( $600^\circ$ ) wieder lichtempfindliches Imid zurückgewinnen lässt. Dieser Prozeß, welcher nach den Gleichungen:

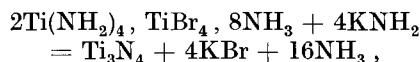


und:

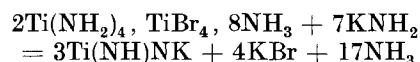


verläuft, stellt einen neuen Weg zur Bindung des Lufsticks dar.

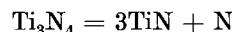
Bei der Einwirkung von Kaliumamid auf das orangefarbige Bromid eines amidierten Titanstickstoffs mit etwa 45% Brom haben Otto Ruff und Oskar Treidel<sup>136)</sup> ein neues Stickstofftitan, das Titaninitrid,  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ , entdeckt. Die Reaktion verläuft zwar nur teilweise in dem Sinne:



denn neben dem Titanstickstoff entstand auch nach der Gleichung:



ein saures Kaliumsalz des Titandiimids. Immerhin gelang es auf diese Weise, ein Produkt zu gewinnen, welches neben etwa 20% der Ausgangsverbindung und etwa 10% des Kaliumsalzes ungefähr 70% des gesuchten Titaninitrads enthielt; weiter konnte die Reinheit nicht erhöht werden. Das neue Nitrid ist braun, zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung:



in das bekannte blauschwarze Titanonitrid und wird von Wasser unter Bildung von Titandioxyhydrat und von Ammoniak zerlegt. Es ist in allen üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Reaktion zwischen Cer und Stickstoff beginnt, wie F. W. Dafert und R. Miklauz<sup>137)</sup> nachweisen konnten, bei  $620^\circ$ ; ihr Optimum, bei welchem die Absorption unter Feuererscheinung vor sich geht, liegt bei ungefähr  $780^\circ$ . Das so entstehende Nitrid enthält jedoch noch nicht die berechnete Menge Stickstoff, offenbar weil das oberflächlich gebildete Nitrid das darunter liegende

<sup>135)</sup> Wiener Monatshefte **33**, 63 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1179.

<sup>136)</sup> Ber. **45**, 1364 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1884.

<sup>137)</sup> Wiener Monatshefte **33**, 911 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2031.

Metall als Schutzhülle umgibt. Die Reindarstellung des Cer nitrids gelingt auf dem Umwege über das Hydrid, indem man über dieses bei  $800$ – $900^\circ$  so lange Stickstoff leitet, bis das austretende Gas keinen Wasserstoff mehr enthält. Das so erhaltene Nitrid ist fast schwarz mit Anlauffarben, im Innern etwas heller, sehr spröde, leicht zerreiblich und zerfällt an feuchter Luft langsam unter Bildung von Ammoniak und Ceroxyd. Auch bei gewöhnlicher Temperatur liefert Cerhydrid mit Stickstoff kein Ammoniak, sondern geht glatt in Nitrid über. Andererseits wird das Nitrid beim Erhitzen im Wasserstoffstrom bei  $900^\circ$  matt messinggelb, oberflächlich blaugrau und geht in Hydrid über. Wirkt ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff auf Cer ein, so entsteht bei relativ niedriger Temperatur hauptsächlich Cerhydrid, das bei höherer Temperatur in Nitrid übergeht; eine nennenswerte Bildung von Ammoniak ist hierbei nicht wahrzunehmen.

### Sulfide<sup>138)</sup>.

Zur Darstellung von Phosphorsulfid,  $\text{P}_4\text{S}_3$ , schlägt Vournasos<sup>139)</sup> vor, ein Gemisch von 58 Tln. gewöhnlichem Phosphor und 44 Tln. Schwefel unter Vaseline bis auf  $180^\circ$  zu erhitzen. Eine andere an dieser Stelle zu erwähnende Mitteilung, nämlich die von Alfred Stock und Kurt Friedericci<sup>140)</sup> über das in der deutschen Patentsschrift Nr. 239 162 als „ $\text{P}_4\text{S}_{10}$ “ beschriebene Präparat ist den Lesern dieser Z. wohlbekannt.

Bernefeld<sup>141)</sup> hatte aus der EMK. einer Schweißelektrode in Lösung von primärem Natriumsulfid die Löslichkeit des Bleisulfids berechnet, doch steht die Zahl, wie dann Brunner und Zwicki<sup>142)</sup> nachgewiesen haben, im Widerspruch mit den sonstigen Erfahrungen. Aus diesem Grunde hat jetzt Peter P. Lebedew<sup>143)</sup> die Bernefeldschen Versuche wiederholt, und zwar unter Veränderung der zum Aufbau der Kette notwendigen Materialien. Da die Ergebnisse dieser Untersuchung mit denjenigen von Bernefeld ziemlich gut übereinstimmen, so kann der Fehler bei der Berechnung der Löslichkeit von Bleisulfid nur darauf beruhen, daß die Schwefelbleielektrode entgegen den Erwartungen keine umkehrbare Elektrode zweiter Art darstellt. Tatsächlich fand Lebedew, daß eine Platinelektrode in Lösungen von primärem Natriumsulfid ziemlich schnell ganz dasselbe Potential annimmt wie Blei, so daß also Blei in dieser Lösung sich wie eine unangreifbare Elektrode verhält, d. h. also passiv ist. Die Passivität des Bleies in primärem Natriumsulfid erweist sich auch dadurch, daß es nicht gelingt, nachweisbare Mengen von Wasserstoff mittels Blei aus einer normalen Lösung von primärem Natriumsulfid zu entwickeln, und daß es ferner nicht gelingt, eine Bleianode durch anodische Polarisation in Lösungen von primärem Natriumsulfid mit Sulfid zu überziehen; das ist nicht einmal bei Verwendung von Wechselstrom möglich. Es bleibt also nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß an Blei- und Platinelektroden in mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen von primärem Natriumsulfid ein bisher noch unbekannter, gut reproduzierbarer Elektrodenvorgang eintritt.

<sup>138)</sup> Außer den im Texte erwähnten Abhandlungen vgl. noch besonders die Untersuchungen von N. Parravano und P. de Cesaris, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, I, 535 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 96; F. M. Jaeger und J. B. Menke, Z. anorg. Chem. **75**, 241 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 319; Walter O. Snelling, J. Am. Chem. Soc. **34**, 802 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 685; Paul Fritzsche, D. R. P. 250 243 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 780; Angew. Chem. **25**, 2046 (1912); E. Becker, Stahl u. Eisen **32**, 1017 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1806 und R. Löbecke und E. Becker, Z. anorg. Chem. **71**, 301 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2033.

<sup>139)</sup> D. R. P. 247 905 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 208; Angew. Chem. **25**, 1929 (1912).

<sup>140)</sup> Angew. Chem. **25**, 2201 (1912).

<sup>141)</sup> Z. physikal. Chem. **25**, 65 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, I, 547.

<sup>142)</sup> Z. anorg. Chem. **65**, 136 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 506.

<sup>143)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 891 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1859.

Bei ihren vorläufigen Versuchen über die Erstarrungsdigramme des binären Systems Schwfelsilber-Schwefeleisen fanden K. Friedrich und P. Schönen<sup>144)</sup>, daß die eutektische Linie bei etwa 600° verläuft und der eutektische Punkt bei ungefähr 11 Gew.-% Schwefeleisen liegt. Die dem Schwefelsilber eigentümliche Umwandlung bei 175° tritt auch noch in den Schwfelsilber-Schwefeleisenschmelzen ein. Außerdem sind zwischen 500—600° bei den an Schwfelsilber reicher Lösungen bis etwa zur eutektischen Zusammensetzung schwache Wärmeentwicklungen zu beobachten. Die Untersuchungen bieten keinen Anhalt dafür, daß bei der Erstarrung der Schmelzen sich Verbindungen zwischen den Komponenten primär ausscheiden.

Walter Hemptel und Carl Schubert<sup>145)</sup> fanden bei ihren Untersuchungen über die Dissoziation einiger Sulfide, daß Pyrit bei 480°, Cuprisulfid und Arsenkies bei 220° zu dissoziieren beginnen; die Gasentwicklung hörte beim Pyrit erst bei Temperaturen über 1400° auf.

#### Halogenide<sup>146)</sup>.

Durch Bestimmung des Schmelzdiagramms Jod-Tellur wiesen F. M. Jaeger und J. B. Menke<sup>147)</sup> in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die A. Gutbier und F. Flury<sup>148)</sup> früher auf rein chemischem Wege aufgefunden hatten, nach, daß nur eine, beim Schmelzen stark dissoziierende Verbindung zwischen Tellur und Jod, das Tetrajodid, TeJ<sub>4</sub>, auftritt; es bildet metallglänzende Kristalle, welche bei 259° schmelzen. Das Eutektikum [Te + TeJ<sub>4</sub>] liegt bei 165° und 41% Tellur, das zweite Eutektikum [TeJ<sub>4</sub> + Te] bei 108° und ungefähr 3% Tellur.

Mit den Ursachen der Färbung des blauen Steinsalzes hat sich C. Doelter<sup>149)</sup> beschäftigt. Bei sehr großem Vakuum wurde mit Kathodenstrahlen das Steinsalz blau gefärbt. Dieses durch Strahlen gefärbte Salz verhält sich beim Erhitzen in Gasen ganz wie natürliches; das durch Natrium künstlich gefärbte aber weicht ab und ist z. B. in einer Wasserstoffatmosphäre noch bei 630° etwas rosa, während die beiden erstgenannten schon bei 370° vollständig entfärbt sind. Ist das natürliche und das durch Bestrahlung gefärbte Salz infolge Erhitzung farblos geworden, so ändert es sich dann nicht wieder; mit Natrium gefärbtes Salz aber wird bei der Bestrahlung mit der Quecksilberlampe braungelb.

Beiträge zur Kenntnis der Elektrodenpotentiale bei der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkalilauge hat R. Sacerdoti<sup>150)</sup> geliefert. In neuerer Zeit arbeitet man bei der technischen Natriumchloridelektrolyse mit erhöhter Badtemperatur, welche sich dem Siedepunkte mehr

<sup>144)</sup> Metallurgie 8, 737 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 883; Angew. Chem. 25, 499 (1912).

<sup>145)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 729 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1337.

<sup>146)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von F. Haber und J. Zawadzki, Z. physikal. Chem. 78, 228 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 5; Edgar H. Booth, Chem. News 105, 70 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 880; E. Risteneart, Angew. Chem. 25, 289 (1912); E. Chauvenet, Compt. rend. 154, 821 u. 1234; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1689; II, 17; K. Arndt, Angew. Chem. 25, 670 (1912); R. Luthér und A. Leubner, Z. anorg. Chem. 74, 389 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1884; A. Recoura, Compt. rend. 154, 655 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1359; M. Le Blanc, Z. f. Elektrochem. 18, 549 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 476 und A. Wernercke, D. R. P. 247 989 (1908); Chem. Zentralbl. 1912, II, 158; Angew. Chem. 25, 1645 (1912).

<sup>147)</sup> Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20, 695 (1912); Z. anorg. Chem. 75, 241 (1912); 77, 320 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1280; II, 319 u. 2020. Vgl. auch J. B. Menke, Z. anorg. Chem. 77, 282 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2020.

<sup>148)</sup> Z. anorg. Chem. 32, 108 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, II, 880.

<sup>149)</sup> Tschermaks min. u. petr. Mitt. [2] 30, 143 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 159.

<sup>150)</sup> Z. f. Elektrochem. 17, 473 (1911); Angew. Chem. 25, 43 (1912); Gazz. chim. ital. 42, I, 537 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1072.

nähert, als es früher der Fall war. Man erreicht dadurch eine Erniedrigung der Badspannung, welche es gestattet, bei Diaphragmenverfahren den Prozeß mit wenig über 3 Volt pro Zelle bereits mit sehr guter Stromausbeute zu führen. Von den die Badspannung bedingenden Größen, den Elektrodenpotentialen und dem Potentialabfall im Elektrolyten, ist die letztere außerordentlich stark von der Anordnung der Apparatur abhängig, aber verhältnismäßig leicht zu schätzen. Dagegen fehlten bisher wissenschaftliche Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Elektrodenpotentiale. Sacerdoti hat diese an Kathoden aus blankem Platin und Eisen und an Anoden aus blankem Platin und Magnetit nach der von Rüb<sup>151)</sup> gegebenen Anordnung bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten ist zu entnehmen, daß an der Kathode die Potentialverminderung durch Temperaturerhöhung bei den technisch verwendeten Stromdichten weniger als  $\frac{1}{10}$  Volt beträgt; an der Anode beträgt sie bei der Annäherung an den Siedepunkt wenig mehr als 0,5 Volt. Die Ersparnis ist nirgends größer als 0,5—0,75 Volt, und selbst unter den günstigsten Annahmen erheben sich die Werte bei höheren Stromdichten um große Beträge über den reversiblen Wert der Wasserstoff- und Chlorentwicklung. Technisch interessant ist das Ergebnis, daß bei der heutigen Arbeitsweise bei 80—90° der größte Teil der möglichen Spannungsherabsetzung durch Temperaturerhöhung schon ausgenutzt wird. — Im Anschluß an diese Arbeit sei ein kurzer Hinweis auf eine von Charles A. Peters<sup>152)</sup> mitgeteilte Untersuchung gegeben, welcher die elektrolytische Zersetzung einer Natriumchloridlösung zwischen einer Silberanode, die zur Aufnahme des Chlors diente, und einer Quecksilberkathode, an der sich das Natrium abschied, eingehend studiert hat. Die Elektrolyse verläuft am günstigsten, wenn sich die Anode 6—10 mm über der Quecksilberoberfläche befindet, und wenn ursprünglich mit einer Stromstärke von 1,2—1,5 Amp. gearbeitet wird. Nach 18 bis 20 Minuten ist die Abscheidung des Natriums und des Chlors an den Elektroden beendet. Bemerkenswert ist, daß während der Elektrolyse Silber von der Anode zum Quecksilber übergeführt wird, allerdings in geringen Mengen, die im allgemeinen vernachlässigt werden können. Ferner reagiert die Flüssigkeit in der Zelle schon kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse alkalisch und enthält Natronlauge.

Über die Konstitution der Halogenverbündungen des zweiwertigen Molybdäns hat J. Kopel<sup>153)</sup> eine interessante Studie veröffentlicht, aus der sich hauptsächlich folgendes ergibt. Die Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung MoCl<sub>2</sub> und MoBr<sub>2</sub> verhalten sich ganz anders, als nach Analogien zu erwarten wäre. Bloomsstrand nahm in ihnen schon die Radikale [Mo<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>II</sup> und [Mo<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>II</sup> an, und diese Auffassung hat sich in der Folge als recht zutreffend erwiesen. Außer der Existenz und Stabilität dieser Radikale sind noch besonders auffällig das Auftreten eines krystallisierten Hydroxyds, die geringe Oxydierbarkeit, die Löslichkeitsunterschiede von Anhydrid und Hydraten beim Chlorid, sowie der amphoterer Charakter des Radikals [Mo<sub>3</sub>R<sub>4</sub>]<sup>II</sup>. Zweifellos handelt es sich um Komplexverbindungen, und zwar liegt den verschiedenen Derivaten nicht ein und derselbe Komplex zugrunde, sondern die Besonderheiten des Verhaltens sind durch Konstitutionsverschiedenheiten bedingt. Die Wertigkeit des Molybdäns in diesen Verbindungen ist unzweifelhaft = 2; die Molekulargröße des Chlorids entspricht in siedendem Alkohol der Formel Mo<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>; von den 6 Halogenatomen sind immer 4 nicht direkt austauschbar, also nicht dissoziierbar. Alle aus Lösungen entstehenden Stoffe dieser Gruppe enthalten Wasser, dessen Menge bei analog dargestellten Verbindungen nicht gleich ist. Die Hydroxyde [Mo<sub>3</sub>R<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> zeigen nach ihrer Salzbildung mit Säuren einerseits, nach ihrer Löslichkeit in Alkalien andererseits einen entschieden amphoteren Charakter, und dieser

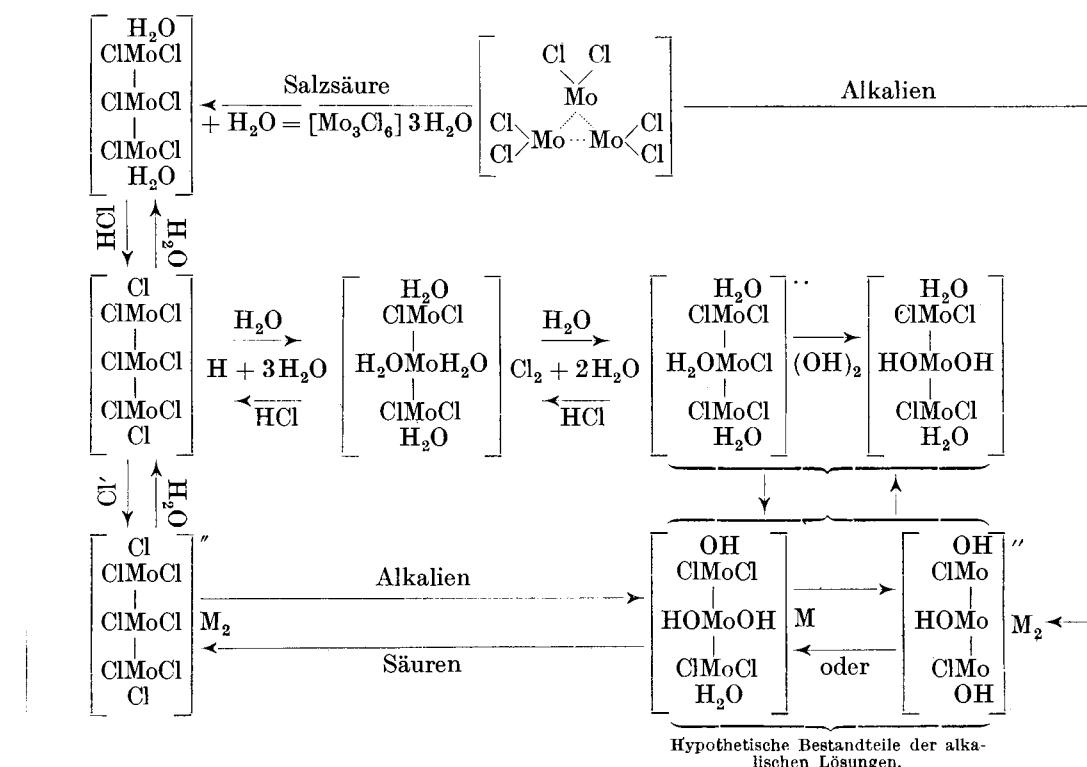
<sup>151)</sup> Z. physikal. Chem. 44, 659 (1903).

<sup>152)</sup> Am. J. sci. [Silliman] 4, 32, 365 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 11.

<sup>153)</sup> Z. anorg. Chem. 77, 289 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2034.

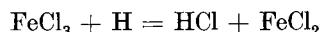
findet auch seinen Ausdruck in dem Übergange der einfachen Salze  $[Mo_3R_4]R_2$  in die Doppelsalze  $[Mo_3R_8]Mo_2$ . Hauptsächlich auf Grund dieser Tatsachen hat Koppel

folgende Konstitutionsformeln für die Chlorverbindungen des zweiwertigen Molybdäns aufgestellt, wobei dessen Koordinationszahl zu 4 angenommen wurde:

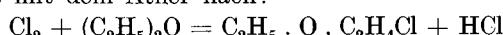


Die Verteilung von Haupt- und Nebenvalenzen und ebenso die Anordnung der Wasser- und Hydroxylgruppen im Kern ist noch willkürlich. Mit gewissen, durch das Tatsachenmaterial bedingten Einschränkungen lassen sich die Formeln auch auf die Bromverbindungen anwenden.

Wie H. Ernest Williams<sup>154)</sup> gefunden hat, liefert die dreistündige Elektrolyse einer ätherischen Lösung von 1,2380 g Ferrichlorid mit einem Strome von 127,78 Coulombs 0,2256 g Ferrichlorid,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ . Der Autor nimmt an, daß sich trotz gründlichen Trocknens des Äthers doch aus dem Ferrichlorid und dem von ihm angezogenen Wasser etwas Chlorwasserstoff bildet, und daß dann der Betrag der Säure im Verlaufe der Reaktion nach der Gleichung:



zunimmt. Das während der Elektrolyse frei werdende Chlor reagiert mit dem Äther nach:



unter Bildung von Monochloräther, welcher an der Kathode, also durch den Wasserstoff wahrscheinlich wieder zu Äther und Salzsäure zerlegt wird. Die Elektrolyse von konz. Ferrichloridlösungen mit hoher Stromdichte liefern metallisches Eisen und Wasserstoff an der Kathode und ein paar Gasblasen, wahrscheinlich von Sauerstoff, an der Anode.

Guntz<sup>155)</sup> beweist, daß das Silberchlorid nicht, wie Vanino und Sachs<sup>156)</sup> darzulegen versucht haben, ein Gemisch von Silberfluorid, -oxyd und Silber, sondern eine einheitliche chemische Verbindung von der Zusammensetzung  $Ag_2F$  ist. Er macht insbesondere darauf aufmerksam, daß ein solches Gemisch, wie es Vanino und Sachs vermuten, bei der Einwirkung von Natriumchloridlösung gemäß der Gleichung:

$AgF + AgOH + Ag + 2NaCl = NaOH + Ag + 2AgCl + NaF$   
stark alkalische Reaktion annehmen müsse, während Silber-subfluorid bei der gleichen Behandlung:

<sup>154)</sup> J. Am. Chem. Soc. **34**, 1014 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1806.

<sup>155)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **11**, 845 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1614.

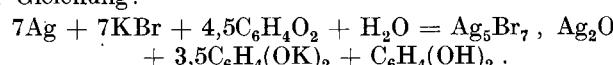
<sup>156)</sup> Z. anal. Chem. **50**, 623 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1014.



neutral bleibt oder doch nur eine kaum merkliche Alkalinität zu erkennen gibt.

Mit der Löslichkeit von Silberchlorid in Chloridlösungen hat sich George Shannon Forbes<sup>157)</sup> beschäftigt und gefunden, daß die Löslichkeit bei der Temperaturerhöhung von  $0-25^\circ$  fast verdoppelt wird; ihre Zunahme über und unter  $25^\circ$  ist nahezu logarithmisch. Aus den Ergebnissen der Löslichkeitsbestimmungen ist auf die Existenz der komplexen Anionen  $AgCl_3^-$ ,  $AgCl_4^{--}$  und vielleicht auch  $AgCl_5^{---}$  zu schließen, während sich für die Existenz von  $AgCl_2^-$  keine Anhaltspunkte fanden. — C. van Rossen<sup>158)</sup> hat mittels Leitfähigkeitsmessungen und nach der elektromotorischen Methode die Löslichkeit von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Silberchlorid in Wasser bestimmt. Als wahrscheinlicher Mittelwert der Löslichkeit wurde bei  $18^\circ$   $1,04 \cdot 10^{-5}$  und bei  $25^\circ$   $1,43 \cdot 10^{-5}$  Grammaquivalent im Liter gefunden, wobei die letzte Dezimale auf 2 Einheiten genau geschätzt werden kann. Kalium- und Ammoniumnitrat in Konzentrationen von  $1/10-1-n$ . beeinflussen diese Löslichkeit nicht merklich.

Läßt man auf fein verteiltes Silber eine 0,5%ige wässrige Benzochinonlösung in der Kälte bei Gegenwart eines großen Überschusses von Kaliumbromid einwirken, so vollzieht sich nach A. Seyewetz<sup>159)</sup> die Reaktion im Sinne der Gleichung:



Das so erhaltene Silberoxybromid krystallisiert aus Ammoniak in farblosen, durchscheinenden, stark glänzenden Blättchen, welche einen dem Jod ähnlichen metallischen Schimmer zeigen und sich am Lichte hellbraun färben. Es wird in der Hitze durch Wasserstoff, ohne zu schmelzen, zu fein verteiltem metallischen Silber reduziert, während Silberbromid bekanntlich unter den gleichen Bedingungen zunächst schmilzt und dann kompaktes Silber liefert.

<sup>157)</sup> J. Am. Chem. Soc. **33**, 1937 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1095.

<sup>158)</sup> Chemisch Weekblad **9**, 396 u. 657 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1807.

<sup>159)</sup> Compt. rend. **154**, 355 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 984.

Eine sehr eingehende Untersuchung über Tantal und Niobpentafluorid verdanken wir Otto Ruff und Emil Schiller<sup>160)</sup>. Die Gewinnung der beiden Fluoride aus den Metallen oder den Carbiden und Fluor eignet sich nur für kleinere Mengen; zur Darstellung größerer Mengen muß man die Umsetzung der Chloride mit wasserfreier Flußsäure benutzen. Das Tantalpentafluorid, das übrigens wesentlich weniger reaktionsfähig ist als die entsprechende Niobverbindung, bildet, unter vermindertem Drucke sublimiert, farblose, stark lichtbrechende prismatische Krystalle mit starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Es schmilzt bei 96,8° und siedet bei 229,2 bis 229,5° unter 760 mm Druck. Das Niobpentafluorid erscheint, unter vermindertem Drucke sublimiert, in Gestalt farbloser, stark lichtbrechender, anscheinend monokliner Krystalle, meist Prismen, welche im polarisierten Lichte Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen. Es schmilzt bei 75,5° und siedet unter 760 mm Druck bei ungefähr 217–220°. Die beiden reinen Stoffe sind nach allen Richtungen hin von Ruff und Schiller höchst sorgfältig untersucht worden.

#### Phosphide, Carbide, Silicide und Wismutide.

Läßt man in der Luftleere überschüssiges Alkalimetall auf frisch destillierten Phosphor einwirken, so erhält man, wie Louis Hackspill und Robert Bossuet<sup>161)</sup> gefunden haben, ein schwarzes Reaktionsprodukt, welches bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 400–450° das überschüssige Metall verliert und in das Phosphid  $P_5M_2$  übergeht. Auf diese Weise konnten die entsprechenden Phosphide von Kalium, Natrium, Rubidium und Cäsium dargestellt werden. Sie besitzen zwischen 0 und 100° die Farbe und das Aussehen des Cadmiumsulfids, sind in flüssigem Ammoniak gelblichweiß und bei 450° rotbraun und verändern an der Luft ihre Farbe schnell unter Entwicklung eines starken Lauchgeruches. Sie beginnen bei 650° unter Zersetzung zu schmelzen und spalten im Wasserstoffstrom schon bei 300° Phosphor ab, indem sie sich in schwarze Phosphide verwandeln. Durch Wasser werden sie bereits bei –15° zersetzt, wobei sich in der Hauptsache fester Phosphorwasserstoff neben wenig Wasserstoff und gasförmigem Phosphorwasserstoff, aber kein flüssiger Phosphorwasserstoff bildet.

Von den über Carbide<sup>162)</sup> veröffentlichten Untersuchungen sind die folgenden hervorzuheben.

Bei ihren Versuchen über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel fanden Otto Ruff und Walter Martin<sup>163)</sup>, daß die Löslichkeit des Kohlenstoffs bei etwa 2100° mit 6,42% ein Maximum erreicht; die Zusammensetzung der Schmelze entspricht dann ziemlich genau dem Trinickelocarbide  $Ni_3C$ . Die metallographische Untersuchung der abgeschreckten Schmelzen führte zur Entdeckung eines neuen Gefügebestandteiles, welcher dank seiner braunen Farbe und seiner größeren Widerstandsfähigkeit gegen Ätzmittel neben der Nickelgrundmasse und dem Graphit leicht zu erkennen ist und seinem Auftreten nach nicht anders gedeutet werden kann, denn als Trinickelocarbide. Die Zerfallsgeschwindigkeit dieses Nickelcarbides ist wesentlich größer als die des Triferrocarbides.

<sup>160)</sup> Z. anorg. Chem. **72**, 329 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 880.  
<sup>161)</sup> Compt. rend. **154**, 209 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 778.

<sup>162)</sup> Außer den im Texte zitierten Abhandlungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Cyanid-Gesellschaft, D. R. P. 241 852 (1907); Chem. Zentralbl. 1912, I, 173; Angew. Chem. **25**, 135 (1912); N. J. Warck, Metallurgie **8**, 704 u. 731; Chem. Zentralbl. 1912, I, 401; Angew. Chem. **25**, 502 (1912); A. Smits, Z. f. Elektrochem. **18**, 51, 362 u. 816 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 552; II, 179 u. 2033; Angew. Chem. **25**, 1359 (1912); N. Wittorf, J. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1613 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1091; Otto Ruff, Z. Elektrochem. **18**, 158 u. 761 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1180; II, 2033; Angew. Chem. **25**, 1359 (1912); Wm. C. McC. Lewis, Z. Elektrochem. **18**, 158 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1180; Angew. Chem. **25**, 1359 (1912) und N. Lubawski, J. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 609 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 695.

<sup>163)</sup> Metallurgie **9**, 143 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1204; Angew. Chem. **25**, 1711 (1912).

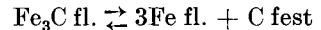
Gerhard Boecker<sup>164)</sup> hat Untersuchungen über das System Kobalt-Kohlenstoff angestellt. Bei einer Temperatur von schätzungsweise 1700° werden maximal 3,9% Kohlenstoff vom Kobalt aufgenommen, und bei langsamer Abkühlung scheidet sich fast der gesamte Kohlenstoff als Graphit aus. Bei der eutektischen Temperatur von 1300° vermag Kobalt 0,82% Kohlenstoff in fester Lösung zu halten; die eutektische Linie beginnt bei 0,82% Kohlenstoff und liegt bei 1300°.

Ausgedehnte Untersuchungen über Triferrocarbid (Zementit),  $Fe_3C$ , haben Otto Ruff und Ewald Gersten<sup>165)</sup> veröffentlicht. Das Triferrocarbid wird bereitet, indem man Roheisen und Kohlenstoff auf intensive Weißglut bringt und dann auf eine große Eisenplatte ausgießt. Durch die schnelle Abkühlung wird der größte Teil des in der Schmelze enthaltenen Carbids vor dem Zerfall bewahrt und zum Teil in Krystallen von erheblicher Größe abgeschieden. Das gereinigte Eisencarbid ist dunkelgrau, in einigen Proben auch bronzefarben; es besteht aus Bruchstücken sphärolithischer Aggregate, deren nadelige Einzelkrystalle rhombisch oder triklin sein dürften. Es ist sehr spröde, läßt sich mit einem Drucke schon auf der Hand zerreiben und zeigt eine Härte von etwas über 3, etwa 3,2–3,3. Es ist demnach zweifellos nicht die Härte des Carbides selbst, welche die Härte schnell gekühlten Stahls bedingt, sondern diejenige seiner festen Lösung in γ-Eisen, wie sie in den Mischkrystallen auftritt.

Otto Ruff<sup>166)</sup> hat schließlich auch noch über die Zustandsdiagramme des Kohlenstoffs mit Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan im Zusammenhange berichtet. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß es noch bis zu etwa 2500° hinauf fast ausschließlich die Carbidgleichgewichte sind, welche die Lösung des Kohlenstoffs in den Metallen bedingen. Diese Gleichgewichte verschieben sich je nach der Richtung der Temperaturänderung in dem einen oder anderen Sinne, und der Kohlenstoffgehalt nimmt mit steigender Temperatur zu oder ab. Beim Eisen sind es die beiden Reaktionen:



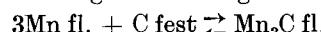
und:



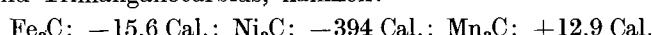
welche unterhalb 2220° mit sinkender Temperatur von links nach rechts sich verschiebend die Lage des Gleichgewichts bestimmen. Über 2220° dürfte die Verschiebung des Gleichgewichts in umgekehrter Richtung erfolgen. Beim Nickel und beim Cobalt verschiebt sich von 2080° abwärts das Reaktionsgleichgewicht:



von links nach rechts. Beim Mangan beobachtet man möglicherweise die umgekehrte Folge:



Der Änderung des Reaktionsverlaufs entsprechen nach Vorzeichen und Größenordnung ungefähr auch die mit E. Gersten bestimmten Wärmetonungen des Triferro-, Trinickel- und Trimanganocarbids, nämlich:



Da der Bildungswärme fester Stoffe die Affinität der in ihnen verbundenen Elemente ungefähr parallel geht, so findet in diesen Wärmetonungen auch die außerordentlich geringe Beständigkeit des Trinickelcarbides, die etwas größere des Triferrocarbides und die relativ sehr große des Trimanganocarbides ihre Erklärung. Von Interesse sind auch die beim Sieden der Carbidschmelzen beobachteten Verhältnisse. Die abziehenden Dämpfe von den an Kohlenstoff gesättigten Schmelzen des Mangans, Nickels und Kobalts enthielten nur äußerst wenig Carbid; ihr Gehalt an Kohlenstoff lag innerhalb der Versuchsfehler, und im Rückstande hinterblieb etwa diejenige Menge von Graphit, welche der vorher in der Schmelze gelösten Kohlenstoff-

<sup>164)</sup> Metallurgie **9**, 296 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 17; Angew. Chem. **25**, 1710 (1912).

<sup>165)</sup> Ber. **45**, 63 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 553.

<sup>166)</sup> Ber. **45**, 3139 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2028.

menge entsprach. Beim Eisen konnten diese Bestimmungen wegen der erforderlichen hohen Temperatur nicht ausgeführt werden. Doch überzeugte man sich auch hier durch Destillation im Lichtbogen davon, daß beim Verdampfen seiner an Kohlenstoff gesättigten Lösung unter verminderterem Drucke der größere Teil des gelöst gewesenen Kohlenstoffs als Graphit hinterbleibt. Hierdurch wird die Tatsache verständlich, daß die Kohlung des im Elektrostahlofen befindlichen Eisens immer nur minimal ist, obwohl der Lichtbogen an Kohleelektroden gebildet wird; denn der Dampf, welcher den Lichtbogen leitet, besteht aus fast reinem Eisen. Die Beobachtungen sind auch ein Beleg dafür, daß die Kohlung der untersuchten Metalle selbst noch bei Temperaturen bis zu etwa  $2500^{\circ}$  im wesentlichen nur durch die Vermittlung von Kohlenoxyd oder durch direkte Berührung von Metall und Kohlenstoff, nicht aber durch Kohlenstoffdampf herbeigeführt wird.

Wie A. Besson<sup>167)</sup> angibt, lassen sich leicht und in kurzer Zeit einige Kilogramm Magnesiumsilicid darstellen, wenn man ein inniges Gemisch von gepulvertem, scharf getrocknetem Quarz und trockenem Magnesiumpulver fest in einen eisernen Tiegel eingepackt, an der Oberfläche durch etwas Magnesiumpulver mittels eines Zündholzes entzündet und hierauf den Tiegel bedeckt. Die Reaktion vollzieht sich ruhig. Verwendet man auf 100 Teile Quarz 200 Teile Magnesium, so erhält man beim Erkalten eine blauschwarze, zerreibliche Masse von Magnesiumsilicid, das bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Siliciumhydrid,  $\text{SiH}_4$ , entwickelt.

A. C. Vourinos<sup>168)</sup> hat über Wismutide berichtet. Von den Natriumwismutiden stellt  $\text{Na}_3\text{Bi}$  das Dystektikum dar; es ist krystallinisch und im luftfreien Raume ziemlich beständig. Oberhalb  $776^{\circ}$  zersetzt sich die Verbindung in überschüssigem Natrium in ihre Komponenten, und beim Abkühlen scheiden sich Mischkrystalle ab; eine einheitliche Verbindung läßt sich so nicht isolieren, und Wismut scheidet sich andererseits aus den verdünnten Lösungen in anderen Metallen rein aus. Arbeitet man jedoch unter einer Flüssigkeit, welche das Überschreiten einer bestimmten Temperatur verhindert und die Metalle vor Oxydation schützt, z. B. Paraffin, so ergibt sich ein ganz anderes Resultat. Werden nämlich die geschmolzenen Metalle unter Paraffin gemischt, so entsteht häufig ein krystallinischer Niederschlag von einheitlicher Zusammensetzung; bei Anwendung von Natrium scheidet sich  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , bei Kalium die Verbindung  $\text{K}_3\text{Bi}$  ab. Die Wismutide der Alkalimetalle sind an der Luft leicht oxydierbar; sie verwandeln sich dabei schnell in ein schwarzes Pulver, das aus Alkali und Wismutsuboxyd besteht. Feuchtigkeit wirkt in analoger Weise zersetzend ein. In reinem, trockenem Zustande feuchter Luft ausgesetzt, entflammen die Präparate. Kaltes Wasser wirkt langsam, warmes schneller unter Aufkochen ein. Durch Einwirkung von Säuren, welche lebhafte angreifen, erhält man Alkalosalze und freien Wasserstoff. Auch Metallsalzlösungen werden durch die Wismutide zerlegt; so scheidet sich z. B. aus Kupferlösungen rotes Kupferwismutid ab.

### Legierungen.

Auch auf diesem Gebiete der anorganischen Chemie ist im vergangenen Jahre wieder ganz außerordentlich viel gearbeitet worden. Ich kann hier natürlich nur einige wenige von den einschlägigen Untersuchungen<sup>169)</sup> ganz kurz skizzieren.

<sup>167)</sup> Compt. rend. **154**, 116 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 709.  
<sup>168)</sup> Ber. **44**, 3266 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 15.

<sup>169)</sup> Außer den im Texte erwähnten Abhandlungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Ampere-Gesellschaft und Erich Müller, D. R. P. 240 989 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 63; Otto Barth, Metallurgie **9**, 261 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1814; Angew. Chem. **25**, 1711 (1912); Otto Bloch, Ann. Chim. Phys. [8] **26**, 5 (1912); Arch. Sc. Phys. et nat. Genève [4] **33**, 293 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 98; W. Borchers und Otto Barth, D. R. P. 243 663 (1911); 246 484 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 764 u. 1743; Angew. Chem. **25**, 640 u. 1351 (1912); W. Borchers und Hermann Schirmeister, D. R. P. 242 313 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 387; Angew. Chem. **25**, 283 (1912); K. Bornemann, Metallurgie **8**, 676 (1911); **9**, 345

G. L. C. van Rossem Hoogendijk van Bleiswijk<sup>170)</sup> hat das Zustandsdiagramm für die Kalium-Natriumlegierungen untersucht und für die Verbindung die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{K}$  gefunden. Das Eutektikum  $[\text{Na}_2\text{K} + \text{K}]$  liegt bei  $-12,6^{\circ}$  und 66 Atomprozenten Kalium.

Wladimir Smirnow<sup>171)</sup> bestimmte den Ausdehnungskoeffizienten der Aluminium-Zinklegierung in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen zwischen 25 und  $250^{\circ}$  und schließt aus der Kurve auf die Existenz einer Verbindung  $\text{Al}_2\text{Zn}_3$ , deren Ausdehnungskoeffizient einem Minimum entspricht. Wilder Broniewski<sup>172)</sup> kommt dagegen auf Grund seiner Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften der Aluminiumlegierungen zu dem Schlusse, daß Aluminium weder mit Zink, noch mit Zinn oder mit Wismut eine wohldefinierte Verbindung eingeht. Von den Legierungen des Aluminiums mit Magnesium, Silber und Kupfer konnten als Verbindungen von den vielen bisher beschriebenen nur  $\text{AlMg}$ ,  $\text{AlAg}_3$ ,  $\text{AlCu}_2$ ,  $\text{AlCu}$  und  $\text{AlCu}_3$  bestätigt werden; neu aufgefunden wurden dagegen die Verbindungen  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Ag}_3$  und  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ . Unter den Legierungen des Aluminiums mit Eisen, Mangan und Nickel kommt der Charakter einer Verbindung nur den folgenden zu:  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_3\text{Mn}$  und  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

Die Untersuchung von K. Friedrich und P. Schönen<sup>173)</sup> über das System Mangan-Arsen lehrte in Vorversuchen die Existenz von vier Krystallarten: 1. einer festen Lösung von Mangan und Arsen, die im ge-

u. 384 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2039; Angew. Chem. **25**, 503, 1286 u. 1980 (1912); Ch. F. Burgess und J. Aston, Elektrochem. Z. **18**, 189 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 12; Angew. Chem. **25**, 642 (1912); William Campbell, Metallurgie **9**, 422 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1615; H. C. H. Carpenter, Intern. Z. f. Metallographie **2**, 129 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 180; O. Faust, Z. Elektrochem. **18**, 430 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 180; James G. Gray, Philos. Magazine [6] **24**, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1002; W. Guertler, Intern. Z. f. Metallographie **2**, 90 u. 172; Z. f. Elektrochem. **18**, 601 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 179 u. 1807; Angew. Chem. **25**, 1920 (1912); Siegfried Hilpert und Walther Mathesius, Z. f. Elektrochem. **18**, 54 (1912); Stahl u. Eisen **32**, 96 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 758; Angew. Chem. **25**, 1214 (1912); Alcan Hirsch, J. Ind. Eng. Chem. **3**, 880 (1911); **4**, 65 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1286; Angew. Chem. **25**, 1352 u. 1353 (1912); E. Jänecke, Angew. Chem. **25**, 935 (1912); Alf Sinding Larsen und Ole Johannes Storm, D. R. P. 242 311 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 308; Angew. Chem. **25**, 282 (1912); Hermann Leiber, D. R. P. 251 262 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1248; Angew. Chem. **25**, 2436 (1912); M. Levi-Malvano und O. Ceccarelli, Gazz. chim. ital. **41**, II, 314 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 786; M. Levi-Malvano und M. Marantonio, Gazz. chim. ital. **42**, I, 353 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 19; N. Parravano, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, I, 575 (1912); Gazz. chim. ital. **42**, II, 28 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 702 u. 1191; Portevin, Compt. rend. **155**, 459 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1005; N. Puschin und E. Dischler, J. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 125 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1977; U. Raydt, Z. anorg. Chem. **75**, 58 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 97; A. P. Schleicher, Intern. Z. f. Metallographie **2**, 76 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1096; F. A. Schulze, Physikal. Z. **12**, 1028 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 209; H. Spengel, D. R. P. 249 778 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 564; Angew. Chem. **25**, 1878 (1912); A. Stepanow, J. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 910 (1912); Z. anorg. Chem. **78**, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1004 u. 2039; The Harvey Electro Chemical Company Limited, D. R. P. 251 057 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1323; Rudolf Vogel, Z. anorg. Chem. **75**, 41 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 98; Hans Weber, D. R. P. 242 347 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, I, 387; Angew. Chem. **25**, 282 (1912); Louis Weiss, D. R. P. 250 891 (1910); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1169; Angew. Chem. **25**, 2442 (1912) und Pierre Weiss und O. Bloch, Compt. rend. **153**, 941 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 208.

<sup>170)</sup> Z. anorg. Chem. **74**, 152 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1206.

<sup>171)</sup> Compt. rend. **155**, 351 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 907.

<sup>172)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] **25**, 5 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 785.

<sup>173)</sup> Metallurgie **8**, 737 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 883; Angew. Chem. **25**, 884 (1912).

sättigten Zustände etwa 5% Arsen enthält; 2. der Verbindung  $Mn_2As$ ; 3. einer festen Lösung dieser Verbindung mit Arsen und schließlich eine 4. Krystallart, die die Verbindung  $MnAs$  darstellen könnte. Die Erstarrung von  $Mn_2As$  setzt bei  $1029^\circ$ , diejenige von  $MnAs$  bei  $935^\circ$  ein. Die eutektischen Geraden verlaufen bei etwa  $930$  und  $870^\circ$ , und die zugehörigen eutektischen Lösungen enthalten ungefähr 22% bzw. 50,5% Arsen. Die Lösungen bis zu 62% Mangan sind verhältnismäßig dicht und gegen Schlag widerstandsfähig; die Schmelzen mit 59,2 und 57% Mangan zeigen grobstrahliges Gefüge und sind sehr spröde, mit weiter steigendem Gehalte an Arsen werden sie stark porös und zerfallen leicht zu Pulver.

Durch die von N. Parrazano und P. de Cesaris<sup>174)</sup> ausgeführten Versuche wird erwiesen, daß im System Arsen - Antimon Mischkrystalle in jedem Verhältnisse zwischen 100 und 65% Antimon existieren. Dies entspricht der Tammannschen Regel, nach welcher Metalle der gleichen Gruppe des periodischen Systems Mischkrystalle, aber selten Verbindungen nach festen Verhältnissen liefern. Die Existenz einer Verbindung  $Sb_3As$  ist demnach ausgeschlossen; ob die Verbindung  $SbAs_3$  existiert oder nicht, läßt sich nicht entscheiden, da sie nicht innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches liegt.

Die Arsenide des Zinns, über deren Zusammensetzung bisher keine übereinstimmenden Angaben in der Literatur sich vorfinden, sind erfreulicherweise von N. Parrazano und P. de Cesaris<sup>175)</sup> eingehend studiert worden. Es ergab sich, daß die Legierungen mit 100 bis 70,41% Zinn erstarrten, indem sie zunächst die Verbindung  $Sn_3As_2$  abscheiden, bis die Temperatur auf  $230^\circ$  gesunken ist; bei diesem Punkte scheidet sich ein praktisch aus reinem Zinn bestehendes Eutektikum aus. Die Legierungen von 70,41 bis 61,34% Zinn beginnen unter Ausscheidung der Verbindung  $SnAs$  zu erstarrten, bis bei  $578^\circ$  die Verbindung  $Sn_3As_2$  krystallisiert. Endlich scheiden die Legierungen mit weniger als 61,34% Zinn zunächst auch reines  $SnAs$  aus bis herunter zu  $568^\circ$ , wo ein Eutektikum liegt, welches aus  $SnAs$  und einem anderen festen Individuum von noch nicht genau erkannter Zusammensetzung besteht. Jedenfalls fehlen im Diagramm die von früheren Autoren angenommenen Verbindungen  $Sn_6As$ ,  $Sn_3As_4$  und  $Sn_2As_3$ .

Die Legierungen des Zinns mit Antimon sind Gegenstand einer Untersuchung gewesen, über welche N. Konstantinow und W. Smirnow<sup>176)</sup> berichtet haben. Beobachtet wurden die Verbindungen  $SnSb$  und  $Sn_3Sb_2$ . Die erstere vermag Antimon bis zu einem Gehalte von 56%, die letztere Antimon bis zu der Konzentration von 44% aufzunehmen. Die Verbindung  $Sn_3Sb_2$  krystallisiert aus den betreffenden Schmelzen so träge, daß bei einer nicht allzu langsamem Abkühlung derselben an ihrer Stelle die im Gebiete der Erstarrungskurve metastabile Verbindung  $SnSb$  auftritt.

E. Vigouroux, F. Duceilliez und A. Bourbon<sup>177)</sup> stellten durch Zusammenschmelzen von reinem Eisen und reinem Zink im Wasserstoffstrom Eisen-Zinklegierungen her und untersuchten deren EMKK. unter Benutzung von Zinkpolen und  $1/20$ -n. Zinksulfatlösung. Diese Bestimmungen lieferten den Beweis für die Existenz von vier Verbindungen:  $FeZn_7$ ,  $FeZn_3$ ,  $Fe_3Zn$  und  $Fe_5Zn$ . Die Verbindung  $FeZn_7$  konnte in Gestalt kleiner, nichtmagnetischer Krystalle isoliert werden.

Die durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle im Wasserstoffstrom gewonnenen Kobalt-Zinklegierungen hinterlassen, wie F. Duceilliez<sup>178)</sup> beobachtet hat, wenn sie mehr als 81,6% Zinn enthalten, bei der Behandlung mit 1%iger Salzsäure oder Salpetersäure in der

<sup>174)</sup> Gazz. chim. ital. **42**, I, 341 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 15.

<sup>175)</sup> Gazz. chim. ital. **42**, I, 274 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1754.

<sup>176)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1201 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 118.

<sup>177)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **11**, 480 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 96.

<sup>178)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **9**, 1017 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 323.

Kälte die Verbindung  $CoZn_4$ , deren Existenz auch noch elektrochemisch festgestellt wurde. Sie oxydirt sich ziemlich schnell an der Luft, wird von siedendem Wasser etwas angegriffen und zersetzt sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in ihre Komponenten. Wässrige 10%ige Lösungen von Kobaltchlorid und -sulfat entziehen der Verbindung, vor allem in der Hitze, das Zink; Kobaltnitratlösung greift die Verbindung dagegen nicht an.

Aus dem Studium der elektrischen Eigenschaften der Kupfer-Zinklegierungen leitet Luigi Norza<sup>179)</sup> die Existenz der Verbindungen  $CuZn$  und  $CuZn_2$  ab; aus den thermoelektrischen Kurven läßt sich außerdem vielleicht noch auf die Verbindung  $CuZn_6$  schließen. Die gleichen Methoden führen R. Ledoux<sup>180)</sup> dazu, bei den Kupfer-Zinnlegierungen mit Sicherheit die Verbindung  $Cu_3Sn$  nachzuweisen zu können, während sich für  $Cu_4Sn$  nur Andeutungen ergeben. Legierungen von Kupfer-Aluminium, Kupfer-Nickel, Kupfer-Zinn und Kupfer-Eisen bleiben, wie Clarence Richard Groves und Thomas Thurner<sup>181)</sup> beobachteten, bei  $1200^\circ$  in der Luftleere praktisch unverändert. Bei  $1100^\circ$  kann aus einer Legierung von Kupfer-Wismut das Wismut vollständig abdestilliert werden; ebenso können Kupfer-Blei-Legierungen bei  $1100^\circ$ , solche von Kupfer-Zink bei  $1200^\circ$  vollkommen getrennt werden. Eine Kupfer-Arsenlegierung hinterläßt bei  $1100^\circ$  ein Produkt aus 80,50% Kupfer und 19,50% Arsen, bei dem es sich vielleicht um eine Lösung der Verbindung  $Cu_3As$  in arsenhaltigem Kupfer handelt.

A. Guntz und de Greif<sup>182)</sup> haben sich mit Kupfer- und Cadmiumamalgam beschäftigt. Wird eine Kupfersulfatlösung in der Kälte unter Benutzung einer Quecksilberkathode elektrolysiert, so entsteht ein Kupferamalgam, welches, durch Pressen mit der Hand vom Quecksilberüberschusse befreit, bei einem Drucke von 5 kg pro qcm der Zusammensetzung  $Hg_3Cu_2$ , bei einem Drucke von 6250 kg pro qcm dagegen der Zusammensetzung  $HgCu$  entspricht. Unterwirft man ein durch Erhitzen von Kupfer mit Quecksilber gewonnenes Produkt dem gleichen Drucke, so zeigt es einen zwischen 45 und 97% schwankenden Gehalt an Kupfer. Erhitzt man das in der Kälte bereitete Amalgam  $HgCu$  allmählich auf  $135^\circ$ , so schmilzt es; wird nun die erkaltete Masse mit der Hand abgepreßt, so hinterbleibt ein festes Amalgam mit 44% Kupfer, welches bei einem Drucke von 6250 kg pro qcm sein gesamtes Quecksilber verliert und nahezu reines Kupfer zurückläßt. Es entsteht also in der Kälte ein Amalgam  $HgCu$ , gelöst in überschüssigem Quecksilber, von dem es durch Druck befreit werden kann, während in der Hitze bei mindestens  $135^\circ$  das Amalgam in seine Komponenten zerlegt wird, wobei das Kupfer im Quecksilber gelöst bleibt, ohne sich mit ihm zu verbinden. Im Verlaufe von 2 bis 3 Tagen verwandelt sich diese Lösung in eine solche des Amalgams  $HgCu$  in Quecksilber. Cadmium bildet dagegen zwei nebeneinander in Lösung beständige Amalgame  $CdHg_3$  und  $Cd_2Hg_5$ .

Wie Chouriguine<sup>183)</sup> fand, läßt sich die thermische Analyse von Platin-Aluminiumlegierungen nur bis zu einer Temperatur von  $1460^\circ$  ausführen. Die Legierungen bestehen aus weißem Aluminium, aus den kleinen Lamellen des Eutektikums, welches mit 9% Platin bei  $639^\circ$  erstarrt, und einer Verbindung  $PtAl_3$ . Mit steigendem Gehalte an Platin werden die Legierungen gegen Säuren widerstandsfähiger.

Die Legierungen des Palladiums mit Antimon hat W. Sander<sup>184)</sup> untersucht. Er stellte das Auftreten von vier Verbindungen,  $Sb_2Pd$ ,  $SbPd$ ,  $\beta$ - $Sb_3Pd_5$  und  $\beta$ - $SbPd_3$ , sowie von drei Reihen von Mischkrystallen fest. Die Legierungen sind spröder als ihre Komponenten.

Von den Arbeiten, welche sich mit den ternären

<sup>179)</sup> Compt. rend. **155**, 348 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 907.

<sup>180)</sup> Compt. rend. **155**, 35 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 703.

<sup>181)</sup> J. Chem. Soc. **101**, 585 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 98.

<sup>182)</sup> Compt. rend. **154**, 357 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 985.

<sup>183)</sup> Compt. rend. **155**, 156 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 702.

<sup>184)</sup> Z. anorg. Chem. **75**, 97 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 233.

Legierungen beschäftigen, seien ebenfalls einige wenige Ergebnisse angeführt.

Das ternäre System Zink-Blei-Zinn ist von M. Levi-Malvano und O. Ceccarelli<sup>185)</sup> studiert worden; der ternäre eutektische Punkt liegt bei 177°. N. Parravano<sup>186)</sup> beobachtete bei der Untersuchung der ternären Legierungen Eisen-Nickel-Mangan Mischbarkeit im festen Zustande in allen Verhältnissen. Die mikrographische Ergänzung der Untersuchung lehrt eine verschiedene Zusammensetzung der festen Lösung in der Mitte und am Rande der einzelnen Körnchen, die sich in verschiedener Empfindlichkeit gegen das Ätzmittel gestellt macht. Der Unterschied zwischen den gegen Anfang und gegen Schluß ausgeschiedenen Krystallen ist um so größer, je größer das Krystallisationsintervall ist. — Auf die Mitteilungen von M. Levi-Malvano und M. Marantonio<sup>187)</sup> über die Konstitution der Messingarten mit Aluminiumzusatz und von M. Levi-Malvano und F. S. Orofino<sup>188)</sup> über die Konstitution der Phosphorbronzen kann nur kurz aufmerksam gemacht werden.

Wie glänzend sich die Chemie der Legierungen entwickelt hat, kann auch der diesen Problemen Fernerstehende darin erkennen, daß jetzt schon die Zeit gekommen ist, um sich an das eingehende Studium der quaternären Legierungen zu wagen. Im Berichtsjahre hat N. Parravano<sup>189)</sup> mit G. Sirovich die theoretischen Grundlagen solcher Untersuchungen sorgfältig besprochen und dann<sup>190)</sup> die quaternären Legierungen von Blei, Cadmium, Wismut und Zinn, die durch die bekannte, niedrig schmelzende Wood'sche Legierung von besonderem Interesse sind, experimentell untersucht. Umfangreiche Untersuchungen solcher Art können in einem so kurz gehaltenen Berichte unmöglich besprochen werden; es darf aber auf ihren Wert und die Fülle des in ihnen enthaltenen interessanten Materials hingewiesen werden.

#### Verbindungen höherer Ordnung.

Zweifellos ist auf keinem anderen Gebiete der anorganischen Chemie im Jahre 1912 so großzügig gearbeitet worden<sup>191)</sup> als auf diesem.

<sup>185)</sup> Gazz. chim. ital. **41**, II, 269 u. 314 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 785 u. 786.

<sup>186)</sup> Gazz. chim. ital. **42**, II, 367 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2039.

<sup>187)</sup> Gazz. chim. ital. **41**, II, 282 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 786.

<sup>188)</sup> Gazz. chim. ital. **41**, II, 297 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 787.

<sup>189)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**, II, 206 u. 331 (1911); Gazz. chim. ital. **41**, II, 697 (1911); **42**, I, 113, 333 u. 577 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 2, 403, 1077, 1682 u. 1948; II, 985.

<sup>190)</sup> Gazz. chim. ital. **42**, I, 630 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 985.

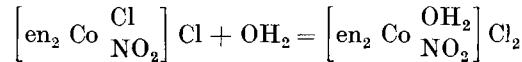
<sup>191)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Hippolyte Copaux, Z. anorg. Chem. **74**, 351 (1912); Ann. Chim. Phys. [8] **26**, 22 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 230; N. Costacheșeu und Th. Apostoi, Ann. scient. Univ. Jassy **7**, 101 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1948; N. Costacheșeu und G. Spacu, Ann. scient. Univ. Jassy **7**, 132 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1972; A. Duffour, Compt. rend. **155**, 222 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1964; Fritz Ephraim, Ber. **45**, 1322 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1882; Edward C. Franklin, Am. Chem. J. **47**, 361 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 15; C. Gillette, Bill. Soc. Chim. Belg. **26**, 236 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1013; A. Gutbier und F. Flury, J. prakt. Chem. [2] **86**, 150 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 898; A. Gutbier und W. Grünewald, J. prakt. Chem. [2] **85**, 321 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1750; Walter Peters, Z. anorg. Chem. **77**, 137 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2022; A. Piutti, Ber. **45**, 1830 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 317; Ludwig Rambert und Stephan Kallenberg, Ber. **45**, 1512 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 232; Charles Stanley Ley Robinson und Humphrey Owen Jones, J. Chem. Soc. **101**, 62 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1099; Arthur Rosenheim, Z. anorg. Chem. **75**, 141 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 232; Haridas Saha und Kununath Choudhuri, Z. anorg. Chem. **77**, 41 (1912); Chem. Zentralbl. 1911, II, 809; Gino Scagliarini, Atti dei Lincei, Roma [5] **21**, II, 88 u. 151; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1093; Z. Schugajew und D. Fraen-

Im Vordergrunde des Interesses stehen die höchst bedeutsamen Mitteilungen Alfred Werner's, der im Berichtsjahr seine Studien über das asymmetrische Kobaltatatom<sup>192)</sup> und über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen<sup>193)</sup> fortgesetzt und die Fachgenossen mit weiteren glänzenden Untersuchungen über Spiegelbildisomerie bei Eisenverbindungen<sup>194)</sup> und bei Rhodiumverbindungen<sup>195)</sup> überrascht hat<sup>196)</sup>.

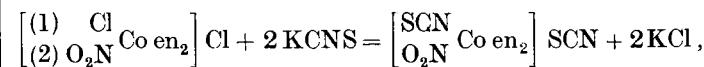
Werner berichtet zunächst über die Spaltung der 1,2-Chloronitrodiäthyldiaminkobaltalze



Die Spaltung mittels d-Camphersulfosaurem bzw. d-bromcamphersulfosaurem Silber ist infolge Bildung von Aquosalz mit großen Substanzerlusten verbunden. Das d-camphersulfosäure 1-Chloronitrodiäthyldiaminkobalt ist wenig löslich, das d-camphersulfosäure d-Chloronitrodiäthyldiaminkobalt dagegen sehr leicht löslich. Weitere Versuche führten zu einer überraschend einfachen Spaltungs-methode, welche selbst in Fällen zum Ziele führt, in denen infolge der großen Beweglichkeit des intraradikal gebundenen Halogens vom Umsatz mit Silbersalzen kaum Erfolg zu erwarten ist. Dieses Verfahren beruht auf der Fällung der schwerlöslichen Campher- und Bromcamphersulfonate mit Hilfe von campher- bzw. bromcamphersulfosaurem Ammonium. Bei richtig gewählten Mengen- und Konzentrationsverhältnissen kann man die reinen aktiven Verbindungen schon durch einmalige Fällung erhalten. Die aktiven Chloronitrodiäthyldiaminsalze zeigen die Erscheinung der Mutation. Unter Farbänderung von Rot nach Gelb nimmt die Anfangsdrehung sehr schnell zu, und zwar von  $[\alpha]_D = 20^\circ$  bis zur konstanten Enddrehung von  $52^\circ$ . Aus der wässrigen Lösung kann man die Verbindungsreihe, welche die starke Enddrehung zeigt, in Form des Perjodids isolieren; es ist nach der Gleichung:



die cis-Nitroaquoreihe entstanden. Bemerkenswert ist, daß die Chloronitrosalze ohne Verlust der optischen Aktivität in andere Verbindungsreihen übergeführt werden können; durch Einwirkung von Natriumnitrit gelangt man z. B. zur 1,2-Dinitroreihe. Dabei ist das aus dem 1-Chloronitrochlorid dargestellte Dinitrosalz linksdrehend und das aus dem d-Chlorid gewonnene rechtsdrehend. Aus einem Vergleiche der Drehungsvermögen der so dargestellten Dinitroperchlorate ( $[\alpha]_D = +39^\circ$  bzw.  $-40^\circ$ ) mit denen der durch Spaltung der racemischen Dinitroreihe gewonnenen Perchlorate ( $[\alpha]_D = +39^\circ$  bzw.  $-39,5^\circ$ ) geht hervor, daß der Umsatz mit Natriumnitrit ohne räumlichen Stellungswechsel erfolgt, um so mehr als auch kein 1,6-Dinitrosalz nachgewiesen werden kann. Durch Umsatz mit Kaliumrhodanid entsteht die aktive Nitroisorhodanatreihe:



deren Salze ein viel größeres Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D$  gleich  $-84^\circ$ ) besitzen als die der Chloronitro- und der Dinitroreihen.

Weiter zeigt Werner, daß bei den 1,2-Dichlorodiäthyldiaminkobaltalzen (Äthyldiaminvioleosalzen) Mo-

kel, Compt. rend. **154**, 33 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 643; Elena Valla, Atti dei Lincei, Roma [5] **20**, II, 406 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 15 und P. Wöringer, Chem.-Ztg. **36**, 78 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 897.

<sup>192)</sup> Ber. **44**, 3272 u. 3279 (1911); **45**, 121 (1912); Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **32**, 457 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 12, 14, 639 u. 1359.

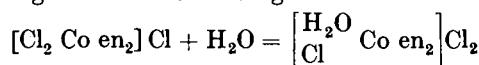
<sup>193)</sup> Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **32**, 457 (1912); Ber. **45**, 865 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1359 u. 1653.

<sup>194)</sup> Ber. **45**, 433 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 878.

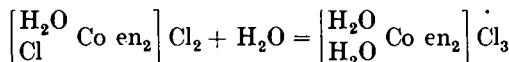
<sup>195)</sup> Ber. **45**, 1228 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1885.

<sup>196)</sup> Vgl. auch Werner's zusammenfassende Mitteilungen, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **32**, 457 (1912); Bill. Soc. Chim. [4] **11/12**, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1359; II, 798.

lekülasymmetrie I vorliegt. Da die Verbindungen in wässriger Lösung nach den Gleichungen:



und:

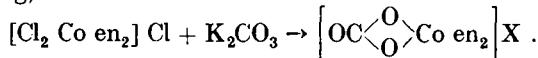


sehr leicht in Chloraquo- und -diaquosalze übergehen, so eignet sich für die Spaltung die Methode des Umsatzes mit den Silbersalzen nicht. Dagegen lassen sich die Salze spalten durch Versetzen der frisch bereiteten, gesättigten wässerigen Lösung eines racemischen Salzes mit d- oder l-bromcamphersulfosaurem Ammonium. Das d-bromcamphersulfosaure l-Dichlorodiäthylendiaminkobalt und das l-

bromcamphersulfosaure d-Dichlorodiäthylendiaminkobalt sind in Wasser, besonders in Gegenwart eines Überschusses von d- bzw. l-bromcamphersulfosaurem Ammonium ziemlich schwer löslich und scheiden sich in reinem Zustande aus. Die Drehungsrichtung der mit l- bzw. d-Bromcamphersulfosäure das schwerer lösliche Salz bildenden aktiven Kobaltkomponenten ist derjenigen der Chloroammin-, Bromoammin- und -dinitrosalze entgegengesetzt. Es läßt sich jedoch der Nachweis erbringen, daß sich die durch die gleiche aktive Säure als schwerer lösliche Salze ausgefällten aktiven Komponenten, trotz der verschiedenen Drehungsrichtung, konfigurativ entsprechen. Das Drehungsvermögen der aktiven Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze ist viel größer, als dasjenige der bis jetzt beschriebenen optisch-aktiven Kobaltikreihen:

|        | Chloride         | Bromide          | Nitrate          | Sulfate                       | Dithionate                    |
|--------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|        | $[\alpha]_D$ [M] | $[\alpha]_D$ [M] | $[\alpha]_D$ [M] | $[\alpha]_D$ $\frac{1}{2}[M]$ | $[\alpha]_D$ $\frac{1}{2}[M]$ |
| l-Salz | -200 - 607       | -176 - 581       | -164 - 511       | -182 - 540,5                  | -164 - 556                    |
| d-Salz | +184 + 558       | +168 + 554       | +164 + 511       | +180 + 536                    | +160 + 542                    |

Wegen der Unbeständigkeit der Salze in wässriger Lösung sind die Werte nicht genau; das Drehungsvermögen der Dichlorosalze ist in der Regel schon nach 3 Stunden vollständig verschwunden. Im trockenen Zustand behalten jedoch die Salze ihre Aktivität beim Aufbewahren. Wahrscheinlich kommt die Autoracemisierung dadurch zu stande, daß sich durch die Aufnahme von Wasser Chloraquosalz bildet. In gewissen Fällen kann man die beiden intraradikalalen Chloratome ohne Verlust der optischen Aktivität durch andere Säurereste ersetzen. So entsteht durch Einwirkung von Kaliumcarbonat Carbonatodiäthylendiaminsalz (inaktives und aktives von entgegengesetzter Drehungsrichtung) nach:

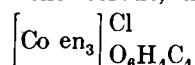


In manchen Fällen verschwindet die Aktivität beim Ersatz der Chloratome; beim Behandeln von aktivem Chlorid mit Natronlauge und dann mit Ammoniumbromid erhält man inaktives 1,2-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltibromid, und mit Natriumnitrit entsteht inaktives 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalz.

Alle bisherigen Versuche Werner's lehrten optisch aktive Kobaltverbindungen mit den komplexen Radikalen:



kennen, von denen die ersten Verbindungen ein asymmetrisches Kobaltatom enthalten, die letzteren Molekülasymmetrie I zeigen. Die Oktaederformel läßt aber auch für den Fall, daß drei gleiche koordinativ zweiwertige Gruppen mit dem Zentralatom verbunden sind, zwei Spiegelbildisomere erwarten. In derartigen Verbindungen liegt der denkbar einfachste Fall von Molekülasymmetrie vor; da sämtliche Koordinationsstellen durch strukturidentische Gruppen besetzt sind, so wird diese Asymmetrie, welche als Molekülasymmetrie II bezeichnet wird, nur durch die spezielle räumliche Anordnung dieser Gruppe bedingt. Es ist Werner gelungen, die hierher gehörigen Triäthylendiaminkobaltisalze in ihre Spiegelbildisomeren zu zerlegen, welche sich als sehr stark optisch-aktiv erwiesen. Der Nachweis der Existenz dieser Isomeren bildet den Abschluß der Beweisführung für das Oktaederschema. Alle Spaltversuche mit den Camphersulfonaten,  $\alpha$ -Bromcamphersulfonaten usw. scheiterten daran, daß diese Salze nicht krystallisieren. Dagegen gelang die Spaltung mit Hilfe des Triäthylendiaminkobaltitartrates (partielles Racemat). Beim Umkrystallisieren dieses Salzes scheidet sich hauptsächlich die Linksform ab, während die letzten Mutterlaugen einen Überschuß der Rechtsform enthalten. Beliebige Mengen der aktiven Salze erhielt Werner in kurzer Zeit mit Hilfe einer neuen Spaltungsmethode, welche auf der Tatsache beruht, daß das Chloridtartrat



kein partielles Racemat bildet, sondern sich durch schon einmalige Krystallisation in das schwerlösliche d-Triäthylendiaminkobaltichlorid-d-tartrat und das sehr leicht lösliche l-Triäthylendiaminkobaltichlorid-d-tartrat zerlegen läßt. Analog verhalten sich die Bromidtartrate, und die Gewinnung der optisch-aktiven Salze nach diesem Verfahren hat sich als eine außerordentlich einfache Operation erwiesen. Das optische Drehungsvermögen der so gewonnenen Salze ist sehr beträchtlich, und ihre Rotationsdispersion ist sehr stark. Die Salze zeichnen sich durch große Beständigkeit aus; man kann sie mit konz. Chlor- oder Bromwasserstoffsaure eindampfen, ohne daß die Drehung sich ändert. Durch die experimentellen Ergebnisse wird bewiesen, daß zur Erzeugung der optischen Aktivität eine Verschiedenheit der um das Zentralatom gelagerten Gruppen nicht notwendig ist, sondern daß der räumlich unsymmetrische Aufbau des Moleküls hierfür genügt. Und ferner ergibt sich eine neue Grundlage für die Erklärung der optischen Aktivität und des Krystallenantiomorphismus von Mineralien, da zahlreiche der letzteren konstitutionell dem Typus der Triäthylendiaminkobaltisalze entsprechen.

Zur Bestimmung des Einflusses der Natur des Zentralatoms auf das optische Drehungsvermögen erschien es Werner nötig, eine Anzahl der beim Kobalt in aktiver Form erhaltenen Verbindungstypen auch beim Chrom in die Spiegelbildisomeren zu spalten. Die Spaltungsversuche bei den Triäthylendiaminchromsalzen gelangen mit Hilfe der Camphenitronate; das d-Nitronat des d-Triäthylendiaminchroms ist in Wasser schwer löslich, das des l-Triäthylendiaminchroms dagegen leichtlöslich. Bisher konnte festgestellt werden, daß das Drehungsvermögen der Chromsalze kleiner ist, als das der entsprechenden Kobaltsalze. Es besteht somit derselbe Unterschied wie bei den Dichlorodiäthylendiaminkobalti- und -chromsalzen.

Es ist Werner weiterhin gelungen, die Tri- $\alpha$ -dipyridylferroverbindungen  $[(\text{Dipyr})_3\text{Fe}]X_2$ , in ihre Spiegelbildisomeren zu spalten. Mit Hilfe von Ammoniumtartrat erhält man das Tartrat der l-Form und aus diesem andere optisch-aktive Salze des l-Tri- $\alpha$ -dipyridyleisens. Das Drehungsvermögen dieser Verbindung ist sehr groß, doch tritt in wässriger Lösung schnell Racemisation ein; nach einer halben Stunde ist das Drehungsvermögen schon unter die Hälfte gefallen. Wahrscheinlich tritt ein Gleichgewicht:



ein. Die Spiegelbildisomerie ist auch hier auf Molekülasymmetrie II zurückzuführen.

Werner konnte endlich Spiegelbildisomerie, durch Molekülasymmetrie II bedingt, auch noch bei Rhodiumverbindungen nachweisen. Die Spaltung der Triäthylendiaminrhodiumsalze gelang sowohl mit Hilfe von Natriumcamphenitronat, als durch Umsatz mit Silbertartrat. Die aktiven Verbindungen sind sehr beständig. Ihre wässerigen Lösungen können eingedampft

werden, ohne daß das Drehungsvermögen eine Einbuße erleidet. Sonderbarerweise ist das Drehungsvermögen der Rhodiumverbindungen demjenigen der Kobalt- und Chromverbindungen entgegengesetzt. Es gilt der Satz, daß diejenigen Asymmetriesomeren sich konfigurativ entsprechen, welche mit derselben aktiven Säure die schwerer löslichen Salze geben. Nun zeigt sich beim Vergleich der schwerlöslichen Salze der Chrom-, Kobalt- und Rhodiumreihe, daß die Kobalt- und Chromsalze der rechtsdrehenden Reihe, die Rhodiumsalze der linksdrehenden angehören. Rhodium besitzt demnach einen entgegengesetzten optischen Drehungsfaktor wie Kobalt und Chrom. Die Drehungsvermögen der Triäthylendiaminrhodiumsalze und der entsprechenden Kobaltverbindungen haben gleiche Größenordnung. Es folgt aus diesen Ergebnissen, daß die spezielle Natur des Zentralatoms für die Drehungsrichtung der aktiven Verbindungen von ausschlaggebender Bedeutung ist.

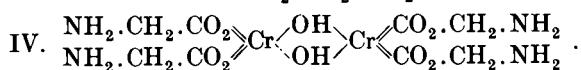
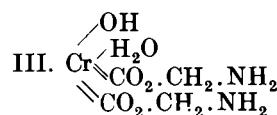
In einer äußerst umfang- und inhaltsreichen Abhandlung über die Raumisomeren Kobaltverbindungen hat Alfred Werner<sup>197)</sup> die Resultate langjähriger Studien niedergelegt. Diese wichtige Arbeit sei allen zu eifrigem Studium empfohlen. Über Rhodan-kobaltverbindungen und die Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze hat A. Hantzschi mit Yuyi Shiba<sup>198)</sup> gearbeitet, und H. Ley und H. Winkler<sup>199)</sup> haben über Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen berichtet. Es zeigte sich dieselbe Isomerie wie bei den Kobaltisalzen des Glycins<sup>200)</sup> auch bei den Verbindungen der  $\alpha$ -Aminopropionsäure. Als typische innere Komplexsalze sind diese Verbindungen äußerst wenig dissoziiert; die sehr geringe, jedoch noch meßbare elektrische Leitfähigkeit deutet auf minimale Dissoziation im Sinne der Gleichung:



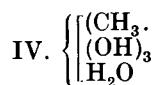
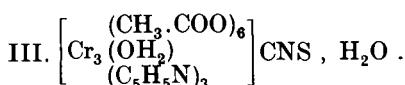
oder auf einen stufenweise vor sich gehenden Dissoziationsvorgang hin. Versuche, die beiden Formen des  $\alpha$ -Alaninkobalts ineinander umzuwandeln, führten zu keinem positiven Ergebnis. Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Aminosäuren auf Kaliumplatachlorid entsteht intermediär die gelbe Verbindung I; bei Überschuß der Aminosäure



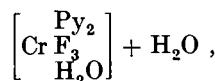
bildet sich das weiße Salz II. Chromsalze der  $\alpha$ -Aminosäuren können auf verschiedenen Wegen, so aus den beiden isomeren Chromchloridhexahydraten, aus Chloropentamminchromchlorid und aus Chromalaun gewonnen werden; sie sind von leuchtend roter Farbe. Im Gegensatz zu den Kobaltisalzen sind die Chromsalze weniger beständig. Chromglycin wird durch konz. Schwefelsäure in Chromsulfat und Glycin gespalten. Auch durch Wasser wird es bei länger dauernder Einwirkung verändert; dieser Neigung zur Hydrolyse verdankt jedenfalls bei der Reaktion zwischen Chromsalz und Glycin noch ein zweites violettes Salz seine Entstehung, das als III oder IV aufgefaßt werden muß.



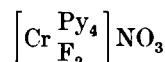
Nach N. Costăchescu<sup>201)</sup> liefert Chromhexaquofluorid mit Pyridin direkt das Triamin



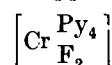
$\left[ \begin{array}{c} \text{Cr} \text{Py}_3 \\ \diagup \\ \text{F}_3 \end{array} \right]$ , das kein ionisierbares Fluor enthält und unter bestimmten Bedingungen mit 1 Mol. Wasser krystallisiert. Durch Elimination eines Pyridinmoleküls gelangt man zu dem Diamin



in welchem die drei Fluoratome ebenfalls direkt an Chrom gebunden sind. Durch Ersatz eines Fluoratoms im wasserfreien Triamin durch Pyridin ist die Darstellung eines Diacidotrammins in Form des Nitrates

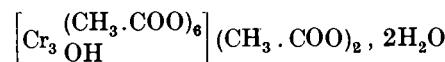


möglich. Die komplexe Gruppe

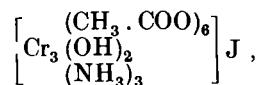


verhält sich wie ein Alkalimetall und liefert eine Reihe von Salzen.

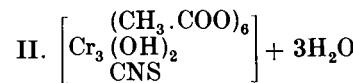
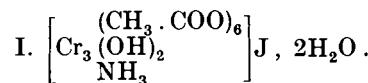
R. F. Weinland<sup>202)</sup> hat mit Ernst Büttner seine wertvollen Untersuchungen über grüne und violette komplexe Chromacetate fortgesetzt. Wie gegen Pyridin verhält sich die Hexaacetatotrichrombase auch gegen Ammoniak; es werden vom Diacetat



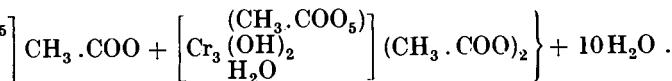
drei Moleküle aufgenommen. Zahlreiche Salze der so entstehenden Hexaacetato-triamin-trichrombase sind relativ schwer löslich im Vergleich zu denen der ammoniakfreien Base. Meist enthalten die Salze 1 Säurerest auf 1 Molekül Base, z. B.



doch existieren auch Salze mit 2 Säureresten. Da keines der dargestellten Salze weniger als 6 Essigsäurereste enthält, ist zu schließen, daß im Kation der Base die 6 Essigsäurereste der Trichromhexaacetatobase noch vorhanden sind. Alle Salze mit farblosen Anionen sind im festen und klein krystallinischen Zustande blaßgrünlich; die wässrigen Lösungen sind olivgrün. Durch Erwärmen des Diacetates der Hexaacetatotrichrombase mit Ammoniumacetat bildet sich die von Werner<sup>203)</sup> auf umständlichem Wege erhaltene Hexaacetato-monamintrichrombase, deren Jodid die Formel I besitzt, während beim Erwärmen mit



Kaliumrhodanid eine Rhodanato-hexaacetato-trichromiverbindung (II) entsteht, aus der Lösung in Pyridin das Rhodanid der Tripyridinhexaacetatotrichrombase (III)



<sup>197)</sup> Liebigs Ann. 386, 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1181.

<sup>198)</sup> Z. anorg. Chem. 73, 309 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 981.

<sup>199)</sup> Ber. 45, 372 u. 377 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 894 u. 895.

<sup>200)</sup> Ber. 42, 3894 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, II, 1735.

<sup>201)</sup> Ann. scient. Univ. Jassy 7, 87 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1971.

<sup>202)</sup> Z. anorg. Chem. 75, 293 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 583.

<sup>203)</sup> Ber. 41, 3451 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 1670.

krystallisiert. Verdampft man die wässrige Lösung des grünen Diacetates der Hexaacetatobase wiederholit mit Wasser und setzt Ammoniumacetat hinzu, so entsteht das Sesquiacetat einer **Pentaacetotrichromibase** (IV), das leitende Salz dieser Reihe.

Wenn man Cuprosalze mit Kaliumferricyanid fällt, so läßt sich, wie Erich Müller, G. Weggelin und E. Kellerhoff<sup>204)</sup> gefunden haben, analytisch nicht entscheiden, ob der Niederschlag Kaliumcuproferricyanid oder infolge vorhergehender gegenseitiger Oxydation bzw. Reduktion der Komponenten Kaliumcupriferricyanid ist. Die Frage liegt hier genau so wie beim Berliner- und Turnbulls Blau. Die umfangreiche Arbeit der Autoren gibt einen Überblick über die Zusammensetzung sämtlicher, beim Mischen von Lösungen von Kupfersalzen und Ferro- sowie Ferricyankalium entstehenden Niederschläge für die verschiedensten Mischungsverhältnisse. Die Reaktionsprodukte stellen in der Mehrzahl der Fälle keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische vor. Die auf theoretischen Überlegungen basierende Annahme, daß beim Mischen äquivalenter Lösungen von Cupri- und Ferrocyanion einerseits, Cupro- und Ferricyanion andererseits Niederschläge derselben Zusammensetzung erhalten werden müssen, wurde durch die Versuchsergebnisse bestätigt.

Paul Schwarzkopf<sup>205)</sup> berichtete über die komplexen Eisencyanverbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Nitroprussidbildung. Er fand, daß Kaliumferrocyanid durch Natriumnitrit in wässriger Lösung schon in der Kälte in Nitroprussid übergeführt werden kann, das in allerdings sehr geringer Menge neben Blausäure und Hydroxylion entsteht. Die Reaktion strebt einem Gleichgewicht zu; stört man dieses durch Wegnahme von Blausäure und Hydroxylion, so gelingt es, die Umsetzung des Blutlaugensalzes in Nitroprussid quantitativ zu gestalten, so daß der Prozeß zur rationellen Darstellung für Nitroprussid dienen kann. Die Untersuchung hat nebenbei wichtigere Aufschlüsse über den Vorgang der Nitroprussidbildung aus Hexacyaniden im allgemeinen erbracht. Stickoxyd ist nicht imstande, Ferricyanion in Ferrocyanion überzuführen; salpetrige Säure dagegen vermag sowohl den vierwertigen Komplex in den dreiwertigen, als auch letzteren in ersteren umzuwandeln.

Wie Wilhelm Manchot<sup>206)</sup> mit Ernst Merry und Pierre Woringer beobachtet hat, vermögen die Ferropentacyanamonaminsalze sowohl Kohlenoxyd, wie Stickoxyd und auch Sauerstoff zu binden. Die Bindung des Kohlenoxydes ist jedoch nur bei großer Verdünnung eine vollständige; in etwas konzentrierteren Lösungen erfolgt sie außerordentlich langsam und bleibt unvollständig; auch die Temperatur ist von Einfluß. Die Kohlenoxydaufnahme wird durch Zusatz einer Säure befördert. Zweckmäßig verwendet man nur wenig mehr als die einem Äquivalent entsprechende Menge Essigsäure. Alsdann wird ein Molekül Kohlenoxyd gebunden, und zwar so fest, daß es sich auch durch Ammoniak nicht wieder austreiben läßt. Die entstehende Kohlenoxydverbindung erweist sich als identisch mit der **Carbonylferrrocyanwasserstoffsäure**,  $H_3Fe(CN_5)CO$ , deren von H. Müller<sup>207)</sup> entdeckte Salze als Nebenprodukte bei der Verarbeitung der Gasreinigungsmasse gewonnen werden. Das bei der Bindung von Stickoxyd entstehende Reaktionsprodukt muß als das Nitroprussidsalz der Ferrostufe,  $Na_3Fe(CN_5)NO$ , bezeichnet werden. Die Aufnahme von Sauerstoff durch das Ferropentacyanammin erfolgt langsam und führt zur Bindung von nur 1 Äquivalent; dabei findet Oxydation des Ferrocisens zur Ferriform statt.

Nach den Versuchen von Wilhelm Manchot und

<sup>204)</sup> J. prakt. Chem. [2] 86, 82 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 705; Angew. Chem. 25, 2375 (1912).

<sup>205)</sup> Abhandl. d. Deutsch. naturwissensch.-medizin. Vereins für Böhmen „Lotos“ in Prag 3, 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1536; Angew. Chem. 25, 2375 (1912).

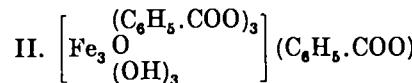
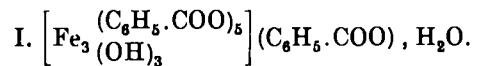
<sup>206)</sup> Ber. 45, 2869 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1907.

<sup>207)</sup> Compt. rend. 104, 995 (1887).

Julius Haas<sup>208)</sup> ist das seinerzeit von Kachler<sup>209)</sup> beschriebene Äthylenisenchlorür keine Äthylenverbindung, sondern ein Ätheradditionsprodukt. Die Darstellung der von Chojnacki<sup>210)</sup> beschriebenen Äthylenverbindung des Ferrobromids gelang Manchot und Haas nicht.

Mit einigen Worten muß auf die schönen Untersuchungen aufmerksam gemacht werden, die R. F. Weinland mit Karl Binder<sup>211)</sup> und Alfred Herz<sup>212)</sup> ausgeführt hat. Eine durch Ferrichlorid grün gefärbte wässrige Lösung von Brenzatechin wird durch Alkali tiefrot, durch Natriumacetat violett gefärbt. Es ist nun Weinland und Binder gelungen, die Verbindung zu isolieren, welcher die tiefrote Farbe zukommt. Die Kaliumverbindung besitzt die Zusammensetzung  $[Fe(C_6H_4O_3)_3K_3 \cdot 2H_2O]$  und erwies sich als Salz einer Tri-Brenzatechin ferrisäure  $[Fe(C_6H_4O_3)_3H_3]$ , von der noch andere Salze dargestellt werden konnten. Die Muttersubstanz derjenigen Verbindung, welcher die Violettfärbung zukommt, wurde als Di-Brenzatechin ferrisäure  $[Fe(C_6H_4O_2)_2H]$  erkannt, von der sich ebenfalls Salze bereiten ließen. Diesen Brenzatechin ferrisäuren analoge Verbindungen bildet auch das Guajacol; hier wurden Derivate einer einbasischen Tetraguajacolferrisäure,  $[Fe(O.C_6H_4.OCH_3)_4H]$ , isoliert.

Weinland und Herz fanden, daß, wie Essigsäure, auch Benzoesäure die Fähigkeit besitzt, mit Eisen basische Komplexe zu bilden. Eine eingehende Untersuchung lehrte, daß den Ferribenzoaten komplexe Benzotaotriferribasen zugrunde liegen. Die Mehrzahl der isolierten Derivate leitet sich von der Hexabenzotaotriferribase,  $[Fe_3(C_6H_5.COOC)_6](OH)_3$ , und einige von Penta- (I), sowie der Tribenzoato triferriri-



base (II) ab.

Auf dem Gebiete der komplexen Säuren ist es im Berichtsjahre recht still gewesen. Hervorzuheben ist nur, daß Wilhelm Prandtl<sup>213)</sup> mit Maurice Humbert eine Arbeit über Vanadinselenite, -wolframate und -molybdate veröffentlichte, und daß Arthur Rosenheim und Johannes Jaenicke<sup>214)</sup> über 12-Wolframsäurephosphorsäure, 12-Wolframsäureborsäure, 12-Wolfram aquosäure, 12-Molybdänphosphorsäure und 12-Molybdänsäurekiesel-säure berichtet haben.

### Kolloide.

Mit einem ganz kurzen Hinweise auf die wichtigsten experimentellen Untersuchungsergebnisse<sup>215)</sup>, die auf diesem

<sup>208)</sup> Ber. 45, 3052 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1909.

<sup>209)</sup> Ber. 2, 510 (1889).

<sup>210)</sup> Z. Chem. 1870, 419.

<sup>211)</sup> Ber. 45, 148, 1113 u. 2498 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 574 u. 1821; II, 1445.

<sup>212)</sup> Ber. 45, 2662 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1548.

<sup>213)</sup> Z. anorg. Chem. 73, 223 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 641.

<sup>214)</sup> Z. anorg. Chem. 77, 239 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1718.

<sup>215)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Gesellschaft für Elektrosmose, D. R. P. 252 372 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1707; Angew. Chem. 25, 2432 (1912); Erich Harnack, Deutsche med. Wochenschr. 38, 794 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1731; Emil Hirsch und A. L. Simon, Z. f. Kolloide 10, 265 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 592; Otto Hauser und A. Lewite, Angew. Chem. 25, 100 (1912); Kalle & Co., D. R. P. 248 525 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, II, 297; Angew. Chem. 25, 1967 (1912); P. Maffia, Kolloidchem. Beih. 3, 85 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 709; N. Pappadà, Gazz. chim. ital. 41, II, 454, 470 u. 495; 42, I, 305; Z. f. Kolloide 9, 270 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 311, 312, 984 u. 1978; N. Pappadà und C. Sadowski, Gazz.

so mächtig emporstrebenden Gebiete im Jahre 1912 bekannt geworden sind, will ich den vorliegenden Jahresbericht schließen.

Christian Kelber und Anton Schwarz<sup>216)</sup> gewinnen kolloiden Schwefel in beständiger Form dadurch, daß sie Schwefeldioxyd auf Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Glutin, sowie dessen Spaltungs- und Abbauprodukten einwirken lassen, die erhaltene Lösung mit Eiswasser fällen und den so entstehenden Niederschlag trocknen. Das Produkt ist je nach Reinheit des zur Herstellung gebrauchten Glutins hellgelb bis grünlichgelb und gibt beim Schütteln mit Wasser von etwa 40° eine in der Durchsicht orangegelbe, in der Aufsicht blaue und auch in der Kälte beständige kolloide Lösung. — Mischt man konzentrierte Lösungen von kolloidem Schwefel und Jodsäure, so tritt wie M. Raffo und G. Rossi<sup>217)</sup> konstatuierten, bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich, bei 0° langsam die tiefrote Farbe des freien Jodes auf. Bei längerer Beührung der beiden Flüssigkeiten und Überschuß von Jodsäure folgt auf diese Färbung eine Trübung, welche vom Schwefel herrührt, indem dieser vom Jod ausgefällt wird. Bei längerem Stehen scheidet sich eine rotbraune, elastische Masse von starkem Jodgeruch ab, welche den gesamten vorher im Solzustande befindlichen Schwefel enthält. Diese Erscheinung ist so aufzuklären, daß der kolloide Schwefel sich bei der Berührung mit Jodsäure zu Schwefeldioxyd oxydiert, und daß der durch Reduktion der Jodsäure gebildete Jodwasserstoff, indem er mit der Jodsäure reagiert, zur Entstehung von freiem Jod Veranlassung gibt; der Überschuß von Jodsäure reagiert seinerseits mit dem Schwefeldioxyd, so daß Schwefelsäure und neuer Jodwasserstoff gebildet werden usw. Tatsächlich findet man denn auch in der Flüssigkeit Schwefelsäure.

Kolloides Kupfer bereiten J. Gaubedu Gers und W. Kopaczewski<sup>218)</sup> folgendermaßen. Man fügt zu 20 g käuflichem, gepulvertem Eieralbumin 20 ccm 15%ige Natronlauge, füllt zum Liter auf, kocht und filtriert das koagulierte Eiweiß ab. In der Siedehitze setzt man tropfenweise 1%ige Kupfersulfatlösung hinzu, wobei sich die Flüssigkeit nacheinander rot, violett und schließlich rotbraun färbt. Die dialysierte und filtrierte Kupferlösung läßt sich auf dem Wasserbade konzentrieren; in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet, liefert sie eine rotbraune, schuppenartige, in Wasser sehr wenig lösliche Masse. — Aus den Versuchen von H. H. Payne<sup>219)</sup> ist zu entnehmen, daß die Koagulation des kolloiden Kupfers ein definierter Zeitprozeß ist. Die Anfangsperiode ohne Fällung ist so zu erklären, daß die sofort beginnende Assoziation erst in einiger Zeit bis zur Größe der koagulierten Teilchen fortschreitet; die Absorption der Ionen verläuft fast momentan, kann also keine Verzögerung der Koagulation bewirken.

Zur Darstellung von Silberorganosol trägt C. Amberg<sup>220)</sup> kaltes Wolfett in sehr kleinen Mengen in Silbernitratlösung ein und fügt nach einigen Stunden Natronlauge hinzu. Das so entstandene Organosol des Silberoxydes geht nach kurzer Zeit, besonders im Lichte, unter dem reduzierenden Einflusse gewisser im Wolfett vorhandener Stoffe in das entsprechende Silbersol über. Zur Entfernung der Nebenprodukte löst man in Chloroform,

chim. ital. 41, II, 460 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 311; Wolfgang Pauli und Leo Flecker, Biochem. Zeitschr. 41, 461 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 611; Nils Pihlblad, Z. f. Kolloide 9, 156 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 16; M. Raffo und G. Rossi, Gazz. chim. ital. 42, II, 326 (1912); Z. f. Kolloide 11, 121 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2019; G. Tschermak, Wiener Monatshefte 33, 1087 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1958 und P. Walden, Z. f. Kolloide 9, 145 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 10.

<sup>216)</sup> D. R. P. 245 621 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1406; Angew. Chem. 25, 178 u. 972 (1912).

<sup>217)</sup> Z. f. Kolloide 10, 278 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 578.

<sup>218)</sup> Z. f. Kolloide 9, 239 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 556; Angew. Chem. 25, 1138 (1912).

<sup>219)</sup> Proc. Cambridge Philos. Soc. 16, 430 (1912); Z. f. Kolloide 11, 115 (1912); Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1609; II, 2034.

<sup>220)</sup> Z. f. Kolloide 11, 97 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2006.

fügt Petroläther, sowie frisch geglühtes Calciumchlorid hinzu und gießt die Lösung nach einigen Stunden ab. Man erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das reine Silberorganosol mit einem Gehalte von ungefähr 10% Silber. Um höherprozentige Präparate zu gewinnen, löst man die unzureinigte Masse in Chloroform und flockt das Kolloid mit absolutem Alkohol aus. Man erhält so schwarze, nach dem Trocknen feste Stücke mit ungefähr 50% Silber, welche sich in den Lösungsmitteln für Wollfett vollständig wieder lösen. Noch höherprozentige Präparate (bis zu 74% Silber) bereitet man mit Hilfe von Wollfettalkoholen.

— Über die Koagulation von kolloidem Silber liegen Mitteilungen von N. Pappadà<sup>221)</sup>, von G. Rebire<sup>222)</sup> und von Maurice Phillips<sup>223)</sup> vor. Nach den Befunden Phillips wird kolloides Silber durch Platten von metallischem Kupfer oder Zink, nicht aber durch solche von Gold oder Platin gefällt. Die Fällung findet an der Metalloberfläche statt und wird wahrscheinlich durch die Entladung der Kolloidteilchen bei der Berührung mit den metallischen Oberflächen bewirkt. Rebire hat sich nach dem Verfahren von Bredig unter Verwendung von reinem kohlendioxydfreiem Wasser Lösungen von kolloidem Silber bereitet, deren Farbe von Dunkelbraun über Rotbraun und Olivgrün bis Hellgrün schwankte, und deren elektrische Leitfähigkeit einerseits  $35 \cdot 10^{-6}$  erreichte, andererseits nicht unter  $7 \cdot 10^{-6}$  sank. Das aus diesen Lösungen durch Barium- oder Calciumnitrat gefällte, gut gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Silbergel ist ein schwarzes, bisweilen schwach goldkäferfarbiges, wasserfreies Pulver, welches beim Reiben keinen Metallglanz annimmt. Es liefert bei der Behandlung mit Salzsäure Silberchlorid und einen unlöslichen Rückstand von metallischem Silber, zieht an der Luft langsam Kohlendioxyd an und zersetzt sich beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre in Silber und Sauerstoff. Diese Eigenschaften, sowie die durch die Analyse ermittelte chemische Zusammensetzung lassen darauf schließen, daß in dem kolloiden Silber ein Gemisch von Silber und Silberoxyd in wechselnden Mengenverhältnissen vorliegt, welche wahrscheinlich in Beziehung zu den bei der Darstellung angewandten Arbeitsbedingungen stehen. Aus Pappadàs Versuchen schließlich geht hervor, daß kolloides Silber sich wie ein negatives Kolloid verhält, und daß sein Verhalten durch die spezifischen chemischen Eigenschaften des Silbers kompliziert wird. Die Koagulationsgeschwindigkeit einwertiger Kationen wächst mit zunehmender Diffusionsgeschwindigkeit. Undissociiert gelöste organische Verbindungen koagulieren kolloides Silber nicht.

A. Gutbier<sup>224)</sup> hat durch eine größere Reihe von Versuchen festgestellt, daß bei der Darstellung von kolloidem Gold durch Reduktion rein wässriger verd. Goldchloridlösungen mittels Hydrizinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur blaue, bei Siedehitze violettblaue rote Lösungen entstehen. — C. Amberg<sup>225)</sup> erhielt in analoger Weise wie bei Silber hochprozentige Organosole des Goldes mittels Wolfett bzw. Wollfettalkoholen. — Zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der Farbe der Goldhydrosole und der Größe ihrer Goldteilchen hat A. Galecki<sup>226)</sup> auf ultramikroskopischem und elektrostatischem Wege den Koagulationsprozeß Zsigmondy'scher Goldsole durch geringe Elektrolytmengen mit folgenden Ergebnissen untersucht. Zwischen dem Farbenwechsel der Goldhydrosole und dem Agglomerationsgrad ihrer Goldteilchen besteht zwar ein gewisser Parallelismus, aber ein engerer Zusammenhang zwischen der Farbe der Lösungen und der Größe ihrer dispersen Teilchen kann nicht festgestellt werden; demnach ist die Anwendung der Theorie der optischen Resonanz zur Erklärung der Farbe der Gold-

<sup>221)</sup> Z. f. Kolloide 9, 265 (1911); Gazz. chim. ital. 42, I, 263 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 984 u. 1753.

<sup>222)</sup> Compt. rend. 154, 1540 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 229.

<sup>223)</sup> Z. f. Kolloide 11, 49 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2034.

<sup>224)</sup> Z. f. Kolloide 9, 175 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 16; Angew. Chem. 25, 1138 (1912).

<sup>225)</sup> Z. f. Kolloide 11, 100 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2007.

<sup>226)</sup> Chemik. Polski 11, 265 u. 293 (1911); Z. anorg. Chem. 74, 174 (1912); Z. f. Kolloide 10, 149 u. 169 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 117, 1208 u. 1657.

hydrosole nicht zulässig. Der elektrostatische Effekt der Koagulationswirkungen der Elektrolyte stellt das empfindlichste Reagens für die Koagulationsfähigkeit verschiedener Elektrolyte dar. Ferner wurde gefunden, daß für die Koagulationsfähigkeit der Elektrolyte ihr Dissoziationsgrad maßgebend ist, und daß die elektrische Potentialdifferenz der Goldteilchen gegen das umgebende Medium nur von der Anwesenheit der Krystalloide abhängt. Schließlich beobachtete G a l e c k i noch, daß X-Strahlen koagulierend wirken, und zwar in erster Linie auf größere Submikronen; nach Unterbrechung der Exposition hört die koagulierende Wirkung auf.

Ein interessantes kolloides Palladiumpräparat gewinnt man nach C. K e l b e r und A. S c h w a r z <sup>227)</sup> nach der oben bereits erwähnten Methode mit Hilfe von durch organische Säuren abgebauten Glutins. Mit diesem Schutzkolloid wird die Darstellung von Palladiumhydrosol möglich, das sowohl in Wasser, als auch in Essigsäure löslich ist und durch verd. Mineralsäuren nicht ausgeflockt wird.

Über die Koagulation und Gelatinierung kolloider Kiesel säure hat N. P a p p a d à <sup>228)</sup> berichtet. Er findet, daß durch Lösungen nicht dissoziierter, organischer Stoffe, wie Rohrzucker, Milchzucker, Glucose und Alkohol, keine Gelatinierung hervorgerufen wird. In Gegenwart eines Elektrolyten beeinflußt auch ein organischer, nicht dissoziierter Stoff die Gelatinierung, denn wenn man die kolloide Lösung mit Elektrolytlösungen mischt und dann die Lösung des organischen Stoffes diffundieren läßt, ist die Gelatinierung ungleichmäßig. Kieseläsäure und Eisenhydroxyd koagulieren einander, und eine Gelatinierung findet niemals statt, da das Eisenhydroxyd <sup>229)</sup> zwar die Eigenschaft hat, die elektrische Doppelschicht zu neutralisieren, aber nicht, Wasseraufnahme in die Capillaren zu bewirken. Die elektrischen Ladungen der beiden Kolloide verhalten sich in gleichen Mengen äquimolekularer Lösungen zueinander wie die entsprechenden Wertigkeiten des Siliciums und Eisens.

In ähnlicher Weise untersuchte N. P a p p a d à <sup>230)</sup> auch die Koagulation des kolloiden Eisenhydroxydes an nach G r a h a m s Vorschriften bereiteten Hydrosolen verschiedener Konzentration und verschiedenen Alters. Er fand, daß die Koagulation des positiv geladenen Kolloides durch Anionen derartig erfolgt, daß die koagulierende Wirkung mit steigender elektrischer Ladung des Anions zunimmt. Organische, nicht dissozierte Stoffe flocken nicht aus.

G u s t a v W e g e l i n <sup>231)</sup> hat folgendes neues Verfahren zur Herstellung von kolloider Vanadinsäure beschrieben. Man mischt gepulverte Vanadinsäure mit Zuckerkohle, erhitzt das Gemenge im Platinenschiffchen im Wasserstoffstrom, führt das gebildete Vanadintrioxyd durch Chlorieren bei 250° in Oxychlorid über und leitet dessen Dämpfe in Wasser ein, wobei nur wenig Pentoxyd abgeschieden wird. Erhitzt man die so gewonnene wässrige Lösung, so fällt der größte Teil der gelösten Vanadinsäure in Form rotbrauner Flocken aus, die abfiltriert bei der Behandlung mit Wasser kolloid in Lösung gehen. Durch Eindampfen in der Luftleere erhält man eine lackartige Masse, welche sich in Wasser wiederum kolloid löst. Ammoniumchlorid bewirkt in dem Hydrosol die Ausscheidung rotbrauner Flocken, die sich ziemlich schnell absetzen, während die überstehende Lösung schwach gelb gefärbt bleibt.

Interessante Studien über die Bildung von kolloiden Metallsulfiden in Kautschuklösungen haben Edward W. Lewis und H. Waumsley <sup>232)</sup> veröf-

fentlicht. Manche Lösungen von technisch reinem Kautschuk in 90%igem Benzol nehmen, wenn sie mit metallischem Blei in Berührung sind, von der Metallocberfläche aus eine dunkle Färbung an, während sich in reinstem Benzol diese Erscheinung nicht zeigt. Es wurde erkannt, daß die Ursache der Färbung der im 90%igen Benzol enthaltene Schwefelkohlenstoff ist, und daß die tiefbraune, opalisierende Lösung eine kolloide Lösung von Bleisulfid mit Kautschuk als Schutzkolloid darstellt. Die Bildung des kolloiden Sulfides wird durch die Anwesenheit von Alkohol beschleunigt und hört fast vollständig auf, wenn die Lösung nur einen Gehalt von 0,5% Kautschuk aufweist; das Sol läßt sich auch mit Hilfe von Bleiglätte erhalten. Von anderen Metallen zeigen nur Kupfer und Quecksilber die gleichen Erscheinungen; bei Quecksilber verläuft die Umwandlung in das kolloide Sulfid sehr langsam.

A. D u m a n s k i <sup>233)</sup> hat nach H. S c h u l z e <sup>234)</sup> dargestelltes kolloides Arsentrisulfid untersucht. Die Teilchen sind sehr klein, stehen auf der Grenze zwischen Amikronen und Submikronen und besitzen einen Durchmesser von ungefähr 6 μ. Sie sind negativ elektrisch geladen und werden durch Zentrifugieren langsam sedimentiert; nach längerem Stehen der Sole oder Hinzufügen von Elektrolyten gehen sie in deutlich wahrnehmbare Submikronen über. Jodlösung ruft keine Koagulation hervor, sondern oxydiert zu Schwefel- und Arsensäure; mit Wasserstoffperoxyd entfärbte Kaliumpermanganatlösung oxydiert zu Arsensäure und Schwefelsäure, und Silbernitrat und Kupfersulfat koagulieren zu silber- und kupferhaltigen Niederschlägen. — Über die Ausfällung des Arsentrisulfidsols durch Salze der seltenen Erden und andere Verbindungen haben H. F r e u n d l i c h und H. S e h u c h t <sup>235)</sup> Versuche angestellt. Die Fällungskonzentration ist (in Millimolen gerechnet) bei den seltenen Erden, dem Indium und den dreiwertigen Kobaltiaksalzen derjenigen des Aluminiums gleich; es beweist dies einerseits die Dreiwertigkeit der untersuchten Erden (Yttrium, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium und Erbium) und bestätigt ferner die Regel, daß gleichwertige Kationen verschiedener Metalle in äquimolekularer Konzentration gleich stark flockend wirken. Die Umwandlung des Purpleokobaltchlorides (zweiwertiges Kation) in Roseokobaltchlorid (dreiwertiges Kation) läßt sich an der zeitlichen Änderung des Fällungswertes verfolgen. Mit Xanthokobalt-sulfat und Purpleokobaltchlorid gefällte Flocken von Arsentrisulfid färben sich, wahrscheinlich infolge Bildung von Kobaltsulfid, mit der Zeit schwarz.

H. F r e u n d l i c h und J. F i s c h e r <sup>236)</sup> haben schließlich auch noch den Einfluß von Kolloiden auf die elektrolytische Abscheidung des Bleies untersucht. Zu kieselfluorwasserstoffsauren und überchlorsauren Lösungen von Blei wurden während der Elektrolyse wachsende Mengen von Gelatine, Dextrin und einigen anderen organischen Kolloiden zugesetzt, und es wurde diejenige Menge bestimmt, welche zur Erzeugung eines glatten, gut haftenden Niederschlages notwendig war. Dann wurde in ähnlicher Weise die Schutzwirkung derselben Kolloide auf Goldlösungen untersucht. Ein deutscher Parallelismus zwischen der Schutzwirkung der Kolloide und ihrer Fähigkeit, die kathodische Abscheidung von Blei zu begünstigen, konnte nicht gefunden werden. Trotzdem lassen die Versuche die Deutung zu, daß die Kolloide von Metallkeimen adsorbiert werden, daß sie dadurch die Krystallisationsgeschwindigkeit herabsetzen und die Kompaktheit der Abscheidung begünstigen; denn auch bei der Abscheidung des Bleies durch Zink wurde ein ähnlicher Einfluß von Kolloiden festgestellt wie bei der Elektrolyse.

[A. 6.]

<sup>227)</sup> Ber. 45, 1946 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 598.  
<sup>228)</sup> Z. f. Kolloide 9, 164 (1911); Gazz. chim. ital. 41, II, 460 u. 495 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 10 u. 311.

<sup>229)</sup> Vgl. hierzu auch noch G. D. K r a t z, J. Physical Chem. 16, 126 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1287.

<sup>230)</sup> Z. f. Kolloide 9, 233 (1911); Gazz. chim. ital. 41, II, 476 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 312.

<sup>231)</sup> Z. f. Kolloide 11, 25 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1340.

<sup>232)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 31, 518 (1912); Z. f. Kolloide 11, 39 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 709.

<sup>233)</sup> Z. f. Kolloide 9, 262 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 978; Angew. Chem. 25, 1142 (1912).

<sup>234)</sup> J. prakt. Chem. [2] 27, 320 (1883).

<sup>235)</sup> Z. physikal. Chem. 80, 564 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2027.

<sup>236)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 885 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1885.