

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 73—96

Aufsatzteil

17. Februar 1914

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1913<sup>1)</sup>.

Von A. GUTBIER.

(Eingeg. 15./1. 1914.)

### Atomgewichte.

Der Jahresbericht des Internationalen Komitees der Atomgewichte 1914 ist in dieser Zeitschrift bereits am 19./12. 1913 veröffentlicht worden<sup>2)</sup>. Die für 1914 gültige Tabelle enthält gegenüber der von 1913 keine Änderungen.

### Elemente.

Von den sehr zahlreichen, im Jahre 1913 auf diesem Gebiete mitgeteilten Untersuchungen<sup>3)</sup> können nur die folgenden kurz besprochen werden.

1) Die Literatur ist so weit berücksichtigt worden, als Referate in dieser Z. und im Chem. Zentralbl. bis zum 31./12. 1913 einschließlich vorlagen. Den Zitaten sind auch diejenigen Stellen hinzugefügt worden, an welchen die ausführlicher gehaltenen Referate in dieser Z. und im Chem. Zentralbl. zu finden sind. Betr. der für die einzelnen Zeitschriften benutzten Abkürzungen vgl. Angew. Chem. 26, I, 925 (1913).

2) Angew. Chem. 26, I, 785 (1913). Vgl. auch F. W. Clarke, J. Am. Chem. Soc. 35, 227 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1746; William Conger Morgan, J. Am. Chem. Soc. 34, 1669 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 502; Icilio Guareschi, Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 1912/13; Chem. Zentralbl. 1913, I, 978; Stefan Meyer, Physikal. Z. 14, 124 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 998; A. Jaqueroz und M. Tourpainen, J. Chim. phys. 11, 3 und 269 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1751; II, 572; F. H. Loring, Chem. News 107, 193 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1945; Oechsner de Coninck und Duccellez, Rev. chim. pure et appl. 16, 122 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1952; W. Oechsner de Coninck, Bll. Acad. roy. Belgique 1913, 222; Chem. Zentralbl. 1913, II, 20; P. Bruylants und A. Bytebier, Bll. Acad. roy. Belgique 1912, 856; Chem. Zentralbl. 1913, II, 123; Theodore W. Richards und Marshall W. Cox, Chem. News 107, 267 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 417; Ph.-A. Guye, J. Chim. phys. 11, 275 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 571, sowie Josef Jannek und Julius Meyer, Z. anorg. Chem. 83, 51 (1913); Ber. 46, 2876 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1022 und 1647.

3) Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von H. Stanley Allen, Proc. Roy. Soc. 88, A, 70 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1089; J. J. Andreyew, Z. f. Elektrochem. 19, 667 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1276; A. Baltrusajtis, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912, A, 888; Chem. Zentralbl. 1913, I, 1328; Hermann Bartschall, D. R. P. 259 877 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 107; Angew. Chem. 26, II, 382 (1913); Emil Baur und H. Ehrenberg, Z. f. Elektrochem. 18, 1002 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 208; Jean Becquerel, L. Matout und W. Wright, Compt. rend. 156, 463 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1263; F. Bergius, J. Soc. Chem. Ind. 32, 462 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 932; Angew. Chem. 26, II, 627 (1913); Bergmann-Elektrizitätswerke A.-G., D. R. P. 259 225 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1744; Angew. Chem. 26, II, 300 (1913); Niels Bjerrum, Z. physikal. Chem. 81, 281 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 502; Ch. Boulangier und J. Bardet, Compt. rend. 157, 718 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2032; L. Brunner und A. Gallek, Z. physikal. Chem. 84, 513 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1732; Hans Budde, Z. anorg. Chem. 78, 169 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 379; J. Chaudier, Compt. rend. 156, 1008 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1809; Droste, Chem.-Ztg. 37, 1317 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2029; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 263 649 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1177; Angew. Chem. 26, II, 591 (1913); Hubert Frank Coward, Charles Cooper und Christopher Henry Warburton, J. Chem. Soc. 101, 2278 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 884; T. Estreicher und M. Staniewski, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau

Auch in diesem Berichtsjahr sind zahlreiche wissenschaftliche und technische Untersuchungen der Herstellung von Wasserstoff gewidmet gewesen, denn außer der Luftschiffahrt benötigt jetzt ja auch die Habersche Ammoniaksynthese große und billige Mengen dieses Gases.

1912, A, 834; Chem. Zentralbl. 1913, I, 213; Thomas Ewan und Thomas Napier, J. Soc. Chem. Ind. 32, 467 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 933; Angew. Chem. 26, II, 630 (1913); Ch. Fabry und H. Buisson, Compt. rend. 156, 782 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1489; A. E. Freeman, J. Am. Chem. Soc. 35, 927 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1276; Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., D. R. P. 261 735 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 325; Angew. Chem. 26, 462 (1913); P. Goerens und G. Hartel, Z. anorg. Chem. 81, 130 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2186; E. Groschuff, Deutsch. Mechan.-Ztg. 1912, 145 und 153; Chem. Zentralbl. 1913, I, 1733; Maurice Hamy, Compt. rend. 157, 253 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1197; M. Hanniot und F. Raoult, Compt. rend. 155, 1085 (1912); Bll. Soc. Chim. [4] 13, 260 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 148 u. 1579; Kotaro Honda und Hiromu Takagi, The science reports of the Tohoku imperial university [1] 1, 207 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 886; Fernand Hombach, D. R. P. 259 434 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1902; Angew. Chem. 26, II, 348 (1913); Josef Jannek und Julius Meyer, Z. anorg. Chem. 83, 51 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1022; Hermann Kast, D. R. P. 256 962 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1075; Angew. Chem. 26, II, 185 (1913); Harry F. Keller, J. Franklin Inst. 174, 525 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 599; Angew. Chem. 26, II, 662 (1913); F. Körner, Elektrochem. Z. 20, 151 u. 185 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2063; A. Kröner, Ann. d. Physik [4] 40, 438 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1571; F. Krüger, Physikal. Z. 13, 1040 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 214; H. R. Kruyt, H. S. van Koooster und M. J. Smit, Z. physikal. Chem. 81, 726 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1177; P. Kusnezow, Iswestja des Donschen Polytechn. Inst. zu Nowotscherkask 1, Abteil. II, 380 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 772; Bertram Lambert, J. Chem. Soc. 101, 2056 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 504; Irving Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 35, 105 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1756; Stanislaw Laszcynski, D. R. P. 257 647 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1249; Angew. Chem. 26, II, 218 (1913); Hans Leberle, Z. ges. Brauwesen 36, 498 u. 510 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2065; H. L. de Leeuw, Z. physikal. Chem. 83, 245 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 337; Feodor Lehmann, D. R. P. 255 071 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 343; Angew. Chem. 26, II, 24 (1913); James McLeod-Brown, Chem. News 107, 15 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1397; Anton Messerschmitt, D. R. P. 258 053 (1913); 263 391 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1373; II, 828; Angew. Chem. 26, II, 265 u. 563 (1913); Julius Meyer, Z. f. Elektrochem. 19, 833 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2026; Carl Müller, Z. physikal. Chem. 81, 483 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1180; W. Nernst, Z. physikal. Chem. 83, 546 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 653; The Nitrogen Company, D. R. P. 258 295 (1913); 260 804 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1479; II, 187; Angew. Chem. 26, II, 266 u. 437 (1913); Edwin F. Northrup und V. A. Suydam, J. Franklin Inst. 175, 153 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1321; Angew. Chem. 26, II, 661 (1913); O. Ohmann, Z. f. physik.-chem. Unterricht 26, 155 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 183; M. Padoa und F. Bovini, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21, II, 708 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1001; Paul Pascal und A. Jouiniaux, Bll. Soc. Chim. [4] 13, 439 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 124; Raoul Pierre Pictet, D. R. P. 255 733 (1913); 257 715 (1913); Österr. Chem.-Ztg. 16, 9 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 574, 662 u. 1245; Angew. Chem. 26, II, 105 u. 234 (1913); Wilhelm Prandtl und Hermann Manz, Z. anorg. Chem. 79, 209 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 787; Sir William Ramsay, J. Chem. Soc. 103, 264 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1491; Joseph H. T. Roberts, Philos. Magazine [6] 25, 270 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1098; A. Röderburg, Z. anorg. Chem. 81, 122 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1913; J. Rothmund und A. Burgstaller, Wiener Monatshefte 34, 665 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2087; Angew. Chem. 26, II, 458 (1913); Otto Ruff und Walter Martin, Z. anorg. Chem. 80, 59 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1579; Byramji D. Saklatwalla, D. R. P. 266 220

Das von Friedrich Bergius<sup>4)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur Bereitung von Wasserstoff aus Metallen und Wasser besteht darin, daß man das Wasser in flüssigem Zustande über den Siedepunkt erhitzt, also im geschlossenen Gefäße auf die Metalle wirken läßt. Die Reaktion zwischen Eisen und Wasser ist so heftig, daß man dabei Wasserstoff mit Drucken von mehr als 100 Atm. gewinnen kann. So kommt das kostspielige und beschwerliche Komprimieren des Gases für technische Zwecke in Fortfall. Natürlich kann man zur Beschleunigung der Reaktion auch Elektrolyte hinzufügen und außer dem das Wasser zersetzenden Metalle noch ein anderes edleres, wie z. B. Kupfer, mit der Flüssigkeit und dem Metalle selbst in Berührung bringen. Um den so entwickelten Wasserstoff frei von Wasserdampf aus dem erhitzen Apparate abzuführen, wird nach der Mitteilung von Friedrich Bergius und der Chemischen Fabrik A.-G. vorm. Moritz Milch & C. o.<sup>5)</sup> über dem Reaktionsraume ein auf niedrigerer Temperatur gehaltener Gasraum angeordnet, in welchem die mit dem Wasserstoff aufsteigenden Wasserdämpfe verflüssigt werden, während der Wasserstoff den Raum allmählich vollständig ausfüllt und, da er sich in hochkomprimiertem Zustand befindet, ein weiteres Aufsteigen der Wasserdämpfe verhindert. — Anton Messerschmitt<sup>6)</sup> hat das Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen mittels Wasserdampf und reduzierender Gase dadurch verbessert, daß er als Kontaktkörper solche aus kompaktem Eisen bestehende Gegenstände verwendet, welche bei möglichst geringer Eisenmasse den Gasen eine große Oberfläche darbieten. Gute Wirkungen erzielt man z. B. dann, wenn man Eisenrohre von verhältnismäßig kleinem Querschnitte verwendet, die dann sowohl an ihrer Innen- als auch an ihrer Außenfläche mit den Gasen in Berührung kommen, so daß beide Flächen an den sich abspielenden Reaktionen teilnehmen; die Wirkung kann durch Durchlochung der Eisenrohre noch gesteigert werden.

Während George François Joubert<sup>7)</sup> zur Gewinnung von Wasserstoff die Umsetzung zwischen Silicium oder Ferrosilicium bzw. Siliciumspiegel und Alkalilösungen von hohem Siedepunkt (entsprechend einer Konzentration von 35—40° Bé.) empfiehlt, läßt Friedrich Bergius<sup>8)</sup> Wasser in flüssigem Zustand bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines Katalysators, der wie z. B. Thallium- oder Manganverbindungen in Wasser löslich ist, auf Kohle

(1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2071; Angew. Chem. 26, II, 688 (1913); Johannes Schilling, D. R. P. 258 736 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1480; Angew. Chem. 26, II, 325 (1913); A. P. Schleicher, Z. f. Elektrochem. 18, 998 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 229; A. Smits, Z. physikal. Chem. 83, 221 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 336; Spezialfabrik für Aluminiumspulen und -leitungen, G. m. b. H., D. R. P. 254657 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 355; Arthur Stähler und John Jacob Elbert, Ber. 46, 2060 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 747; Angew. Chem. 26, II, 564 (1913); J. H. Stansbie, J. Soc. Chem. Ind. 32, 311 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1911; Angew. Chem. 26, II, 551 (1913); J. Stark, Physikal. Z. 14, 497 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 219; Hugo Strache, D. R. P. 253 705 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 79; Bruno Thiem, D. R. P. 256 675 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1078; Angew. Chem. 26, II, 171 (1913); J. R. Thompson, Physikal. Z. 14, 11 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 594; O. F. Towner, J. Chim. phys. 11, 249 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 569; Wilhelm Väubel, Angew. Chem. 25, 2300 (1912); H. v. Warthenberg, Physikal. Z. 13, 1123 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 140; Fritz Weigert, Ber. 46, 815 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1488; E. Weintraub, J. Ind. Eng. Chem. 5, 106 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1327; Angew. Chem. 26, II, 592 (1913) und Heinrich Wieland, Ber. 46, 3327 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2087.

<sup>4)</sup> D. R. P. 254 593 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 343; Angew. Chem. 26, II, 21 (1913).

<sup>5)</sup> D. R. P. 262 831 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, II, 727; Angew. Chem. 26, II, 516 (1913).

<sup>6)</sup> D. R. P. 263 390 (1912); 266 863 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1903 u. 2012.

<sup>7)</sup> D. R. P. 262 635 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 727; Angew. Chem. 26, II, 516 (1913).

<sup>8)</sup> D. R. P. 259 030 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1640; Angew. Chem. 26, II, 305 (1913).

einwirken. Das gebildete Gasgemisch besteht aus Wasserstoff und Kohlendioxyd. — Um aus geringen Mengen von Kohlendioxyd enthaltendem Wasserstoff reinen Wasserstoff zu gewinnen, wäscht die Badische Anilin- & Soda-fabrik<sup>9)</sup> das mit etwa 1% Kohlendioxyd verunreinigte Gas unter einem Drucke von 50 Atm. und bei 200° mit einer 80%igen Lösung von Natriumhydroxyd. — Zur vollständigen Trennung des Wasserstoffs vom Kohlendioxyd hat die Maschinenbau-Anstalt Humboldt<sup>10)</sup> einen Apparat konstruiert, auf den aufmerksam gemacht sei.

Besondere Erwähnung mag noch eine für Laboratoriumszwecke geeignete Methode finden, um elektrolytisch reinen Wasserstoff zu entwickeln. Gewöhnlich enthalten die elektrolytisch entwickelten Gase Beimengungen des an der anderen Elektrode entstehenden Gases, das durch Diffusion oder Konvektion von einer Elektrode zur anderen gelangt. Um dies zu vermeiden, verwendet W. Gade<sup>11)</sup> ein U-förmiges Elektrolysiergefäß mit drei Elektroden. Die dritte Elektrode befindet sich in dem einen Schenkel im unteren Ende und ist mit der im anderen Ende des Schenkels befindlichen Elektrode durch einen Widerstand verbunden. Wird an diesen beiden Elektroden Wasserstoff entwickelt, so spült der an der dritten Elektrode entwickelte Wasserstoff den durch die Lösung diffundierenden Sauerstoff aus und verhindert also seinen Zutritt zur anderen Kathode. Das Verfahren ist mutatis mutandis natürlich auch zur Gewinnung von reinem Sauerstoff verwendbar.

Eine interessante Mitteilung über die Eigenschaften des Wasserstoffs verdankt man Walter Wahl<sup>12)</sup>, dem es gelungen ist, Wasserstoff zum Erstarren zu bringen und krystallographisch zu untersuchen. Nach seinen Befunden krystallisiert das erstarrte Gas regulär, und zwar scheinen die beobachteten isotropen Krystallformen Trisoktaeder oder Hexoktaeder zu sein. Die Krystallisationsgeschwindigkeit von Wasserstoff ist überraschend groß, obwohl man sich dabei ja nur 20° über dem absoluten Nullpunkt befindet.

Bei der Messung von elektromotorischen Kräften in zähen organischen Flüssigkeiten erkannte Ernst Wilke<sup>13)</sup> die gewöhnliche Wasserstoffelektrode als ungenau, weil die Diffusion des Gases innerhalb der Flüssigkeit sehr gering ist. Wilke hat diese Schwierigkeit durch Konstruktion einer neuen Elektrode beseitigt. Diese besteht aus einem dünnwandigen Capillarrohr aus Platin oder Palladium, welches mit Wasserstoff unter hohem Drucke gefüllt wird; der Wasserstoff diffundiert dann durch die Wand und bestimmt das Potential der Elektrode. Um dauernd konstante Werte zu erhalten, muß man den Druck konstant halten und alle Verunreinigungen des Wasserstoffs sorgfältig ausschließen.

N. M. Bell<sup>14)</sup> hat die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung aus Chlorkaliklösungen eingehender studiert und gefunden, daß sie durch geringe Mengen von Kobaltnitrat sehr stark beschleunigt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration der Komponenten proportional und entspricht im großen und ganzen einer unimolekularen Zersetzung. Die Reaktion wird durch Schütteln, sowie durch die Reihenfolge, in welcher man die Komponenten miteinander vermischt, beeinflußt, und ebenso ist die Temperatur für den Verlauf der Sauerstoffentwicklung ausschlaggebend insofern, als eine Erhöhung der Temperatur um 10° die Geschwindigkeit nahezu verdreifacht. Säuren beschleunigen die Reaktion, und zwar ungefähr um 50% bei  $1/50$ -n. Lösung der Säure; Alkalien verzögern sie, und zwar um 50% bei  $1/200$ -n. Lösung. Beschleunigung und Verzögerung sind von der Wasser-

<sup>9)</sup> D. R. P. 254 043 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 79.

<sup>10)</sup> D. R. P. 253 706 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 79.

<sup>11)</sup> Ann. d. Physik [4] 41, 289 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 333.

<sup>12)</sup> Proc. Roy. Soc. 88, A, 61 (1913); Z. physikal. Chem. 84, 112 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1087; II, 746.

<sup>13)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 857 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2078; Angew. Chem. 26, III, 591 (1913).

<sup>14)</sup> Z. anorg. Chem. 82, 145 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1022.

stoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration abhängig. Manche Elektrolyte wirken beschleunigend, manche verzögernd; manche üben gar keinen Einfluß auf den Verlauf der Umsetzung aus, und es ist unmöglich, aus der chemischen Verwandtschaft eines beliebigen Metalls Schlüsse auf sein Verhalten bei dieser Reaktion zu ziehen. Interessant ist, daß auch Nickel- und Eisensulfat die Sauerstoffentwicklung beschleunigen. Ersteres wirkt ebenso stark wie Kobaltnitrat; die Wirkung des Eisensalzes dagegen ist nur 1,5% von derjenigen der Kobaltverbindung. — Ein beim Erhitzen Sauerstoff abgebendes Reaktionsgemisch wird nach Carl Zeiss<sup>15)</sup> vorteilhaft dadurch bereitet, daß man Chlorat oder Perchlorat mit einem zweckmäßig in Form seines Oxydes, Hydroxydes oder Carbonates angewandten Metalle mischt, dessen höchstes Oxydationsprodukt noch nicht den Charakter einer Säure besitzen, und dessen Chlorid sich bei derjenigen Temperatur, bei welcher das Gemenge den Sauerstoff abgibt, noch nicht zersetzt. Als besonders wirksames Metall wurde in dieser Hinsicht Barium erkannt, denn von seinen Verbindungen ist schon 1 Teil auf 100 Teile Chlorat oder Perchlorat imstande, den Chlorgehalt des Sauerstoffs von 0,2% auf nur noch 0,01% herabzudrücken. — Wie die Chemischen Werke vorm. Heinrich Byk<sup>16)</sup> gefunden haben, wird Sauerstoff sehr leicht erhalten dadurch, daß man Permanganate unter Ausschluß von Säuren bei Gegenwart von Wasser auf Perborate, Percarbonate oder Perphosphate in etwa äquivalenten Mengen einwirken läßt. Die Gasentwicklung ist sehr stürmisch und in kurzer Zeit beendet.

Walter Wah<sup>17)</sup> ist es gelungen, auch Sauerstoff zur Kristallisation zu bringen. Das verflüssigte Gas krystallisiert nur langsam und zeigt in festem Zustande zwischen gekreuzten Nikols Auslösung bzw. Doppelbrechung. Die Sauerstoffkrystalle treten in zwei polymorphen Formen auf, von denen die eine hexagonal ist, und die beide durch einen Umwandlungspunkt voneinander getrennt sind. Der von Estreicher angegebene Schmelzpunkt des festen Sauerstoffs ( $-227^{\circ}$ ) scheint diesem Umwandlungspunkt zu entsprechen, während der wahre Schmelzpunkt bei  $-219^{\circ}$  oder  $-218,4^{\circ}$  liegt. Die Sauerstofftension in diesem Umwandlungspunkt beträgt 1,12 mm. Es ist bemerkenswert, daß der Sauerstoff sich den übrigen Elementen der Schwefelgruppe auch in bezug auf die Polymorphie anschließt.

Leitet man Ozon bei tiefer Temperatur in flüssiges Ammoniak, so färbt sich dieses, wie W. Manchot<sup>18)</sup> gefunden hat, genau so wie Kaliumhydroxyd intensiv orangerot. Vollkommen trockenes Ammoniak wird in einem lebhaften Strome von starkem (10–11%igen) Ozon bei gegen  $-70^{\circ}$  orangerot; die Farbe verblaßt beim Erwärmen von  $-65^{\circ}$  an. Werden dem Ammoniak ein paar Tropfen Wasser zugesetzt, so ist die Färbung bei etwas höherer Temperatur beständiger, d. h. durch Zugabe von wenig Wasser wird die Temperaturgrenze, bei welcher die Erscheinung verschwindet, hinaufgerückt. Gibt man dagegen sehr viel Wasser hinzu, so hat dieses die entgegengesetzte Wirkung zur Folge. In wasserfreien Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther, absolutem Alkohol, welche mit Ammoniakgas gesättigt sind, lassen sich die Färbungen auch bei sehr niedrigen Temperaturen nicht erzielen. Auch flüssige organische Amine liefern keine ähnlichen Färbungen, jedoch läßt sich nach der Behandlung mit Ozon bei ihnen wie bei Ammoniak nach vorsichtigem Ansäuern unter sehr guter Kühlung eine intensive Wasserstoffperoxydreaktion mit Titanschwefelsäure beobachten. Es findet also jedenfalls Reaktion statt, nur verläuft sie anders wie bei Ammoniak. Dieser Unterschied zeigt sich auch deutlich, wenn man mit flüssiger Luft kühlte. Bei Ammoniak beginnt unter diesen Umständen von den oberen wärmeren Teilen her eine intensive Rotfärbung nach der kälteren Mitte des U-Rohres vorzuschreiten, wobei das

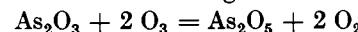
<sup>15)</sup> D. R. P. 259 575 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1798; Angew. Chem. 26, II, 305 (1913).

<sup>16)</sup> D. R. P. 257 535 (1913); Angew. Chem. 26, II, 233 (1913).

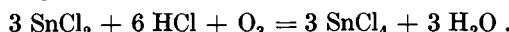
<sup>17)</sup> Proc. Roy. Soc. 88, A, 61 (1913); Z. physikal. Chem. 84, 112 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1087; II, 746.

<sup>18)</sup> Ber. 46, 1089 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1657.

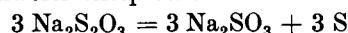
blaue flüssige Ozon allmählich verschwindet; eine Explosion wurde dabei nicht beobachtet. Mit flüssigem Dimethylamin und ähnlich mit flüssigem Trimethylamin aber treten auch an den wärmeren Teilen des Rohres keine Färbungen auf. Nimmt man das Gefäß aus der flüssigen Luft heraus, so erfolgt nach einigen Minuten eine Explosion, deren Heftigkeit von der Konzentration des Ozons abhängig ist. Diese Reaktion des Ozons mit Ammoniak ist sehr empfindlich, und der die Reaktion begünstigenden Gegenwart von Wasser kommt dabei jedenfalls eine besondere Bedeutung zu. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Reaktion des Ammoniumhydroxyds,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , das bei den angewandten niedrigen Temperaturen wohl beständiger und in den wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich sein könnte. — Reaktionen des Ozons mit verschiedenen anorganischen Verbindungen hat Yoshihito Yamamuchi<sup>19)</sup> studiert. Die von ihm beobachteten Ergebnisse sind folgende: Arsentrioxyd wird nach der Gleichung:



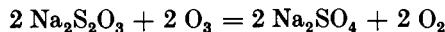
glatt zum Pentoxyd oxydiert. Die Überführung von Stannosalzen in Stannosalze vollzieht sich nach der Gleichung:



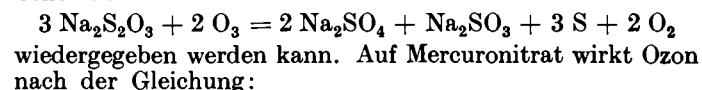
Bei der Einwirkung von Ozon auf Natriumthiosulfat findet zunächst eine katalytische Zersetzung des Thiosulfats in Sulfit und Schwefel entsprechend der Gleichung:



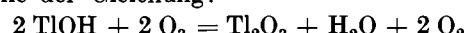
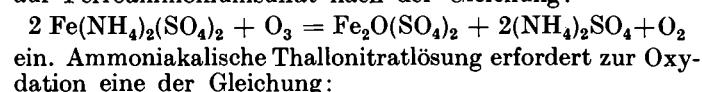
statt; in einem zweiten Stadium der Reaktion werden dann zwei von den drei gebildeten Molekülen Sulfit nach der Gleichung:



zu Sulfat oxydiert, so daß die Gesamtreaktion durch das Schema:



auf Ferroammoniumsulfat nach der Gleichung:



entsprechende Menge Ozon. Da die Oxydation schnell und vollkommen verläuft, und da das gebildete Thallioxyd leicht gewogen werden kann, dürfte diese Reaktion eine geeignete Methode zur gravimetrischen Bestimmung des Ozons darstellen.

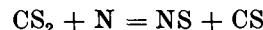
In den beiden letzten Jahresberichten ist auf die interessanten Mitteilungen, die R. J. Strutt über die chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs veröffentlicht hat, aufmerksam gemacht worden. In der Zwischenzeit haben sich nun auch andere Forscher mit dem Studium dieser merkwürdigen Verhältnisse beschäftigt und sind zu anderen Auffassungen über die von R. J. Strutt beobachteten Vorgänge gekommen. So nimmt F. Comte<sup>20)</sup> an, daß der von R. J. Strutt benutzte Stickstoff noch Sauerstoff enthält, und daß die orangegelbe, wolkenartige Luminescenz, die man hinter dem Entladungsraume beobachtet, wenn man elektrische Entladungen bei Drucken von 1–10 mm durch strömenden Stickstoff gehen läßt, auf eine Reaktion zwischen Sauerstoff und gewöhnlichem Stickstoff zurückzuführen ist und nicht auf der Bildung einer chemisch aktiven Modifikation des Stickstoffs beruht. Wird nämlich Bombenstickstoff zur Reinigung über glühendes Kupfer geleitet, so daß er beim Eintritt in eine Phosphorpipette keine Nebelbildung mehr zeigt, und wird das so gereinigte Gas außerdem noch durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd von Kohlendioxyd und Wasser befreit, so erscheint die unter dem Einfluß der elektrischen Entladung beobachtete Luminescenz nur noch sehr schwach als kaum merklicher gelber Saum um das blaue Entladungslicht. Wird dagegen der Stickstoff sys-

<sup>19)</sup> Am. Chem. J. 49, 55 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1391.

<sup>20)</sup> Physikal. Z. 14, 74 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 994.

matisch mit Sauerstoff verunreinigt, so nimmt die Lichterscheinung bedeutend an Intensität zu, erreicht bald ein Maximum und geht bei weiterer Steigerung des Sauerstoffgehaltes wieder verloren, falls der Druck im Entladungsgefäß nicht größer als 1 mm ist. Bei höherem Drucke, z. B. von 10 mm, bekommt man die Luminescenz auch in gewöhnlicher Luft; ihre Farbe ist dann aber weißlicher als bei niedrigerem Drucke. Auch Erich Tieck<sup>21)</sup> ist zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt wie F. Comte; auch er nimmt an, daß die von R. J. Strutt beschriebenen Erscheinungen dem wirklich reinen Stickstoff nicht zu kommen, sondern an einen gewissen Sauerstoffgehalt gebunden sein dürften. Ebensowenig spricht für die Strutt'sche Erklärung seiner Versuche eine erneute Untersuchung von E. Percival Lewis<sup>22)</sup> über den Ursprung der Banden im Spektrum des aktiven Stickstoffs. Das Nachglimmen in Stickstoff, der von einer kondensierten Entladung durchsetzt wird, zeigt ein Spektrum, das für gewöhnlich die von Deslandres und anderen Forschern dem Stickoxyde zugeschriebene „dritte Gruppe“ der Stickstoffbanden enthält. Die Banden der dritten positiven Gruppe treten, wie jetzt durch erneute Untersuchungen dargetan wurde, im Spektrum des Nachleuchtens immer nur dann auf, wenn der Stickstoff sehr kleine Spuren von Sauerstoff enthält — auch geringe Spuren von Stickoxydul oder von Stickoxyd rufen die gleiche Wirkung hervor —; sie fehlen, wenn das Gas von den Verunreinigungen vollständig befreit worden ist. A. Koenig und E. Elöd<sup>23)</sup> dagegen konnten die von R. J. Strutt gemachten Beobachtungen bestätigen. Sie fanden, daß die Intensität und Dauer des Nachleuchtens abhängig vom Gasdrucke ist; je niedriger dieser ist, um so länger dauert die Luminescenz an. Die Beobachtung F. Comtes, daß bei 10 bis 15 mm Druck in Bombenstickstoff ein schön blaues Nachleuchten auftritt, erklären sie durch die Annahme, daß außer Sauerstoff noch andere Verunreinigungen, z. B. kohlenstoffhaltige Gase aus dem Hahnfett, in dem Gase vorhanden waren. Denn sehr geringe Spuren von Kohlenwasserstoffen, die im Spektrum der Entladungsbahn kaum noch erkennbar sind, beeinflussen das Nachleuchten erheblich. Bei fortschreitender Reinigung des Stickstoffs von fremden Gasen, insbesondere von Sauerstoff, wird das Nachleuchten nicht schwächer, sondern stärker und von immer längerer Lebensdauer. Deshalb nehmen A. Koenig und E. Elöd an, daß das gelbe Nachleuchten mit dem Entstehen von aktivem Stickstoff bei der Entladung zusammenhängt. Selbstverständlich hat auch R. J. Strutt<sup>24)</sup> zu diesen Fragen das Wort genommen. Er weist darauf hin, daß bei allen Versuchen sauerstofffreier Stickstoff zur Anwendung gelangte, und daß das Nachleuchten um so stärker auftritt, je reiner und von Sauerstoff freier der Stickstoff ist. Er hält es für möglich, daß F. Comte die Erscheinung aus dem Grunde nicht erhielt, weil andere, vielleicht durch den Prozeß der Sauerstoffentfernung hereinbrachte Verunreinigungen störend wirkten. In einer weiteren Abhandlung weist R. J. Strutt<sup>25)</sup> mit Hilfe einer gegen früher verbesserten Versuchsmethode nach, daß die Gegenwart von Spuren von Sauerstoff im Stickstoff nicht erforderlich oder günstig für das Auftreten der Erscheinung ist, die nach seiner Ansicht auf der Bildung einer aktiven Modifikation des Stickstoffs beruht. Der durch Phosphor gereinigte Stickstoff enthält sicher nicht mehr Sauerstoff als 1 Teil auf 1000 Teile, und seine Reinigung über rotglühendem Kupfer beeinflußt die Ergebnisse nicht. Zugabe von Sauerstoff stört den Effekt, der durch eine Beimischung von 2% Sauerstoff vollständig aufgehoben und durch Spuren von Wasserdampf ungünstig beeinflußt wird; Wasserstoff und Kohlendioxid wirken als Verunreinigungen

weniger schädlich. Folgende neue Reaktionen werden beschrieben: Dämpfe von Quecksilber, Cadmium, Zink, Arsen, Natrium und Schwefel geben mit aktivem Stickstoff die entsprechenden Nitride — Parallelversuche unter sonst gleichen Bedingungen mit gewöhnlichem Stickstoff ergaben negative Resultate. — Schwefelkohlenstoff liefert einen blauen, polymeren Schwefelstickstoff,  $[(NS)x]$ , der in Benzol und Chloroform unlöslich ist, durch starke Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert wird und beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt. Außerdem bildet sich an den kühleren Teilen des Gefäßes ein brauner Niederschlag, der sich in heißer konz. Salpetersäure zu einer purpurbraunen, in konz. Salpetersäure zu einer roten Flüssigkeit löst. Diese Substanz ist ein Polymeres des Kohlenstoffmonosulfids; die Reaktion scheint, abgesehen von den unbekannten Molargewichten der Substanzen nach der Gleichung:



zu verlaufen. Dämpfe von Chlorschwefel geben mit aktivem Stickstoff einen hellgelben Niederschlag, der ganz oder teilweise aus gewöhnlichem Schwefelstickstoff besteht. Ähnlich verhält sich Schwefelwasserstoff, der bei der Reaktion eine blaue, die Banden des Schwefels zeigende Luminescenz liefert. Stanni- und Titanchlorid reagieren unter Bildung weißer Niederschläge; das Reaktionsprodukt des Titan-tetrachlorids enthält neben Titan und Chlor auch Stickstoff. Von organischen Verbindungen wurden in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit mit aktivem Stickstoff untersucht: Acetylen, Benzol, Pentan, Methylbromid, Äthylchlorid, Äthyljodid, Chloroform, Bromoform, Äthylchlorid, Äthylidenchlorid, Diäthyläther und Kohlenstofftetrachlorid. Mit Ausnahme des letzteren liefern alle untersuchten Verbindungen freien Cyanwasserstoff, dagegen kein Cyan; ist Chlor anwesend, so wird Chloryan gebildet. Benzol liefert Benzonitril und wahrscheinlich auch Phenylcarbylamin. Die Intensität des Cyanspektrums, welches bei der Reaktion organischer Substanzen mit aktivem Stickstoff zu beobachten ist, steht in keinem Zusammenhange mit der Menge des gebildeten Cyanwasserstoffs. Während beispielsweise mit Benzol das Cyanspektrum kaum zu sehen ist, tritt es mit Acetylen sehr intensiv auf, obwohl in beiden Fällen Cyanwasserstoff in verhältnismäßig großer Menge entsteht. Man sieht, man hat es hier mit sehr interessanten Reaktionen zu tun, und man wird mit Spannung den weiteren Verlauf der Diskussion zwischen R. J. Strutt und seinem wissenschaftlichen Gegnern erwarten. Vielleicht kann schon im nächsten Jahresberichte über die Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Auffassung berichtet werden.

In den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>26)</sup> ist gefunden worden, daß man die Gewinnung von Schwefel und Sulfaten aus Laugen, welche Sulfite, Bisulfite oder auch diese Verbindungen zugleich mit Thiosulfaten enthalten, in einfacher Weise dadurch bewirken kann, daß man diesen Laugen Polythionate zusetzt. Es gelingt dann schon durch Erhitzen in offenen Gefäß, eine glatte Umsetzung in Schwefel und Sulfate herbeizuführen. Die Menge des Polythionatzusatzes kann in den weitesten Grenzen schwanken, doch empfiehlt es sich nicht, unter 3—4% des Gesamtgewichtes des Salzgemenges herunterzugehen. Ebenfalls in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>27)</sup> hat man beobachtet, daß man schwefligsaure Salze unter Druck in ruhig und glatt verlaufender quantitativer Reaktion in Schwefel und Sulfate überführen kann, wenn man nicht von Bisulfiten, sondern von einem Gemische von Sulfit und Bisulfit ausgeht. Zweckmäßig verwendet man auf annähernd 2 Mole Bisulfit etwa 1 Mol. Sulfit, wobei dann nach der Gleichung:



vollständige Umsetzung der gesamten vorhandenen schwefeligen Säure in Schwefel und Sulfat eintritt, ohne daß in

<sup>26)</sup> D. R. P. 264 920 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1347; Angew. Chem. 26, II, 632 (1913).

<sup>27)</sup> D. R. P. 265 167 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1437; Angew. Chem. 26, II, 631 (1913).

<sup>21)</sup> Ber. 46, 340 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 994.

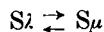
<sup>22)</sup> Philos. Magazine [6] 25, 826 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 572.

<sup>23)</sup> Physikal. Z. 14, 165 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1263.

<sup>24)</sup> Physikal. Z. 14, 215 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1569.

<sup>25)</sup> Proc. Roy. Soc. 88, A, 539 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 931. S. auch noch F. Russ, Österr. Chem.-Ztg. [2] 15, 316 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 216 und W. Jeavons, Proc. Roy. Soc. 89, A, 187 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1200.

irgend einem Stadium der Reaktion freie Schwefelsäure in wesentlicher Menge vorhanden ist, und ohne daß störende Drucksteigerungen auftreten. — Über die Färbung des Schwefels hat A. L. W. E. van der Veene<sup>28)</sup> Versuche angestellt. Wird rein gelber, grob kristallinischer Schwefel durch Erhitzen in flüssigen Zustand versetzt, so bekommt er bekanntlich eine bräunliche Farbe, welche in der zweiten dünnflüssigen Phase ihre tiefste, grünlich-schwarze Tönung erreicht. Wird nun eine solche Flüssigkeit nicht äußerst vorsichtig der Abkühlung überlassen, so erstarrt sie mit rötlicher, grünlicher oder sogar schwarzer Farbe. So hergestellte Produkte haben ihre Farbe 2 Jahre lang unverändert behalten. Mit diesem Laboratoriumsbefunde dürften die abweichenden Colorite der Schwefelkrusten und mancher Schwefelkristalle eine befriedigende Erklärung finden. — A. H. W. Aten<sup>29)</sup> macht uns mit einer neuen Modifikation des Schwefels, richtiger gesagt, mit einer neuen Molekülart des Schwefels bekannt. Nach Aronstein und Meihuizen<sup>30)</sup> ist eine Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür, welche bei einer bestimmten Temperatur gesättigt ist, nicht mehr gesättigt, wenn sie auf 170° erwärmt worden ist. Eine bei 20° gesättigte Lösung kann nach dem Erhitzen auf 170° noch etwa ebensoviel Schwefel aufnehmen, als ursprünglich gelöst war. Aus den Untersuchungen von Rotinjan<sup>31)</sup> geht hervor, daß die Viscositätsänderungen des flüssigen Schwefels bei Zusatz von Jod sich nicht durch die einfache Annahme deuten lassen, daß ein Gleichgewicht:



in der Flüssigkeit existiert. Eigene Versuche von A. H. W. Aten lehren, daß beim Erhitzen von Schwefel in Schwefelchlorür auf 170° der Schwefel, welcher als  $S\downarrow$  vorhanden war, ganz oder teilweise verschwindet; er geht also entweder in eine andere Modifikation bzw. in eine andere Molekülart über, oder er bildet eine höhere Schwefelverbindung mit dem Schwefelchlorür. Diese Möglichkeiten sind nun mit Hilfe des Studiums der Löslichkeitskurve des rhombischen Schwefels in Schwefel-Schwefelchlorürmischungen untersucht worden, die auf eine gegebene Temperatur erhitzt und dann abgekühlt wurden. Durch eine eingehende Untersuchung ist A. H. W. Aten dazu gekommen, den beiden Molekülarten, der löslichen  $S\downarrow$  und der unlöslichen  $S\mu$  noch eine dritte,  $S\tau$  hinzufügen zu können. Leider blieben bisher alle Versuche,  $S\tau$  aus Toluollösung bei Zimmertemperatur im reinen Zustande darzustellen, erfolglos, da sie nur zur Isolierung von  $S\mu$  führten. Es konnte gezeigt werden, daß beim Verdampfen von Lösungen  $S\tau$  sich in  $S\mu$  transformiert; doch gelang es, die Verdampfung so zu leiten, daß  $S\tau$  erhalten blieb und sich nur spurenweise in  $S\mu$  verwandelte.  $S\tau$  scheint mit dem sogenannten „krümligen Schwefel“ von Magnus<sup>32)</sup> identisch zu sein. — Eine auf Veranlassung von H. B. Baker von W. H. Watson<sup>33)</sup> durchgeführte Untersuchung zeigte, daß das Glühhen des Schwefels beim Überleiten von Luft unterhalb seiner Entzündungstemperatur sich als ein leuchtendes Flackern über den erhitzten Teil und die an die Ofenseiten angrenzenden Teile darstellt, aber niemals an der Oberfläche des Schwefels erscheint. Die Luft wird hierbei mit Schwefeldämpfen beladen, welche bei fallender Temperatur sich in Form von aus sehr kleinen Teilchen bestehenden Nebeln und Wolken niedersetzen. Die Oxydation dieses fein verteilten Schwefels ist es, welche zur Erscheinung des Glühens oder der „Phosphorescenz“ Anlaß gibt. Es hat sich aber kein Anzeichen dafür ergeben, daß eine andere Oxydationsstufe als die von Schwefeldioxyd gebildet wird. Der fein zerteilte Schwefel oxydert sich nicht nur leicht,

<sup>28)</sup> Z. f. Krystallogr. **52**, 511 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 843.

<sup>29)</sup> Z. physikal. Chem. **81**, 257 (1912); **83**, 442 (1913); Chem. Zentralbl. 1913 I, 683; II, 653.

<sup>30)</sup> Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **98**, 1.

<sup>31)</sup> Z. physikal. Chem. **62**, 609 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 381.

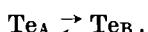
<sup>32)</sup> Pogg. Ann. **100**, 130 (1957); **141**, 432 (1970).

<sup>33)</sup> Chem. News **108**, 187 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2025.

sondern greift auch Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur an und bildet damit schwarze Häutchen der Sulfide.

Eine von Pietro Fenaroli<sup>34)</sup> mitgeteilte Studie über Selen als Färbemittel für Natrium-Kalk-Silicatgläser führte zu folgenden Ergebnissen: fügt man Selen zu einer Glasmasse hinzu, so würde diese keine charakteristische Rotfärbung geben, wenn nicht gleichzeitig eine starke Reduktion stattfindet. Diese Reduktion kann durch Zusatz von Kohle oder durch Beührung der Glasmasse mit einer reduzierenden Flamme bewirkt werden. Das Selenpigment, welches die Rotfärbung von Natrium-Kalk-Silicatgläsern verursacht, befindet sich im Zustand einer wahren Lösung. Dasjenige in einer Glasmasse enthaltene Selen dagegen, welches durch ungenügende Reduktion nicht vollständig oder nur teilweise seine Farbe zu entwickeln in der Lage war, ist in dem Glase nur in beschränkter Menge löslich; jenseits dieser Grenze verursacht es kolloide Lösungen, die blaue Fluorescenz, aber keine charakteristische Farbe aufweisen.

William Conger Morgan<sup>35)</sup> hat vergeblich versucht, Tellur von eventuell vorhandenen Beimengungen eines höheren Elements der Schwefelgruppe zu befreien, indem er das Material vielfachen Hydrolysen unterwarf. Es ist ihm, wie allen anderen Forschern, die sich geeigneter Analysenmethoden bedient haben, nicht gelungen, einen Beleg für die Angaben von Browning und Flint<sup>36)</sup> erbringen zu können, nach denen ja bei fraktionierter Hydrolyse von Tellurtetrachlorid die Endfraktionen ein abweichendes Atomgewicht besitzen sollen. Alle Versuche, die Morgan anstellte, ergaben für Tellur immer Atomgewichtszahlen, die um 127,2 lagen. — Über die elektrische Leitfähigkeit des Tellurs, die er an drei polierten Tellurstücken mit parallelen Flächen und von 0,5—2 mm Dicke untersuchte, hat Paule Collette<sup>37)</sup> berichtet. Gefunden wurde, daß die kristalline Orientierung ohne Einfluß ist. Bei der Untersuchung der Wirkung des Druckes auf den Widerstand ergab sich, daß dasselbe, was wohl den mangelhaften Kontakten zuzuschreiben ist, unterhalb eines gewissen Druckes — nämlich 30—40 g pro qmm — sehr unregelmäßig wechselte; jenseits dieses Druckes bleibt der Widerstand bei gegebener Potentialdifferenz bis zu einem bestimmten Drucke konstant, um dann mit wachsenden Drucken etwas zu sinken. Wenn durch das Tellur ein elektrischer Strom ungefähr eine Minute lang hindurchgegangen ist, so tritt eine elektromotorische Kraft auf, deren Größe und Sinn von der Natur der Kontakte abhängen. Geht der elektrische Strom mehrere Sekunden durch das Tellur hindurch, so ist der beobachtete Widerstand eine Funktion dieser Zeit; beträgt diese Zeit aber nur den Bruchteil einer Sekunde, so ist der Widerstand für jede Stromstärke eine bestimmte, von der Zeit des Stromdurchgangs unabhängige Größe. — Aus einer, für die Chemie des Tellurs hochwichtigen Abhandlung, die Ernst Cohen und J. F. Crome<sup>38)</sup> veröffentlicht haben, ist zu entnehmen, daß man das Tellur den dynamisch-allotropen Stoffen zuzählen hat, daß also seine Eigenschaften in hohem Maße mit seiner Vorgeschichte zusammenhängen. Unter anderem wurde festgestellt, daß sich die Dichte von Präparaten, die während einiger Zeit auf der Schmelztemperatur erhitzt worden waren, und die Dichte von solchen Präparaten, welche man in der Nähe der Zimmertemperatur dargestellt hatte, bei einer dazwischenliegenden Temperatur 350° einander nähern. Die Temperaturänderung verursacht eine Verschiebung des Gleichgewichts:



<sup>34)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 1149 (1912); Sprechsaal **45**, 658 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 71; Angew. Chem. **26**, II, 42 u. 283 (1913).

<sup>35)</sup> J. Am. Chem. Soc. **34**, 1669 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 502.

<sup>36)</sup> Am. J. sci. (Silliman) [4] **28**, 347 (1909). Vgl. auch William R. Flint, J. Am. Chem. Soc. **34**, 1325 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2019.

<sup>37)</sup> Compt. rend. **156**, 1943 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1656.

<sup>38)</sup> Z. physikal. Chem. **82**, 87 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1262.

Aus allem geht hervor, daß sämtliche in der Literatur bisher angegebenen sogenannten „Konstanten des Tellurs“ mit Ausnahme des Atomgewichtes zu streichen sind.

Außerst wertvolle Studien über die Triade Sch w e f e l, S e l e n und T e l l u r haben E. Beckmann<sup>39)</sup>, sowie E. Beckmann und R. Hanslian<sup>40)</sup> aus dem neu-gegründeten Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie veröffentlicht. Die wichtigen Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich leider in einem Jahresberichte nicht kurz wiedergeben, so daß die Fachgenossen auf das Studium der Originalabhandlungen verwiesen werden müssen.

In gleicher Weise, wie er die krystallographischen Eigen-schaften von festem Wasserstoff und Sauerstoff untersuchte, hat Walter Wah<sup>41)</sup> die krystallographi-schen Verhältnisse des festen Chlors und Bro m s festgestellt und mit denjenigen des J o d s verglichen. Alle drei Halogene krystallisieren rhombisch und vermögen miteinander vollkommene Reihen von Misch-krystallen zu bilden, so daß sie also auch vollkommen iso-

$\varphi$	307	266	240	173	147
10000 $\mu$	0,287	2,44	3,89	7,92	14,46

Zur Erklärung der Leitfähigkeit ist es das Natürlichste, anzunehmen, daß die sich in der Lösung bildenden Verbindungen JBr und JBr<sub>3</sub> in Ionen zerfallen. Die bemerkbare Leitfähigkeit der Lösungen von Jod in Brom steht im Widersprache zu der Hypothese, nach welcher die Leitfähigkeit durch den hohen Wert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedingt wird. Der Vergleich der Lösungen von Jod in Brom mit derjenigen von Kaliumbromid in Brom, welche den Strom nicht leiten, zeigt die Unhaltbarkeit der angeführten Hypothese, nach welcher die Elektrolyte in „gute“ oder „typische“, wie Kaliumbromid, und „schlechte“ eingeteilt werden. Nach den vorliegenden Untersuchungen wird die elektrische Leitfähigkeit bedingt durch die elektrochemische Gegenseitigkeit des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels.

Eine sehr interessante Untersuchung über das Zus a n d s d i a g r a m m des Phosphors hat W. A. Wah<sup>44)</sup> veröffentlicht. Man kann dieser Abhandlung die folgenden Tatsachen entnehmen: nach B a k h u i s R o o z e b o o m stehen der weiße und der rote Phosphor zueinander im Monotropieverhältnis. Da indessen die Umwandlungs geschwindigkeit der labilen weißen Form in die stabile rote unterhalb 200° unmerklich ist, so scheint die unbeständige Modifikation unter gewöhnlichen Verhältnissen stabil zu sein. Die Einwände, welche von R. Wegscheider und F. Kaufle r gegen diese Theorie gemacht worden sind, erscheinen hinfällig, da durch die Versuche am Benzophenon bewiesen worden ist, daß tatsächlich monotrop polymorphe Fälle vorkommen, in welchen die instabile Modifikation praktisch nicht in die stabile übergeführt werden kann. Ein etwas anderes Zustandsdiagramm hat P. Jolibois<sup>45)</sup> aufgestellt, und nach E. Cohen und Oliej<sup>46)</sup> besteht der rote Phosphor aus einer Lösung von weißem in H i t t o r f schem Phosphor. Alle diese Zustandsdiagramme geben aber das Verhalten des Phosphors in seinen verschiedenen Zuständen nicht vollständig wieder. Die Untersuchungen über die Dampfdrucke des roten und des weißen Phosphors ließen es nun fraglich erscheinen, ob die Schmelze des roten Phosphors mit derjenigen des weißen identisch ist. Um Anhaltspunkte für die Beschaffenheit der Schmelzen zu gewinnen, wurde Schenck'scher roter Phosphor in starkwandigen Capillaren aus Jenaer Borosilikat glas erhitzt. Das hellrote Produkt wurde dunkler, bei 500° fast schwarz, sinterte bei 600° zusammen und schmolz zu einer gelben, leichtbeweglichen Flüssigkeit, die die Wan-

<sup>39)</sup> Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913, 886; Chem. Zentralbl. 1913, II, 1363.

<sup>40)</sup> Z. anorg. Chem. 80, 221 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2091.

<sup>41)</sup> Proc. Roy. Soc. 88, A, 348 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 480.

<sup>44)</sup> Öfversigt af Finska Vetenskabs-Societetens Förhandlanger 54, A, Nr. 9; Chem. Zentralbl. 1913, I, 774.

<sup>45)</sup> Compt. rend. 151, 382 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1024.

<sup>46)</sup> Z. physikal. Chem. 71, 1 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 992.

morphe sind; Jod vermag außerdem auch noch monoklin aufzutreten. Jedoch liegt hier Monotropie vor und nicht, wie Kurbatoff<sup>42)</sup> angenommen hatte, Enantiotropie mit einem Umwandlungspunkte bei 46,5°. Der Pleochroismus der drei festen Halogene ist von besonders großem Interesse, weil seine Stärke und sein Charakter mit dem Atomgewicht zunimmt. — Die elektrische Leitfähigkeit von Jod in Brom ist von W. Plotnikow und W. Rokotjan<sup>43)</sup> mit den folgenden Ergebnissen untersucht worden: die Zugabe von geringen Mengen von Jod zu Brom bewirkt keine bemerkbare Vergrößerung der Leitfähigkeit, die erst bei einem Gehalte von 12% Jod beträchtlich steigt. Die Leitfähigkeit frisch bereiteter Lösungen bleibt im Verlaufe von mehreren Stunden konstant und steigt dann in 24 Stunden um ungefähr 5%; die spezifische Leitfähigkeit wächst mit der Konzentration. Für die molaren Leitfähigkeiten bei 25° sind die folgenden Werte erhalten worden, wobei  $\varphi$  das Volumen von 1 Mol. im Kubikzentimeter bedeutet:

134	128	118	115	101	80
18,33	21,53	31,9	36,23	47,7	100,8

dungen des Glases nur schlecht benetzt. Beim Abkühlen tritt Krystallisation und Abscheidung dunkler Flocken erst bei einer Unterkühlung von ungefähr 80° ein. Die Krystallisationsgeschwindigkeit beträgt dabei nur 20 mm in der Minute. Die Angabe von A. Stock, daß die Schmelze bei höherem Erhitzen dunkler gelb wird, konnte nicht bestätigt werden, vielmehr wird die Farbe beim Ab- und Unterkühlen dunkler, so daß die Änderung der Farbe der roten Phosphorschmelze mit der Temperatur gerade die entgegengesetzte wie beim geschmolzenen Schwefel ist. Dieser Übergang der hellgelben Schmelze des roten Phosphors mit fallenden Temperaturen in eine sehr kräftig rotbraune beweist, daß die Schmelze des roten Phosphors nicht als direkt identisch mit derjenigen des weißen Phosphors aufgefaßt werden darf. Die mikroskopische Untersuchung zeigt ferner, daß der rote Phosphor wenigstens teilweise glasig ist, und da die Gläser als Flüssigkeiten von hoher Viscosität zu betrachten sind, so ergibt sich auch aus diesen Beobachtungen das Vorhandensein einer roten, von der farblosen Schmelze des weißen Phosphors verschiedenen, aus Phosphor bestehenden Flüssigkeit. Wenn man weißen Phosphor durch Behandlung mit einer Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure reinigt, so ist die Schmelze farblos und zeigt auch in dicker Schicht keinerlei Absorption im sichtbaren Spektrum. Ebenso wie der feste farblose Phosphor wird auch die Schmelze am Tageslicht bald gelblich und beginnt dann, das Spektrum von 486  $\mu\mu$  bis zu kleineren Wellenlängen gleichmäßig zu absorbieren, während sich Flocken von rotem Phosphor abscheiden. Es wird also durch kurzwellige Strahlen eine Umwandlung von farblosem Phosphor in roten hervorgerufen, welcher bis zu einem gewissen Grade in Lösung bleibt. Im Dunkeln tritt aber auch bei Temperaturen bis zu 200° keine spektroskopisch erkennbare Umwandlung der weißen Phosphorschmelze ein. Belichtet man einen farblosen Phosphortropfen unter Wasser mit einer Quarzquecksilberlampe, so bildet sich fast augenblicklich um den Tropfen eine eigentlich bewegliche Haut von orangefarbigen roten Phosphor. Diese Haut ist zähe, elastisch und zerbricht nicht bei der Bewegung des Tropfens, so daß man sie als zähe Flüssigkeit betrachten muß. Es wird also auch durch diese Belichtungsversuche bewiesen, daß der Phosphor bei niedriger Temperatur in zwei voneinander recht verschiedenen flüssigen Modifikationen auftreten kann. Von den Beziehungen der verschiedenen Phosphormodifikationen ergibt sich demnach folgendes Bild: Der weiße, reguläre Phosphor schmilzt bei 44,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, die eine Schmelze dieser Krystallart darstellt und unter Atmosphärendruck bei 290° siedet. Außer dieser flüssigen Modifikation gibt es auch noch eine andere, welche bei gewöhn-

<sup>42)</sup> Z. anorg. Chem. 56, 230 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, I, 1027.

<sup>43)</sup> J. russ. phys. Ges. 45, 193 (1913); Chem. Zentralbl. 1913 I, 1809.

licher Temperatur eine so hohe Viscosität besitzt, daß sie glasig erscheint; das ist der sogenannte glasige amorphe Phosphor. Zwischen den beiden flüssigen Modifikationen besteht bei allen Temperaturen ein Gleichgewicht, das sich mit der Temperatur ändert. Infolge der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit bei Temperaturen bis zu 200° oberhalb des Schmelzpunktes des regulären Phosphors tritt aber innerhalb der Schmelze im Dunkeln keine Bildung der roten flüssigen Modifikation ein, und die einheitliche Schmelze des regulären Phosphors stellt demnach keinen Gleichgewichtszustand dar. Bei Temperaturen von etwa 250° an nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit erkennbare Werte an. Hierbei scheidet sich der entstandene rote Phosphor in Flocken ab, da die farblose Schmelze auch bei diesen Temperaturen eine nur geringe Löslichkeit für die rote flockige Modifikation besitzt. Es ist wahrscheinlich, daß die rote flüssige Phosphormodifikation schon bei diesen Temperaturen eine nicht unbedeutende Löslichkeit für weißen Phosphor besitzt und kleinere Mengen derselben in sich aufzunehmen vermag; durch Katalysatoren, wie Jod, Selen und Phosphortribromid wird die Umwandlung beschleunigt. Der abgeschiedene rote Phosphor ist um so heller, bei je niedrigerer Temperatur er sich abzuscheiden vermag; dies hängt wohl von seinem Verteilungszustande, wie auch zum Teil davon ab, daß er bei höherer Temperatur sich zu entglasen beginnt. Ob bei dieser Entglasung eine oder mehrere Modifikationen entstehen, ist allerdings noch ungewiß; wahrscheinlich bildet sich aber bei dieser Entglasung der Hittorf'sche Phosphor. Da die Umwandlung des farblosen in den roten Phosphor nach den Untersuchungen von Schenck monomolekular verläuft, so müssen die beiden flüssigen Modifikationen als Isomere vom gleichen Molargewicht betrachtet werden. W. A. Wahl nimmt infolgedessen an, daß im roten Phosphor die vier im Molekül befindlichen Phosphoratome vielleicht in den Ecken eines gleichseitigen Tetraeders liegen, während für den reaktionsfähigen weißen Phosphor ein Vierring mit zwei Doppelbindungen anzunehmen wäre. — Aus der umfangreichen Untersuchung, die Alfred Stock und Erich Stamm<sup>47)</sup> über die Phosphormodifikationen ausgeführt haben, kann kurz nur das folgende hervorgehoben werden: 1. Bei der Darstellung des sogenannten Hittorf'schen Phosphors ist es vorteilhaft, die elektrolytische Auflösung des phosphorhaltigen Bleiregulus mit nur 1–2 Amp. vorzunehmen, damit die Phosphorkristalle möglichst wenig durch Blei verunreinigt werden. Das so erhaltene Produkt leitet den elektrischen Strom nicht. Hittorf'scher Phosphor, in einem evakuierten und zur Hälfte kalt gehaltenen Rohre auf 280° erhitzt, verflüchtigt sich in wenigen Tagen, während gleiche Mengen von rotem Phosphor unter diesen Umständen nur spurenweise verdampfen. 2. Bezuglich der Einheitlichkeit der Schmelze des farblosen Phosphors wurde festgestellt, daß der Schmelzpunkt auch nach vorhergehendem Erwärmen des Phosphors auf 100° und schnell erfolgendem Abschrecken praktisch unverändert bleibt. 3. Was die Schmelzung von rotem Phosphor anlangt, so erfolgt sie im geschlossenen Rohre, und zwar ziemlich unabhängig von der verwendeten Phosphormodifikation bei etwa 600°. 4. Während flüssiger farbloser Phosphor oberhalb 250° schnell in die rote Modifikation übergeht, wandelt sich Phosphordampf bei 300° nur sehr langsam in roten Phosphor um. Wird ein luftleer gepumptes Quarzrohr, welches so wenig Phosphor enthält, daß dieser bei 200° vollständig verdampft, auf 1000° erhitzt und dann im Dunkeln langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt, so scheidet sich der Phosphor farblos ab; hält man das Rohr jedoch, nachdem es hoch erhitzt worden war, andauernd auf 300°, so überzieht sich die Wandung mit rotem Phosphor, während die Hauptmenge indessen farblos bleibt. — Über die Dichte des Phosphordampfes hat A. Stock<sup>48)</sup> mit George E. Gibson und Erich Stamm berichtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung müssen, da sie sich in einem kurzen Auszuge nicht wiedergeben lassen, im Original ein-

gesehen werden. — Nach Jungfleisch<sup>49)</sup> tritt die Leuchterscheinung des Phosphors in reinem Sauerstoff deswegen nicht ein, weil der Sauerstoff sich mit dem Phosphor ohne Leuchten zu Phosphortrioxyd verbindet; das Leuchtphenomen wird nicht der Oxydation des Phosphors, sondern derjenigen des Trioxyds zugeschrieben. Der hemmende Einfluß verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors wird von anderen Autoren dahin erklärt, daß diese Gase und Dämpfe vom Phosphor aufgelöst werden und an seiner Oberfläche eine schützende flüssige Haut bilden, welche eine Verdampfung und Oxydation verhindert. Eine derartige Erklärungsweise ist vom theoretischen Standpunkte aus unwahrscheinlich, weil nach dem Dalton'schen Gesetze der Dampfdruck einer Substanz in jenem Gase ebenso groß sein muß wie im leeren Raum. Da es ja immerhin nicht ausgeschlossen war, daß in diesem Falle das Gesetz eine Ausnahme bildet, hat M. Centnerszwer<sup>50)</sup> zahlreiche Versuche über diese Erscheinung, und zwar mit den folgenden Ergebnissen angestellt: 1. Phosphor verdampft in reinem Sauerstoff und folgt dabei dem Dalton'schen Gesetze. 2. Diejenigen Gase und Dämpfe (Methylalkohol, Äthyljodid usw.), welche die Oxydation des Phosphors verhindern, sind ohne Einfluß auf seine Verdampfung. 3. Die hemmenden Katalysatoren rufen keine dauernden Veränderungen des Phosphors hervor. 4. Die Partialdrucke des Phosphors betragen bei 20° in Wasserstoff 0,0253 mm, in Sauerstoff 0,251 mm, in Kohlendioxyd 0,312 mm, in Leuchtgas 0,0242 mm und in einem Gemische von Luft und Jodbenzol 0,0253 mm. 5. Am stärksten hemmend auf die Oxydation des Phosphors wirken alle organischen Jodide. 6. In Gegenwart von Joddämpfen erlischt das Phosphorstäbchen augenblicklich, jedoch tritt beim Zuleiten von frischer Luft allmählich eine Erholung des Phosphors ein, welche mit intermittierendem Leuchten Hand in Hand geht. 7. Chloroform zeigt eine schwache Wirkung; anfangs hört das Leuchten auf, doch gewöhnt sich der Phosphor nach einiger Zeit an das Gift und fährt fort zu leuchten. 8. Diphenylamin und Nitrobenzol verstärken das Leuchten erheblich und führen bald Selbstentzündung des Phosphors herbei.

Ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Ruß aus Flammen hat Bruno Thiem<sup>51)</sup> ausgearbeitet. Die Methode ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung des Rußes durch zwei mit einer elektrischen Stromquelle unter hoher Spannung verbundene, die Flamme durchsetzende Leiter hervorgerufen oder beschleunigt wird. Der Stromverbrauch ist außerordentlich minimal, und der so gewonnene Ruß ist von großer Feinheit. — F. Bergius hat früher<sup>52)</sup> gezeigt, daß man beim Erhitzen von Cellulose unter Druck ein Produkt gewinnt, das mit der natürlichen Steinkohle identisch ist. Es ist ihm nun neuerdings<sup>53)</sup> gelungen, dadurch, daß er bei konstant gehaltener Temperatur von 340° den Druck ganz außerordentlich steigerte, die Verkohlung weiter zu föhren. So wurde durch einen Druck von 500 kg/qcm ein Produkt gewonnen, das einen Kohlenstoffgehalt von 89% aufweist und in seiner physikalischen Beschaffenheit dem natürlichen Anthrazit ähnelt. Das bei der Pressung entstehende Gas besteht im wesentlichen aus Methan, neben etwas Kohlenoxyd und Wasserstoff.

W. A. Roth und H. Wallasch<sup>54)</sup> verbrannten in der colorimetrischen Bombe mit Paraffinum liq. als Hilfssubstanz Diamant und mehrere Sorten von künstlichem und natürlichem Graphit. Für 1 g Diamant (D.<sup>18</sup> 3,503) wurden 7869 g/cal. gefunden, in vorzülicher Übereinstimmung mit Berthelot und Petit, wenn man deren Versuche mit dem jetzt angenommenen Wert für ihre Hilfssubstanz, Naphthalin, neu berechnet. Der

<sup>49)</sup> Compt. rend. 140, 444 (1905).

<sup>50)</sup> Z. physikal. Chem. 85, 99 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2092.

<sup>51)</sup> D. R. P. 256 675 (1913); Elektrochem. Z. 20, 61 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1078; II, 546; Angew. Chem. 26, II, 171 (1913).

<sup>52)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 660 (1912).

<sup>53)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 858 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2093; Angew. Chem. 26, III, 591 (1913).

<sup>54)</sup> Ber. 46, 896 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1753.

<sup>47)</sup> Ber. 46, 3497 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2089.

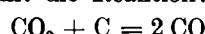
<sup>48)</sup> Ber. 45, 3527 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 217.

hohe Wert, welchen die französischen Forscher für den allein von ihnen untersuchten Hochofengraphit erhalten hatten, konnte nicht bestätigt werden. Für 7 verschiedene Arten anderen Graphits, die durchweg sehr rein waren, wurden 7854–7865 g/cal. pro Gramm gefunden, so daß sich also für Diamant eine höhere Verbrennungswärme ergibt als für Graphit.

Die einzige experimentelle Tatsache, die über die Konstitution des elementaren Kohlenstoffs in seinen drei allotropen Modifikationen bekannt ist, ist die Oxydation des Kohlenstoffs zu Mellithsäure. Otto Dimroth und Berthold Kerkovius<sup>55)</sup> haben jetzt die bei der Oxydation von sorgfältig ausgeglühter Holzkohle mit rauchender Salpetersäure außer Mellithsäure entstehenden amorphen Säuren untersucht und gefunden, daß die aus den Säuren hergestellten Bariumsalze bei der Destillation mit Baryt Benzol, Naphthalin und Fluoren liefern. Aus diesem Befunde wird geschlossen, daß eine Carbonsäure vorlag, die sich vom Fluoren abtrennt, und daß demnach das Molekül der Kohle nicht nur Benzolkerne, sondern auch Kohlenstoffringe enthält. — Über den Vorgang der Verbrennung der Kohle äußern sich Thomas Fred Eric Rhead und Richard Vernon Wheeler<sup>56)</sup> wie folgt: Alle bei der Verbrennung der Kohle zu beobachtenden Tatsachen lassen sich durch die Hypothese erklären, daß ein primär gebildeter Komplex von Kohlenstoff und Sauerstoff bei der Temperatur der Verbrennung gleichzeitig Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abspaltet. So vermag Kohle bei allen Temperaturen bis zu 900° und wahrscheinlich noch darüber hinaus Sauerstoff sehr fest zurückzuhalten, der nicht durch Druckverminderung allein, sondern nur durch gleichzeitige Erhöhung der Temperatur, und zwar als Kohlenoxyd und Kohlendioxyd wieder abgegeben wird. In der Luftleere ausgeglühte Kohle nimmt je nach der Temperatur verschiedene Mengen von Sauerstoff auf, bei höherer Temperatur weniger als bei tieferer; eine physikalische Adsorption von Sauerstoff oder der Kohlenstoffoxyde liegt aber nicht vor, da bei Druckverminderung kein Gas abgegeben wird, und Kohlenoxyd und Kohlendioxyd von ausgeglühter Kohle gar nicht aufgenommen werden. Anscheinend handelt es sich um einen lose gebundenen Komplex  $C_xO_y$ , der, bei 300° dargestellt, die Formel  $C_{100}O$  haben würde; eine einheitliche chemische Verbindung kann jedoch nicht angenommen werden, da die Zersetzung bei einer bestimmten Temperatur unter Abpumpen der Produkte nicht vollständig wird, sondern dauernde Steigerung der Temperatur verlangt, so daß neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd jedesmal eine dritte Substanz entstehen müßte, die dann wieder so bei etwas höherer Temperatur zersetzt wird. Läßt man zu ausgeglühter, auf eine bestimmte Temperatur erhitzter Kohle eine zur Sättigung nicht ausreichende Menge von Sauerstoff treten, so wird letzterer sehr schnell gebunden; er würde wohl auch in diesem Zustand bleiben, wenn nicht gleichzeitig ein Wärmeeffekt auftrate, der eine Abgabe von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zur Folge hat, eine Abgabe, die natürlich um so kleiner ist, je tiefer die Versuchstemperatur, und je kleiner die Konzentration des Sauerstoffs ist; aber selbst bei 900° und reinem Sauerstoff bleiben 14% des verbrannten Sauerstoffs im Komplex. Bei einer bestimmten Zersetzungstemperatur treten Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in einem konstanten Verhältnisse auf; bis 550° wächst die als Kohlenoxyd erscheinende Menge des gebundenen Sauerstoffs ziemlich regelmäßig, um dann bei überschüssigem Sauerstoff schnell abzunehmen, weil jetzt die Reaktion:



schnell an Geschwindigkeit zunimmt, und die Kohle den Sauerstoff nicht mehr so schnell aufzunehmen vermag; oberhalb 750° gewinnt die Reaktion:



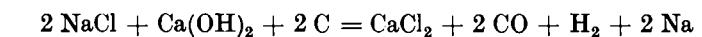
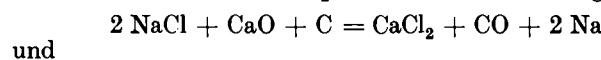
einen merklichen Einfluß, der von der Zeit abhängt, in welcher Kohlendioxyd mit der Kohle in Berührung bleibt.

<sup>55)</sup> Liebigs Ann. **399**, 120 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 845.

<sup>56)</sup> J. Chem. Soc. **103**, 461 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2085.

Wenn man nun mit Sauerstoff gesättigte Kohle auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und einen schnellen Luftstrom darüber leitet, so treten Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in demselben Mengenverhältnis auf wie bei der Zersetzung des Komplexes bei derjenigen Temperatur, welche der beim Erhitzen im Luftstrom durch den Wärmeeffekt veränderten Temperatur gleich ist, solange diese unter 550° bleibt. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß auch bei der normalen Verbrennung der Kohle die beiden Kohlenstoffoxyde sekundäre Produkte sind, die durch Zersetzung eines primären Komplexes  $C_xO_y$  gebildet werden.

Wie Adolf Barth<sup>57)</sup> gefunden hat, gewinnt man bei Behandlung eines Gemisches von Alkalichloriden mit Oxyden oder Hydroxyden von Erdalkali- oder Schwermetallen und Kohle bei hohen Temperaturen Alkalimetal, das aus der Schmelze unter Entwicklung von Kohlenoxyd abdestilliert. Man muß entsprechend den Gleichungen:



so viel Oxyd oder Hydroxyd anwenden, daß das gesamte Chlor der Alkalichloride gebunden wird. Es empfiehlt sich, den Schmelzpunkt des Reaktionsgemisches durch geeigneten Zusatz von Flüssigkeiten, wofür sich unter anderem die Chloride von Calcium, Barium, Strontium und Zink, sowie Natriumfluorid eignen, herunterzudrücken. — Caesium reagiert nach den Untersuchungen von L. Hackschpill<sup>58)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur, schneller etwas oberhalb seines Schmelzpunkts mit Benzol unter Bildung einer amorphen, schwarzen Verbindung von der Zusammensetzung  $C_6H_5Cs$ . Das Produkt verharzt beim Erhitzen in der Luftleere oder in Benzol, entzündet sich an der Luft von selbst und wird durch Wasser und Alkohol in der Kälte in Diphenyl und Caesiumhydroxyd zersetzt. Bei langsamer Oxydation an der Luft unter einer dünnen Schicht von Benzol verwandelt sich die Verbindung in ein gelbes, äußerst explosives Produkt. Sie zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlendioxyd unter kleinen Detonationen und explodiert bei der Berührung mit Chloroform. Da sich bei der Bildung dieser Verbindung kein Gas entwickelt, so dürfte der freiwerdende Wasserstoff mit dem überschüssigen Benzol im Sinne der Gleichung:

$3 C_6H_6 + 2 Cs = 2 C_6H_5Cs + C_6H_8$   
reagieren. Rubidium reagiert in analoger Weise mit Benzol, aber langsamer und erst bei ungefähr 70°.

Zur Darstellung von Barium bedient sich Camille Matignon<sup>59)</sup> der Reduktion von Bariumoxyd durch Silicium, die bei 1200° unter Verflüchtigung von metallischem Barium nach der Gleichung:

$\frac{3}{2} \text{BaO} + \frac{1}{2} \text{Si} = \frac{1}{2} \text{SiO}_2, \text{BaO} + \text{Ba} \dots - 18,5 \text{ Cal.}$   
vor sich geht. Man erhitzt Pastillen aus dem oben genannten Gemische in einer unten geschlossenen eisernen Röhre, die sich in einer Porzellanröhre befindet, in der Luftleere auf ungefähr 1200°, wobei das Metall in die kälteren Teile der Röhre abdestilliert. An Stelle von kristallisiertem Silicium kann man auch das amorphe Präparat oder siliciumreiches Ferrosilicium — am billigsten dürfte ein 90% Silicium enthaltendes Ferrosilicium sein — verwenden, wodurch das Verfahren zu einer technischen Darstellungsweise wird.

Die Reduktion von Magnesiumoxyd zu metallchem. Magnesium mittels Aluminium gelingt, wie Camille Matignon<sup>60)</sup> zeigen konnte, wenn man ein inniges, zu Pastillen komprimiertes Gemisch der beiden Substanzen im Verhältnis  $\text{MgO} : \frac{1}{3} \text{Al}_2$  in Stahlröhren auf ungefähr 1200° erhitzt. Das freiwerdende Magnesium scheidet sich in prächtigen Krystallen im kälteren, oberen Teile der Röhren ab. Die Umwandlung erfolgt

<sup>57)</sup> D. R. P. 258 353 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1559; Angew. Chem. **26**, II, 299 (1913).

<sup>58)</sup> Ann. Chim. [8] **27**, 613 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 17.

<sup>59)</sup> Compt. rend. **156**, 1378 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 20.

<sup>60)</sup> Compt. rend. **156**, 1157 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 21.

nahezu vollständig, so daß diese Reaktion als technische Darstellungsweise des metallischen Magnesiums dienen kann.

Eine verdienstvolle Untersuchung über metallisches Beryllium haben Fr. Fichter und Kas. Jablonski<sup>61)</sup> ausgeführt. Man bereitet das Metall zweckmäßig durch Elektrolyse einer Schmelze von 1 Mol. Natriumfluorid und 2 Mol. Berylliumfluorid. Man schmilzt etwa 50 g dieses Gemisches in einem Nickeltiegel und elektrolysiert mit Hilfe eines Kohlenstabes als Anode bei 15 Volt und 7–10 Amp. Nach etwa 2½ Stunden läßt man erkalten und trägt die gepulverte Masse in Wasser ein. So ergeben sich 1,2 g von schön krystallisiertem Beryllium, was einer Stromausbeute von 33% entspricht. Die mikroskopische Untersuchung lehrt, daß den Kräställchen mechanisch Berylliumoxyd beigemengt ist, und die Analyse ergibt einen Gehalt von 94% Beryllium. Eine Abtrennung des Oxyds gelingt durch wiederholtes Zentrifugieren der krystallisierten Präparate in Äthylenbromid und Alkohol, wodurch die Verunreinigungen niedergeschlagen werden, während die gereinigten Kräställchen, die nun einen Berylliumgehalt von 98% aufweisen, oben schwimmen. Der Schmelzpunkt dieses Präparats ist zu  $1280 \pm 20^\circ$  anzunehmen; der Siedepunkt liegt über  $1900^\circ$ . Frisch gefeiltes Beryllium ist stahlgrau, spröde und zerfällt beim Hämmern; bei höherer Temperatur wird es duktil. Die Widerstandsfähigkeit des geschmolzenen Metalls gegen Wasser ist durch die Oxydhaut bedingt; frisch angefeiltes Beryllium überzieht sich in ausgekochtem Wasser nach einigen Stunden mit Gasblaschen und büßt an Glanz ein. Das Metall ist gegen kalte konz. Salpetersäure unempfindlich, wird aber von heißer konz. oder verd. Salpetersäure sofort gelöst. 10%ige Kalilauge gibt mit Beryllium erst in der Wärme eine Gasentwicklung, während 50%ige Lauge schon in der Kälte lösend wirkt.

Über die Elektrometallurgie des Aluminiums liegen mehrere wichtige Untersuchungen vor. Die Kenntnisse von der technischen Darstellung des Aluminiums, wie auch der Theorie dieser Prozesse sind recht spärlich; man findet in der Literatur über die Schmelzbedingungen, die anzuwendenden Elektrolyten, ferner über die Löslichkeit der Tonerde in ihnen und über die Elektrolyse selbst nur vereinzelte, mitunter sich widersprechende Angaben vor, so daß es sehr zu begrüßen ist, wenn das Problem mit den Hilfsmitteln der modernen anorganischen Chemie erneut in Angriff genommen wird. Unter den Lösungsmitteln für Tonerde kommt dem Kryolith die Hauptrolle zu. So haben denn auch P. Fedotiew und W. Iljinski<sup>62)</sup> zunächst das Schmelzdiagramm Natriumfluorid-Aluminiumfluorid untersucht, und zwar mit den folgenden Ergebnissen: Der Schmelzpunkt des Natriumfluorids ist  $990^\circ$ . Beim Zusatz von Aluminiumfluorid bis zu 4 Molprozenten werden feste Lösungen gebildet, deren Zerfallsstufe nicht ermittelt werden konnte; es läßt sich nur sagen, daß ihr unteres Ende oberhalb des Umwandlungspunktes des Kryoliths —  $565^\circ$  — liegt. Bis zu 14 Mol-% Aluminiumfluorid findet eine Erniedrigung der Temperatur der beginnenden Krystallisation statt, und bei 14 Mol-% liegt bei  $885^\circ$  das Eutekticum Natriumfluorid-Kryolith. Mit steigendem Gehalte an Aluminiumfluorid nimmt die Temperatur des Krystallisationsbeginns bis zu 25 Mol-% Aluminiumfluorid zu, d. h. bis zum Kryolith, dessen Schmelzpunkt bei  $1000^\circ$  liegt. Die Umwandlung des monoklinen Kryoliths in die reguläre Modifikation erfolgt im Intervalle von  $550$ – $570^\circ$  und läßt sich selbst bei Gemischen beobachten, die sehr arm an Aluminiumfluorid sind. Bei der Umwandlung tritt ein charakteristisches Knistern der Krystalle auf, so daß der Umwandlungspunkt ziemlich genau ohne Galvanometer ermittelt werden kann. Mit steigendem Gehalte an Aluminiumfluorid fällt die Temperaturkurve steil nach unten bis auf  $725^\circ$  bei 40 Mol-%; hierbei zeichnen sich Gemische mit 37,5–40 Mol-% durch zwei Haltepunkte bei  $725^\circ$  und bei  $685^\circ$  aus. Bei 40 Mol-% Aluminiumfluorid weist die Temperaturkurve einen scharfen

Knick entsprechend der Verbindung  $5 \text{ NaF}, 3 \text{ AlF}_3$  auf, die eine ähnliche Zusammensetzung hat wie das Mineral Chiolith. Gemische mit 40–40,6 Mol-% Aluminiumfluorid haben eine eutektische Krystallisation bei  $685^\circ$ ; bei einem Gehalte von mehr als 46,4 Mol-% nimmt die Flüchtigkeit des Aluminiumfluorids bedeutend zu. Die beiden Komponenten können also nur 2 Verbindungen, den Kryolith und den Chiolith bilden; die anderen in der Literatur beschriebenen Minerale dieser Gruppe, wie Chodneffit, sind Mischkrystalle. Ferner wurde die Löslichkeit der Tonerde in Kryolithschmelzen untersucht. Es ergab sich, daß in den Gemischen im untersuchten Intervall 0–22 Gew.-% Aluminiumoxyd nur feste Lösungen gebildet werden. Die Löslichkeitsgrenze von Tonerde in geschmolzenem Kryolith unter gewöhnlichem Drucke liegt bei etwa 35 Mol-%. Ein Zusatz von Natriumfluorid zum Kryolith erhöht die Löslichkeit der Tonerde, was auf die Bildung eines Aluminats zurückzuführen ist, während zugesetztes Aluminiumfluorid die Löslichkeit erniedrigt. Vom Eutekticum Natriumfluorid-Kryolith bis zu Natriumfluorid nimmt die Löslichkeit der Tonerde ab und ist in geschmolzenem Natriumfluorid nicht mehr nachweisbar. Versuche zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von Tonerdelösungen in geschmolzenem Kryolith ergaben, daß für die dauernde Zersetzung  $2,1$ – $2,2$  Volt erforderlich sind; der auf den Zersetzungsspannungskurven bei  $1,2$ – $1,3$  Volt auftretende Knick deutet auf die Bildung von Aluminiumcarbid an der Kathode hin. Bei der Elektrolyse von Tonerdelösungen in Chiolithgemischen zeigte sich die Möglichkeit eines normalen Arbeitens, wenn der Gehalt an Tonerde 7,5% nicht übersteigt. Bei Kryolith ist es auch zweckmäßiger, mit einem geringen, z. B. 10%igen Gehalt an Aluminiumoxyd zu arbeiten, ein gleichmäßiges Speisen des Bades vorausgesetzt; die Anodenstromdichte muß weniger als 5 Amp. pro 1 qcm Oberfläche betragen. Die Erniedrigung der Badtemperatur wird am besten durch Zusatz von Aluminiumfluorid bewirkt; es ist jedoch kaum möglich, bei einer Temperatur weit unterhalb  $900^\circ$  normal zu arbeiten, da das Verhältnis der spezifischen Gewichte des geschmolzenen Elektrolyten und des Metalles bei niedriger Temperatur wenig günstig ist. — Paul Pascal und A. Jonniaux<sup>63)</sup> bestimmten die Schmelzdiagramme der binären und ternären Systeme aus Calciumfluorid, Aluminiumoxyd und Natriumaluminiofluorid und fanden dabei folgendes: 1. Das System Kryolith-Calciumfluorid ist im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen mischbar und besitzt einen eutektischen Punkt bei  $905^\circ$ , bei welchem die Schmelze aus 74,6% Kryolith und 25,4% Calciumfluorid besteht. Aus der Schmelze scheiden sich Mischkrystalle der Komponenten ab, die eine Mischungslücke von 20,5–50% Calciumfluorid besitzen. 2. Das System Kryolith-Tonerde besitzt einen eutektischen Punkt bei  $904^\circ$ , bei welchem die Schmelze 24,0% Tonerde enthält; die Mischungslücke in der Zusammensetzung der sich ausscheidenden Mischkrystalle erstreckt sich von 20–29% Tonerde. 3. Das System Calciumfluorid-Aluminiumoxyd ist durch einen eutektischen Punkt bei  $1270^\circ$  charakterisiert, bei welchem die Schmelze 26,5% Tonerde enthält; die Mischungslücke in der Zusammensetzung der sich ausscheidenden Mischkrystalle erstreckt sich von 20–28,5% Tonerde. 4. Der eutektische Punkt des ternären Gemisches liegt bei  $868^\circ$ , bei welchem die Schmelze die Zusammensetzung 59,3% Kryolith, 23,0% Fluorid und 17,7% Tonerde hat. Eine Schmelze von tieferer Temperatur kann demnach nicht dargestellt werden. — Zur gleichen Frage haben sich auch noch Richard Lorenz, A. Jabs und W. Eitel<sup>64)</sup> sowie N. Puschin und A. Baszkow<sup>65)</sup> geäußert; diese Untersuchungen, deren Besprechung ich mir leider aus Raumangabe versagen muß, bringen willkommene Bestätigungen für die Arbeit von P. Fedotiew und W. Iljinski. — Ebenso kann nur kurz auf die Mit-

<sup>61)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] **13**, 439 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 124.

<sup>62)</sup> Z. anorg. Chem. **83**, 39 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1453.

<sup>63)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 82 (1913); Z. anorg. Chem. **81**, 347 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1325; II, 204.

teilungen von Alberto Scal a<sup>66</sup>) hingewiesen werden, der sich mit der Einwirkung von destilliertem Wasser auf Aluminium eingehend beschäftigt hat.

Franz Fischer<sup>67</sup>) hat mit R. Lepsius und Ernst Baerwind eine große Anzahl technischer Sorten von Silicium auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde gefunden, daß es sowohl Siliciumsorten mit hoher positiver wie solche mit hoher negativer Thermokraft gegen Kupfer gibt. Positive und negative Siliciumsorten lassen sich auf verschiedene Weise ineinander überführen; wahrscheinlich wird Silicium durch Aufnahme von Siliciumdioxyd negativ und durch Entziehung des letzteren wieder positiv. Durch Kombination solcher Sorten lassen sich Thermoelemente von etwa 1000 Mikrovolt Spannung pro Grad Temperaturdifferenz herstellen.

Wie die Badische Anilin- & Soda fabrik<sup>68</sup>) mitteilt, kann man metallisches Wolfram leicht aus seinen Verbindungen, insbesondere aus denen mit Sauerstoff bereiten, dadurch daß man diese mittels Wasserstoffs unter erhöhtem Drucke reduziert. Z. B. entsteht Wolfram von hoher Reaktionsfähigkeit und leichter Bearbeitbarkeit, wenn man über reine Wolframsäure bei 550–600° Wasserstoff von 80 Atm. Druck leitet.

Nach den Befunden von V. Kohlschütter, E. Frank und C. Ehlers<sup>69</sup>) stellen das braune und graue Arsen verschiedene Zerteilungszustände einer und derselben Modifikation des gewöhnlichen metallischen Arsens dar. Die hell- bis schwarzbraunen Produkte sind feiner zerteilt als die pulver- und spiegelförmigen schwarzen bis grauen Formen. Sie entstehen sämtlich durch die monotrope Umwandlung der gelben regulären Form in die hexagonale metallische, die beide als die einzigen gegenwärtig definierten Modifikationen des Arsens anzusehen sind; von den Umständen, insbesondere der An- oder Abwesenheit anderer Stoffe hängt es ab, welche Formen auftreten. Die feiner zerteilten, lockeren braunen Zerteilungen entstehen nur unter dem Einfluß eines gewissermaßen als Dispersions- oder Sperrmittel wirkenden Fremdstoffes dessen Natur und Konzentration die Art der Zerteilung bestimmt.

Das Studium einer Abhandlung von Matthiessen und v. Böse aus dem Jahre 1862 hat Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld<sup>70</sup>) zu der Vermutung geführt, daß Wismut in allotropen Modifikationen vorkommt. In der Tat hat denn auch eine diesbezügliche Untersuchung gezeigt, daß zwei enantiotrope Wismutmodifikationen existieren, welche bei Atmosphärendruck und 75° ineinander übergehen. Der Übergang der unter 75° beständigen  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Form erfolgt unter starker Volumvergrößerung. Im Gegensatz zu dem, was man sonst bei dergleichen Übergängen beobachtet, kann hier die Übergangstemperatur nach oben sehr beträchtlich überschritten werden, ohne daß die Umsetzungs geschwindigkeit meßbar groß wird. —  $\beta$ -Wismut bleibt leicht im metastabilen Zustande unter der Übergangstemperatur.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zink aus Zinkvitriollösungen haben Kunigoro Namekawa, Jischi-chiro Miyazawa, Shotaro Emura und Kummazo Miyabara<sup>71</sup>) beschrieben. Es beruht auf der Anwendung von Anoden aus Blei, die, sobald sich ein polarisierter Gegenstrom bemerkbar macht, im Bade selbst vorübergehend als Kathoden benutzt werden. — Die neuere

<sup>66</sup>) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, I, 43 u. 95 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1180 u. 1181.

<sup>67</sup>) Z. anorg. Chem. 81, 243 (1913); Physikal. Z. 14, 439 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 18. Vgl. auch Franz Fischer, D. R. P. 262 924 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 731.

<sup>68</sup>) D. R. P. 261 819 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 398; Angew. Chem. 26, II, 441 (1913).

<sup>69</sup>) Liebigs Ann. 400, 268 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1788.

<sup>70</sup>) Chemisch Weekblad 10, 656 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 752.

<sup>71</sup>) D. R. P. 264 071 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1352; Angew. Chem. 26, II, 606 (1913).

technische Zinkelektrolyse ist in einem zusammenfassenden Vortrag auf der Generalversammlung der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute 1912 von V. Engelhard d. t<sup>72</sup>) behandelt worden. — Theketh Kumara Nair und Thomas Turner<sup>73</sup>) studierten den Einfluß von Temperatur und Druck auf die Flüchtigkeit von Zink und Cadmium. Es wurde gefunden, daß die Verflüchtigungsgeschwindigkeit beider Metalle durch sehr kleine Gasdrucke erheblich verzögert wird; Wasserstoff wirkt weniger als Kohlenoxyd und dieses weniger als Luft, doch haben die Differenzen bei kleinen Drucken keine praktische Bedeutung. Von 1 g Metall werden unter dem Drucke von  $p$  mm Luft bei  $t$  ° P% in 30 Minuten verflüchtigt:

a) von Zink:

p 0	0	3	3	3	3	20	50	80	200	600
t 340	360	460	350	450	500	620	690	680	720	840
P 5,52	15,94	99,9	1,16	49,76	99,9	99,7	99,9	83,96	87,9	98,4

b) von Cadmium:

p 10	10	10	50	100	400	600
t 330	370	450	520	560	640	680
P 0,72	13,08	83,68	95,75	78,16	93,12	89,79

Über die kritischen Punkte des Eisens berichtet Witold Broniewski<sup>74</sup>). Die thermoelektrische Kraft von reinem, elektrolytisch gewonnenen Eisen gegen Kupfer zeigt einen kritischen Punkt bei 730°, die gegen Platin einen solchen bei 1020°. Die Temperaturkurve des elektrischen Widerstandes weist zwischen 750 und 850° eine stetige Änderung der Richtung auf, die wohl nur schwer einem kritischen Punkte zuzuschreiben ist; eine Unstetigkeit zeigt sich aber bei 950 und 1020°. Die Ausdehnungskurve weist bei 950° ein Maximum auf, welchem eine Kontraktion folgt, deren Größe von den Erhitzungsbedingungen abhängen scheint. Die thermische Abkühlungskurve zeigt bei 890° einen Haltepunkt und einen schwachen Richtungswchsel bei ungefähr 700°. Ein solches Verhalten des Eisens kann durch die Hypothese von C. Benedict, nach welcher das  $\beta$ -Eisen eine feste Lösung von  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Eisen ist, nur teilweise erklärt werden. Man nimmt wohl am besten an, daß das  $\alpha$ -Eisen bis 730° stabil ist und in diesem Punkte zu dissoziieren beginnt. Hier liegt der kritische Punkt der thermoelektrischen Kraft und der Beginn der magnetischen Umwandlung. Ein  $\beta'$ -Eisen würde bis 950° stabil sein, wo sich die kritischen Punkte des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung, ein thermischer Haltepunkt und das Ende der magnetischen Umwandlung befinden. Das  $\gamma$ -Eisen würde oberhalb 1020°, wo die kritischen Punkte des elektrischen Widerstandes und der thermoelektrischen Kraft liegen, stabil sein. Zwischen 730 und 950° würde man eine kontinuierliche feste Lösung von  $\alpha$ - in  $\beta'$ -Eisen, zwischen 950 und 1020° eine feste Lösung von  $\beta'$ - in  $\gamma$ -Eisen haben. — Untersuchungen, die G. Chapy und S. Bonnerot<sup>75</sup>) angestellt haben, lehren, daß Eisen, wenn es längere Zeit von Wasserstoff durchströmt wird, keine wesentlichen Mengen dieses Gases absorbiert, und daß die Eigenschaften des Metalls durch die Osmose des Wasserstoffs nicht merklich beeinflußt werden. Setzt man aber das Durchströmen des Metalls mit Wasserstoff sehr lange fort, so verliert das Eisen nach und nach an Härte, indem der Wasserstoff auf gewisse Bestandteile im Eisen, wie Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff, reduzierend wirkt und sie teilweise in Gasform austreibt. Diese letzteren Erscheinungen werden sich offenbar auch beim abwechselnden Erhitzen und Abkühlen des technischen Eisens vollziehen.

Eine interessante Untersuchung über die Elektrolyse von Blei und Eisen im Erdboden ver-

<sup>72</sup>) Metall u. Erz 1, 60 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 73; Angew. Chem. 26, I, 68 (1913).

<sup>73</sup>) J. Chem. Soc. 103, 1534 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1553.

<sup>74</sup>) Compt. rend. 156, 699 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1859. Vgl. auch L. Guillet und A. Portevin, Compt. rend. 156, 702 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1859.

<sup>75</sup>) Compt. rend. 156, 394 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1089.

dankt man Giroussse<sup>76)</sup>. Durch die vagabundierenden Ströme der elektrischen Straßenbahnen werden die eisernen und bleiernen Gas- und Wasserröhren und die Telegraphenkabel erheblich angegriffen. Die Vorschrift, daß der Spannungsverlust der Straßenbahnen pro Kilometer 1 Volt nicht überschreiten dürfe, um diese vagabundierenden Ströme zu vermindern, ist unzureichend. Viel besser dürfte die Verhinderung der Überschreitung einer bestimmten kritischen Potentialdifferenz zwischen den Schienen der Straßenbahn und den Metallmassen sein, die elektrolytisch korrodiert werden könnten. Eine Untersuchung dieser Frage lehrte, daß der Widerstand der Erde sich vermindert, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Erde zunimmt; absolut trockene Erde ist fast ein Isolator. Führt man zwei Elektroden in die Erde ein, so hat man außer dem Erdwiderstande auch noch Widerstände an den Berührungsstellen Erde/Elektrode, welche umgekehrt proportional der Oberfläche sind. Dabei spielt die Natur des Elektrodenmetalles eine Rolle, indem die Berührungsstelle Blei-Erde einen größeren Widerstand als Eisen-Erde aufweist. Der Widerstand des Bodens und der Berührungsstellen Boden-Elektrode ist unabhängig von den benutzten EMKK und Intensitäten. Eine Blei- und eine Eisenelektrode im Erdboden wiesen eine Potentialdifferenz von 0,15—0,20 Volt auf. Legt man an diese Blei-Eisenzelle eine EMK an, so erhält man nur dann einen Strom, wenn die EMK größer als 0,2 Volt ist; sobald der Strom fließt, zeigt sich auch an der positiven Platte eine elektrolytische Wirkung, ohne daß dazu eine kritische Spannung nötig wäre. Die Bleielektrode zeigt dann Spuren von Nitrat und Carbonat und wird weniger angegriffen als die Eisenelektrode, welche Ferrihydroxyd abscheidet. Die Gewichtsabnahme der Elektrode ist ungefähr proportional der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge und unabhängig von der angelegten EMK. Es ergibt sich demnach, daß eine elektrolytische Zerstörung der eisernen Röhren usw., welche in der Nähe der elektrischen Straßenbahn im Erdboden liegen, nur dann eintreten kann, wenn diese eisernen Röhren in bezug auf die Schienen positiv sind; die elektrolytische Zerstörung von Bleiröhren und -kabeln kann nur dann eintreten, wenn die Potentialdifferenz zwischen Blei und Schiene größer als 0,2 Volt ist; bei gleicher Potentialdifferenz wird Blei viel schwieriger angegriffen als Eisen.

Auf die umfangreiche experimentelle und theoretische Studie über die Gründlagen der Kupferhüttenprozesse, mit denen sich Rudolf Schenck und Ernst Hempeleman<sup>77)</sup> beschäftigt haben, sei gebührend aufmerksam gemacht. — Beobachtungen über die Struktur, die Rekristallisationsfähigkeit und die Festigkeitseigenschaften von Elektrolytkupfer verdankt man O. Faust<sup>78)</sup>, der an einer größeren Anzahl von bei 18—20° bereiteten elektrolytischen Kupferstücken folgendes feststellen konnte. Die Krystalle des ausgeschiedenen Kupfers sind um so kleiner, je geringer die Kupferkonzentration der Lösung, und je größer die Stromdichte ist; ein Einfluß des Elektrodenmaterials konnte nicht beobachtet werden. Zu Beginn der Elektrolyse bildet sich immer zunächst eine große Anzahl von kleinen Krystallen, von denen jedoch nur eine verhältnismäßig kleine Zahl, und zwar parallel der Stromrichtung weiter wächst. Das Elektrolytkupfer zeigt die Erscheinung der Rekristallisation, indem lange Krystalle sich in kürzere von größerer Breitenausdehnung umwandeln, ohne daß die frühere Orientierung der Krystalle dabei verloren ginge. Die untere Elastizitätsgrenze ist in der Richtung des Wachstums der Krystallite, also in der Richtung des besten elektrischen Leitvermögens, ein wenig niedriger als senkrecht dazu und wird durch Glühen erniedrigt. Bei Druckbeanspruchung parallel zur Stromrichtung treten Gleitlinien auf, die miteinander einen Winkel von 90° bilden und symmetrisch zur Druckrichtung liegen. Bei Druck senkrecht zur Wachsrichtung werden die kleinen Krystallite auf der Kathodenseite des Kupferstückes heraus-

gepreßt, während auf der anderen Seite Gleitlinien in zwei Richtungen auftreten, die miteinander einen Winkel von 60—70° bilden. Im wesentlichen scheint das Elektrolytkupfer die Eigenschaft von mechanisch bearbeitetem Kupfer zu haben. — Wie außerordentlich störend auf exakte Messungen der geringe Gehalt des destillierten Wassers an Kupfer, das beim Destillieren aus Metallgefäßen immer in das Wasser hereinkommt, wirken kann, hat E. Abel<sup>79)</sup> gezeigt.

Interessante Untersuchungen über die Formen des Silbers hat V. Kohlschütter<sup>80)</sup> mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführt. Aus dem sehr reichhaltigen Beobachtungsmaterial möge das folgende hervorgehoben werden: Unter gewissen Bedingungen entsteht das durch den elektrischen Strom abgeschiedene oder durch Reduktionsmittel gefällte Silber nicht in der bekannten krystallinischen weißen, sondern in einer mehr oder weniger schwarzen Form, die nicht beständig ist und sich je nach der Natur der Lösungen usw. in die weiße Form umwandelt. Zahlreiche Beobachtungen machen es V. Kohlschütter und Theodor Toropow wahrscheinlich, daß es sich hierbei nicht um eine allotrope Umwandlung handelt, sondern, daß das schwarze Silber ebenfalls krystallinisches Metall in sehr feiner Verteilung ist, so daß es eine Mittelstellung zwischen dem krystallinischen und dem kolloiden Zustand darstellt. Bei den Versuchen, welche so ange stellt wurden, daß man Elektrolysen in verschiedenen Silbersalzlösungen zwischen einer kleinen Kathode und einer großen Anode bei wechselnden Spannungen und Stromstärken ausführte, ergab sich, daß das Auftreten der schwarzen Form eng zusammenhängt mit einem scharfen Maximum der Kurve Spannung/Stromstärke, das offenbar durch eine Verarmung der die Elektrode berührenden Lösung an Silberion bedingt ist. Ein Gehalt der Lösung an Säure beschleunigt die Umwandlung in die weiße Form, Hydroxylion hemmt sie. Bei Stromunterbrechung wandelt sich die schwarze Form sehr schnell in die weiße um, was offenbar mit capillar-elektrischen Erscheinungen zusammenhängt. V. Kohlschütter, Th. Toropow und W. Pfand erkannten weiterhin, daß bei der Ausfällung des Silbers durch Metalle unter bestimmten Bedingungen auch ganz bestimmte Formen und Färbungen erhalten werden können. Und zwar ist für die Form des ausgefällten Metalles die Geschwindigkeit maßgebend, mit welcher das fällende Metall sein Potential gegen die Lösung ändert. Je langsamer diese Potentialänderung erfolgt, um so länger scheidet sich das schwarze Silber ab. Außer der elektrischen Natur des fällenden Metalles ist jedoch auch die etwaige Bildung von kolloiden Hydroxyden von Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des gefällten Silbers. Es gelang schließlich V. Kohlschütter, bei sehr kurz dauernder Elektrolyse aus verschiedenen komplexen Silbersalzen, insbesondere bei Gegenwart geringer Mengen von Alkali, auf Platinkathoden farbige Schichten zu erhalten, die große Ähnlichkeit mit den sogenannten Photohaloiden besitzen. Taucht man diese Kathoden dann in ammoniakalische oder neutrale Lösungen von Silbernitrat und elektrolysiert weiter, so erhält man ebenfalls festhaftende Niederschläge, wie sie sonst nur in den stark komplexen Salzlösungen erhalten werden.

Wie Ernst Beutel<sup>81)</sup> nachweist, löst sich fein verteilt metallisches Gold bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungen von Kaliumferrocyanid vollständig auf.

<sup>76)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 477 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 479.

<sup>77)</sup> Vgl. V. Kohlschütter und Theodor Toropow, Z. f. Elektrochem. 19, 161 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1265; Angew. Chem. 26, II, 394 (1913); V. Kohlschütter, Th. Toropow und W. Pfand er, Z. f. Elektrochem. 19, 169 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1266; V. Kohlschütter und Hermann Schacht, Z. f. Elektrochem. 19, 172 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1266; Angew. Chem. 26, II, 394 (1913); V. Kohlschütter, Z. f. Elektrochem. 19, 181 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1266; Z. f. Kolloide, 12, 285 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 939; Angew. Chem. 26, II, 395 (1913); und V. Kohlschütter und E. Edemann, Liebigs Ann. 398, 1 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 127.

<sup>78)</sup> Z. anorg. Chem. 78, 201 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 382.

<sup>79)</sup> Compt. rend. 157, 705 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2020.

<sup>80)</sup> Metall u. Erz 10, 283 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1899; Angew. Chem. 26, II, 362 (1913).

<sup>81)</sup> Z. anorg. Chem. 78, 155 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 16

Der Lösungsvorgang, welcher selbst bei Siedehitze nur sehr langsam erfolgt, führt unter Sprengung des komplexen Ferrocyanions zunächst zur Bildung von Kaliumauracyanid; das durch die Spaltung entstehende Ferroion wird durch den Luftsauerstoff oxydiert und bildet eine der in Lösung gegangenen Goldmenge entsprechende Menge Eisenhydroxyd. Die Lösung erhält eine deutlich alkalische Reaktion.

In einer wertvollen Arbeit über die Elektronenemission des Platins hat Karl Fredenhaggen<sup>82)</sup> festgestellt, daß Platin, welches mit oxydierenden Mitteln, wie rauchender Salpetersäure, behandelt ist, beim Erhitzen in der Luftleere bei hohen Temperaturen von selbst wieder eine um mehr als das 100fache größere Wirksamkeit erlangt. Der Sauerstoff bewirkt eine Veränderung des Platins, welche ein erheblich geringeres Elektronenemissionsvermögen bedingt und in der äußersten Luftleere bei hohen Temperaturen von selbst wieder verschwindet. Die Dauer, während welcher diese Veränderung bestehen bleibt, nimmt zu mit der Dauer und der Stärke der oxydierenden Wirkung, und der Eintritt des höheren Elektronenemissionsvermögens erfolgt ziemlich sprunghaft. Diese Ergebnisse lassen verschiedene Deutungen zu. Man kann annehmen, daß sich durch den Sauerstoff ein instabiles, aber sich nur langsam zersetzendes Oxyd bildet, das an sich nur einen geringen Effekt gibt und sich nach mehr oder weniger langer Zeit vollständig zersetzt. Es wäre aber auch möglich, daß durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Wasserstoff im Platin nur bis zu einer bestimmten Tiefe wegoxydiert wird, und daß der in den tieferen Schichten noch vorhandene Wasserstoff allmählich an die Oberfläche wandert und dem Platin wieder die größere Wirksamkeit verleiht. Jedenfalls hängt das Verhalten des Platins bei der Elektronenemission von sehr vielen Faktoren ab und ist keineswegs als bloßer Temperatureffekt des reinen Metalls aufzufassen.

Versuche von A. Holt, E. C. Edggar und J. B. Firth<sup>83)</sup> zeigen, daß Palladium sich Wasserstoff gegenüber entweder aktiv oder passiv verhält, daß aber Okklusion von Wasserstoff nur stattfindet, wenn das Metall aktiv ist. Die Aktivität des Palladiums gegen Wasserstoff stirbt mit der Zeit ab und kann nur durch Erhitzen wieder hervorgebracht werden; sie ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen metastabilen Zustand des Metalls bedingt. Der Wasserstoff wird wahrscheinlich zuerst adsorbiert und später durch Diffusion von der Oberfläche des Metalls in das Innere absorbiert; die Geschwindigkeit dieser Diffusion nimmt mit steigender Temperatur zu, wird aber auch durch den Zustand des Metalls beeinflußt. Daher findet sich bei einer gegebenen Temperatur nicht immer dieselbe Geschwindigkeit. — A. Gutbier, H. Gebhardt und Berta Ottenstein<sup>84)</sup> haben festgestellt, daß sich für schwammförmiges Palladium mit Erniedrigung der Temperatur eine sehr erhebliche Zunahme an okkludiertem Wasserstoff einstellt; das Minimum der Okklusion wurde bei +20° beobachtet.

Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität von Palladium als Wasserstoffüberträger haben C. Paal und Arthur Kar<sup>85)</sup> wichtige Versuche angestellt. Es ergab sich, daß palladiiniertes basisches Bleicarbonat wie das Metall selbst unter allen Umständen die katalytische Wirkung des Palladiums vernichtet. Palladiiniertes Cadmiumcarbonat, Zinkoxyd, Zinkcarbonat, Ferrihydroxyd und Aluminiumhydroxyd sind, wie die palladiinierten Metalle bei gewöhnlichem Drucke entweder gar nicht oder nur in geringem Grade befähigt, Wasserstoff auf ungesättigte, organische Verbindungen zu übertragen, während bei Überdruck und erhöhter Temperatur eine wenn auch nur geringe Wasserstoffaktivierung stattfindet. Bei Verwendung von palladiiniertem

<sup>82)</sup> Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **65**, 42 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 229.

<sup>83)</sup> Z. physikal. Chem. **82**, 513 (1913); **83**, 507 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1400; II, 662.

<sup>84)</sup> Ber. **46**, 1453 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 26; Angew. Chem. **26**, III, 352 (1913).

<sup>85)</sup> Ber. **46**, 3069 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2087.

Ferrihydroxyd wird dieses zum größten Teile zu Ferrohydroxyd reduziert. Mit palladiiniertem Magnesiumoxyd verläuft unter sonst gleichen Bedingungen der Reduktionsprozeß noch energischer als beim Metall, was wohl auf die größere Oberflächenentwicklung des ersteren zurückgeführt werden muß.

Aus verschiedenen Versuchen schließen J. H. Andrew und A. Holt<sup>86)</sup>, daß Palladium in zwei allotropischen Modifikationen existiert, deren Stabilität von der Temperatur abhängt und die beide Wasserstoff lösen. In Gegenwart der amorphen Form erfolgt die Lösung rapid, in ihrer Abwesenheit nur langsam, und oberhalb 150° haben beide Modifikationen gleiche Affinität für das Gas. Das rapide okkludierte Gas ist wahrscheinlich in dem Metall in molekularer Form vorhanden; es wird unter Wärmeabsorption frei, während bei der Okklusion Wärme entwickelt wird. — Wie C. Paal und Christian Hohenegger<sup>87)</sup> mitteilen, absorbiert 0,5 g Palladium schwarz bei Gegenwart von Wasser 45,83 ccm = 0,05359 g Acetylen, 1 g Palladiumschwarz in Gegenwart von Alkohol 344 ccm = 0,40284 g des Gases; ein trockenes Präparat hatte für 0,5 g nach 166 Stunden 23,73 ccm = 0,0277 g und ein ganz sauerstofffreies Schwarz hatte nach 398 Stunden 115,25 ccm = 0,13473 g Acetylen aufgenommen. Der Verlauf der Adsorption weist darauf hin, daß Acetylen durch Palladiumschwarz im trockenen Zustande ebenso wie von kolloidem Palladium oder von in Wasser suspendiertem Palladiumschwarz nicht vollständig als solches adsorbiert, sondern teilweise in Polymerisationsprodukte übergeführt wird.

Aus der auf Veranlassung von G. Bredig<sup>88)</sup> von Thomas Blackadder ausgeführten Untersuchung über die katalytische Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium ist für den Anorganiker die wichtige Tatsache hervorzuheben, daß man bei der Herstellung eines für die Katalyse genügend dauernd aktiven Rhodiummohrs für die Anwesenheit schwefelhaltiger Verbindungen sorgen muß.

Mit Kohlenstoff verunreinigte Rückstände von Osmium werden, wie A. Gutbier<sup>89)</sup> mitgeteilt hat, am einfachsten in der Weise auf reines Metall verarbeitet, daß man sie nach dem Verfahren von G. von Knorre<sup>90)</sup> im trockenen Sauerstoffstrom verbringt und das gebildete Osmiumtetroxyd nach C. Paal und Conrad Amberger<sup>91)</sup> durch ein Gemenge von Alkohol, Ammoniak und Ammoniumchlorid reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand vorsichtig mit Wasserstoff reduziert, das fein verteilte Osmium unter Wasserstoff kräftig erhitzt und schließlich im sauerstoffreien Kohlendioxystrom der Abkühlung überlassen. Es ist nach diesem Verfahren gelungen, über 94% Osmium zurückzugewinnen.

97,7%iges Zirkonium gewann E. Wedekind<sup>92)</sup> mit Hans Kuzel durch Glühen von Zirkonoxyd mit metallischem Calcium im Hochvakuum. Die mit S. Judd Lewis angestellten Versuche führen E. Wedekind zu dem Schluß, daß das von Berzelius beschriebene amorphe Zirkonium von dem eigentlichen Metall, abgesehen von den schwankenden Verunreinigungen durch Oxyd, lediglich dadurch unterschieden ist, daß es sich im Zustand außerordentlich großer Oberflächenentwicklung befindet, d. h. also, daß es die kolloide Form des Metalls darstellt, welche durch Behandlung mit Säuren leicht in das Hydrosol übergeht. Das aus diesem durch Koagulation entstehende Hydrogel stimmt in seinen allgemeinen Eigenschaften mit dem direkt nach dem Berzelius-Prozesse darstellbaren amorphen Zirkonium überein. Dieses geht

<sup>86)</sup> Proc. Roy. Soc. **89**, A, 170 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1202.

<sup>87)</sup> Ber. **46**, 128 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 600.

<sup>88)</sup> Z. physikal. Chem. **81**, 385 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 682.

<sup>89)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 857 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 752; Angew. Chem. **26**, II, 632 (1913).

<sup>90)</sup> Angew. Chem. **15**, 393 (1902).

<sup>91)</sup> Ber. **40**, 1378 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, I, 1395.

<sup>92)</sup> Liebigs Ann. **395**, 149 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 997.

durch Erhitzen in der Luftleere in das Metall über, welches daher bei der Einwirkung von Alkalimetall auf Kaliumzirkonfluorid bei entsprechend erhöhter Temperatur auch direkt entstehen kann. Die beiden Formen des Zirkoniums stehen demnach in demselben Verhältnis zueinander wie amorphes und krystallisiertes Silicium.

Da die Stellung des Tantal als in der Spannungsreihe noch nicht feststeht, haben G. von Hevesy und R. E. Slade<sup>93)</sup> die Potentialdifferenz einer Kette Tantal-Tantal-salz-Normalcalomelektrode bei 25° bestimmt. Gewöhnliches Tantal erwies sich als passiv, und die EMK dieser Kette bei Verwendung von 0,006 normaler Tantalfluoridlösung ergab +1,537, einen bemerkenswert edlen Wert für das Potential des passiven Tantals. Durch kathodische Polarisation wurde das Metall aktiviert, und dann wurde der Wert -0,106 Volt erhalten. Man kann schätzen, daß das Normalpotential in der Nähe des Kupferpotentials liegt. — Wie im vorjährigen Berichte hervorgehoben worden ist, hat O. Bruncik<sup>94)</sup> Tantalelektroden zum Ersatz für Platinalektroden empfohlen. Versuche von G. Oesterheld<sup>95)</sup> ergaben jetzt aber, daß dieser Ersatz nicht in allen Fällen möglich ist. Die Überspannung frischer Tantalelektroden (kathodisch) liegt zwischen denjenigen des Kupfers und des Bleis. Belädt man dagegen die Tantalelektroden eine Zeitlang mit Wasserstoff, so zeigen sie ein Verhalten, welches sonst nur beim Palladium bekannt ist; es findet nämlich die Wasserstoffabscheidung schon bei einem Potential statt, das unterhalb des reversiblen Wasserstoffpotentials liegt, d. h. es wird Wasserstoff von den Tantalelektroden aufgenommen. Dasselbe ergab sich bei Versuchen, bei welchen Reduktionen organischer Stoffe an Tantalkathoden erzielt werden sollten. Die Kathode nimmt an Gewicht zu und wird brüchig. Die Aufnahme von Wasserstoff beeinträchtigt daher auch die guten mechanischen Eigenschaften des Tantals, und zwar tritt die Umwandlung der Struktur schon ein, wenn weniger als 0,1% Wasserstoff aufgenommen worden ist. Auch Gustav Weigel<sup>96)</sup> hatte keine günstigen Ergebnisse zu verzeichnen, denn seine Versuche, die Winklerschen Platindrahtnetzelektroden bei der Bestimmung von Kupfer und Zink durch Tantalelektroden zu ersetzen, lehrten, daß die letzteren Nachteile aufweisen, welche sie für gewisse Zwecke als unbrauchbar erscheinen lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich Kupfer durch Abscheidung auf Tantalelektroden genau bestimmen, die Abscheidung erfordert jedoch längere Zeit als bei Verwendung von Platindrahtnetzelektroden; für die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur lassen sich Tantalelektroden nicht verwenden. Bei der Abscheidung von Zink aus alkalischen Zinkatlösungen besitzt der Niederschlag auf Tantalelektroden so geringe Haftfestigkeit, daß er nicht zur Wägung gebracht werden kann, und ähnliches beobachtet man auch beim Arbeiten in natriumacetathaltiger Lösung.

Soviel über die speziellen Arbeiten. Von den die Metalle betreffenden Untersuchungen allgemeinen Inhaltes möchte ich schließlich noch die folgenden hervorheben.

Die Schmelzpunkte refraktärer Elemente sind von G. K. Burgess und R. G. Wattenerberg<sup>97)</sup> mit Hilfe des Mikropyrometers<sup>98)</sup> bestimmt worden. U. a. ergab sich folgendes:

	Schmelzpunkt mit dem Mikropyrometer	Reinheitsgrad	Wahrscheinlicher Schmelzpunkt des reinen Elements
Nickel . .	1449°	99,83	1452° $\pm$ 3
Kobalt . .	1477 u. 1478°	99,95	1478° $\pm$ 5
Eisen . .	1533 u. 1528°	99,98	1530° $\pm$ 5
Mangan . .	1255°	97—98	1260° $\pm$ 20
Chrom . .	1520°	98—99	1520° > Fe?
Vanadin . .	1720°	97—98	1720° $\pm$ 30
Titan . .	1794°	99,9	1795° $\pm$ 15

<sup>93)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 1001 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 227; Angew. Chem. 26, II, 571 (1913).

<sup>94)</sup> Chem.-Ztg. 36, 1233 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1797.

<sup>95)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 585 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 840.

<sup>96)</sup> Chem.-Ztg. 37, 989 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 996.

<sup>97)</sup> Z. anorg. Chem. 82, 361 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1201.

<sup>98)</sup> Vgl. George K. Burgess, Physikal. Z. 14, 158 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1253.

G. W. C. Kaye und Donald Ewen<sup>99)</sup> berichteten über die Sublimation der Metalle bei niederen Drucken und schließen aus Versuchen, die sie an Iridium, Kupfer, Eisen und Wolfram angestellt haben, daß bei der Verflüchtigung eines Metalls zwei Arten von Dämpfen auftreten: 1. der Metalldampf, wie er bei jeder Verdampfung im gewöhnlichen Sinne entsteht, und 2. ein Dampf, der aus Metallteilchen besteht, die geradlinig und im rechten Winkel von der Metalloberfläche ausgehen und eine Reichweite von ungefähr 1 cm in der Luftleere haben. Der „geradlinige“ Typus des Metalldampfes besteht wahrscheinlich aus elektrisch geladenen Metallteilchen, während die gewöhnlichen Metalldampfpartikeln elektrisch neutral sind.

H. von Warthenberg<sup>100)</sup> hat die Dampfdrucke von Blei, Silber und Thallium nach der dynamischen Methode bestimmt, indem er die Metalle in einem elektrisch erhitzten Röhrenofen in einem Schiffchen der Einwirkung von strömendem Wasserstoff oder Stickstoff aussetzte und nach bestimmten Zeiten und Strömungsgeschwindigkeiten die Gewichtsabnahme feststellte. So wurde z. B. gefunden:

Blei	Silber	Thallium
808° $1,05 \cdot 10^{-4}$ Atm.	1178° $1,90 \cdot 10^{-4}$ Atm.	634° $7,4 \cdot 10^{-5}$ Atm.
996° $2,30 \cdot 10^{-3}$ „	1316° $1,08 \cdot 10^{-3}$ „	783° $1,75 \cdot 10^{-3}$ „
1178° $2,20 \cdot 10^{-2}$ „	1435° $5,10 \cdot 10^{-3}$ „	970° $3,2 \cdot 10^{-2}$ „

Über das Ziehen der Metalle hat Hanriot<sup>101)</sup> Versuche mit den folgenden Ergebnissen angestellt: Schwach gehärtete Metalle zeigen die gleiche Reißfestigkeit und Verlängerung, indessen ändern sich beide Konstanten von einer bestimmten Härtung ab plötzlich. Stark gehärtete Metallstäbe behalten beim Ausziehen ihren Glanz, während die schwach gehärteten gemustert werden. Das Ausziehen härtet das Metall um so stärker, je vollständiger es ausgeglüht worden ist; von einer bestimmten Härtung ab erhöht das Ausziehen die Härte nicht mehr, sondern vermindert sie. Das Härteln durch Ausziehen, gemessen durch die Zunahme der Härte des Metall, beginnt erst, nachdem das Metall eine dauernde Deformation erlitten hat.

Nach gemeinsamen Untersuchungen von Pring und Curozon<sup>102)</sup> hängt die Überspannung des Wasserstoffes an einer Metallkathode von dem physikalischen Zustand der Kathode ab. Da auch die elektrischen Eigenschaften der Metalle von ihrer physikalischen Vorbehandlung abhängen, so liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen der Überspannung und dem Dissociationszustand der freien Elektronen im Metall anzunehmen. Demnach muß der elektrolytischen Gasentwicklung ein Eindringen des Gases in das Metall und eine Reaktion mit den Elektronen im Metall vorausgehen. Zur Prüfung dieser Hypothese hat nun J. N. Pring<sup>103)</sup> verschiedene Metallkathoden mit dünnen elektrolytischen Überzügen anderer Metalle versehen und untersucht, wie sich hierdurch die Überspannung des Wasserstoffs ändert. Es ergab sich immer, daß die Überspannung nach Erreichung einer gewissen Dicke der Schicht unabhängig von der Schichtdicke wird. Dies beweist, daß die Eindringstiefe für das Gas an jedem Metall einen ganz bestimmten Wert annimmt, der bei Platin mit  $4 \cdot 10^{-6}$  mm am geringsten ist und in der Reihenfolge Gold, Zink, Kupfer, Zinn, Nickel, Blei, also in demselben Maße wie die Überspannung bis zu einem Werte  $6,6 \cdot 10^{-2}$  mm beim Blei wächst. Die Natur des Metall, auf welchem diese Niederschläge hergestellt wurden, übte keinen Einfluß auf die Dicke der Schicht aus.

<sup>99)</sup> Proc. Roy. Soc. 89, A, 58 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1126.

<sup>100)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 482 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 475.

<sup>101)</sup> Compt. rend. 155, 971 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 8.

<sup>102)</sup> Trans. Faraday Soc. 7, 237.

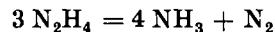
<sup>103)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 255 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1565. Vgl. auch noch J. J. Crabtree, J. Soc. Chem. Ind. 32, 521 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 331.

## Hydride.

Auf dem Gebiete der Hydride ist im Berichtsjahre ganz besonders fleißig gearbeitet worden. Da ein Jahresbericht, wie der vorliegende, unmöglich alle Untersuchungen berücksichtigen kann, so muß ich mich darauf beschränken, die folgenden Arbeiten zu besprechen<sup>104)</sup>.

P. J. Kirby und J. E. Marsh<sup>105)</sup> berichten über die Explosion der Stickstoffwasserstoffsäure. Das gasförmige Azoimid wurde unter verschiedenen Drucken in einer kleinen Explosionskammer zwischen zwei Elektroden zur Explosion gebracht, und dabei ergab sich, daß die Anzahl der Ionenpaare, die beim Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure erzeugt werden, im Verhältnis zur Anzahl der zerfallenen Moleküle sehr klein (1 : 100 000) ist; das Verhältnis ist so klein, daß man schließen muß, daß dissozierte Atome keine Ladungen tragen. Während Knallgas unter den Versuchsbedingungen unter 80 mm Druck nicht mehr explodiert, ist diese Druckgrenze beim Azoimid 10 mm. Das Kupfer der Explosionskammer wird allmählich durch die Stickstoffwasserstoffsäure angegriffen und bildet Kupferazid, das sich im Gegensatze zu dem hydratisierten Kupferazid von Curtius und Rissom unter den vorliegenden Versuchsverhältnissen als stabil erweist.

Eine auf Veranlassung von A. Gutbier<sup>106)</sup> durch K. Neudlinger ausgeführte Untersuchung über die Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr lehrt, daß Hydrazin durch Platinmohr ausschließlich nach der Gleichung:



zerlegt wird; eine bestimmte Reaktionsordnung konnte wohl infolge des Vorhandenseins heterogener Katalyse nicht festgestellt werden. In Gegenwart von Bariumhydroxyd enthält das entwickelte Gas Wasserstoff, und zwar bei einem Verhältnis von 1 Ba(OH)<sub>2</sub> : 1 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> genau 50%. Auch bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd entsteht Wasserstoff, doch bedarf es zur gleichen Wirkung der doppelten Menge dieser Base. Die Wirkung der beiden Hydroxyde läßt sich damit erklären, daß die zunehmende Hydroxylionenkonzentration die Dissoziation des Hydrazins sehr weit zurückdrängt, undissoziertes Hydrazin aber glatt in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt.

Über Ammoniak, seine Bildung und Darstellung ist im vergangenen Jahre wieder recht viel und eingehend berichtet worden. Die meisten Mitteilungen sind begreiflicherweise rein technischer Natur und werden aus diesem Grunde in einem anderen Jahresberichte besprochen werden

<sup>104)</sup> Außer den im Texte zitierten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Ludwig Bergfeld, D. R. P. 255 593 (1913); 263 905 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 482; II, 1186; Angew. Chem. 26, II, 97 u. 637 (1913); Heinrich Borgs, D. R. P. 258 975 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1744; Angew. Chem. 26, II, 323 (1913); R. Bossuet und L. Hackspill, Compt. rend. 151, 720 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2026; A. W. Browne und M. E. Holmes, J. Am. Chem. Soc. 35, 672 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 747; A. W. Browne und A. E. Houle, J. Am. Chem. Soc. 35, 649 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 747; L. Brunner, Z. f. Elektrochem. 19, 861 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2088; Angew. Chem. 26, III, 591 (1913); P. Brulyants und A. Bytebier, Bll. Acad. roy. Belgique 1912, 856; Chem. Zentralbl. 1913, II, 123; Hans Budde, Z. anorg. Chem. 78, 159 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 378; Nikodem Caro, D. R. P. 255 291 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 475; Angew. Chem. 26, II, 76 (1913); Konsortium für elektrochemische Industrie, D. R. P. 263 692 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1261; Angew. Chem. 26, II, 630 (1913); Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rößler, D. R. P. 255 440 (1913); 259 501 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 476 u. 1799; Angew. Chem. 26, II, 76 u. 307 (1913); Fritz Müller, D. R. P. 264 898 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1347; Angew. Chem. 26, II, 631 (1913); Fritz Schreiber, D. R. P. 257 188 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1245; Angew. Chem. 26, II, 184 (1913) und C. Still, D. R. P. 255 432 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 481; Angew. Chem. 26, II, 97 (1913).

<sup>105)</sup> Proc. Roy. Soc. 88, A, 90 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1326.

<sup>106)</sup> Z. physikal. Chem. 84, 203 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 746.

müssen. Hier muß es genügen, kurz auf die rein wissenschaftlichen Untersuchungen aufmerksam zu machen.

An dem Ausbau der Haberschen Ammoniaksynthese ist fleißig weiter gearbeitet worden<sup>107)</sup>, und H. A. Bernthsen<sup>108)</sup> konnte in seinem, den Lesern dieser Zeitschrift bekannten Vortrage auf dem 8. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in New York bereits mitteilen, daß sogar schon eine Fabrik, welche nach dem neuen Verfahren arbeiten soll, in Oppau bei Ludwigshafen a. Rh. gebaut worden ist. Ein historisch wertvolles Dokument haben dazu F. Haber und R. Le Rossignol<sup>109)</sup> veröffentlicht, nämlich den Bericht, den sie über ihre Laboratoriumsversuche vor etwa 4 Jahren der Badischen Anilin- & Soda fabrik eingereicht haben. — Weiterhin ist in der Badischen Anilin- & Soda fabrik<sup>110)</sup> beobachtet worden, daß Mangani als Kontaktsubstanz dauernd wirksam bleibt, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff vor dem Zutritt zur Kontaktmasse von Sauerstoff in freier oder gebundener Form, z. B. von Wasserdampf, vollständig befreit wird. Unter den Stoffen, die sich sonst noch als Kontaktsubstanzen für die Ammoniaksynthese eignen, sind Eisen bzw. Eisen nitrid<sup>111)</sup>, Wolfram<sup>112)</sup> bzw. Wolfram stickstoffverbindungen<sup>113)</sup> und die Carbide der seltenen Erden<sup>114)</sup> neu aufgefunden worden.

Nach Marshall<sup>115)</sup> und R. Kemppf<sup>116)</sup> läßt sich Ammoniak durch Persulfat bei Gegenwart von Silbersalzen als Katalysator zu Salpetersäure oxydieren, ebenso nach W. Traube und A. Biltz<sup>117)</sup> durch anodische Oxydation in Gegenwart von Kupfersalzen. G. Scagliarini und A. Casali<sup>118)</sup> haben daraufhin jetzt Ammoniak in saurer Lösung der anodischen Oxydation unter Verwendung von Silbersalzen als Katalysator unterworfen und in der Tat ebenfalls Salpetersäure erhalten. Die Ausbeute steigt mit der Temperatur; z. B. geben 100 g Ammoniumsulfat bei 90° in 3 Stunden 3,5 g Salpetersäure. Eine Vermehrung der Menge des Ammoniumsulfates verschlechtert die Ausbeute derartig, daß eine Proportionalität zwischen der Vermehrung der Ammoniakkonzentration und der Verminderung der Menge der gebildeten Salpetersäure besteht. Die Ausbeute ist der Zeit nicht genau proportional, sondern nimmt ab, wahrscheinlich weil der Katalysator zur Kathode wandert. — Die katalytische Oxydation von Ammoniak unter Verwendung von

<sup>107)</sup> Vgl. z. B. Badische Anilin- & Soda fabrik, D. R. P. 254 344 (1912); 254 437 (1912); 254 571 (1912); 256 296 (1913); 258 146 (1913); 259 870 (1913); 259 871 (1913); 260 010 (1913); 260 992 (1913); 261 507 (1913); 262 823 (1913); 263 612 (1913); 265 294 (1913); 265 295 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 195, 757, 1479, 1903 u. 2010; II, 188, 323, 632, 1437, 1527 u. 1528; Angew. Chem. 26, II, 24, 184, 267, 346, 347, 413, 463, 518, 630 u. 631.

<sup>108)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 4, 760 (1912); Z. Ver. D. Zucker-Ind. 1912, 1273; Angew. Chem. 26, I, 10 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 337.

<sup>109)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 53 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 856; Angew. Chem. 26, II, 382 (1913).

<sup>110)</sup> D. R. P. 254 006 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 80.

<sup>111)</sup> Badische Anilin- & Soda fabrik, D. R. P. 256 855 (1913); 259 702 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1075 u. 1903; Angew. Chem. II, 26, 184 u. 347 (1913).

<sup>112)</sup> Société générale des nitrures, D. R. P. 254 934 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 343; Angew. Chem. 26, II, 24 (1913); Fritz Haber, D. R. P. 259 996 (1913); 260 756 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1904; II, 188; Angew. Chem. 26, II, 346 u. 413 (1913).

<sup>113)</sup> Fritz Haber, D. R. P. 259 996 (1913); 260 756 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1904; II, 188; Angew. Chem. 26, 346 u. 413 (1913).

<sup>114)</sup> Badische Anilin- & Soda fabrik, D. R. P. 259 872 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1903; Angew. Chem. 26, II, 347 (1913).

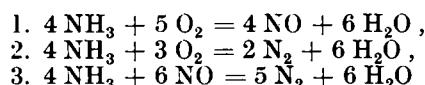
<sup>115)</sup> Proc. Roy. Soc. Edinburgh 23, 163 (1900); Chem. Zentralbl. 1901, I, 559.

<sup>116)</sup> Ber. 38, 3966 (1905); Chem. Zentralbl. 1906, I, 179.

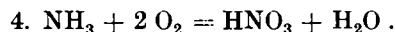
<sup>117)</sup> Ber. 39, 166 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, I, 636.

<sup>118)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21, II, 726 (1912); Gaz. chim. ital. 43, I, 30 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 994 u. 1263.

geröstetem Pyrit, Eisen- und Chromoxyd, Mangandioxyd und Oxyden von seltenen Erden hat D. Meneghini<sup>119)</sup> studiert. Er kommt zu der Erkenntnis, daß die Reaktion zwischen Ammoniak und Sauerstoff nach den folgenden 4 Gleichungen formuliert werden muß:



und

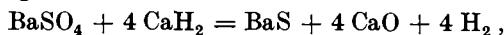


Die erste Reaktion beginnt bei ungefähr 300° und erreicht ihr Maximum bei etwa 550°, wo gleichzeitig die zweite Reaktion einsetzt. Bei Gegenwart eines Überschusses an Sauerstoff wird die erste und wohl auch die vierte Umsetzung zur Hauptreaktion, während eine Steigerung der Temperatur das Anwachsen der schädlichen zweiten und dritten Reaktion bedingt.

Wie Louis Hackspill<sup>120)</sup> mitgeteilt hat, liefern die Alkaliphosphide der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{P}_5\text{M}_2$  bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure, besser noch mit stark verdünnter Essigsäure einen hellgelben, festen Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_5\text{H}_2$ . Ebenso geht der nach dem Verfahren von A. Stock dargestellte feste Phosphorwasserstoff  $\text{P}_2\text{H}$  bzw.  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  beim Erhitzen in der Luftpfeife auf 80° unter Entwicklung von gasförmigem Phosphorwasserstoff in das gleiche Produkt über. Die Existenz von  $\text{P}_2\text{H}$  bzw.  $\text{P}_{12}\text{H}_6$  erscheint Louis Hackspill zweifelhaft; seiner Ansicht nach handelt es sich hier wahrscheinlich um den Stoff  $\text{P}_5\text{H}_2$ , der eine geringe Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , zurückhält.

Mit einer groß angelegten Untersuchung über die Borwasserstoffe ist Alfred Stock<sup>121)</sup> mit verschiedenen Mitarbeitern beschäftigt. Aus seinen auch in präparativer Hinsicht sehr bemerkenswerten Abhandlungen, die er mit Carl Masseney und mit Kurt Friedericci, sowie mit Kurt Friedericci und Otto Prieß veröffentlicht hat, und die im Original gelesen werden müssen, ergibt sich, daß bis jetzt die Isolierung von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  geglückt ist.

Bei Versuchen, die Dissoziationsdrucke von Calciumhydrid,  $\text{CaH}_2$ , aufzunehmen, beobachteten W. Moldenhauer und C. Roll-Hansen<sup>122)</sup>, daß sich beim Erhitzen der Substanz im Porzellanrohre zwar konstante Drucke einstellen, daß diese aber nicht den eigentlichen Dissoziationsdrucken entsprechen können, da ihre Größe mit der Bildungsweise des Hydrids aus metallischem Calcium und Wasserstoff im Widerspruch steht. Die nähere Untersuchung lehrte, daß sich Hydrid verflüchtigt, und daß durch dessen Reaktion mit der Rohrwandung eine Druckvergrößerung hervorgerufen wird. Richtige Dissoziationsdrucke konnten in einem mit Eisen ausgekleideten Porzellanrohre erhalten werden. Dabei gelang der Nachweis für das Bestehen einer zweiten Calciumwasserstoffverbindung, der die Zusammensetzung  $\text{CaH}$  zukommt. — Nach E. Ebler und K. Herrdegen<sup>123)</sup> bietet Calciumhydrid ein bequemes Mittel, um allgemeine Sulfate in kürzester Zeit und ohne Zufuhr von Wärme zu reduzieren. Die „autogene“ Reduktion erfolgt z. B. bei Bariumsulfat im Sinne der Gleichung:



wobei es nicht ausgeschlossen ist, daß teilweise auch Calciumsulfid und Bariumoxyd entstehen. Auf jeden Fall ist das Reduktionsprodukt in verdünnter Salzsäure löslich, und beteiligt sich der Wasserstoff nicht an der Reduktion. Die Mengen des entwickelten Wasserstoffs sind immer größer,

<sup>119)</sup> Gaz. chim. ital. **43**, I, 81 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1393.

<sup>120)</sup> Compt. rend. **156**, 1466 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 17.

<sup>121)</sup> Z. f. Elektrochem. **19**, 779 (1913); Ber. **45**, 3539 (1912); **46**, 1959 u. 3353 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 218; II, 415, 2026 u. 2027; Angew. Chem. **26**, III, 582 (1913).

<sup>122)</sup> Z. anorg. Chem. **82**, 130 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 480.

<sup>123)</sup> Ber. **46**, 2264 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 659.

als der oben angeführten Gleichung entspricht, weil das Calciumhydrid, das im Überschusse angewandt wird, bei der Reaktionstemperatur in seine Bestandteile dissoziert. Bei manchen Schwermetallsulfaten, wie z. B. bei Bleisulfat, verläuft die Einwirkung außerordentlich explosiv, und bei manchen führt die Reduktion bis zum Metall.

Ein von der chemischen Fabrik De Haen hergestelltes Zirkoniumhydrid, das die Zusammensetzung  $\text{ZrH}_4$  haben sollte, stimmte, wie E. Wedekind<sup>124)</sup> berichtet, im Zirkongehalt mit dieser Formel überein, während der Wasserstoffgehalt der Zusammensetzung  $\text{ZrH}_2$  entsprach. Das gesamte Verhalten des Präparats machte das Vorliegen einer wirklichen chemischen Verbindung  $\text{ZrH}_2$  wahrscheinlich.

Die Versuche, die Daniel Berthelot und Henry Gauduchon<sup>125)</sup> über die Dissoziation gasförmiger Hydride durch Licht ausgeführt haben, zeigten die folgenden Ergebnisse: Ammoniak wird durch die Strahlen einer Quecksilberlampe von 220 Volt innerhalb 2 Stunden fast vollständig zersetzt, dagegen gelingt eine Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff selbst in Gegenwart von Wasser oder Schwefelsäure nicht. Schwefelwasserstoff wird durch die sichtbaren Lichtstrahlen nicht verändert, durch ultraviolettes Licht dagegen schnell zerlegt, und noch leichter erfolgt die Zersetzung von Selen- und Tellurwasserstoff. Was die Halogenwasserstoffverbindungen anlangt, so wird Chlorwasserstoffgas nur durch das äußerste Ultraviolet, und zwar zu 1–2% zerlegt, während in Gegenwart von Quecksilber jedoch innerhalb 1 Stunde in 4 cm Entfernung von der Lampe 10% und mehr des Gases gespalten werden können. Bromwasserstoffgas wird gleichfalls nicht durch den sichtbaren, wohl aber durch den ultravioletten Teil des Lichtes zersetzt, und zwar in Gegenwart von Quecksilber vollständig. Die Beständigkeit des Jodwasserstoffs Licht gegenüber ist noch weit geringer. Reines, nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas bleibt im diffusen Lichte unverändert; dagegen scheidet das Gas, wenn es der Wirkung einer Quecksilberlampe ausgesetzt wird, im Laufe von einigen Minuten gelbe Nebel ab, und die Wandungen der Quarzröhre bedecken sich mit einer schillernden Schicht von Phosphor. Bei selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff tritt die Bildung des gelben Nebels und die Abscheidung von Phosphor in einer Quarzröhre augenblicklich ein. Methan wird durch ultraviolettes Licht nicht verändert, Siliciumwasserstoff,  $\text{SiH}_4$ , dagegen in Quarzröhren durch die Quecksilberlampe augenblicklich unter Bildung von Nebeln und Abscheidung einer gelblichen, schillernden Haut von Silicium zersetzt. Arsenwasserstoff endlich wird durch diffuses Licht nicht, durch direktes Sonnenlicht und ultraviolette Strahlen ( $\lambda > 0,25\mu$ ) nur äußerst langsam zerlegt. In Quarzröhren beginnt das Gas dagegen unter der Einwirkung einer Quecksilberlampe bereits nach 15 Sekunden einen braunen Niederschlag von Arsen auszuscheiden, der in 10 Minuten zu einem spiegelnden Belage wird.

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

Von den sehr zahlreichen Untersuchungen, die auf diesen Gebieten ausgeführt worden sind, kann ich nur die folgenden kurz besprechen<sup>126)</sup>.

<sup>124)</sup> Liebigs Ann. **395**, 149 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 997.

<sup>125)</sup> Compt. rend. **156**, 889 u. 1243 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1569; II, 17.

<sup>126)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von M. Amadori, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**, II, 332 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2088; J. D'Ans, Z. anorg. Chem. **80**, 235 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2017; Friedrich Auerbach und Hans Pick, Z. f. Elektrochem. **19**, 827 (1913); Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **45**, 166 u. 191 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2100 u. 2101; Angew. Chem. **26**, III, 582 (1913); Wilhelm Bachmann, Z. anorg. Chem. **79**, 202 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1086; Herbert Breerton Baker und Muriel Baker, J. Chem. Soc. **101**, 2339 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1085; Wilder D. Bancroft und T. R. Briggs, J. Ind. Eng. Chem. **5**, 9 (1913); Chem.

P. W. Bridgeman<sup>127)</sup> untersuchte das Verhalten von Wasser bei Drucken bis 12 000 kg/qcm und Tempe-

Zentralbl. 1913, I, 1093; Angew. Chem. 26, II, 751 (1913); Charles Baskerville, J. Ind. Eng. Chem. 4, 821 (1912); Chem. News 106, 271 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 662; Angew. Chem. 26, II, 495 (1913); Fred Bedford und E. Erdmann, J. prakt. Chem. [2] 87, 425 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 240; Angew. Chem. 26, II, 751 (1913); Oscar Bender, D. R. P. 258 935 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1739; Angew. Chem. 26, II, 307 (1913); Bergbaugesellschaft Teutonia, A.-G., D. R. P. 262 465 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 552; Angew. Chem. 26, II, 463 (1913); E. Briner und E. L. Durand, Compt. rend. 155, 1492 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 596; O. W. Brown und A. R. Nees, J. Ind. Eng. Chem. 4, 867 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 999; Angew. Chem. 26, II, 592 (1913); Cavazzi, Gaz. chim. ital. 42, II, 626 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 885; Chemische Fabrik Coswig, D. R. P. 258 593 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1555; Angew. Chem. 26, II, 266 (1913); Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, D. R. P. 254 210 (1912); 256 920 (1913); 258 393 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 359, 1075 u. 1558; Angew. Chem. 26, II, 25, 181 u. 310 (1913); A. Colani, Compt. rend. 155, 1249 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 506; Eugène Corne, Ann. Chim. [8] 27, 697 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 16; H. C. Dickinson, D. R. H. Harper und N. S. Osborne, J. Franklin Inst. 176, 453 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2025; Samuel Ede, J. Ind. Eng. Chem. 4, 771 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 337; Alexander Findlay und Thomas Williams, J. Chem. Soc. 103, 636 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 247; George Shannon Forbes und Edward Payson Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 35, 1527 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2096; H. Freundlich und A. N. Seal, Z. f. Kolloide 11, 257 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1013; Ernst Friederich, Elektrochem. Z. 19, 301 u. 333 (1913); 20, 6 u. 31 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 6; H. Giran, Compt. rend. 157, 221 u. 375 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1116 u. 1196; Gräflich von Landsberg-Velen und Gemensche Chemische Fabrik, Berg- und Hüttenwerke, G. m. b. H., D. R. P. 256 237 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 756; Angew. Chem. 26, II, 185 (1913); John Theodore Hewitt und Gladys Ruby Mann, J. Chem. Soc. 103, 224 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2095; Walter Jaeschke und Julius Meyer, Z. physikal. Chem. 83, 281 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 216; Paul Jannasch und Robert Leiste, D. R. P. 266 973 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1904; Angew. Chem. 26, II, 748 (1913); Josef Jannek und Julius Meyer, Z. anorg. Chem. 83, 51 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1022; G. Jantsch und A. Grünkraut, Z. anorg. Chem. 79, 305 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 780; Hermann Kast, D. R. P. 256 962 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1075; Angew. Chem. 26, II, 185 (1913); Julius Kersten, D. R. P. 255 688 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 476; Angew. Chem. 26, II, 105 (1913); A. Komarowski, J. russ. phys.-chem. Ges. 45, 608 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1368; Victor Lenher und Edward Wolesensky, J. Am. Chem. Soc. 35, 718 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 743; Raphael E. Liesegang, Silicat-Z. 1, 125 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1368; D. Meneghini, Gaz. chim. ital. 42, II, 472 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 884; Alon W. C. Menzies und Paul D. Potter, J. Am. Chem. Soc. 34, 1452 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 883; Jaroslav Milbauer, Chem.-Ztg. 36, 1436 u. 1484 (1912); 37, 97 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 381 u. 888; Angew. Chem. 26, II, 183 u. 236 (1913); Henry Morphy, Philos. Magazine [6] 25, 133 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 993; H. H. Niednführ, D. R. P. 254 044 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 79; Angew. Chem. 26, II, 22 (1913); G. O. Oberholman und P. E. Browning, Am. J. sci. (Sill.) [4] 36, 399 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1915; James Charles Philip und Arthur Bramley, J. Chem. Soc. 103, 795 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 758; G. Porlezza und G. Norzi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, I, 238 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1490; Wilhelm Prandtl und Ludwig Hess, Z. anorg. Chem. 82, 103 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1029; A. Quararoli, Gaz. chim. ital. 43, I, 97 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1661; Alfred Reis und Olga Waldbauer, Z. physikal. Chem. 85, 62 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2023; F. Russ und Ernst Eberwein, Z. physikal. Chem. 82, 217 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1393; Franz Russ und Leopold Victor Ehrlich, D. R. P. 266 345 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1714; Angew. Chem. 26, II, 691 (1913); Società Italiana del Forin Elettricci Consigliere Delegato und Giuseppe Antonio Barbieri, D. R. P. 254 314 (1912); 258 235 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 79 u. 1479; Angew. Chem. 26, II, 29 u. 266 (1913); F. E. C. Scheffler und J. P. Treub, Z. physikal. Chem. 81, 308 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 773; A. Senecal, Compt. rend. 156, 552 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I,

raturen zwischen  $-22^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$ , von Eis bei Drucken bis 20 500 kg/qcm und Temperaturen zwischen  $-80^{\circ}$  und  $+78^{\circ}$ . Gefunden wurde hauptsächlich folgendes: Die bekannte Anomalie in der Ausdehnung des Wassers zwischen 0 und  $50^{\circ}$ , deren Maximum bei  $-10^{\circ}$  liegt, verschwindet bei höheren Drucken. Bei noch höheren Drucken (5000 bis 8000) tritt eine neue Anomalie, nämlich Ausdehnung beim Abkühlen in der Nähe von  $20^{\circ}$  auf und wird bei höheren Temperaturen und Drucken zum Verschwinden gebracht. Weiter wurden zwei neue, bisher nicht bekannte Formen von Eis (Eis V und Eis VI) aufgefunden, von denen eine, und zwar Eis VI, unter geeigneten Drucken oberhalb  $0^{\circ}$  bestehen kann. Die von Tamman aufgefundenen Formen Eis I, Eis II und Eis III wurden bestätigt, und dabei wurde auch die bisher noch nicht beobachtete Umwandlungskurve von Eis II in Eis III aufgefunden. Das von Tamman gefundene Eis IV konnte dagegen nicht beobachtet werden, so daß seine Existenz noch zweifelhaft bleibt. Alle Formen, mit Ausnahme des gewöhnlichen Eises, sind dichter als Wasser. Das beobachtete Existenzgebiet von Eis VI ist fast fünfmal größer als das der anderen Modifikationen. Da auch der Verlauf der Kurven der Erstarrung und der Volumänderung so regelmäßig ist, daß man sie ohne Schwierigkeiten zu unbegrenzten Drucken und Temperaturen ausdehnen könnte, so scheint mit Eis VI die definitive Modifikation erreicht zu sein. G. Tamman<sup>128)</sup> bestätigte die Existenz der Umwandlungskurve von Eis II in Eis III und teilte mit, daß bei Drucken zwischen 2000 und 2500 kg fünf Formen, nämlich Eis I, Eis II, Eis III, sowie Eis I' und Eis III' auftreten. Die ersten drei sind, soweit bisher die Erfahrung reicht, als absolut stabil, die beiden letzteren als instabil, aber als recht beständig, solange sie nicht mit den entsprechenden stabileren Formen I und III in Berührung kommen, zu betrachten. — Aus einer Untersuchung, die Frederick E. Carter<sup>129)</sup> über die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff angestellt hat, ist folgendes zu entnehmen: Eine Reihe von Verbrennungen unter Minderdruck hat ergeben, daß die Verbrennung des Knallgases nur aus dem Grunde praktisch vollständig ist, weil die Dissoziation im Gleichgewichte schon bei hoher Temperatur winzig klein ist. Sicherlich geht die Verbrennung unter gewöhnlichem Druck weiter als bei stark verminderter Druck, und es ist zu vermuten, daß man bei ausreichenden experimentellen Hilfsmitteln auch unter gewöhnlichem Druck noch einen Spaltungszustand des Wasserdampfes in den Rauchgasen finden würde, welcher einer Temperatur von  $1000^{\circ}$  und mehr entspricht. Man kann die Erscheinung als Folge einer Selbstabschreckung auffassen. Besonders bemerkenswert unter den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist die Entstehung von Wasserstoffperoxyd unter starkem Minderdruck. In gewissem Gegensatz dazu steht der Befund, daß von 300 mm Druck abwärts bei dem theoretischen Mischungsverhältnisse  $H_2 : O_2 = 2$  die Dissoziation der Rauchgase, welche von Atmosphärendruck bis 300 mm wächst, wieder zunimmt. Die Größe der Flammenerscheinung wächst bei konstantem Mischungsverhältnis mit fallendem Drucke kontinuierlich selbst dann, wenn man gleichen Konsum in Litern pro Stunde bezogen auf den jeweiligen Verbrennungsdruck, zugrunde legt; noch deutlicher wird die Abnahme

1264; Johann Leonhard Seyboth, D. R. P. 256 803 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 972; Angew. Chem. 26, II, 183 (1913); Caccharinfabrik, A.-G. vorm. Fahrburg, List & So., D. R. P. 257 808 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1245; Angew. Chem. 26, II, 234 (1913); J. H. Stansbie, Chem. News 106, 283 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 382; W. W. Strong, Am. Chem. J. 50, 204 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2088; Leo Vignon, Compt. rend. 156, 1995 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 725; G. Wempe, Z. anorg. Chem. 78, 298 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 785; F. Wirth, Angew. Chem. 26, II, 81 (1913) und Lothar Wöhler und M. Grünweig, Ber. 46, 1587 u. 1726 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 123 u. 339.

<sup>127)</sup> Z. anorg. Chem. 77, 377 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 215.

<sup>128)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913, 99 u. 157; Z. physikal. Chem. 84, 257 u. 293; Chem. Zentralbl. 1913, II, 1361 u. 1363.

<sup>129)</sup> J. f. Gasbel. 56, 545 u. 570 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 337.

der Flammengröße mit steigendem Drucke, wenn man den Konsum in Litern Knallgas bei gleichem Drucke berechnet. Die Ausbreitung der Leuchterscheinung unter Minderdruck erinnert an die Ausbreitung der elektrischen Entladungsscheinungen unter demselben Einfluß; überschüssiger Wasserstoff und dem Knallgase beigemengter Stickstoff vergrößern die Leuchterscheinung, während sie die Dissoziation in den Rauchgasen aber in entgegengesetztem Sinne beeinflussen. — Um zu prüfen, ob die Geschwindigkeitserhöhung, welche die Ionen des Wassers in Wasser erfahren, damit zusammenhängt, daß diese Ionen im chemischen Gleichgewichte mit den neutralen Molekülen des Lösungsmittels Wasser stehen, hat Richard Lorenz<sup>130</sup>) die Beweglichkeit des Wasserstoffions und des Hydroxylions für verschiedene Temperaturen molekularkinetisch berechnet. Dabei ergab sich, daß sich die Wasserstoffionen des Wassers tatsächlich zwischen 0 und 100° um das 5,1—2,5 fache, die Hydroxylionen um das 3,4- bis 1,9 fache schneller bewegen, als die Berechnung ergibt. Die Grothussche Hypothese des Leitvermögens, nach welcher der Weg eines Ions dadurch abgekürzt wird, daß es auf ein neutrales Molekül stößt und von diesem aufgenommen wird, während das ihm entsprechende Ion auf der anderen Seite des Moleküls gleichzeitig abgestoßen wird, erklärt diese Beobachtung qualitativ befriedigend. — Die bisherigen Arbeiten über die lichtelektrische Empfindlichkeit im Wasser und Eis widersprechen einander. Dies liegt wohl daran, daß nicht immer vergleichbare und zu lange Wellen des erregenden Lichtes verwendet worden sind. W. Obolensky<sup>131</sup>) hat mit dem an sehr kurzen Wellenlängen reichen Aluminiumfunk gearbeitet und auf diese Weise bis zur Wellenlänge 130  $\mu\mu$  herabgehen können. Es ergab sich im Widerspruch zu früheren Beobachtungen, daß auch reines Wasser lichtelektrisch empfindlich ist, und zwar liegt das Maximum im Gebiete der kürzesten Wellenlängen; die Intensität nimmt mit wachsender Wellenlänge sehr schnell ab und verschwindet für  $\lambda < 202,5 \mu\mu$  vollständig. Geringe Verunreinigungen üben auf das Wasser keinen Einfluß aus; größere Zusätze von Chloriden setzen die lichtelektrische Wirkung herab, Sulfate, Carbonate und Nitrate erhöhen sie. Eis zeigt eine sehr große lichtelektrische Empfindlichkeit; ihr Absolutwert beträgt für das Gesamtlicht des Aluminiumfunkens etwa 70% der Wirkung auf Kupferoxyd und übertrifft im Maximum bei 180  $\mu\mu$  sogar diese Wirkung. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind für die Meteorologie von Bedeutung, da Reif sich ebenso verhält wie Eis, und da die sehr hoch liegenden Cyrruswolken aus Eis bestehen. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß die lichtelektrische Wirkung des Sonnenlichtes bis auf die Gletscher hinabreicht. — Wie Williamson Dunn und Otto Scherer<sup>132</sup>) gefunden haben, wird Wasser in jeder Formart durch  $\alpha$ -Strahlen in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. In festem Zustande, bei  $-183^\circ$ , liefert es als Zersetzungprodukt reines Knallgas; im flüssigen Zustand liefert es zunächst überschüssigen Wasserstoff und Wasserstoffperoxyd, und dann findet Entwicklung von Sauerstoff im Überschusse statt; bei der Zersetzung von Wasser im gasförmigen Zustand wird Wasserstoff im Überschusse — dieser kann 50 Vol.-% erreichen — gebildet.

Franz Fischer und Otto Prieß<sup>133</sup>) berichteten über die Reduktion unter Druck gelösten Sauerstoffs zu Wasserstoffperoxyd. Sie haben zunächst die Versuche von Moritz Traube über die Entstehung von Wasserstoffperoxyd an der Kathode beim Durchleiten von Luft durch die Kathodenflüssigkeit wiederholt und bestätigt gefunden und ihre

<sup>130</sup>) Z. physikal. Chem. 82, 612 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1393.

<sup>131</sup>) Ann. d. Physik [4] 39, 961 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 371.

<sup>132</sup>) Compt. rend. 156, 466 (1913); Le Radium 10, 33 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1656.

<sup>133</sup>) Ber. 46, 698 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1324. Vgl. auch Otto Prieß, Dissertation Berlin, 1912 und Henkel & Co., D. R. P. 266 516 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1903; Angew. Chem. 26, II, 747 (1913).

Untersuchung dann auf Sauerstoff von Atmosphärendruck ausgedehnt. Dabei wurde festgestellt, daß man 0,32%ige Lösungen von Wasserstoffperoxyd an der Kathode gewinnen kann, während man beim Durchleiten von Luft nur 0,26%ige Lösungen erhält; die Stromdichte beträgt dabei ungefähr 0,02 Amp./qdm. Bei der Elektrolyse unter hohem Sauerstoffdrucke wachsen die Ausbeuten und die erreichbaren Konzentrationen mit wachsendem Sauerstoffdrucke; gleichzeitig fällt die notwendige Klemmenspannung. Bei einer Klemmenspannung von 2 Volt und einer Stromdichte von über 2 Amp./qdm kann man bei 100 Atm. Druck 2,7%ige Peroxydlösungen mit einer Energieausbeute von 300—400 g Wasserstoffperoxyd pro Kilowattstunde (83% Stromausbeute) erhalten. Sowohl die erreichbaren Konzentrationen, als die Ausbeuten pro Kilowattstunde sind durch Anwendung noch höherer Drucke einer Verbesserung fähig; unter Verzicht auf gute Stromausbeute sind Franz Fischer und Otto Prieß bis zu einer 5%igen Peroxydlösung gekommen. 1%ige Schwefelsäure als Elektrolyt und amalgamiertes Gold als Elektrode erwiesen sich am zweckmäßigsten. Bei der Untersuchung über die Angreifbarkeit der Elektrodenmaterialien durch 1%ige, unter 25 Atm. Druck mit Sauerstoff gesättigte Schwefelsäure ergab es sich, daß alle Metalle, welche ohne Strom in Lösung gehen, gleichzeitig Wasserstoffperoxyd liefern, mit Ausnahme von Eisen und Zinn. — Für die rein chemische Darstellung von Wasserstoffperoxyd ist eine Mitteilung von Albert Pietzsch und Gustav Adolph<sup>134</sup>) von Interesse. Es wurde gefunden, daß bei der Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure und Persulfaten der aktive Sauerstoff der letzteren Verbindungen mit beinahe theoretischen Ausbeuten in Form von Wasserstoffperoxyd überdestilliert werden kann, während das angewandte Salz als primäres Sulfat zurückbleibt. Als besonders geeignet erwies sich Kaliumpersulfat, bei dessen Verwendung man das Wasserstoffperoxyd in Form einer 20%igen Lösung gewinnen kann. — Über die Konservierungsmittel für Wasserstoffperoxyd liegen Untersuchungen von James H. Walton jr. und Roy C. Judd<sup>135</sup>) und von der Deutschen Gold- & Silberscheideanstalt vorm. Roeßler<sup>136</sup>) vor. Nach den erstgenannten Forschern ist Acetanilid ein besseres Konservierungsmittel als Schwefelsäure, deren Konservierungsvermögen mit der Temperatur zunimmt. Nach den Beobachtungen der Deutschen Gold- & Silberscheideanstalt vorm. Roeßler eignen sich für diesen Zweck Tonerde oder basische Aluminiumsalze, wie z. B. Aluminiumsilicat im fein verteilten unlöslichen Zustand sowie besonders Seife vortrefflich. Wenn man neutrales Wasserstoffperoxyd mit einer geringen Menge von Seife — z. B. 3%iges Peroxyd mit 0,2% Marseiller Seife — versetzt, so reagiert dieses Gemisch anfangs neutral, doch wird die Flüssigkeit häufig schon beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller und sicherer beim Erwärmen auf z. B.  $55^\circ$  allmählich deutlich sauer gegen Lackmuspapier und zeigt dann sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur eine außerordentlich große Beständigkeit. — Über Ortizon, ein neues von den Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. hergestelltes Wasserstoffperoxydpräparat in fester Form berichtet M. Strauß<sup>137</sup>). Das Produkt ist eine Verbindung von 36 Gewichtsteilen chemisch reinen Wasserstoffperoxyds mit 64 Gewichtsteilen Harnstoff und reagiert neutral. — Die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Wasserstoffperoxyd haben Victor Henri und René Wurmser<sup>138</sup>) unter-

<sup>134</sup>) D. R. P. 256 148 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 670; Angew. Chem. 26, II, 181 (1913).

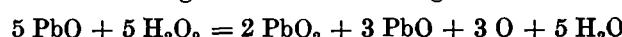
<sup>135</sup>) Z. physikal. Chem. 83, 315 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 413.

<sup>136</sup>) D. R. P. 263 243 (1913); 263 650 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 827 u. 1090; Angew. Chem. 26, II, 516 u. 593 (1913).

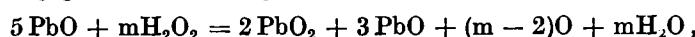
<sup>137</sup>) Allg. Med. Zentralzeitung 1913, Nr. 8; Chem. Zentralbl. 1913, II, 820.

<sup>138</sup>) Compt. rend. 157, 126 u. 284 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 843 u. 1195.

sucht, indem sie mit monochromatischem, durch spektrale Zerlegung erhaltenem ultravioletten Lichte arbeiteten. Die Ergebnisse ihrer interessanten Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds ist proportional der Konzentration, und die Reaktion ist monomolekular; für jede Wellenlänge ist sie proportional der einfallenden Energie. Sie ist ferner proportional der absorbierten Energie, denn der Proportionalitätsfaktor ist für Wellenlängen zwischen 2800 und 2060 der gleiche. Die Energie, welche für die Zersetzung von 1 Mol. Wasserstoffperoxyd absorbiert werden muß, ist annähernd gleich der Energie, die bei der Zersetzung des Peroxydes im Dunkeln entwickelt wird; die erstere beträgt 25 800 Cal., die zweite 23 000 Cal. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird beträchtlich verlangsamt, wenn man Spuren von Quecksilberchlorid, Kaliumcyanid, Jod, Schwefelwasserstoff, Natriumthiosulfat usw. hinzufügt, und ebenso empfindlich wird die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch ultraviolette Strahlen beeinflußt durch die Gegenwart von Wasserstoff- und Hydroxylion; Natronlauge verlangsamt die photochemische Reaktion bedeutend mehr als Schwefelsäure. — Mit der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf alkalische Bleioxydlösungen beschäftigte sich V. Zottier<sup>139)</sup>. Bei dieser Reaktion entsteht kein höheres Oxyd als Bleidioxyd, und in verdünnten Lösungen erscheint letzteres zunächst in kolloider Form, die sich nach und nach zersetzt. In allen Fällen wird ein Teil des vorhandenen Wasserstoffperoxyds durch das Bleidioxyd zerlegt. Die Menge an entstehendem Bleidioxyd unterliegt dem Einfluß von vier Faktoren, und zwar demjenigen der Temperatur, der Verdünnung, des Wasserstoffperoxyds und des Verhältnisses zwischen Natriumhydroxyd und Blei. Bezuglich des Einflusses des Wasserstoffperoxyds konnte festgestellt werden, daß mit steigender Menge an Peroxyd die Menge des Bleidioxyds bis zu einer gewissen Grenze zunimmt, um dann konstant zu bleiben; wenn diese Grenze erreicht ist, dann ist die Menge des Bleidioxyds unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen proportional der vorhandenen Bleimenge. An demjenigen Punkte, an welchem die Bildung von Bleidioxyd ihre Grenze erreicht hat, läßt sich die Umsetzung durch die Gleichung:



ausdrücken; für größere Wasserstoffperoxydmengen gilt dagegen die Gleichung:



wobei  $m > 5$  ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an Bleidioxyd ab, während der Einfluß der Verdünnung nur gering ist. In dem Maße, in welchem das Verhältnis von Natriumhydroxyd zu Bleioxyd zunimmt, sinkt schließlich die Menge an Bleidioxyd.

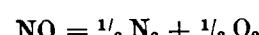
Der Hauptanteil der auf dem Gebiete der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen im vergangenen Jahre veröffentlichten Mitteilungen gehört naturgemäß dem Jahresberichte über technische Chemie zu. Hier können von den rein wissenschaftlichen Untersuchungen und ihren Ergebnissen nur die folgenden verzeichnet werden:

Was zunächst das Stickoxyd anbetrifft, so liegen über dem Chemismus der Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen wertvolle Untersuchungen von Franz Fischer und Emil Hene<sup>140)</sup> vor. Funkt man reinen Sauerstoff, während er aus einer Quarzcapillare austritt, und läßt man ihn in geschlossener Apparatur auf reinen Stickstoff treffen, so erhält man 6,5 mal mehr Stickoxyd, als wenn man unter sonst gleichen Bedingungen Stickstoff funk und ihn auf reinen Sauerstoff blasen läßt; offenbar verschluckt beim Funken 1 Volumen

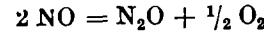
<sup>139)</sup> Bll. Soc. Chim. [4] 13, 61 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 887.

<sup>140)</sup> Ber. 45, 3652 (1912); 46, 603 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 379 u. 1178. Vgl. hierzu auch die absolut unzutreffende Kritik, die Adolf Koenig, Ber. 46, 132 (1913), sowie A. Koenig und E. Elöd, Ber. 46, 2998 (1913) an den Versuchen von Franz Fischer und Emil Hene geübt haben.

Sauerstoff mehr Energie als das gleiche Volumen Stickstoff. Wird unter gleichen Bedingungen Luft gefunkt und in Sauerstoff geblasen, so entsteht 4 mal, wird sie in Stickstoff geblasen, so entsteht 2 mal soviel Stickoxyd, als wenn man reinen gefunktten Stickstoff auf reinen ungefunkteten Sauerstoff blaßt. Strömt Luft durch einen Hochspannungswechselstromlichtbogen, so erhält man, wenn man der Luft sofort an der Austrittsstelle Sauerstoff bzw. Luft bzw. Stickstoff beimischt, Stickoxydkonzentrationen von 7,8 bzw. 7,4 bzw. 5,9 Vol.-% Stickoxyd, bezogen auf das angewandte Luftvolumen. Es bestehen also hier dieselben Verhältnisse wie beim Kondensatorfunk. Daß die Verschiedenheit der Ausbeuten nicht auf ein Eindringen des Zumischungsgases in den Bogenraum zurückzuführen ist, folgt aus der Gleichheit des Wattverbrauchs in allen Fällen. Bei Versuchen mit der stillen Entladung wurde Luft in einer aus Quarz gefertigten Siemenschen Ozonröhre mit innerem und äußerem Platinbelage behandelt. Wenn die Oxydation des Stickstoffs dem primär entstandenen Ozon zuzuschreiben ist, so mußte man noch mehr Stickoxyd erhalten, sobald durch Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem bei der Durchladung entstandenen Ozon und dem vorhandenen Stickstoff vergrößert wurde. Aus diesem Grunde ist die Durchladung der Luft bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen worden, und so wurde bei 20, 380, 430, 510 bzw. 700° die Bildung von 0,00, 0,02, 0,02, 0,04 bzw. 0,04 Vol.-% Stickoxyd konstatiert. Obwohl also bei der stillen elektrischen Entladung bei hoher Temperatur kein Ozon mehr beobachtet wird, erhält man doch eine mit der Temperatur zunehmende Oxydation des Stickstoffs. Alle diese Ergebnisse werden verständlich, wenn man annimmt, daß im Funken, im Lichtbogen und bei der stillen Entladung die Sauerstoffmoleküle sich teilweise dissoziieren. Man kann wohl annehmen, daß die Aufspaltungswärme für das Sauerstoffmolekül so groß ist, daß, von den Sauerstoffatomen aus betrachtet, sowohl die Ozonbildung, als auch die Stickoxydbildung als exotherme, während des Beginns der Abkühlung freiwillig verlaufende Vorgänge betrachtet werden können. Die zugeführte Energie würde demnach dissoziierend auf die Sauerstoffmoleküle einwirken. Außerhalb des Bogens verlaufen dann nebeneinander die Rückbildung von molekularem Sauerstoff und die Reaktion der Sauerstoffatome mit Sauerstoff und Stickstoff unter Bildung von Ozon und Stickoxyd. Was man von den Produkten schließlich vorfindet, hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. — Auf die ausführliche Untersuchung, welche A. Saposchnikow mit A. Gudima und B. Kutowoi<sup>141)</sup> über den Einfluß verschiedener Bedingungen auf die Oxydation von Stickstoff im elektrischen Bogen veröffentlicht haben, kann nur aufmerksam gemacht werden, da eine Besprechung dieser Arbeit den zur Verfügung stehenden Raum zu weit überschreiten würde. — Weiter ist hier zu erwähnen, daß E. Briner und Bubnow<sup>142)</sup> den Mechanismus der Zersetzung von Stickoxyd bei Drucken zwischen 50 und 700 Atm. und bei Temperaturen zwischen -80 und +300° untersucht haben und zu folgenden Ergebnissen gekommen sind: Bei dieser Zersetzung gehen die beiden Reaktionen:



und:



vor sich, wobei der abgespaltene Sauerstoff dann mit dem Stickoxyd noch Stickstoffdioxyd, -trioxyd und -tetroxyd bildet. Durch Temperaturerhöhungen werden die Umsetzungen beschleunigt, und außerdem wird die zweite Reaktion und die Bildung von Stickstoffdioxyd begünstigt. — Schließlich ist noch anzuführen, daß nach den Beobachtungen, welche R. S. Felgate<sup>143)</sup> mitgeteilt hat, Stickoxyd von fein verteilt Nickel unter Entstehung

<sup>141)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 45, 1076 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1550.

<sup>142)</sup> Compt. rend. 156, 228 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 882.

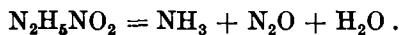
<sup>143)</sup> Chem. News 108, 178 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1846.

von Stickstoff und Nickeloxyd katalytisch zerlegt wird. Das zur Verwendung gelangende Nickel muß durch Reduktion von gefälltem und trockenem Nickelhydroxyd in einer Atmosphäre von Wasserstoff hergestellt worden sein; aus Nickelelektroden nach dem Verfahren von G. Bredig dargestelltes kolloides Nickel lieferte keine Ergebnisse. Scheinbar hängt die Reaktion von der Formart und der Darstellungsweise des Nickelkatalysators ab.

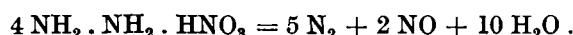
Über Stickstoffperoxyd haben Franz Russ und Ernst Pokorny<sup>144)</sup> Untersuchungen angestellt. Um der Eigenschaft dieser Verbindung, sehr leicht in Stickstoffperoxyd und Sauerstoff zu zerfallen, Rechnung zu tragen, wurde die von Berthelot und Weber ausgearbeitete Darstellungsmethode dahin abgeändert, daß man die Destillation im Ozonstrome über Phosphorpentooxyd ausführte; durch das Ozon wird die Zersetzung des Stickstoffperoxyds in nitrose Gase aufgehoben, und durch das gleichzeitige Überleiten über Phosphorsäureanhydrid wird eine vollkommene Dehydratisierung der neben dem Pentooxyd überdestillierenden Salpetersäure erzielt. Gefunden wurde ferner, daß die Verbindung sich bei  $-80^\circ$  praktisch vollständig kondensieren läßt, und daß ihr Sublimationsdruck eine Atmosphäre erreicht, bevor Schmelzen eintritt.

Die Darstellung von reinem Ammoniumperoxyd,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ , ist J. D'Ans und O. Wedig<sup>145)</sup> gelungen. Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine absolut ätherische Lösung von etwa 98%igem Wasserstoffperoxyd, welche man auf ungefähr  $-10^\circ$  abgekühlt hat, ein, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$  ab. Sie schmelzen bei längerem Einleiten von Ammoniak, und dann bildet sich eine schwere, ölige Schicht, welche bei etwa  $-40^\circ$  gefriert und nichts anderes als Ammoniumperoxyd darstellt. Leitet man Ammoniak in kräftigem Strome in die ätherische Wasserstoffperoxydlösung ein, so entsteht das Öl sofort. Das Peroxyd gibt leicht Ammoniak ab.

Die Übergangszeit des Nitritions ist mit Hilfe der Elektrolyse von Silbernitrit durch Nilratan Dhar und Devendra Nath Bhattacharyya<sup>146)</sup> bei unendlicher Verdünnung und  $25^\circ$  zu 0,519 ermittelt worden. Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeit des Nitritions bei  $25^\circ$  der Wert 67,9. — Über die Hydrazinnitrite und ihre Zersetzungssprodukte hat Fritz Sommer<sup>147)</sup> gearbeitet. Die Darstellung des bisher unbekannten Hydrazinnitrits von der Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  wurde durch doppelte Umsetzung von Bariumnitrit und normalem Hydrazinsulfat bewerkstelligt. Das Salz ist schwach gelbstichig weiß, im geschmolzenen Zustande gelb und reagiert infolge beginnenden Zerfalls immer alkalisch; es explodiert durch Schlag heftig und verpufft beim schnellen Erhitzen auf dem Platinbleche unter Feuererscheinung. Das Salz zerstetzt sich in einfacher Weise nach der Gleichung:



Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist anfangs nahezu unmeßbar groß, sinkt dann aber auffallend; die Zersetzung wird durch salpetrige Säure katalytisch enorm beschleunigt. — Wie W. R. E. Hodgkinson<sup>148)</sup> festgestellt hat, schmilzt Hydrazinnitrat ohne Zersetzung bei  $70^\circ$  und hält sich bei  $100^\circ$  lange Zeit unzersetzt; bei  $200^\circ$  zerfällt es fast genau nach der Gleichung:



In Lösung ist es ohne Wirkung auf verschiedene Metalle, geschmolzen dagegen wirksamer als Ammoniumnitrat, aber

<sup>144)</sup> Wiener Monatshefte 34, 1027 u. 1051 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1271.

<sup>145)</sup> Ber. 46, 3075 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1916.

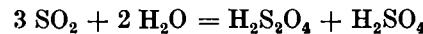
<sup>146)</sup> Z. anorg. Chem. 82, 141 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 480.

<sup>147)</sup> Z. anorg. Chem. 83, 119 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1647.

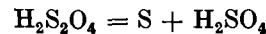
<sup>148)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 32, 519 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 219.

kaum in gleicher Weise. Zink, Kupfer und die meisten anderen Metalle verursachen eine Zersetzung unter Oxydation und Feuererscheinung bei Temperaturen, die wenig über dem Schmelzpunkte des Salzes liegen, und in gleicher Weise wirken Oxyde, Sulfide, Nitride und Carbide. Kobalt und Nickel, die zu Draht oder Blech gearbeitet sind, werden durch geschmolzenes Hydrazinnitrat, während dieses abbrennt, etwas oxydiert. In der üblichen Würfelform verursacht Kobalt dagegen eine äußerst heftige Reaktion, welche fast unmittelbar von einer heftigen Explosion gefolgt ist. Das beruht vielleicht auf der Gegenwart eines geringen Beitrages an Nitriden im Innern der porösen Würfel, denn aus ihren Oxyden durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellte Proben von Kobalt und Nickel verursachen keine derartige Explosion.

E. Jungfleisch und L. Brunel<sup>149)</sup> studierten die Reaktionen, welche sich zwischen Wasser und Schwefeldioxyd bei verschiedenen Temperaturen abspielen. Man kann aus den Ergebnissen dieser Untersuchung schließen, daß die beiden Stoffe bei Temperaturen unter  $160^\circ$  und selbst bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander reagieren, und daß die Einwirkung um so langsamer erfolgt, je geringer die Konzentration an Schwefeldioxyd, und je niedriger die Temperatur ist. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen, von denen die erstere zur Bildung von Schwefelsäure und hydroschweflige Säure nach der Gleichung:



führt; die hydroschweflige Säure wird dann in der zweiten Stufe nach der Gleichung:



zu den Endprodukten Schwefel und Schwefelsäure zersetzt. Daneben gehen in geringem Maße noch andere Reaktionen vor sich.

Nach den Versuchen von E. Abel und G. Baum<sup>150)</sup> liefert die Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Molybdänsäure in essigsaurer Lösung neben Tetraethionat auch Sulfat. Der auf die Sulfatbildung entfallende Reaktionsanteil entspricht der Gleichung:



Das Äquivalentverhältnis zwischen verbrauchtem Wasserstoffperoxyd und Thiosulfat variiert bei spurenweise erfolgendem Zusatz von Molybdänsäure je nach den Versuchsbedingungen zwischen 1:1 und 8:1. Die Tetraethionatreaktion selbst bleibt in weitem Umfange von der Gegenwart der Molybdänsäure unbeeinflußt, und die Sulfatreaktion verläuft nicht über das Tetraethionat. Es liegt also ein Fall von katalytischer Reaktionsablenkung vor. Der Mechanismus der Sulfatreaktion ist wahrscheinlich der, daß das Wasserstoffperoxyd die Molybdänsäure zu einer Permolybdänsäure, und diese das Thiosulfat zu Sulfat oxydiert, und zwar derart, daß die erste Teilreaktion mit außerordentlich großer, die zweite in ihrer Gesamtheit mit meßbarer Geschwindigkeit, selbst aber wieder in Stufen verläuft, deren geschwindigkeitsbestimmende langsame Stufe einer bimolekularen Reaktion zwischen Persäure und Thiosulfat ist.

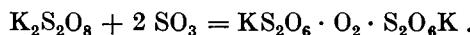
Wilhelm Traubel<sup>151)</sup> hat die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid in Form von ungefähr 70% Anhydrid enthaltender Säure auf Salze quantitativ verfolgt und dabei die folgenden Ergebnisse beobachtet: 1. Natriumnitrit schwelt im Schwefeltrioxyddampf auf und bildet eine harte krystallinische Masse, welche von Wasser unter stürmischer Entwicklung

<sup>149)</sup> Compt. rend. 156, 1719 (1913); 157, 257 (1913); J. Pharm. Chim. [7] 8, 145 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 413 u. 1196.

<sup>150)</sup> Wiener Monatshefte 34, 425 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2086; Angew. Chem. 26, II, 433. Vgl. auch E. Abel, Wiener Monatshefte 34, 171 u. 821 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1324; II, 1115; Angew. Chem. 26, II, 433 (1913).

<sup>151)</sup> Ber. 46, 2513 u. 2525 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1365 u. 1366.

von Stickoxyden sogleich vollständig zersetzt wird. Es dürfte hier das Natriumsalz der Nitrosotrisulfosäure,  $\text{NaNO}_2(\text{SO}_3)_3$ , vorliegen. 2. Persulfate absorbieren Schwefeltrioxyd, verlieren dabei aber, und zwar vielleicht infolge der bei der Reaktion entwickelten Wärme, einen nicht unerheblichen Anteil ihres aktiven Sauerstoffs. Vermutlich bilden sich bei dieser Reaktion Perpyrosulfate, etwa nach der Gleichung:



Die aus Kalium- bzw. Ammoniumpersulfat hergestellten Reaktionsprodukte bilden an der Luft Nebel, die aber nicht etwa von entweichendem Schwefeltrioxyd herrühren, und zerfließen allmählich. Bringt man sie in Wasser, so lösen sie sich unter heftigem Zischen auf, indem ozonhaltiger Sauerstoff entweicht; dabei wird fast der gesamte aktive Sauerstoff des Salzes in Gasform entwickelt, und die Lösung enthält nur Spuren von Wasserstoffperoxyd und Perschwefelsäure. Läßt man die Präparate aber in einer feuchten Atmosphäre allmählich zerfließen, so wird fast gar kein Sauerstoff gasförmig abgegeben; es entsteht vielmehr eine Lösung, welche reichliche Mengen von Wasserstoffperoxyd und Perschwefelsäure, und zwar in wechselnden Mengenverhältnissen enthält. 3. Natriumfluorid verbindet sich mit Schwefeltrioxyd zu einem Salze, das in wässriger Lösung die Schwefelsäure nicht ohne weiteres wieder abspaltet, sich in Alkohol leicht löst und so vom Ausgangsmaterial getrennt werden kann. Ammoniumfluorid reagiert mit dem Anhydrid noch energischer; ein Teil des letzteren wird aus dem flüssigen Reaktionsprodukte bei hoher Luftleere über 95%iger Schwefelsäure wieder abgegeben, und dann erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, die durch Reinigung aus methyalkoholischem Ammoniak in ein gut krystallisierendes Ammoniumsalz übergeführt werden kann. Die nähere Untersuchung lehrt, daß in diesen Verbindungen das Natrium- bzw. Ammoniumsalz der im freien Zustande bereits bekannten Fluorsulfosäure,  $\text{HFSO}_3$ , vorliegen. Wie Natrium- und Ammoniumfluorid reagieren auch andere wasserfreie Salze der Fluorwasserstoffsäure mit Schwefeltrioxyd unter Bildung von Fluorsulfonaten. Es genügt, zur Herstellung der freien Fluorsulfosäure ein passendes Fluorid, z. B. das Ammoniumsalz, in rauchender Schwefelsäure einfach zu lösen; erhitzt man eine solche Lösung, so destilliert die freie Fluorsulfosäure ab. Fluorsulfonate bilden sich ferner beim trockenen Erhitzen von Fluoriden mit Pyrosulfaten, ja die Neigung zu ihrer Bildung ist so groß, daß ihre Komponenten sogar in wässriger Lösung zusammentreten. So erhält man aus 1 Mol. Kaliumpyrosulfat und 3–4 Mol. Ammoniumfluorid, wenig Wasser und wässrigen Ammoniak Ammoniumfluorsulfonat durch Behandeln der Masse mit Alkohol. Die Salze können schließlich auch aus der wässrigen Lösung der freien Fluorsulfosäure erhalten werden, ein Beweis dafür, daß die Säure selbst von Wasser nicht etwa sogleich vollständig zersetzt wird. 4. Natriumchlorid nimmt bei der Behandlung mit Schwefeltrioxyddämpfen an Volumen zu und bildet eine harte Masse von krystallinischer Struktur; sie raucht an der Luft unter Abgabe von Chlorwasserstoff schwach und reagiert mit Wasser auf das Heftigste. Das Reaktionsprodukt ist als das Natriumsalz der Chlorpyrosulfosäure,  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ , anzusehen; als Zwischenprodukt entsteht wohl ohne Zweifel chlorsulfosaures Natrium,  $\text{NaSO}_3 \cdot \text{Cl}$ , welches dann noch 1 Mol. Schwefeltrioxyd bindet. Ammoniumchlorid verflüssigt sich unter der Einwirkung von dampfförmigem Schwefeltrioxyd. Das flüssige Additionsprodukt gibt bei hoher Luftleere wieder Schwefeltrioxyd ab und liefert einen krystallisierten Rückstand, der das Ammoniumsalz der chlorsubstituierten Pyroschwefelsäure darstellt.

Zu dem Mechanismus der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern haben sich E. Brinier und A. Kuhne<sup>152)</sup> geäußert. Sie machen den Versuch,

die Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern so zu erklären, daß sie nur die gegenseitige Einwirkung derjenigen Verbindungen annehmen, deren Existenz im gasförmigen Zustand sicher ist, und legen dem durch Dissociation des Stickstoffdioxyds immer von neuem in Freiheit gesetzten atomaren Sauerstoff eine wichtige Rolle bei; er lagert sich direkt an Schwefeltrioxyd an, zu welchem er eine unvergleichlich viel größere Affinität besitzt als molekularer Sauerstoff. — Über Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen berichten C. W. Bennett und C. O. Brown<sup>153)</sup>. Es war beobachtet worden, daß die Badspannung in einer Kupfersulfatlösung, welche zwischen einer ruhenden Kupferanode und einer rotierenden Kupferkathode elektrolysiert wird, bei konstantem Strom von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kathode abhängt. Eine genauere Untersuchung lehrte nun, daß die Badspannung bei einer Stromdichte von 3,5 Amp./qdm von 0,380 auf 0,410 Volt, bei 9,0 Amp. von 0,880 auf 0,930 Volt, bei 14 Amp. von 0,910 auf 1,000 Volt und bei 25,0 Amp. von 2,250 auf 2,450 Volt steigt, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit der Kathode von 1000 Umdrehungen in der Minute auf 5000 erhöht wird. Vielleicht kann diese Änderung auf eine elektromotorische Gegenkraft zurückgeführt werden, doch zeigten einige Messungen, daß sie nach Anlegung einer Stromdichte von 14 Amp. von 0,018 Volt bei 1000 Umdrehungen nur auf 0,022 Volt bei 5000 Umdrehungen anstieg. Zwischen der ruhenden und rotierenden Kupferelektrode tritt eine EMK auf, die von 0,006 Volt bei 0 Umdrehungen auf 0,014 Volt bei 5000 Umdrehungen ansteigt. Diese Potentialdifferenz ist auf die verschiedene Korngröße des während der Elektrolyse niedergeschlagenen Kupfers zurückzuführen, die um so kleiner ist, je größer die Umdrehungsgeschwindigkeit ist. — Die Reduktion wässriger Kupfersulfatlösungen durch Natriumhypophosphit und Natriumhydrosulfit ist von J. E. Myers und J. B. Firth<sup>154)</sup> mit den folgenden Resultaten studiert worden: Bei der Reaktion zwischen Kupfersulfat und unterphosphoriger Säure entsteht Cuprohydrid,  $\text{Cu}_2\text{H}_2$ , dessen Reinheit von begrenzten Versuchsbedingungen, insbesondere von Temperatur und Zeit abhängt. Bei gewöhnlicher Temperatur enthält das Produkt nach mehrstündigem Stehen Hydrid und Oxyd, und auf die Koexistenz dieser beiden Stoffe ist die Explosionsfähigkeit der trockenen Substanz bei Begegnung mit Luft zurückzuführen. Cuprohydrid verliert schnell Wasserstoff und kann im trockenen Zustand nicht länger als einen Tag aufbewahrt werden. Der Unterschied zwischen der Reaktion in der Kälte und bei 70° scheint der Art zu sein, daß im ersten Falle die Bildung von Oxyd derjenigen von Hydrid vorausgeht, im letzteren Falle ihr folgt. Bezüglich der von Bartlett und Merrill<sup>155)</sup> und von Sieverts und Lössner<sup>156)</sup> mitgeteilten Arbeiten weisen die vorliegenden Versuche darauf hin, daß die Existenz von Cuprihydrid,  $\text{CuH}_2$ , sehr problematisch ist. Einerseits stellt Cuprohydrid, das ja nachweislich der Ausgangspunkt für die Bildung von Cuprihydrid ist, eine sehr instabile Verbindung vor, die unter dem Einfluß von Wärme mit größter Leichtigkeit in Kupfer übergeht, und andererseits ist der Gehalt an Wasserstoff in der Verbindung um so geringer, je länger die Dauer der Reaktion ist. Es ist also jedenfalls unmöglich, Cuprihydrid in reinem Zustand erhalten zu können. Die Reaktion mit Hydrosulfit besteht im wesentlichen in einer Reduktion des Kupfersalzes zu metallischem Kupfer, welches in sehr aktiver Form ausgeschieden werden kann. Die Zusammensetzung des Endprodukts hängt von den relativen Mengen der reagierenden Stoffe ab; bei Überschuss an Kupfersulfat ist das Produkt hauptsächlich metallisches Kupfer, während bei einem Überschusse von Hydrosulfit Schwefelkupfer entsteht. Die Reaktion ist so empfindlich, daß noch

<sup>152)</sup> J. Physical. Chem. 17, 373 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 404.

<sup>153)</sup> Z. anorg. Chem. 80, 93 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1184.

<sup>154)</sup> Am. Chem. J. 17, 185 (1895); Chem. Zentralbl. 1895, I, 772.

<sup>155)</sup> Z. anorg. Chem. 76, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 580.

<sup>152)</sup> Compt. rend. 157, 448 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1523.

1 Teil Kupfersulfat in 50 000 Teilen Wasser infolge der Braufärbung aufgefunden werden kann.

Läßt man freies Chlor auf in Wasser suspendiertes elementares Tellur einwirken, so löst sich, wie Philip E. Browning und H. D. Mining<sup>157)</sup> angeben, das Tellur nach einiger Zeit vollständig auf und wird zu Tellursäure oxydiert, die man nach bekannten Verfahren zur Abscheidung bringt.

Eine außerordentlich eingehende und wichtige Studie über die elektrolytische Herstellung von Natriumhypochlorit hat Paul H. Prausnitz<sup>158)</sup> veröffentlicht. Die ausführliche Untersuchung kann leider im Jahresberichte nicht besprochen werden, so daß ich auf die Lektüre des Originals verweisen muß. Paul H. Prausnitz<sup>159)</sup> hat außerdem noch festgestellt, daß man die Ausbeute und die Konzentration an bleichendem Chlor bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösungen steigern kann, wenn man eine gekühlte Anode, und zwar eine von Wasser durchflossene Platinkanüle in Anwendung bringt. Dies gilt besonders für konz. Natriumchloridlösungen bei hoher Stromdichte. Eine Steigerung der Elektrolyttemperatur erwies sich als ziemlich einflußlos auf die Ausbeute, wenn die Anodentemperatur konstant bleibt. — Nach J. Clarence<sup>160)</sup> läßt sich in den technischen Hypochloritlösungen, welche sich fortschreitend in Chlorat verwandeln, die Gegenwart von Chlorit nicht nachweisen. Versetzt man eine derartige Lösung mit Chlorit, so beobachtet man bei stark alkalischen Flüssigkeiten — ein Fall, der bei den technischen Lösungen zutrifft — ein fortwährendes Verschwinden des Chlorits, während sich der Gehalt an Hypochlorit nicht ändert; die Chloritmenge, welche unter diesen Bedingungen erhalten bleibt, ist nur bei hypochloritarmen Lösungen nennenswert. Ist die Alkalinität der Flüssigkeit gering, so wird das Chlorit gleichfalls zersetzt, aber gleichzeitig verschwindet auch unterchlorige Säure, deren Menge mit der Alkalinität der Lösung und dem Mengenverhältnis zwischen Chlorit und unterchloriger Säure schwankt. Dagegen läßt sich in alten technischen Hypochloritlösungen, die fast vollständig in Chlorat übergegangen sind, Chlorit in beträchtlicher Menge nachweisen, und ebenso kann bei der Einwirkung von geringen Mengen von Chlor auf Alkalilaugen festgestellt werden, daß das Chlorit das erste Umwandlungsprodukt des Hypochlorits ist. — Neutrale und alkalische wässrige Lösungen von Natriumhypochlorit werden, wie William Cudmore Mc Cullagh Lewis<sup>161)</sup> nachgewiesen hat, durch das Licht einer Quecksilberdampfviollampe hauptsächlich zu Natriumchlorid und Sauerstoff zersetzt; die wirksamen Strahlen sind die sichtbaren, besonders die blauen und violetten, sowie die ultravioletten.

Nach H. H. Willard<sup>162)</sup> ergibt die Herstellung reiner Perchlorsäure,  $\text{HClO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  aus Ammoniumperchlorat und verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure die besten Resultate. Die Säure wird durch Destillation, und zwar vorteilhaft bei einem Drucke von 20 mm, in quantitativer Ausbeute erhalten. Nach Frank C. Mathers<sup>163)</sup> ist dagegen Kaliumperchlorat das beste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Säure. Die einzige erfolgreiche Methode soll in der Destillation mit Schwefelsäure unter vermindertem Drucke (weniger als 10 cm Quecksilber) bestehen, wobei man während des Destillierens Dampf in solchem Maße zu dem Kolbeninhalt zutreten zu lassen hat, daß sich im Kühler keine Krystalle bilden.

<sup>157)</sup> Am. J. sci. (Sill.) [4] **36**, 72 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 811.

<sup>158)</sup> Z. f. Elektrochem. **18**, 1025 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 504; Angew. Chem. **26**, II, 462 (1913).

<sup>159)</sup> Z. f. Elektrochem. **19**, 676 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1270.

<sup>160)</sup> Compt. rend. **157**, 216 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1117.

<sup>161)</sup> J. Chem. Soc. **101**, 2371 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1262.

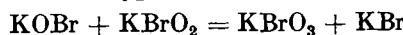
<sup>162)</sup> J. Am. Chem. Soc. **34**, 1480 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 216; Angew. Chem. **26**, II, 519 (1913).

<sup>163)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 363 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1491; Angew. Chem. **26**, II, 414 (1913).

Aus den Mitteilungen über Bromite von J. Clarence<sup>164)</sup> ist zu entnehmen, daß die Gegenwart von Bromit in Hypobromitlösungen vor derjenigen des Bromats nachweisbar ist. Die Bildung des Bromits geht nach der Gleichung:



vor sich. Sobald aber Bromit in der Flüssigkeit vorhanden ist, kann es durch Hypobromit im Sinne der Gleichung:



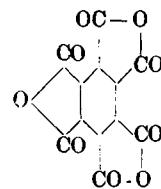
zu Bromat oxydiert werden, oder aber es verwandelt sich ohne Mitwirkung von Hypobromit nach der Gleichung:



in Bromat. Die Hypobromitmenge nimmt konstant mit einer Geschwindigkeit ab, die von der Temperatur und der Konzentration der Lösung abhängt, während die Bromatmenge zuerst wächst, um ein Maximum zu erreichen und dann gleichfalls abzunehmen.

Fritz Tauchert<sup>165)</sup> kommt auf Grund seiner Untersuchung über die Bildung der Unterphosphorsäure bei der Corneschen Reaktion zu folgender Auffassung des Vorganges: Zunächst erfolgt unter Abscheidung von Metall und Phosphid die Bildung von Unterphosphorsäure und von Phosphorsäure, wobei Salpetersäure frei wird und sogleich im Augenblicke ihres Entstehens auf das Kupferphosphid und den überschüssigen Phosphor einwirkt. Dabei bildet sich neben phosphoriger Säure, bei deren Entstehung vielleicht auch das Kupfermetall eine Rolle spielt, vorwiegend Phosphorsäure, und gleichzeitig entweicht Stickoxyd. Hieraus erklärt sich, daß im Gegensatz zum Verhalten anderer Kupfersalze hier sehr große Mengen von Phosphorsäure, sowie auch ziemlich viel phosphorige Säure auftreten.

Die Darstellung eines neuen Kohlenoxyds,  $\text{C}_{12}\text{O}_9$ , dem sie die folgende Konstitutionsformel:



zuerteilen, und das genau 50% Kohlenstoff und 50% Sauerstoff enthält, gelang Hans Meyer und Karl Steinemann<sup>166)</sup> beim 6 stündigen Erhitzen von Mellitsäure mit viel Benzoylchlorid am Rückflußkühler. Die neue Verbindung bildet in Wasser fast unlösliche Krystallchen, die sich bei  $160^\circ$  noch nicht verändern, nicht hygrokopisch und sehr beständig sind.

Leo Vignon<sup>167)</sup> leitete ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen über Eisen, Nickel, Kupfer, Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd und Magnesiumoxyd und untersuchte das jeweils entstandene gasförmige Reaktionsprodukt. Wenn man für diese Katalysatoren die für die Methanbildung günstigste Temperatur wählt, so gelangt man unter Berücksichtigung der gleichzeitig entstehenden Wasserstoffmenge zu den folgenden Werten:

Katalysator	Temperatur	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2$	Total	$\text{CH}_4$ in %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$950^\circ$	3,8	5,9	9,7	39,1
$\text{MgO}$	$900^\circ$	6,7	4,7	11,4	58,7
$\text{SiO}_2$	$750^\circ$	8,4	10,9	19,3	43,5
Fe	$950^\circ$	11,2	20,3	31,5	35,5
Ni	$400^\circ$	12,5	1,5	14,0	89,3
Cu	$700^\circ$	6,3	2,2	8,5	74,1

Die Umwandlung von Kohlenoxyd in Methan kann auf verschiedene Art und Weise vor sich gehen. Bei gewissen Katalysatoren kann man eine intermediär vor sich gehende

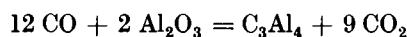
<sup>164)</sup> Compt. rend. **156**, 1998 (1913); **157**, 216 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 658 u. 1117.

<sup>165)</sup> Z. anorg. Chem. **19**, 350 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 776.

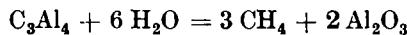
<sup>166)</sup> Ber. **46**, 813 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1338.

<sup>167)</sup> Compt. rend. **157**, 131 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 490.

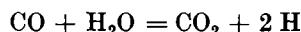
Bildung von Carbiden annehmen, wie beim Eisen, Siliciumdioxid und Aluminiumoxyd, die dann durch den Wasserdampf in dem Maße ihrer Entstehung, z. B. im Sinne der Gleichungen:



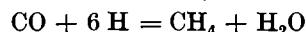
und



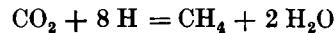
unter Entwicklung von Methan zersetzt werden. Andererseits kann sich auch Wasserstoff teils direkt, teils unter der Einwirkung der Katalysatoren nach der Gleichung:



bilden, der dann durch Katalyse, wie dies Sabatier und Senderens für das Nickel nachgewiesen haben, auf Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd nach den Gleichungen:



bzw.



reagiert. — Additionsreaktionen zwischen Kohlenoxyd und anderen Gasen unter dem Einflusse von ultravioletten Strahlen haben Daniel Berthelot und Henry Gaudichon<sup>168)</sup> mit folgenden Ergebnissen studiert: Mit Wasserdampf reagiert Kohlenoxyd in ziemlich komplexer Weise, indem ein Teil des Wassers sich direkt mit dem Kohlenoxyd zu Ameisensäure verbindet, während ein anderer Teil in Wasserstoff und Sauerstoff dissoziiert wird; mit dem freiwerdenden Sauerstoff verbindet Kohlenoxyd sich alsdann zu Kohlendioxyd, mit dem Wasserstoff zu Formaldehyd. Durch Stickoxyd wird Kohlenoxyd unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen zu Kohlendioxyd oxydiert, während das Stickoxyd in Stickstoff übergeht. Wird ein Gemisch von Kohlenoxyd und Cyan in Quarzgefäßen der Wirkung von ultravioletten Strahlen — am wirksamsten sind die von  $\lambda < 0,25 \mu$  — ausgesetzt, so scheidet sich an den kälteren Teilen des Gefäßes ein fahlrotgelber Niederschlag von Kohlenstoffoxycyanid,  $\text{CN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$  ab. Das gleiche Produkt bildet sich aus dem gleichen Gasgemische auch unter dem Einflusse von dunklen elektrischen Entladungen bei Spannungen von 6000 Volt.

Ein Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Ätzkali ist in der Chemischen Fabrik Griessheim-Elektron<sup>169)</sup> aufgefunden worden. Man dampft, um eine reichliche Ausbeute an wasserfreien Kaliumhydroxydkristallen zu erzielen, die Lauge bis zu einer Konzentration von über 92% ein und läßt dann die Schmelze unter gutem Umrühren so weit abkühlen, bis sie einen dicken Brei bildet, was je nach der Konzentration bei 220—250° erreicht ist. Da eine Trennung der jetzt reichlich ausgefallenen wasserfreien Krystalle von der Mutterlauge ohne weiteres nicht mehr möglich ist, setzt man dem dicken Brei eine Schmelze von geringerer Konzentration zu, und zwar muß die Zusatzschmelze so beschaffen sein, daß sie auch bei einer Abkühlung unter 200° keine wesentlichen Krystallmengen ausscheidet. Man kann jetzt weiter abkühlen und mit der Temperatur soweit heruntergehen, daß die Trennung der Krystalle von der Lauge keine technischen Schwierigkeiten mehr bietet. Wesentlich unter 140° darf man beim Abkühlen des verdünnten Breis allerdings nicht gehen, da unter dieser Temperatur die Abscheidung von wasserhaltigen Krystallen des Kaliumhydroxyds beginnt.

Ein Bericht über die Umwandlungen von Kieselsäureanhidrid, die an Quarz vom St. Gottthard, verzwillingten Quarzen aus Pegmatitgängen in Saetersdalen (Norwegen), stark verzwillingtem pseudomorphen Quarz aus Gängen im Taunus, Chalcedon und Quarzin aus Minas Geraes (Brasilien), künstlichem, durch Entglasen von Quarzglas hergestellten Cristobalit und verschiedenen Sorten von Quarzglas studiert worden sind,

liegt von K. Endell und R. Rieke<sup>170)</sup> vor. Die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen sind folgende: Einfache, verzwillingte und faserige Quarze, sowie hydratische Kiesel säure und Quarzglas werden bei höheren Temperaturen und in Abwesenheit von Mineralisatoren in Cristobalit umgewandelt, und zwar nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit mit wachsender Überschreitung der unterhalb 1000° gelegenen Umwandlungstemperatur zu; zwischen 1200 und 1600° scheint die Bildung des  $\beta$ -Cristobalits aus Quarzglas eine lineare Funktion der Erhitzungsdauer zu sein. Der gebildete  $\beta$ -Cristobalit besitzt praktisch die gleiche körperliche und optische Dichte wie Quarzglas, weshalb sich seine kristallinische Umwandlung erst durch seine Umwandlung in  $\alpha$ -Cristobalit bei 230° unter Entglasung zu erkennen gibt. Die Lebensdauer von Quarzgegenständen bei höherer Temperatur läßt sich trotz der Bildung von Cristobalit ganz erheblich verlängern, wenn man sie niemals unter 300—400° abkühlen läßt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der einfachen, verzwillingten und faserigen Quarze in Cristobalit bei ungefähr 1450° ist von der Größe der Oberfläche abhängig und infolgedessen bei der faserigen Form am größten. Bei genügend schneller Erhitzung scheint sich der Schmelzpunkt des  $\beta$ -Quarzes realisieren zu lassen; da Quarz bei Temperaturen oberhalb 1000° gegenüber Cristobalit instabil ist, so dürfte sein Schmelzpunkt unterhalb desjenigen des  $\beta$ -Cristobalits, also unterhalb 1685°, liegen.

Wichtige neue Untersuchungen über die Ultramarinverbindungen verdankt man L. Wunder<sup>171)</sup>. Aus dem reichhaltigen Beobachtungsmaterial kann nur folgendes kurz hervorgehoben werden: Ultramarinblau verliert beim Erhitzen, auch wenn es vollkommen exsiccatortrocken ist, oberhalb 100° noch 1—3% Wasser. Das Natrium kann vollständig durch Silber und viele andere, ein- und zweiwertige Metalle ersetzt werden, während sein Ersatz durch dreiwertige Metalle den Zerfall des Moleküls zur Folge hat. Das gewöhnliche Ultramarinblau geht beim Erhitzen mit gewöhnlichem Phosphor und Kohlenstofftetrachlorid in Ultramarin weiß über, eine Leukoverbindung mit dem auffallend hohen Wasser gehalt von 18,63%, welche an der Luft oder mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Alkali wieder ein Blau von heller leuchtender Tönung liefert. Ultramarinviolett gibt exsiccatortrocken beim Erhitzen ebenfalls Wasser ab und läßt sich bei 160° durch Bleiacetatlösung in eine graue, durch Silbernitrat in eine lehmgelbe Substanz verwandeln. Das lehmelige Silberderivat läßt sich mit Kaliumjodid zu Silberjodid und einem düsteren Kaliumblau zurücksubstituieren, wie es auch beim Schmelzen mit Lithiumchlorid ein ebenso farbiges Lithiumblau liefert; aus dem lehmeligen Silberprodukt entsteht beim Kochen mit einer konz. Lösung von Lithiumchlorid ein düster violetter Präparat. Danach ist das Violett zweifellos als selbständiger Stoff zu betrachten. Das im Exsiccator und bei 100° getrocknete Ultramarinrot verliert noch Wasser, wenn man es über 100° erhitzt, und wird von verdünnten Säuren etwas langsamer, und ohne daß sich dabei Schwefelwasserstoff entwickelte, zersetzt als Violett und Blau. Erhitzt man es an der Luft, so liefert es eine graue oder weiße Asche; bei vollständigem Abschlusse von Luft bildet sich jedoch ein schönes Blau, indem in diesem Falle Wasser austritt, und eine innere Umlagerung mit Wanderung eines Teiles des Schwefels an das Natrium vor sich geht. Das neue Blau, das als Blau zweiter Ordnung bezeichnet wird, wird von kalten verdünnten Säuren nicht mehr unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, sondern unter Bildung von Schwefelwasserstoff und unter Abscheidung von Schwefelmilch zersetzt. Von den fabrikmäßig als Ultramarinblau dargestellten Präparaten unterscheidet sich das Blau zweiter Ordnung auch, und zwar dadurch, daß es beim Erhitzen in einem chlorhaltigen

<sup>168)</sup> Compt. rend. 156, 1766 u. 1990 (1913); 157, 129 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 580, 669 u. 947.

<sup>169)</sup> D. R. P. 254 062 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 80; Angew. Chem. 26, II, 22 (1913).

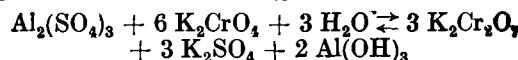
<sup>170)</sup> Z. anorg. Chem. 79, 239 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1086.

<sup>171)</sup> Z. anorg. Chem. 77, 209 (1912); 79, 343 (1913); Chem.-Ztg. 37, 1017 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 71 u. 858; II, 1343; Angew. Chem. 26, II, 749 (1913).

Strome von Chlorwasserstoff zwischen 170 und 250° nicht in Violett übergeht, sondern unverändert bleibt. Nach Ansicht von Fritz Wunder ist die Eigenschaft der blauen Farbe der Ultramarine an drei wesentliche Bedingungen geknüpft: 1. an die Gegenwart von Alkalimetall, 2. muß ein Teil des Schwefels direkt an Metall gebunden sein, und 3. muß ein Teil des Schwefels in niedrigerer Oxydationsstufe vorhanden sein. Die Annahme von kolloidem Schwefel nach Hoffmann<sup>172)</sup> ist mit dem chemischen Verhalten der blauen Aluminiumultramarine nicht vereinbar. Entzieht man dem Blau  $\frac{1}{5}$  des Gesamtnatriums, so wird es violett; entzieht man ihm die Hälfte, so wird es rot. Diese beiden Ultramarine enthalten keinen direkt an Metall gebundenen Schwefel, da beide, und zwar im Gegensatze zu allen Blaus, von Säuren ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Wie Wilhelm Traube und W. Passarge<sup>173)</sup> gefunden haben, treten gewisse Chromosalze mit freiem Hydrazin bzw. mit Hydrazinsalzen zu Verbindungen zusammen, welche ohne Zweifel noch zweiwertiges Chrom enthalten, aber im Vergleiche zu der großen Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der bisher bekannt gewordenen Chromoverbindungen dem Luftsauerstoff gegenüber auf fallend beständig sind. Einige von diesen neu aufgefundenen Präparaten oxydieren sich selbst dann nicht, wenn sie in Wasser suspendiert längere Zeit mit Luft in Berührung bleiben. Diese Beständigkeit ist einerseits offenbar in ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser begründet, hängt andererseits aber wohl auch mit den reduzierenden Eigenschaften der Hydrazinkomponente zusammen. Löst man die Verbindungen in Säuren oder Ammoniak auf, so zeigen diese Lösungen nunmehr das typische Verhalten der Chromosalzlösungen, indem sie begierig Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Die neu entdeckten Chromohydrazinverbindungen gehören zur Klasse der zuerst von Curtius und Schrade<sup>174)</sup> erhaltenen Salze vom allgemeinen Typus  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A. Duffour<sup>175)</sup> gewann die bis jetzt noch nicht dargestellten meßbaren monoklinen Krystalle von  $\text{KAl}_2\text{m}_2\text{chroma}_2$ , indem er nach der Gleichung:



einen beträchtlichen Überschuß von Aluminiumsulfat auf neutrales Kaliumchromat einwirken ließ; aus der heißen konz. Lösung fielen beim Abkühlen gleichzeitig die gewöhnlichen triklinen und spärliche monokline Krystalle aus. Optisch stimmt das monokline Kaliumsalz vollständig mit dem Ammoniumsalze überein, mit welchem es sich auch als isomorph erwies. A. Duffour hält es für eine labile Form im falschen Gleichgewichte. Seine Krystalle lösen sich nämlich bei 12,5° in der gesättigten Lösung trikliner Krystalle in weniger als 20 Stunden, während in derselben Lösung trikline Krystalle unverändert bleiben; auch scheiden sich die monoklinen Krystalle nur anfänglich aus, zerfallen schließlich beim Erwärmen und verhalten sich dann ganz wie trikline. Die letztere Umwandlung tritt bei 40°, aber auch bei 150° ein und ist bei 170° abgeschlossen.

Indem ich auf die den Lesern dieser Z. bekannte, von E. B. Auerbach und K. Lang<sup>176)</sup> ausgeführte Untersuchung über die Verflüchtigung von Vanadinsäure durch Halogene aufmerksam mache, kann ich mich nun der Besprechung derjenigen Arbeiten zuwenden, die über die Eisen-Sauerstoffverbindungen veröffentlicht worden sind.

Hier ist zunächst eine Untersuchung von V. Falcke<sup>177)</sup> zu erwähnen, der sich mit den Reaktionen zwischen Ferrooxyd und Kohle und zwischen Kohle

und Eisen eingehend beschäftigt und dabei die Absicht verfolgt hat, festzustellen, ob in dem Systeme mit den festen Phasen Ferrooxyd, Eisen und Kohlenstoff und der Gasphase Kohlenoxyd, Kohlendioxyd die von der Modifikation der Kohle abhängige Gleichgewichtskonstante für verschiedene amorphe Kohle immer dieselbe ist, oder ob sie sich mit dem spezifischen Gewicht und der Art der Darstellung verändert. R. Schenck<sup>178)</sup> hatte früher schon mit verschiedenen Mitarbeitern die Gleichgewichte gemessen, indem er Ferrooxyd mit Kohle, Graphit oder Diamant erhitzte und die sich einstellenden Drucke am Manometer bestimmte, und indem er umgekehrt Kohlenoxyd auf metallisches Eisen einwirken ließ und den sich einstellenden Druck maß. Schenck gelangte so zu der Annahme, daß bei der Absorption von Kohlenoxyd durch Eisen amorphe Kohle entsteht, welche den Gleichgewichtsdruck bestimmt. Durch seine Versuche erbringt V. Falcke jetzt den Nachweis, daß bei den von Schenck und seinen Mitarbeitern gemessenen Gleichgewichten, welche durch die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen bestimmt sein sollten, der Kohlenstoff entweder als feste Phase gar nicht vorhanden oder belanglos war. Somit entbehrt die von Schenck aufgestellte Theorie über die Reduktion und Carbidbildung beim Eisen und über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen der experimentellen Grundlage.

F. R. Ennoss<sup>179)</sup> untersuchte die Oxydationsgeschwindigkeit wässriger Lösungen von Ferrosalzen in Abwesenheit freier Säuren und gelangte dabei zu den folgenden Ergebnissen: Bei gewöhnlicher Temperatur werden Ferrosulfat und Ferrochlorid außerordentlich langsam oxydiert, während bei 35° die umgesetzte Menge ungefähr doppelt so groß ist, und bei 60° das Chlorid 0,1 mal, das Acetat aber 10 mal so schnell oxydiert wird als das Sulfat. Der Einfluß der Temperatur, der Verdünnung und der Säureradikale macht es wahrscheinlich, daß die Oxydation von dem nicht ionisierten Teile des Ferrosalzes abhängig ist.

Nach einer Mitteilung von T. h. Goldschmidt<sup>180)</sup> gewinnt man ein außerordentlich reines Ferroferrioxyd, wenn man einen Abfallstoff verwendet, welcher beim Walzen von Eisen und Stahl in erheblichen Mengen erhalten wird, nämlich den sogenannten Eisen- oder Walzenzunder (Walzsinter bzw. Walzenschlacke), der aus Eisenoxyden besteht und durch oxydierendes Glühen in ein gleichmäßiges Präparat von Ferroferrioxyd übergeführt werden kann.

E. Höst Madseen<sup>181)</sup> hat Versuche über den Reinheitsgrad angestellt, in welchem sich Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , darstellen läßt. Bei frisch hergestelltem und bei 85° getrocknetem Silberoxyd findet, obwohl das Wasser unter diesen Bedingungen noch nicht vollständig abgegeben worden ist, doch schon eine geringe Reduktion statt. Beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure bildet sich nämlich kein weißes Silberchlorid, sondern hellrotes Photochlorid, dessen Farbe von dem Reduktionsgrade des Präparates abhängig ist. Alle sonst noch angestellten Versuche bestätigten die Angaben früherer Forscher, daß man absolut reines Silberoxyd nicht herstellen kann; die Präparate verlieren das Wasser wohl vollständig bei 280°, doch kann man nicht bis zum konstanten Gewichte trocknen, weil die Abspaltung von Sauerstoff bei dieser Temperatur keineswegs begrenzt ist, obschon sie anfangs sehr langsam vor sich geht.

In gleicher Weise theoretisch wie praktisch wichtige Untersuchungen über die Sauerstoffübertragung durch Osmiumtetroxyd und Aktivierung von Chloratlösungen hat K. A. Hofmann<sup>182)</sup>

<sup>172)</sup> Chem.-Ztg. **34**, 821 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1508.

<sup>173)</sup> Ber. **46**, 1505 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 23. Vgl. hierzu auch die Mitteilung über Autoxydation von Chromosalzen von Jean Piccard, Ber. **46**, 2477 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 936.

<sup>174)</sup> J. prakt. Chem. [2] **50**, 311 (1894); Chem. Zentralbl. 1894, II, 836.

<sup>175)</sup> Compt. rend. **156**, 1022 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1811.

<sup>176)</sup> Angew. Chem. **25**, 2522 (1912).

<sup>177)</sup> Ber. **46**, 743 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1494.

<sup>178)</sup> Ber. **40**, 1704 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, I, 1614.

<sup>179)</sup> Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**, 182 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1910.

<sup>180)</sup> D. R. P. 266 109 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1631; Angew. Chem. **26**, II, 691 (1913).

<sup>181)</sup> Z. anorg. Chem. **79**, 195 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 507. Vgl. hierzu auch noch H. von Wartenberg, Z. f. Elektrochem. **19**, 489 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 476.

<sup>182)</sup> K. A. Hofmann, Ber. **45**, 3329 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 227; Angew. Chem. **26**, II, 565 (1913); K. A. Hofmann,

mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführt. Da es leider ganz unmöglich ist, diese ausführlichen Arbeiten in einem so kurzen Jahresberichte, wie dem vorliegenden, zu besprechen, muß auf die Lektüre der Originalliteratur verwiesen werden.

Von Untersuchungen allgemeinen Inhalts können schließlich noch die folgenden kurz angeführt werden:

Maurice Billy<sup>183)</sup> berichtet über eine einfache Methode zur Herstellung von Metalloxyden. Er hat das Verfahren von Chenevix, welches auf der Reduktion des höheren Oxyds durch das gleiche Metall z. B. nach der Gleichung:



beruht, mit Erfolg verallgemeinern können. So erhält man nach dieser Methode durch Erhitzen eines fein gepulverten Gemisches von Titandioxyd und überschüssigem Titan unter Luftabschluß auf 700° reines Titanoxyd,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , als dunkelblaues Krystallpulver bzw., wenn man die Temperatur auf 1500° erhöht, Titanooxyd,  $\text{TiO}$ , als dunkelbraunes Krystallpulver. Analoge Ergebnisse wurden mit Wolfram- und Molybdäntrioxyd, mit Ferrioxyd und Manganomanganoxyd erzielt.

Ein Verfahren zur Gewinnung sehr voluminöser und leichter, insbesondere für katalytische Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gasen geeigneter Metalloxyde haben E. Erdmann und Fred Bedford<sup>184)</sup> aufgefunden. Die beiden Forscher haben nämlich die Beobachtung gemacht, daß sich Metalloxyde, wie z. B. Nickeloxyd, dadurch in äußerst fein verteilter, voluminöser Form gewinnen lassen, daß man eine konz. wässrige Lösung des entsprechenden Nitrates, dessen Oxyd man gewinnen will, mit einer wasserlöslichen, kohlenstoffreichen, organischen Verbindung mischt und dieses Gemenge bis zum Verbrennen der kohlenstoffhaltigen Verbindung und der Zersetzung des Nitrats erhitzt, indem man sie in ein erhitztes Gefäß eintropfen läßt. Durch die hierbei stattfindende starke Gasentwicklung wird das Metalloxyd volumös aufgetrieben und fein zerstäubt. Für dieses Verfahren eignen sich insbesondere solche organische Verbindungen, welche wie die Zuckerarten und sonstigen Kohlenhydrate, für sich allein erhitzt, eine voluminöse, sich stark aufblähende Kohle liefern.

Gemeinsam mit A. Wehrung hat Loth. Wöhle<sup>185)</sup> festgestellt, daß die bereits von Berzelius beobachtete Glüherscheinung beim Erhitzen von naß gefälltem Chromoxyd einer starken Verminderung der besonders großen Oberflächen, d. h. freier Oberflächenenergie zuzuschreiben ist. Bei etwa derselben Temperatur zeigen auch Hydrogele von Eisenoxyd, Zirkonioxyd, Oxyde der Edelmetalle und andere Hydrogele eine ähnliche Glüherscheinung. Alle Bedingungen, welche die Hydrosolbildung begünstigen, verstärken das Verglühen, während im übrigen die zur Darstellung benutzte Reaktion gleichgültig ist. Bei langem Erhitzen des Niederschlags unterhalb der Auslösungstemperatur wird die Oberfläche allmählich statt plötzlich vermindert, bis schließlich das Verglühen bei höherer Temperatur ganz ausbleibt.

Otto Ruff<sup>186)</sup> hat gemeinschaftlich mit Hermann Seiferheld und Joseph Suda eine großzügige Untersuchung über das Schmelzen und Verdampfen unserer feuerbeständigsten

O. Ehrhart und Otto Schneider, Ber. 46, 1657 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 231 und K. A. Hofmann, K. Schumpeit und K. Ritter, Ber. 46, 2854 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1732.

<sup>183)</sup> Compt. rend. 155, 777 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 14.

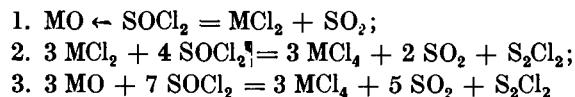
<sup>184)</sup> D. R. P. 260 009 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2008; Angew. Chem. 26, II, 383 (1913).

<sup>185)</sup> Z. f. Kolloide 11, 241 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 886.

<sup>186)</sup> Z. anorg. Chem. 82, 373 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1201.

Oxyde im elektrischen Vakuumofen ange stellt. Hierbei wurde das Verhalten der als einigermaßen feuerbeständig bekannten Oxyde von Beryllium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Zirkon, Yttrium, Zinn, Titan, Cer, Thor, Niob, Tantal, Chrom und Lanthan beim Erhitzen bis zum Schmelzen untersucht, um festzustellen, ob sich der Schmelzpunkt des einen oder anderen als Temperaturnormale werten ließe; gleichzeitig sollten Anhaltspunkte dafür gewonnen werden, inwieweit sich diese Oxyde zur Herstellung von feuerfesten Gefäßen eignen, welche in evakuierten Kohle widerstandsöfen Verwendung finden könnten. Die Versuche ergaben, daß allein Aluminiumoxyd hinreichend glatt und unabhängig von der reduzierenden Wirkung der Ofenatmosphäre schmilzt, so daß dessen Schmelzpunkt mit 2010° ( $\pm 10^\circ$ ;  $C_2 = 14\ 600$ ) als Temperaturnormale benutzt werden kann. Zur Herstellung feuerfester Gefäße dürften sich Berylliumoxyd und Zirkonioxyd eignen, während der Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds schon zu niedrig liegt. Nach den zahlreichen mitgeteilten Erfahrungen dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß alle in Kohlenrohrwiderstandsöfen optisch bestimmten Temperaturen des Schmelzens und Verdampfens von Oxyden und Metallen mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Zum Schluß sollen noch die Untersuchungen von H. B. North und A. M. Hagemann<sup>187)</sup> kurz erwähnt werden. Die genannten Forscher haben sich zunächst mit der Einwirkung von Thionylchlorid auf Metall- und Metalloidoxyde beschäftigt und gefunden, daß sie zur Bildung des entsprechenden Chlorides und zur Entwicklung von Schwefeloxyd nach den Gleichungen:



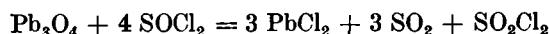
führt. Bildet ein Metall zwei Reihen von Salzen, so geht das Oxyd der niederen Reihe, wenn es mit einem Überschusse von Thionylchlorid versetzt wird, in das Chlorid der höheren Reihe über. Das Reagens scheint also zuerst als Chlorierungsmittel (Gleichung 1) und dann als Oxydationsmittel (Gleichung 2) zu wirken. Auf höhere Oxyde, wie Bleidioxyd und Mangandioxyd, und auch Peroxyde, wie Natriumperoxyd, wirkt Thionylchlorid, wie weitere Versuche von H. B. North und A. M. Hagemann<sup>188)</sup> lehren, leicht und im allgemeinen so ein, daß die Reaktion bei einem großen Überschusse von Thionylchlorid im Sinne der Gleichung:



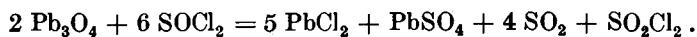
unter Bildung des Metallchlorids, von Schwefeloxyd und Sulfurylchlorid verläuft, während bei molekularen Anteilen der miteinander reagierenden Stoffe Umsetzung nach der folgenden Gleichung:



also unter Bildung des entsprechenden Metallsulfats eintritt. Die Reaktion mit Mennige verläuft je nach den angewandten Mengen der Komponenten entweder nach der Gleichung:



oder in folgendem Sinne:



<sup>187)</sup> J. Am. Chem. Soc. 35, 352 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2088.

<sup>188)</sup> J. Am. Chem. Soc. 35, 543 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 16.

(Schluß folgt.)

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 97—120

Aufsatzteil

24. Februar 1914

## Zu Friedrich Knapps hundertjährigem Geburtstage.

Am 22. Februar waren 100 Jahre vergangen, seitdem Friedrich Knapp das Licht der Welt erblickte. Man nannte ihn den Altmaster der chemischen Technologie, und er hat dieses Lehrgebiet ein Menschenalter lang in Gießen, München und Braunschweig vertreten. Seine Wiege stand im Odenwald, er wurde aber schon früh in den Bannkreis Liebigs gezogen, dem er seine wissenschaftliche Ausbildung verdankte. 1837 ging er nach Paris, wo er ein Jahr blieb und die Persönlichkeiten der großen französischen Physiker und Chemiker dieser klassischen Zeit auf sich einwirken ließ. Es mutete eigenartig an, wenn er von Gay-Lussac, Dumas, Regnault und dem alten Thénard père aus eigener Anschauung erzählte.

Nach seiner Rückkehr habilitierte er sich als Privatdozent in Gießen, wo er 1841 zum außerordentlichen Professor für Technologie ernannt wurde. Im gleichen Jahre heiratete er Liebigs jüngste Schwester Elise, eine ausgezeichnete Frau, die ihrem berühmten Bruder in der äußersten Erscheinung, wie in ihrem lebhaften Temperament recht ähnlich war, und mit der er fast 50 Jahre in überaus glücklicher Ehe lebte.

1847 wurde Knapp Ordinarius in Gießen, er blieb dort bis zum Schluß des Jahres 1853. Liebig stand damals auf der Höhe seines Ruhmes, aus allen Ländern strömten talentvolle junge Chemiker herbei, um den von ihm ausgehenden neuen Geist der Lehre und Forschung in sich aufzunehmen. Die langen in dieser Atmosphäre zugebrachten Jahre waren naturgemäß für Knapp von größter Bedeutung.

Als Liebig 1852 nach München übersiedelte, folgte ihm bald darauf Knapp als Ordinarius für chemische Technologie; zugleich wurde er technischer Leiter der Nymphenburger Porzellanfabrik. — Im Herbst 1863 wurde ihm die neu errichtete Professur für technische Chemie am Collegium Carolinum, der späteren technischen Hochschule in Braunschweig übertragen, in welcher Stellung er bis zu seinem 1889 erfolgten Rücktritt, also 26 Jahre gewirkt hat. Am 8. Juni 1904 starb er bald nach Vollendung des 90. Lebensjahres.

Knapp hat sich auf sehr verschiedenen Gebieten der technischen Chemie erfolgreich betätigt. Unter den von

ihm veröffentlichten Arbeiten sind wohl in erster Linie seine Untersuchungen über das Wesen des Gerbeprozesses zu nennen. Sie führten ihn zu einem Gerbeverfahren mittels Metallsalzen, welches zwar keinen unmittelbaren Erfolg hatte, aber der Vorläufer der heutigen Chromgerbung gewesen ist. — Weiter beschäftigten ihn dauernd und nachhaltig Untersuchungen über die Erhärtung des Zementes u. a. hydraulischer Mörtelmaterialien. Ebenso wie beim Gerbevorgang vertrat er hier die Ansicht, daß nicht nur chemische, sondern auch mechanische Momente eine wesentliche Rolle spielen, worin ihm spätere Untersuchungen durchaus recht gegeben haben. — Weitere umfangreiche Arbeiten betrafen die Vorgänge bei der Herstellung der Gläser, des Porzellans und des Ultramarins. Außerdem hat er zahlreiche Abhandlungen vermischt Inhaltes veröffentlicht.

Sein Hauptwerk aber war das große Lehrbuch der chemischen Technologie, das in den Jahren 1847—1853 bei Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig erschien und den Stoff in einer ganz neuen und eigenartigen Weise zur Darstellung brachte. Es hat damals vorbildlich gewirkt und ist in mehrere fremde Sprachen übersetzt worden.

Knapp war eine Persönlichkeit von besonderem Gepräge. Er hatte ein scharfes Urteil über Menschen und Dinge, das freilich nicht selten etwas subjektiv gefärbt war. Für die technischen Eigenschaften der Stoffe hatte er einen besonders fein entwickelten Sinn, man möchte fast sagen ein instinktives Gefühl.

Als im Jahre 1900 der Braunschweiger technischen Hochschule das Recht der Doktorpromotion verliehen wurde, wußte sie die neue Vollmacht nicht besser zu inaugurierten, als indem sie Friedrich Knapp zu ihrem ersten Dr. Ing. ehrenhalber ernannte, eine Huldigung, an welcher der fast 87jährige seine bescheidene Freude hatte. — Vor mehreren Jahren wurde in der Braunschweiger Hochschule eine Marmorbüste Knapp's aufgestellt, welche der inzwischen verstorbenen Prof. Echtermeier modelliert und ein früherer Schüler Knapp's, der Generaldirektor der Heidelberger Zementwerke, Dr. Friedr. Schott, gestiftet hat. — Ein ausführlicher Nachruf Knapp's aus der Feder des Unterzeichneten erschien in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 37, 4777 (1904).

Richard Meyer. [A. 23.]

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1913.

Von A. GUTBIER.

(Schluß von Seite 96.)

### Nitride<sup>189</sup>).

Was zunächst das wichtige Aluminiumnitrid anbetrifft, so ist hier ein zusammenfassender Bericht zu

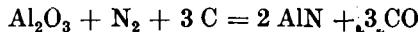
<sup>189</sup>) Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Badische Anilin- & Soda-fabrik, D. R. P. 259 647 (1913); 259 648 (1913); 259 649 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2009; Angew. Chem. 26, II, 348 (1913); Ernst Beckmann und Otto Faust, Ber. 46, 3167 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1916; Société Générale des Nitrures, D. R. P. 266 862 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1903; Angew. Chem. 26, II, 747 (1913); Arthur Stähler und John Jacob Elbert, Ber. 46, 2060 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 747; Angew. Chem. 26, II, 564 (1913), sowie Lothar Wöhler und W. Krupko, Ber. 46, 2045 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 418; Angew. Chem. 26, II, 1665 (1913).

erwähnen, welchen O. Serepek<sup>190</sup>) über die Darstellung des Nitrids durch Erhitzen von Aluminiumcarbid und Tonerde mit Kohle bei Gegenwart von Stickstoff und über die Bedeutung des Verfahrens für die Aluminiumfabrikation und die Lösung des Stickstoffproblems erstattet hat. — Wie Fr. Fichter<sup>191</sup>) gefunden hat, ist die Verwandlung des Aluminiums zum Stickstoff sehr bedeutend. Er-

<sup>190</sup>) Österr. Chem.-Ztg. [2] 16, 104 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2006; Angew. Chem. 26, II, 412; III, 516, 1913.

<sup>191</sup>) Arch. Sc. phys. et nat. Geneve [4] 35, 369 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 21. Vgl. auch Fr. Fichter und Adolf Sengel, Z. anorg. Chem. 82, 192 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 750 und die Bemerkungen, welche Johannes Wolff, Z. anorg. Chem. 83, 159 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1649, zu den Mitteilungen Fichters gemacht hat.

hitzt man Aluminiumpulver in einer Nickelröhre im Heraeus-Ofen auf  $700^\circ$ , während man Stickstoff durch das Rohr leitet, so steigt die Temperatur plötzlich auf  $820^\circ$ , während der Stickstoff recht energisch absorbiert wird. Während der Reaktion steigt die Temperatur im Innern der Masse auf mehr als  $1300^\circ$ ; der Vorgang ist also zweifellos exotherm. Das Reaktionsprodukt stellt eine harte, weiße, zusammengebackene Masse dar, die häufig nicht angegriffene Aluminiumpartikelchen enthält und nach dem Zerreiben und nochmaligem Erhitzen im Stickstoffstrom als recht reines Präparat erhalten werden kann, dem die Zusammensetzung  $\text{AlN}$  zukommt. Die große Affinität des Aluminiums zum Stickstoff äußert sich auch darin, daß sich beim Überleiten von Luft über erhitztes Aluminium neben Aluminiumoxyd auch etwas Nitrid bildet. Gegenwart von etwas Ruß (1,5 g auf 32 g Aluminiumpulver) erleichtert die Nitridbildung. Da das Aluminiumnitrid sich mit Wasser leicht unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt, reicht es an feuchter Luft immer nach Ammoniak. Läßt man scharf getrocknetes Chlorwasserstoffgas auf ein Präparat von Aluminiumnitrid einwirken, welches metallisches Eisen und Aluminium als Verunreinigungen enthält, so bilden sich hieraus die leicht sublimierbaren Chloride, so daß man das Nitrid auf diese Art und Weise reinigen kann; bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur wird aber auch das Nitrid unter Bildung von Aluminiumchlorid und von Ammoniak angegriffen. — Über die Bildung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff, die sich nach der Gleichung:



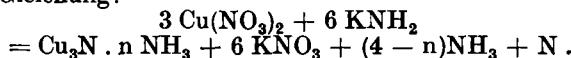
vollzieht, und die bekanntlich von O. Serepek technisch durchgeführt worden ist, fehlten bisher in der wissenschaftlichen Literatur noch nähere Angaben. Aus diesem Grunde hat Walter Franken<sup>192)</sup> diesen Vorgang unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die von ihm erhaltenen Ergebnisse sind kurz folgende. Die Reaktion beginnt bei Verwendung von Ruß bei  $1400^\circ$ , und ihre Geschwindigkeit steigt sehr schnell mit wachsender Temperatur; der Druck des Stickstoffs übt hierbei keinen wesentlichen Einfluß aus. Wird dem Stickstoff Kohlenoxyd beigemischt, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich und wird bei bestimmter Konzentration und Temperatur Null. Der Vorgang führt daher zu einem Gleichgewichte, welches bei  $1500^\circ$  und 1 Atm. Druck bei 25–40 Vol.-% Kohlenoxyd und bei  $1600^\circ$  bei 50–65 Vol.-% Kohlenoxyd liegt. Neben der Nitridbildung geht oberhalb  $1500^\circ$  auch eine Bildung von Aluminiumcarbid einher.

Edward C. Franklin und Thomas B. Hine<sup>193)</sup> konnten zeigen, daß Kaliumamid in flüssigem Ammoniak mit Titanitridbromid reagiert, um Kaliumammonotitanat nach der Gleichung:



zu bilden. Das neue Produkt ist ein ziemlich dichtes, ziegelrotes Pulver, das in Lösungen sowohl von Kaliumamid als auch von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak sich als unlöslich erweist. Trotzdem ändert sich seine Farbe unter dem Einflusse des Ammoniumbromids von Rot in Gelb, wahrscheinlich infolge einer mehr oder weniger vollständigen Umwandlung in Titanitrid oder Titanimid bzw. Titanitridbromid.

Bei der Einwirkung von Kaliumamid auf eine Lösung von Kupfernitrat in flüssigem Ammoniak erhielt Edward C. Franklin<sup>194)</sup> das Cupronitridammoniak nach der Gleichung:



Der frische Niederschlag stellt wahrscheinlich Cupro-

<sup>192)</sup> Z. f. Elektrochem. **19**, 362 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 22; Angew. Chem. **26**, II, 463 (1913).

<sup>193)</sup> J. Am. Chem. Soc. **34**, 1497 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 888.

<sup>194)</sup> J. Am. Chem. Soc. **34**, 1501 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 889.

mid dar und ist dunkelolivgrün; er wird mit der Zeit aber ziegelrot und liefert dann beim Erhitzen in der Luftleere zunächst dunkelbraunes Cuproimid,  $\text{Cu}_2\text{NH}$ , und bei  $160^\circ$  schwarzes Cupronitrid,  $\text{Cu}_3\text{N}$ .

Pulverförmiges Zirkon nimmt nach E. Wedekind<sup>195)</sup> bei Temperaturen unterhalb  $1000^\circ$  bei der direkten Einwirkung von Stickstoff nur verhältnismäßig wenig von dem Gase auf. Bei  $1050$ – $1080^\circ$  entsteht ein Zirkonitrid von der Zusammensetzung  $\text{Zr}_3\text{N}_2$ , welches sich auch bei der Einwirkung von Stickstoff auf Zirkonhydrid und von gasförmigem Ammoniak auf Zirkonium bei  $1000^\circ$  bildet. Das Präparat stellt ein gelbes bis olivgrünes Pulver dar, erweist sich gegen Sauerstoff und Chlor als ziemlich widerstandsfähig und zeigt bis  $1100^\circ$  keinen Dissoziationsdruck. Das Nitrid leitet in gepreßtem Zustand den elektrischen Strom und gerät dabei in starkes Glühen, wobei es zerfällt.

### Sulfide<sup>196)</sup>.

Alfred Stock und Kurt Friederic<sup>197)</sup> berichten über das Tetraphosphortrisulfid,  $\text{P}_4\text{S}_3$ , und über ein neues Phosphoroxysulfid,  $\text{P}_4\text{S}_3\text{O}_4$ . Zur Darstellung von reinem Tetraphosphortrisulfid wird das käufliche Präparat durch Behandlung mit Wasserdampf und Lösen in Schwefelkohlenstoff usw. gereinigt. Durch Abkühlen von warm gesättigten Benzollösungen bei Luftabschluß oder durch vorsichtige Sublimation in tiefer Luftleere bei  $110^\circ$  gewinnt man Präparate vom Schmelzintervall  $173$ – $174,5^\circ$  (korr.). Das Sulfid ist bei Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit gegen Temperaturerhöhung sehr beständig, denn sein Dampf zersetzt sich selbst bei  $700^\circ$  kaum. Das beim Stehen an der Luft oder beim Durchleiten von Sauerstoff durch Lösungen dieses Sulfids sich bildende Oxydationsprodukt ist ein Phosphoroxysulfid von der Zusammensetzung  $\text{P}_4\text{S}_3\text{O}_4$ . Es stellt ein augenscheinlich nicht krystallisches, unlösliches, gelblichweißes Pulver dar. Verschiedene Ähnlichkeiten des Oxy sulfids und des Tetraphosphorheptasulfids lassen vermuten, daß das Oxy sulfid als ein Tetraphosphorheptasulfid anzusehen ist, in welchem vier Schwefelatome durch Sauerstoff ersetzt sind. Die Analogie zwischen Oxy- und Heptasulfid drückt sich weiterhin darin aus, daß das Tetraphosphortrisulfid durch Aufnahme von Schwefel fast genau so leicht in Heptasulfid übergeht, wie durch Sauerstoffaufnahme in Oxy sulfid. Auch durch einen großen Überschuß von Schwefel wird das Trisulfid,  $\text{P}_4\text{S}_3$ , bei niedriger Temperatur nur in Heptasulfid,  $\text{P}_4\text{S}_7$ , und nicht in das sogenannte Pentasulfid,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , übergeführt.

Beiträge zur Kenntnis des sogenannten Kohlen-sulfsulfids,  $\text{C}_3\text{S}_2$ , haben Alfred Stock und Paul Praetorius<sup>198)</sup> geliefert. Das von v. Langely<sup>199)</sup> entdeckte Produkt ist als Anhydrid der Thiomalonsäure,  $\text{S}:\text{C}:\text{C}:\text{S}$ , aufzufassen und läßt sich nach verschiedenen Verfahren aus Schwefelkohlenstoff herstellen. Es bildet eine leuchtend rote, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei  $-0,5^\circ$  schmilzt und erstarrt zu einer gelbroten Substanz. Bei Zimmertemperatur verwandelt es sich langsam, bei  $100^\circ$  innerhalb weniger Minuten in schwarze kohlenähnliche Polymerisationsprodukte, ohne daß dabei gewöhnlicher Schwefelkohlenstoff entsteht. Die schwarze Substanz zerfällt, in der Luftleere erhitzt, im wesentlichen in Schwefelkohlenstoff und in einen bei dunkler Rotglut beständigen kohlenähnlichen Rückstand, der noch große Mengen von Schwefel enthält. Diese Zersetzung entspricht ganz und gar dem Verhalten der Polymerisationsprodukte, die das sogenannte Kohlensuboxyd liefert.

### Die wasserfreien Sulfide der Alkalii-

<sup>195)</sup> Liebigs Ann. **395**, 149 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 997.

<sup>196)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Hahn, Metall u. Erz **10**, 831 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2031; N. Juschkewitsch, Metallurgie **9**, 543 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 74; Angew. Chem. **26**, II, 54 (1913) und W. Mostowitsch, Metallurgie **9**, 559 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 74; Angew. Chem. **26**, II, 54 (1913).

<sup>197)</sup> Ber. **46**, 1380 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2088.

<sup>198)</sup> Ber. **45**, 3568 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 237.

<sup>199)</sup> Ber. **26**, 2960 (1893); Chem. Zentralbl. 1894, I, 407.

metalle sind von E. Rengade und N. Costeanu<sup>200</sup>) dargestellt und untersucht worden. Aus diesen Versuchen ist abzuleiten, daß die Sulfide  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  und  $\text{Rb}_2\text{S}$  weiße, mikrokristallinische Pulver sind und bei höherer Temperatur gelb werden; sie sind weniger farbig als die Oxyde und weniger löslich in den Metallen, krystallisieren also schwieriger. Die Lölichkeit wächst mit dem Atomgewichte. Caesiumsulfid bildet größere Nadeln. In chemischer Hinsicht erscheinen die Alkalisulfide beständiger als die Oxyde; Licht scheint sie nicht zu verändern, wasserfreies Ammoniak nicht anzugreifen; sie schmelzen erst bei der Temperatur von weichwerdendem Glas, indem sie sich rot färben, in Persulfide verwandeln und Metallämpfe ausscheiden. Sie sind leicht oxydierbar, denn sie leuchten bei Berührung mit einem erhitzen Glasstäbe und verbrennen wie Zunder. An der Luft zerfallen sie alle, außer Natriumsulfid, unter Verwitterung.

K. Mieleitner und H. Steinmetz<sup>201</sup>) gewannen ein 97—98%iges Berylliumsulfid in Form einer weißen amorphen Masse, die immer nach Schwefelwasserstoff riecht, gegen Wasser aber sich als ziemlich beständig erweist. Das Sulfid entzündet sich bei der Berührung mit konz. Salpetersäure und brennt mit hellglänzender Flamme unter Entwicklung von Stickstoffperoxyd und Abscheidung von Schwefel ab. Im ganzen schließt sich das Berylliumsulfid in seinen chemischen Eigenschaften etwas näher an die Sulfide der Erdalkalien und des Magnesiums als an dasjenige des Aluminiums an, von welch letzterem es sich hauptsächlich durch die größere Wasserbeständigkeit unterscheidet. Mit diesem Verhalten steht auch die Möglichkeit im Einklange, Schwefelwasserstoffwasser teilweise mit Berylliumhydroxyd absättigen zu können; jedoch gelang es nicht, aus diesen Lösungen ein Sulfhydrat isolieren zu können. Ein Präparat von Berylliumsulfid, das Wilhelm Biltz<sup>202</sup>) bereit und untersucht hat, war dadurch ausgezeichnet, daß es schon bei Erregung mit Bogenlicht einige Zeit mit blauer Farbe phosphoreszierte. In dieser Hinsicht schließt sich Beryllium also ebenfalls den eigentlichen Erdalkalimetallen nahe an.

In den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>203</sup>) ist die Beobachtung gemacht worden, daß rauchende Schwefelsäure bereits in der Kälte mit Antimonsulfid außerordentlich heftig unter starker Erwärmung und Entwicklung von Schwefeldioxyd reagiert, und zwar um so energischer, je größer der Prozentgehalt an freiem Schwefeltrioxyd ist. Es gelingt auf diese Weise ohne Schwierigkeit, Schwefelantimon in Sulfat zu verwandeln.

Der Zweck einer eingehenden Arbeit, mit welcher sich Karl Wagenmann<sup>204</sup>) beschäftigt hat, war, zu untersuchen, ob, wie weit und unter welchen Bedingungen eine Trennung des Graspieglasses vom Bleiglanz möglich ist. Hierbei wurden hauptsächlich die folgenden Ergebnisse gewonnen: Das Zustandsdiagramm des Systems Bleiglanz-Antimonglanz weist einen eutektischen Punkt und einen scharfen Knickpunkt auf, welch letzterer bei der Zusammensetzung  $2 \text{ PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  liegt und zweifellos einer chemischen Verbindung, die ja auch in der Natur als Heteromorphit (Federerz) vorkommt, entspricht. Der eutektische Punkt zwischen Antimonsulfid und der Verbindung  $2 \text{ PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  ergibt sich zu  $426^\circ$  und einer Zusammensetzung von 17% Bleisulfid; der Endpunkt der eutektischen Horizontalen liegt auf der einen Seite praktisch zu 0% Schwefelblei — Antimonsulfid vermag keine beträchtlichen Mengen von Bleisulfid in fester Lösung aufzunehmen —, auf der anderen Seite bei 44% Schwefelblei. Im Konzentrationsgebiete von 44—58,8% Bleisulfid scheiden sich offenbar Mischkrystalle aus, feste Lösungen von Antimonsulfid in der Verbindung  $2 \text{ PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Im reinen Zustande kommt die letztere Verbindung zur pri-

mären Krystallisation nur bei dem ihrer Zusammensetzung entsprechenden Punkte bei  $577^\circ$ ; bei höheren Konzentrationen kommen an Schwefelblei reiche Mischkrystalle aus Bleisulfid und Antimonsulfid bzw. der Verbindung  $2 \text{ PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  zur Ausscheidung. Die Sättigungskonzentration liegt bei 4,1% Antimonsulfid bei einer Temperatur von  $577^\circ$ . Beim Abkühlen bis auf gewöhnliche Temperatur findet eine merkliche Entmischung der homogenen Krystalle nicht statt. Eine Trennung von Antimonglanz und Bleiglanz auf dem Wege der Laugerei ist praktisch durchführbar bis zur Sättigungskonzentration der Mischkrystalle von Antimonsulfid in Bleisulfid: a) durch heiße Schwefelnatriumlauge, b) durch die Beschleunigung des Prozesses durch Zusatz von Natriumsulfat und c) durch die gleichzeitige quantitative Abscheidung des Eisens als Schwefeleisen. Die quantitative Trennung des Antimonglanzes vom Bleiglanz ist möglich durch Erschmelzen der Konzentration der Verbindung  $2 \text{ PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  durch Zusatz von Antimonglanz. Auch H. Pelabon<sup>205</sup>) hat das gleiche System untersucht und ebenfalls das Auftreten der Verbindung  $2 \text{ PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  konstatiert; er vermutet aber, daß unter den Krystallen sich auch noch solche von Boulangerit,  $5 \text{ PbS}, 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ , befinden.

F. M. Jaeger und H. S. van Klooster<sup>206</sup>) bearbeiteten das System Silbersulfid-Arsen sulfid mit den folgenden Ergebnissen: Aus dem Schmelzflusse bilden sich zwei stabile Verbindungen, nämlich Proustit,  $\text{As}_2\text{S}_3, 3 \text{ Ag}_2\text{S}$ , in Form ziegelroter, flacher, bei  $490^\circ$  schmelzender Nadeln, und Arsenomiarhyrit,  $\text{As}_2\text{S}_3, \text{Ag}_2\text{S}$ , in Gestalt großer, glasglänzender, orangefarbiger, schwachdichroitischer Schuppen, welche bei  $417^\circ$  schmelzen. Die Eutektika Schwefelsilber-Proustit bzw. Proustit-Arsenomiarhyrit liegen bei  $469^\circ$  und ungefähr 12% Schwefelarsen bzw. bei  $399^\circ$  und 40% Arsentsulfid. Pyrargyrit und Proustit bilden aus dem Schmelzflusse miteinander eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem flachen Minimum in der Schmelzkurve bei  $473,5^\circ$  und 60 Mol.-% Pyrargyrit. Da man diese beiden Mineralien in der Natur gewöhnlich nur in Juxtaposition findet, so können sie dort nicht durch Krystallisation aus binären Magmen entstanden sein.

Aus den Untersuchungen, die E. T. Allen und J. L. Crenshaw<sup>207</sup>) über die Sulfide des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers ausgeführt haben, ist folgendes zu entnehmen: Die beiden Sulfide des Zinks sind enantiotrop.  $\beta$ -Zinksulfid oder Spalerit ist beständig unterhalb  $1020^\circ$ , bei welcher Temperatur es sich in  $\alpha$ -Zinksulfid oder Wurtzit umwandelt. Bei Cadmium läßt sich nur ein Sulfid gewinnen, das Mineral Greenockit. Die verschiedenen Färbungen der einzelnen Präparate sind nicht von verschiedenen allotropen Formen bedingt; sie sind vielmehr in erster Linie davon abhängig, ob die Substanz krystallinisch oder amorph ist, und die Farbe der amorphen Produkte hängt wesentlich von der Größe der Körner, teilweise auch von der Natur der Oberfläche der einzelnen Körner und ihrer Form ab. Mercurisulfid existiert in drei verschiedenen krystallinischen Modifikationen: 1. als Zinnober,  $\alpha$ -Mercurisulfid, leicht herstellbar durch Digestion der anderen Formen mit Alkalisulfidlösung; 2. als Metacinnabarit,  $\alpha'$ -Mercurisulfid, aus verdünnten sauren Mercurisalzlösungen durch Natriumthiosulfat fällbar; 3. als  $\beta'$ -Mercurisulfid, einer neuen Krystallform, welche in ähnlicher Weise aus konz. Lösungen erhalten wird. Zinnober ist die beständigste Form bei allen Temperaturen bis zu seinem Sublimationspunkt, welcher bei ungefähr  $580^\circ$  liegt. Die Lichtabsorption durch Zinnober steigt merklich mit der Temperatur; er erhält aber beim Abkühlen nach langem Erhitzen bei  $325^\circ$  seine Farbe zurück. Wird er über  $400^\circ$  erhitzt, so wird er für dauernd schwarz; das ist aber nicht, wie man angenommen hat, die Folge einer Umwandlung, denn der Zinnober enthält nur etwa 1% oder weniger eines dünnen Belages von schwarzem Sulfid, was vielleicht auf Kondensation des Dampfes zurückzuführen ist.

<sup>200</sup>) Compt. rend. **156**, 791 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2093.

<sup>201</sup>) Z. anorg. Chem. **82**, 92 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 573.

<sup>202</sup>) Z. anorg. Chem. **82**, 438 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1273.

<sup>203</sup>) D. R. P. 256 802 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1075; Angew. Chem. **26**, 185 (1913).

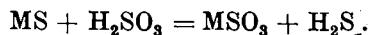
<sup>204</sup>) Metallurgie **9**, 518 u. 537 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 73.

<sup>205</sup>) Compt. rend. **156**, 705 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1660.

<sup>206</sup>) Z. anorg. Chem. **78**, 245 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 140.

<sup>207</sup>) Am. J. sci. (Sill.) [4] **34**, 341 (1912); Z. anorg. Chem. **79**, 125 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 141.

William E. Henderson und Harry B. Weiser<sup>208)</sup> berichteten über die Einwirkung von schwefliger Säure auf die Sulfide von Eisen, Zink und Mangan. Die primäre Reaktion, die sich abspielt, wenn die genannten Sulfide in Wasser suspendiert der Einwirkung von Schwefeldioxyd ausgesetzt werden, ist eine doppelte Umsetzung im Sinne der Gleichung:



D. h. es werden die in Wasser unlöslichen normalen bzw. bei weiterem Einleiten von Schwefeldioxyd die sauren Sulfite gebildet. Wenn aber die Reaktionsbedingungen zur Oxydation des in Freiheit gesetzten Schwefelwasserstoffs durch Schwefeldioxyd führen, z. B. beim Einröhren des Sulfids in eine überschüssige konz. Lösung von Schwefeldioxyd, so entsteht in sekundärer Reaktion aus gebildetem Schwefel und schwefliger Säure eine entsprechende Menge von Thiosulfat, dessen Lösung kolloiden Schwefel enthält; von anderen Thiosalzen werden nicht mehr als Spuren gebildet.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß N. D. Costeanu<sup>209)</sup> die Einwirkung von Kohlendioxyd auf anorganische Sulfide studiert hat. Gefunden wurde, daß die Sulfide von Silber, Kupfer, Cadmium, Wismut und Antimon mit Kohlendioxyd nicht reagieren, weshalb man eine Kohlensäureatmosphäre anwenden könnte, um manche amorphe Sulfide durch Schmelzen in krystallisierte umzuwandeln. Siliciumsulfid wird bei 1100° durch Kohlendioxyd in Kieselsäure verwandelt, wobei Kohlenoxyd entsteht, und Schwefel sich absetzt. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:



aber sehr langsam, anscheinend weil sich auf der Oberfläche des Sulfids eine weitere Einwirkung verhindernde Decke von Kieselsäure bildet, und liefert nicht die geringste Spur von Schwefeldioxyd. Das ist ein Beweis dafür, daß Kohlendioxyd auf Schwefel bei höherer Temperatur nicht einwirkt, und das stimmt auch mit einem Befunde von Berthelot<sup>210)</sup> überein, nach welchem Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd unter Bildung von Kohlendioxyd und Schwefel miteinander reagieren.

### Halogenide<sup>211)</sup>.

Mit allerdings nur sehr geringer Ausbeute gewann William A. Noyes<sup>212)</sup>, als er ein Gemisch von Nitrosylchlorid und Phosphorpentachlorid durch eine auf

<sup>208)</sup> J. Am. Chem. Soc. **35**, 239 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1753.

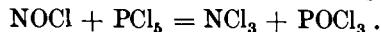
<sup>209)</sup> Compt. rend. **156**, 1985 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 658.

<sup>210)</sup> Compt. rend. **96**, 218 (1883).

<sup>211)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von A. Arbusow und W. Tichwinski, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 69 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1415; Kurt Arndt und Heinrich Hugo Kunze, Z. f. Elektrochem. **18**, 994 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 224; Angew. Chem. **26**, II, 411 (1913); K. Baecker, Physikal. Z. **13**, 1080 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 14; Charles Eber Baker, D. R. P. 259 153 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1740; Angew. Chem. **26**, II, 307 (1913); H. Brand, N. Jahrb. f. Mineral. 1913, I, 9; Chem. Zentralbl. 1913, I, 1755; E. Briner und Z. Pylkow, J. Chim. phys. **10**, 640 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 995; N. Demassieux, Compt. rend. **156**, 892 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1577; Melvin E. Diemer, J. Am. Chem. Soc. **35**, 552 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 228; W. Herz und W. Paul, Z. anorg. Chem. **82**, 431 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1454; Viktor Lenher, J. Am. Chem. Soc. **35**, 546 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 228; Angew. Chem. **26**, II, 592 (1913); Stewart J. Lloyd, J. Physical Chem. **17**, 592 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1126; K. Mieleitner und H. Steinmetz, Z. anorg. Chem. **80**, 71 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1181; Oscar Olsson, Ber. **46**, 566 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1095; W. Plotnikow, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1162 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2095, und N. Puschin und A. Baszkow, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 82 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1325.

<sup>212)</sup> J. Am. Chem. Soc. **35**, 767 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1118.

1000–1100° erhitzte Porzellanröhre leitete, Stickstofftrichlorid nach der Gleichung:



Um ein solches Reaktionsgemisch von Nitrosylchlorid und Phosphorpentachlorid zu erhalten, erhitzt man 1 Mol. Natriumnitrit mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid, wobei Reaktion im Sinne der Gleichung:



eintritt.

Bei der Destillation von Selenoxychlorid mit Natriumbromid unter geringem Unterdrucke beobachtete R. Glause<sup>213)</sup> in der Vorlage eine dunkelbraune Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur erstarrt und sich als identisch erwies mit dem Reaktionsprodukte, welches Schneider<sup>214)</sup> beim Erstarren des leicht erwärmten flüssigen Gemisches von gleichen Mol. Selenbromid und Selendioxyd erhalten hat. Das von Schneider nicht näher untersuchte Produkt erwies sich nun als Selenoxybromid,  $\text{SeOBr}_2$ . Die Verbindung bildet, aus Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid oder Tetrachloräthan gereinigt, lange gelbliche Krystalle, welche zwischen 30 und 40° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen; sie zerfließt an feuchter Luft und bildet mit konz. Schwefelsäure leicht klare Lösungen, die auf Zusatz von wenig Wasser eine intensiv hellgelbe, bei weiterem Wasserzusatz sich wieder lösende Fällung liefern.

Marcel Lantenois<sup>215)</sup> hat über Kohlenstofftetrajodid gearbeitet. Er fand bei einer Nachprüfung des Spindlerschen Verfahrens<sup>216)</sup>, daß durch fünfzigiges Erhitzen von Calciumjodid mit Kohlenstofftetrachlorid im Rohre auf 75° eine Ausbeute von 53,6% erzielt wird, und erhielt ein sehr reines Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 33%, als er überschüssiges Kohlenstofftetrachlorid im Rohre in der Luftleere mit einem etwa 1,5 Mol. Kryallwasser enthaltenden Präparate von Lithiumjodid 5 Tage lang auf 90–92° erhielt. Die Methode von Robinet und Rollin<sup>217)</sup> liefert ebenfalls ein sehr reines Produkt, wenn man eine stark alkalische Lösung von Kaliumjodid, welcher man etwas Aceton und sodann konz. Hypochloritlösung zugesetzt hat, auf 80–90° erhitzt. Man erzielt hierbei ein nur 10% Jodoform enthaltendes Tetrajodid, das man aus Benzol unkristallisiert, nachdem man das Jodoform mit siedendem Petroläther extrahiert hat. Das reine Kohlenstofftetrachlorid bildet rubinrote Oktaeder von schwachem, sehr eigenartigem und nicht unangenehmem Geruche.

R. Kremann und R. Schoultz<sup>218)</sup> nahmen unter besonderer Berücksichtigung der eutektischen Haltezeiten das Schmelzdiagramm Kaliumjodid-Jod zwischen 100 und 28 Mol.-% auf. Gefunden wurde, daß sich eine stark dissoziierende, bei 76,9° schmelzende Verbindung  $\text{KJ}_4$  bildet. Das Eutektikum mit Jod liegt bei 79 Mol.-% Jod und ungefähr 76°, das mit Kaliumjodid bei 49,5 Mol.-% Jod und ungefähr 77°.

Die Reaktion zwischen Titanetetrachlorid-dampf und Wasserstoff unter der Einwirkung der stillen Entladung haben F. Böck und L. Moeser<sup>219)</sup> näher untersucht. Bei den bei gewöhnlicher Temperatur angestellten Versuchen ist das Reaktionsprodukt eine schokoladenbraune, pulverige oder krümelige, sehr feuchtigkeitsempfindliche Masse, die sich auch in Beührung mit trockener Luft entzündet und dabei einen dichten, weißen Rauch ausstößt. Beim Erhitzen in der Luftleere oder im Wasserstoffstrom destilliert Tetrachlorid ab, und schön violette, krystallinisches Titanetetrachlorid bleibt zurück. Das ursprüngliche braune Reaktionsprodukt enthält sehr wahrscheinlich das Tetrachlorid nicht chemisch

<sup>213)</sup> Z. anorg. Chem. **80**, 277 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1808.

<sup>214)</sup> Pogg. Ann. **129**, 459 (1866).

<sup>215)</sup> Compt. rend. **156**, 1385 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 27.

<sup>216)</sup> Liebigs Ann. **231**, 264 (1885).

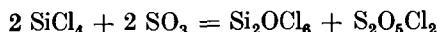
<sup>217)</sup> Moniteur Scient. [4] 8, 341.

<sup>218)</sup> Wiener Monatshefte **33**, 1081 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 8.

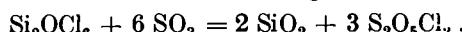
<sup>219)</sup> Wiener Monatshefte **33**, 1407 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1001.

gebunden, sondern das Primärprodukt dürfte eine weniger stabile Modifikation des Trichlorids sein, die infolge ihrer lockeren Beschaffenheit immer Tetrachlorid okkludiert. Die Durchführung der Reaktion bei 200° stellt eine verhältnismäßig einfache Darstellungsmethode für wasserfreies Titantrichlorid dar, das man so als krystallinisches, violettes Pulver gewinnt.

Wie Charles Robert Sanger und Emille Raymond Riegel<sup>220)</sup> mitteilen, sind geschmolzenes Schwefeltrioxyd und Siliciumtetrachlorid miteinander mischbar. Bei längerem Stehen oder bei 6–10-stündigem Erhitzen auf 50° findet Umsetzung im Sinne der Gleichung:

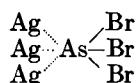


statt. Ein Überschuß an Schwefeltrioxyd veranlaßt eine zweite Reaktion nach der Gleichung:



Silicophosgen,  $\text{SiOCl}_2$ , wird nicht gebildet.

Über die Anlagerung von metallischem Silber und Kupfer an Arsenhalogenide haben Siegfried Hilpert und Fritz Herrmann<sup>221)</sup> gearbeitet. Schüttelt man molekulares Silber mit geschmolzenem Arsenbromid, so nimmt das Metall von diesem so viel auf, daß die Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{AsBr}_3$  erreicht wird. Daß hier ein chemisches Individuum vorliegt, folgt aus den eigentümlichen Spaltungsreaktionen. Beim Erwärmen mit Ammoniak, Kalilauge usw. wird metallisches Silber zurückgebildet, während Arsentribromid in Lösung geht (Spaltung I). Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid wird Triphenylarsin in 70% Ausbeute gebildet. In ganz anderer Weise verläuft die Spaltung in Kaliumcyanidlösung. Hier ist das Bestreben des Silbers, als Cyanokomplex in Lösung zu gehen, so groß, daß bei der Spaltung die Bromatome größtenteils mit gelöst werden, und freies Arsen zurückbleibt. (Spaltung II.) Gegen Erhitzen erweist sich das Additionsprodukt als sehr beständig, denn erst bei dunkler Rotglut verflügt sich im Kohlendioxystrome Arsen. Wahrscheinlich kommt der Verbindung die Konstitutionsformel:



zu. Da das Arsen als Zentralatom jedenfalls die maximale Koordinationszahl 6 besitzt, ist das Additionsprodukt koordinativ gesättigt. Daß Arsentrichlorid und -tribromid noch starke Nebenvalenzen besitzen, geht aus ihrer Fähigkeit hervor, auch mit Ammoniak zu Additionsprodukten wie z. B. zu  $\text{AsCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  und  $2 \text{AsCl}_3 \cdot 7 \text{NH}_3$  zusammenzutreten. Aus Arsentrichlorid und Silber erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung  $7 \text{Ag} \cdot 2 \text{AsCl}_3$ , welche jedoch in ihren chemischen Eigenschaften der Arsenbromidverbindung gleicht. Spaltung I erfolgt mit Wasser, Ammoniak, Kalilauge und Phenylmagnesiumbromid. Durch Kaliumcyanidlösung wird schnell Silberchlorid abgespalten und man erhält ein Silberarsenid von der Zusammensetzung  $\text{AgAs}_2$ , aus welchem erst bei länger fortgesetztem Digerieren langsam weiter Metall herausgelöst wird. Augenscheinlich ist also im Arsentrichloridsilber ein Atom des Metalls anders gebunden als die übrigen. Gleiche Zusammensetzung und analoges Verhalten weisen die Verbindungen des Kupfers mit den beiden Arsentrihalogeniden,  $7 \text{Cu} \cdot 2 \text{AsBr}_3$  und  $7 \text{Cu} \cdot 2 \text{AsCl}_3$ , auf. Der weniger edle Charakter des Kupfers bewirkt, daß Spaltung I lediglich mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid möglich ist. Durch Kalilauge, Ammoniak und Salzsäure wird fast das gesamte Kupfer in Gestalt von Cuprooxyd oder von Cuprosalz abgeschieden, während Arsen reduziert wird; der gleiche Vorgang erfolgt beim Erhitzen. Substanzen von denselben chemischen Eigenschaften lassen sich auch umgekehrt durch Einwirkung von Arsendampf auf Silberhalogenid und Cuprochlorid bei 500° darstellen.

<sup>220)</sup> Z. anorg. Chem. **80**, 252 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2018.

<sup>221)</sup> Ber. **46**, 2218 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 844.

Die Abspaltung des Arsen bei höheren Temperaturen ist demnach ein umkehrbarer Vorgang.

L. Mariano und R. Becarelli<sup>222)</sup> haben durch die thermische Analyse nachzuweisen versucht, ob ein Wismutsubjodid existiert. Nach ihren Untersuchungen lassen die Abkühlungskurven die Existenz keiner anderen Verbindung als Wismutrijodid erkennen. Bei 340° bildet das System einen univarianten Punkt mit den vier Phasen: flüssiges Wismut, flüssiges und festes Trijodid und Dampf. Die obere flüssige Phase enthält 66,5% Trijodid, die untere 7,73%. Bei 294° tritt eine Wärmeentwicklung auf, die bei Abwesenheit von freiem Wismut verschwindet, und die nach Mariano und Becarelli als eine Umwandlung des metallischen Wismuts zu deuten ist. Ähnliche Versuche hat auch H. S. van Koooster<sup>223)</sup> ausgeführt. Nach seinen Befunden bilden sich oberhalb 339° zwei flüssige Schichten mit etwa 96 und 38 Atomprozenten Wismut, welche bei 339° mit Wismutrijodid im Gleichgewicht sind. Bei 281° scheidet sich aus der an Wismut reicheren Schmelze (mit etwa 98 Atomprozenten Wismut) eine Verbindung ab, welche vielleicht Wismutmonoiodid  $\text{BiJ}$ , darstellt und bei 270° mit fast reinem Wismut (mit höchstens 1% Jod) eutektisch krystallisiert.

Über die Reduktion der Zinncarbonate durch Wasserstoff liegt eine Mitteilung von Friedrich Meyer und Hans Kersten<sup>224)</sup> vor. Wird ein mit Dämpfen von Zinntetrachlorid beladener Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur durch ein Quarzrohr geleitet, so erfolgt quantitative Reduktion des Tetrachlorids zu Zinndichlorid; die Reduktion setzt langsam schon bei 200° ein. Wenn andererseits Zinndichlorid im Wasserstoffstrom langsam in gleicher Weise destilliert wird, zeigen sich bei 350° Spuren von Zinn; oberhalb dieser Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell zu, doch steigt auch die Dampfspannung des Dichlorids sehr schnell, so daß der größte Teil das Rohr unverändert verläßt.

Mitteilungen über das System Zinn-Jod, die sich in freudlicher Weise ergänzen, liegen von H. S. van Koooster<sup>225)</sup> und von W. Reinhard und S. de Lange<sup>226)</sup> vor. Die Untersuchung des erstgenannten Forschers lehrt, daß, wenn man Jod und Zinn in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt, bei etwa 50° eine Reaktion eintritt, wobei die Temperatur auf ungefähr 250° steigt und sich ausschließlich Zinntetrajodid bildet; erhitzt man dagegen auf 400°, so findet man in dem Reaktionsprodukte auch Zinndijodid vor. Reines Zinndijodid bildet rubinrote, monokline, prismatische Nadeln, die schwach pleochroitisch sind, sich durch dreistündiges Erhitzen im Schüttelapparate auf 420–440° rein darstellen lassen und sich mit Zinn bei 400° nicht merklich mischen. Geschmolzenes Dijodid und Tetrajodid geben bei 360° zwei Schichten, von denen die untere 20,5%, die obere 31,1% Zinn enthält. W. Reinhard und S. de Lange untersuchten das System von 0 bis 34 Atomprozent Zinn. Auch sie beobachteten, daß bei der Einwirkung von Jod auf Zinn zuerst ausschließlich Tetrajodid entsteht, und daß dann erst äußerst langsam die Reaktion:



erfolgt. Die Geschwindigkeit der Bildung von Dijodid ist auch bei 350° noch sehr gering. Das Eutekticum Tetrajodid-Jod liegt bei 79,6° und 60% Tetrajodid oder 12,06 Atomprozent Zinn.

Um unrichtige Angaben von Vanino und Sachse<sup>227)</sup> zu korrigieren, hat Lohr Wöhler<sup>228)</sup> über das Silbersulfat folgendes mitgeteilt. Man erhält die

<sup>222)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**, II, 695 (1912); Gaz. chim. ital. **43**, I, 498 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1001; II, 574.

<sup>223)</sup> Z. anorg. Chem. **80**, 104 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1578.

<sup>224)</sup> Ber. **46**, 2882 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1654.

<sup>225)</sup> Z. anorg. Chem. **79**, 223 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1094.

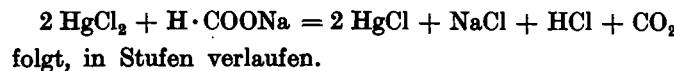
<sup>226)</sup> Z. anorg. Chem. **79**, 230 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1094.

<sup>227)</sup> Z. anal. Chem. **50**, 623 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1014.

<sup>228)</sup> Z. anorg. Chem. **78**, 239 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 14.

Verbindung in prachtvoll großen, als Oktaeder erkennbaren Krystallen, wenn man unter Vermeidung von Säureüberschuß die Lösung im Dunkeln eindampft und auch im Dunkeln nach dem Einimpfen eines Kräställchens, das man durch schroffes Abkühlen leicht gewinnt, krystallisieren läßt. Die Reinigung der Verbindung ist sehr einfach, da sie im Gegensatz zu Silberfluorid, das in Alkohol reichlich löslich ist, von absolutem Alkohol kaum angegriffen wird und auch in absolutem Äther unlöslich ist, so daß sie damit vom Alkohol zu befreien ist. Trocken ist Silbersubfluorid gegen Licht unempfindlich.

Alexander Findlay und Morton James Price Davies<sup>229)</sup> maßen die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Mercurichlorid und Natriumformiat bei 40°. Die erhaltenen Werte ergaben eine Konstante zweiter Ordnung, die jedoch langsam abnimmt; diese Störung wird durch die Bildung von Wasserstoffionen verursacht und kann durch Zusatz von Natriumacetat ausgeschaltet werden. Für Mercurichlorid oder Natriumformiat allein ist die Reaktion monomolekular. Wenn somit diese Reaktion von der zweiten Ordnung ist, so muß sie, da sie doch wohl der Gleichung:



Wertvolle Untersuchungen über die Fluoride der Edelmetalle hat Otto Ruff<sup>230)</sup> mit W. Jeroch, F. Eisner und Friedrich Wilhelm Tschirch ausgeführt. Von den Ergebnissen seien die folgenden kurz angeführt: Goldchlorid und Platinchlorid werden weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme von Fluorwasserstoff angegriffen; desgleichen erfolgt keine Umsetzung mit geschmolzenem Kaliumdifluorid. Osmium reagiert mit Fluor bei ungefähr 300° unter Erglühen. Bei der Darstellung der Osmiumfluoride in etwas größerem Maßstabe ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten, nach deren Überwindung erkannt wurde, daß bei der Behandlung von Osmium mit elementarem Fluor drei Fluoride,  $\text{OsF}_4$ ,  $\text{OsF}_6$  und  $\text{OsF}_8$  entstehen. Ihre relativen Mengen scheinen von der Temperatur, der Beschaffenheit des verwendeten Osmiums und der Stärke des Fluorstroms abhängig zu sein. Bei ungefähr 250° erhält man allein Octo- und Hexafluorid, und zwar das letztere in größerer Menge; bei geringerer Stärke des Fluorstroms, bei niedrigerer Temperatur oder bei Verwendung eines weniger reaktionsfähigen Osmiumpräparats wird mehr oder weniger viel von dem Metall nicht weiter als bis zum Tetrafluorid umgesetzt. Während Ruthenium bei der Fluorierung sich wie Osmium verhält, reagiert Iridium mit Fluor erst bei dunkler Rotglut; unter Aufglühen entsteht ein flüchtiges Fluorid in Form eines schweren weißen Dampfes. Auch bei Palladium tritt erst bei Rotglut langsam Reaktion ein; es bedeckt sich mit einer gelbbraunen, krystallinen Kruste. Eines der gegen Fluor am meisten beständigen Platinmetalle ist das Rhodium; es wird selbst bei Rotglut nur wenig angegriffen.

A. Gutbier und F. Heinrich<sup>231)</sup> berichteten über die wasserfreien Platinhalogenide,  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{PtBr}_4$ . Bei der Darstellung der letzteren Verbindung nach der Vorschrift von Victor Meyer und Züblin<sup>232)</sup> wurde beobachtet, daß die Dauer des Trocknens vom Rückstand des eingedampften Röhreninhalts von entscheidendem Einfluß auf die Natur des verbleibenden Produktes ist, da bei 180° schon merklich Dissoziation im Sinne der Gleichung:



eintritt.

Die interessanten und wertvollen Mitteilungen von Lothar Wöhler und S. Streicher<sup>233)</sup> über die wasserfreien Chloride von vier Valenz-

<sup>229)</sup> J. Chem. Soc. 103, 1550 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1654.

<sup>230)</sup> Ber. 46, 920 u. 929; Chem. Zentralbl. 1913, I, 1860 u. 1861.

<sup>231)</sup> Z. anorg. Chem. 81, 378 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 129.

<sup>232)</sup> Ber. 13, 404 (1880).

<sup>233)</sup> Ber. 46, 1577, 1591 u. 1720 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 130, 131 u. 230.

stufen des Iridiums, über das Beständigkeitssgebiet von vier wasserfreien Platinchloriden, über die Flüchtigkeit des Metalls im Chlorgas und die Darstellung sauerstofffreien Chlors, sowie über Messung relativer Oberflächenenergie am Iridiumtrichlorid lassen sich bedauerlicherweise in dem kurzen Jahresberichte nicht besprechen. Man muß diese Arbeiten im Original lesen, um sich von ihrer Wichtigkeit überzeugen zu können.

Aus den Untersuchungen von Charles Scott Garrett<sup>234)</sup> über die Änderung der Farbe von Metallhalogenidlösungen ist folgendes zu entnehmen: die Molekularextinktion der normalen Lösungen von Kupferbromid in normalen Lösungen von Chloriden ist um so größer, je positiver das Metall des Chlorids ist; da sich dieser Reihe auch die hygrokopischen Chloride einordnen, so kann die Veränderung der Extinktion nicht durch Dehydratisierung oder Entziehung des Lösungsmittels hervorgerufen werden. Beim Chrombromid ist, wenigstens nach dem zum Unterschiede von Kupferbromid längere Zeit erfordernden Eintritt des Gleichgewichts, die Wirkung der Chloride im allgemeinen die entgegengesetzte, da hier die positiveren Chloride die kleinere Wirkung haben. Die Änderung der Farbe des Kupferbromids scheint der Menge des zugesetzten Salzes proportional zu sein und kann daher nicht unmittelbar von einer Änderung der Ionisation bestimmt sein. Andere Anionen rufen eine in der Reihe  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{ClO}_4'$ ,  $\text{SO}_4''$  abnehmende Änderung der Absorption hervor. Als Ursache dieser Erscheinungen, sowie der analogen Veränderungen beim Kobalt-, Nickel-, Ferri- und Manganochlorid ist Komplexbildung unter Mitwirkung des Wassers anzusehen, die den Metallen mit veränderlicher Wertigkeit zuzukommen scheint. Die sehr wenig durchsichtigen konz. Lösungen von Kupferchlorid, Kupferbromid und Nickelbromid lassen bei der spektroskopischen Untersuchung Anzeichen von selektiver, durch Komplexe veranlaßter Absorption erkennen.

Thermische Analysen verschiedener binärer Chloridmischungen hat Carlo Sandonini<sup>235)</sup> veröffentlicht. Zinkchlorid gibt mit Strontiumchlorid und Bariumchlorid je eine beim Schmelzen zerstzliche Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  bzw.  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ . Aus Mercurichlorid und Zinkchlorid entstehen zwei flüssige Schichten, während Manganochlorid mit Zinkchlorid ein einfaches Eutektikum liefert. Im System Magnesiumchlorid-Strontiumchlorid existieren keine festen Lösungen, und in der Kombination Magnesiumchlorid-Manganochlorid sind die Komponenten im festen wie im flüssigen Zustand vollständig ineinander löslich; alle Mischungen krystallisieren bei Temperaturen, welche zwischen den Schmelzpunkten der Bestandteile liegen. Lithiumchlorid bildet mit Magnesiumchlorid feste Lösungen in jedem Verhältnis, die auch bei niedriger Temperatur noch stabil sind, mit Calciumchlorid feste Lösungen, die sich beim Abkühlen entmischen, und mit Barium- sowie Strontiumchlorid einfache Eutektika. Das System Thallochlorid-Bleichlorid bildet bei höherer Temperatur in jedem Verhältnis feste Lösungen. Zwischen Thallochlorid und Zinnchlorid existiert die Mischbarkeit auch noch bei tieferen Temperaturen; mit Mercurichlorid werden außer Mischkrystallen noch die Verbindungen  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{HgCl}_2$  und  $4 \text{TiCl}_4 \cdot \text{HgCl}_2$  gebildet, und mit Cadmiumchlorid entsteht die Verbindung  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CdCl}_2$ .

Zum Schluß muß noch auf die wertvolle Experimentaluntersuchung aufmerksam gemacht werden, die A. C.

<sup>234)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 1 (1913); J. Chem. Soc. 103, 1433 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 689; II, 1557.

<sup>235)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21, II, 524 u. 634 (1912); [5] 22, I, 629; II, 20 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 62 u. 224; II, 338 u. 1198. Vgl. auch noch C. Sandonini und G. Scarpa, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, II, 163 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1554.

Vournasos<sup>236)</sup> über die Reduktion einiger flüchtiger Halogenverbindungen durch Kaliumpulver angestellt hat. Er fand so u. a., daß aus Phosphortrichlorid und -pentachlorid Kaliumphosphid, Kaliumchlorid und gasförmiger nicht entzündlicher Phosphorwasserstoff, aus Arsentrichlorid Arsen und Kaliumchlorid, aus Antimontrichlorid Antimon in Gestalt eines sehr feinen, tiefbraunen Pulvers gebildet werden. Zinntrichlorid liefert reines Zinn, und Titantrichlorid erleidet durch lange Einwirkung von Kaliumpulver teilweise eine Reduktion zu einer niederen Chlorverbindung, die dann ihrerseits weiter zu etwas feinerem Titan reduziert wird.

### Boride und Carbide.

Zur Darstellung von Calciumborid mengt E. Wedekind<sup>237)</sup> entwässertes Calciummetaborat innig mit feinen Calciumspänen, bringt das Gemisch in eine eiserne Bombe und evakuiert diese mittels der Wasserstrahlpumpe. Die Reaktion macht sich beim Erhitzen des Rohrbodens durch gelindes Erglühen bemerkbar und ist bei Verwendung von absolut trockenen Materialien niemals heftig. Das gereinigte Calciumborid,  $\text{CaB}_6$ , bildet ein feines, hellbraunes, krystallinisches Pulver, das den elektrischen Strom leitet und im Lichtbogen zu einer kompakten Masse zusammensintert, die Glas schneidet. Durch die Einwirkung von Calcium auf Bariumborat gelangt man zu einem ebenfalls hellbraunen Bariumborid mit einem Gehalte von ungefähr 10% Calcium. Reines Bariumbromid ist auf diesem Wege nicht herstellbar.

Für die Bereitung größerer Mengen von Magnesiumborid kommt, wie Alfred Stock mit Carl Massen<sup>238)</sup> gefunden hat, nur die Reaktion zwischen metallischem Magnesium und Bortrioxyd in Frage. Die Boridbildung erfolgt erst bei Rotglut, und zwar in größerem Umfange ausschließlich dann, wenn sich die Reaktion unter intensiver Wärmeentwicklung durch das Reaktionsgemisch fortsetzt, wie es nur bei Anwendung sehr fein gepulverter Materialien geschieht. Zu hohe Temperatur verhindert die Ausbeute; zweckmäßig wendet man einen Überschuß von Magnesium als Verdünnungsmittel an, etwa 1 Teil Bortrioxyd auf 3 Teile Magnesium. Die Güte des Borids ist auch von der absoluten Menge des reagierenden Gemisches abhängig, denn bei großen Mengen kann die Temperatur im Tiegelinnern leicht die Zersetzungstemperatur des Borids erreichen.

Die Darstellung gewisser Boride im Lichtbogenofen mit Kohleelektroden stößt häufig auf Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde hat E. Wedekind<sup>239)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet, das die Hauptübelstände vermeiden soll. In einem elektrischen Vakuumlichtbogenofen wird der Bogen zwischen Stäben erzeugt, welche aus einem Gemisch des betr. Metalls mit Bor gepreßt und durch Fritten leitend gemacht worden sind. Diese Methode hat den Vorzug, daß das Bor etwa noch vorhandenes Oxyd reduziert, und daß man das Borid im geschmolzenen Zustande gewinnt. Auf diese Weise sind die Boride von Zirkon ( $\text{ZrB}_4$ ), Vanadium (VB), Uran (UB<sub>2</sub>), Wolfram (WB<sub>2</sub>), Molybdän und Titan hergestellt worden.

Von den über Carbide<sup>240)</sup> veröffentlichten Untersuchungen sind die folgenden hervorzuheben:

<sup>236)</sup> Z. anorg. Chem. **81**, 364 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 124.

<sup>237)</sup> Ber. **46**, 1885 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 221.

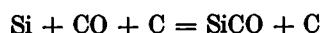
<sup>238)</sup> Ber. **45**, 3539 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 219.

<sup>239)</sup> Ber. **46**, 1198 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1752.

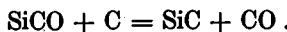
<sup>240)</sup> Außer den im Texte zitierten Abhandlungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Ed. Donath, Angew. Chem. **26**, II, 103 (1913); Eugène L. Dupuy und A. Portevin, Compt. rend. **155**, 1082 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 229; Felix Fettweis, Stahl u. Eisen **32**, 1866 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 72; Angew. Chem. **26**, II, 181 (1913); A. Fraenkel, Österr. Chem.-Ztg. [2] **16**, 202 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1343; Angew. Chem. **26**, III, 318 (1913); E. Gummlich, Ferrum **10**, 33 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 380; Angew. Chem. **26**, II, 74 (1913); Siegfried Hilpert und Fritz Herrmann, Z. f. Elektrochem. **19**, 215 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1489; Angew. Chem. **26**, II, 397 (1913); A. Meuthen, Ferrum **10**, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 10; Angew. Chem. **26**, II, 74 (1913);

Wie E. Briner und A. Kuhne<sup>241)</sup> beobachtet haben, scheidet sich beim Erhitzen von Calciumcarbid auf 800 bis 1000° Kohlenstoff aus, während sich nach älteren Angaben dabei ein Subcarbid bilden sollte. Wenn man verschiedene Carbidproben stundenlang in unglasierten Porzellantiegeln auf 900° erhitzt und die so behandelten Massen dann durch Wasser und konz. Salzsäure zersetzt, so entsteht ausschließlich Acetylen und kein anderer Kohlenwasserstoff, wie man ihn beim Auftreten eines Subcarbides erwarten müßte. Der schwarze Rückstand erwies sich als reiner Kohlenstoff. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Carbid direkt in seine Elemente zerfällt, wenn auch das freie Calcium sich bisher noch nicht direkt hat nachweisen lassen, da es bei den hohen Versuchstemperaturen mit dem Sauerstoff der Luft oder mit dem Gefäßmaterial reagiert. — Um stück- oder pulverförmiges Calciumcarbid gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen, empfiehlt Luigi Lande<sup>242)</sup>, die Außenfläche des Materials mit einer dünnen Schicht von Graphit oder von ähnlich wirkenden Kohlensubstanzen zu überziehen. Den gleichen Vorschlag macht Fausto Morana<sup>243)</sup>, indem er die schützende Kohlenstoffschicht durch Einwirkung von Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd oder durch gleichzeitige Einwirkung beider Gase auf das zerkleinerte Calciumcarbid bei erhöhter Temperatur sich bilden läßt.

Über Silit und seine Verwendung in der chemischen Industrie berichtet eine Abhandlung von H. Grossmann<sup>244)</sup>. Silit ist ein aus Siliciumcarbid von Egly im Laboratorium von Gebr. Siemens & Co. hergestelltes, formbares Material von guter elektrischer Leitfähigkeit, großer Dichte, Festigkeit, mechanischer Widerstandsfähigkeit und besonders großer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien, wie Säuren, Chlor usw., sowie gegen hohe Temperaturen. Dem Siliciumcarbid wurde freies Silicium zugesetzt und die Masse mittels eines Bindemittels Glycerin, Glycerinborsäure oder anderen organischen Verbindungen, welche beim Erhitzen Kohlenstoff ausscheiden und so aus dem zugesetzten Silicium Siliciumcarbid bilden, formbar gemacht und im elektrischen Ofen mittels Generatargas in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd bei 1400 bis 1500° oder auch im Stickstoffstrom erhitzt. Für die Bildung von Silit II, welcher im wesentlichen aus Siliciumcarbid besteht, gelten vielleicht die folgenden beiden Bildungsgleichungen:



und



Der spezifische Widerstand der Silitkörper schwankt zwischen 3000 und 9000 bei normaler Temperatur, zwischen 1000 und 4000 bei 100–1200° und darüber; von 900–1000° ändert er sich fast gar nicht. Silit II dient zur Herstellung von Heizkörpern, zum Ausglühen von Wolframdrähten, zum Schutze der Verbrennungsrohren usw. Silit III enthält außer Siliciumcarbid noch Carbazotsilicium,  $\text{C}_2\text{Si}_2\text{N}$ , und wird dadurch erhalten, daß Silicium oder Siliciumcarbid bzw. Gemenge beider mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in einer Atmosphäre von Stickstoff erhitzt werden; er ist sehr dicht, für Schleifsteine verwendbar und kann im rotglühenden Zustand mit Wasser bespritzt werden, ohne zu springen. Silit I schließlich wird als elektrisches Widerstandsmaterial für Dauerbelastungen unter Glühtemperatur verwendet.

Wie Siegfried Hilpert und M. Ornstein<sup>245)</sup> mitteilen, gelingt die Darstellung von Molybdän-

Otto Ruff, Z. f. Elektrochem. **19**, 1337 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 998; Angew. Chem. **26**, II, 397 (1913); Gustavo Scialoja, D. R. P. 254 015 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 80; Stickstoffwerke, D. R. P. 258 342 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1479; Angew. Chem. **26**, II, 287 (1913) sowie R. A. Wetherpoon, J. Soc. Chem. Ind. **32**, 113 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1239; Angew. Chem. **26**, II, 592 (1913).

<sup>241)</sup> Compt. rend. **156**, 620 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1329.

<sup>242)</sup> D. R. P. 254 305 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 134.

<sup>243)</sup> D. R. P. 263 296 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 834.

<sup>244)</sup> Chem. Industr. **36**, 304 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 391; Angew. Chem. **26**, II, 592 (1913).

<sup>245)</sup> Ber. **46**, 1669 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 227.

und Wolframcarbide leicht durch Behandeln der pulverförmigen Metalle mit Methan oder Kohlenoxyd bei höheren Temperaturen. Methan hat schon oberhalb  $600^{\circ}$  eine starke Neigung zur Zersetzung, die jedoch für gewöhnlich nicht genügt, um den Kohlenstoff zur Ausscheidung zu bringen. Von ungebundenem Kohlenstoff freie Carbide können dann entstehen, wenn die Abscheidung des Kohlenstoffs direkt in die Verbindung mit dem Metall leichter vor sich geht, als die Bildung elementaren Kohlenstoffs. Dies ist bei einer Reihe von Metallen der Fall, und die Abscheidung von freier Kohle ist um so leichter zu vermeiden, je niedriger die Reaktionstemperatur ist. Da aber hier häufig die Reaktionsgeschwindigkeiten zu klein sind, so wird die Dissoziation des Methans vorteilhaft durch Beimischung eines gleichen Volumens Wasserstoff zurückgedrängt, so daß man bei höherer Temperatur arbeiten kann. Beim Kohlenoxyd andererseits nimmt die Neigung zur Abscheidung von Kohlenstoff mit steigender Temperatur ab, so daß es günstigere Arbeitsbedingungen bietet als Methan; zwischen  $700$  und  $1000^{\circ}$  wird niemals Abscheidung von Kohlenstoff beobachtet, während die Bildung von Carbid schnell vor sich geht. In diesem Falle wirkt also das Metall als Zersetzungskatalysator nur bis zur Grenze der Carbidbildung, nicht aber darüber hinaus. Was die speziellen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung anbetrifft, so ist noch folgendes zu erwähnen: Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd wird Molybdän ziemlich schnell bis zu MoC carbiert; die weitere Kohlenstoffaufnahme ist unregelmäßig und führt nicht ganz bis zu  $Mo_2C_3$ . Bei Wolfram verläuft die Carburierung unter den gleichen Bedingungen anders; erst bei  $1000^{\circ}$  wird das Maximum der Kohlenstoffaufnahme erreicht und  $W_3C_4$  gebildet. Unter Verwendung von Methan-Wasserstoffgemischen überwiegt bei Wolfram bei  $800$  und  $900^{\circ}$  die Geschwindigkeit der Carbidbildung bei weitem, und es wird bis zu WC sehr schnell carbiert; die weitere Aufnahme von Kohlenstoff verläuft dann recht langsam und vollzieht sich bei  $1000^{\circ}$  so, daß der Kohlenstoffgehalt annähernd der Reaktionsdauer proportional ist. Die Produkte enthalten dann oft viel freien Kohlenstoff, der sich jedoch so fest vereinigt, daß eine Trennung auf mechanischem Wege unmöglich ist. Molybdän liefert unter diesen Bedingungen schon zwischen  $700$  und  $800^{\circ}$  bequem reine Carbide mit einem Gehalte von  $7$ – $8\%$  Kohlenstoff.

Für die Carburierung des Mangan kommt, wie Siegfried Hilpert und J. Paunescu<sup>246)</sup> gefunden haben, nur das Methan in Betracht, da Kohlenoxyd schon bei dunkler Rotglut stark oxydierend wirkt. Was die Einwirkung von reinem Methan auf Manganpulver anbetrifft, so ergab sich, daß im Verlaufe von je 5 Stunden bei  $500^{\circ}$  die Wirkung nicht merklich ist, und daß bei  $600^{\circ}$  der Gehalt an Kohlenstoff  $5\%$ , bei  $700^{\circ}$   $11,5\%$  beträgt. Der Kohlenstoffgehalt der zwischen  $800$  und  $1000^{\circ}$  gewonnenen Produkte betrug  $25$ – $28\%$ . Bei der Einwirkung eines aus gleichen Volumen Methan und Wasserstoff bestehenden Gemisches auf Manganpulver wurde gefunden, daß bei jeder Temperatur schließlich ein Gleichgewichtszustand eintritt, der jedoch in keinem einzigen Falle mit einem einfachen Atomverhältnis zusammenfällt. Der einem Carbide MnC entsprechende Kohlenstoffgehalt von  $17,94\%$  konnte nicht ganz erreicht werden, und unter diesen Bedingungen trat das Carbid  $Mn_3C$  gar nicht hervor; augenscheinlich bilden die verschiedenen Carbide homogene feste Lösungen. Bisweilen bleibt bei  $750^{\circ}$  die Carbidbildung vollständig aus, doch läßt sich dies dadurch verhindern, daß man dem frischen Mangan geringe Mengen von Carbid beimengt, oder daß man die Temperatur anfangs auf  $800$ – $900^{\circ}$  steigert. Äußerlich wird das Mangan durch die Aufnahme von Kohlenstoff nur wenig verändert; die Präparate werden erst bei höheren Gehalten dunkler. Sehr charakteristisch ist ihr Verhalten gegen verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure: bis zu  $8\%$  Kohlenstoff enthaltende Carbide lösen sich ohne Rückstand unter Einwirkung von Methan und wenig Äthylen; bei höherprozentigen Carbiden erfolgt Abscheidung von fettigen Substanzen und schwammiger Kohle. Daraus folgt, daß der Kohlenstoff in diesen Präparaten anders gebunden ist als im Alu-

minumcarbid. Gegen feuchte Luft sind die Carbide mit einem Kohlenstoffgehalte bis zu  $7\%$  ziemlich beständig, während die Produkte mit mehr Kohlenstoff nach 3 Wochen starke Braunsteinbildung aufweisen. Die Mangancarbide zeigen ferromagnetische Eigenschaften bereits von einem Gehalte von  $1\%$  Kohlenstoff an; das Maximum liegt bei ungefähr  $4\%$ , und alle Carbide mit über  $7\%$  Kohlenstoff sind nicht ferromagnetisch.

Wichtige Untersuchungen über Triferoocarbid (Zementit),  $Fe_3C$ , über Trimangano-carbid,  $Mn_3C$ , und über Trinickelocarbid,  $Ni_3C$ , verdankt man Otto Ruff und Ewald Gersten<sup>247)</sup>. Wie auf Grund des sonstigen Verhaltens der drei Metalle zu erwarten war, weisen auch ihre Carbide Unterschiede auf, und zwar verhält sich Mangan dem negativeren Kohlenstoff gegenüber als das am wenigsten edle, Nickel als das edelste Element. Für Zimmertemperatur sind die molaren Bildungswärmen:  $Mn_3C = + 12,9 \pm 2,14$  Cal.,  $Fe_3C = - 15,3 \pm 0,2$  Cal. und  $Ni_3C = \text{ungefähr} - 394 \pm 10$  Cal. Da der Bildungswärme in kondensierten Systemen die Affinität der sich verbindenden Elemente parallel geht, so findet in diesen Wärmetönungen auch die außerordentlich geringe Beständigkeit des Nickelcarbids, die etwas größere des Eisen-carbids und die verhältnismäßig große der entsprechenden Manganverbindung ihre Erklärung. Während  $Ni_3C$  auch bei schnellster Abkühlung sich nur in sehr kleinen Konzentrationen vor dem Zerfall bewahren läßt, kann man  $Fe_3C$  durch schnelles Abschrecken bis  $90\%$  erhalten, und  $Mn_3C$  erleidet beim Abkühlen seiner Lösung überhaupt keinen sichtbaren Zerfall; es bildet sich vielmehr schon bei ganz niedriger Temperatur, gegebenenfalls schon bei Zimmertemperatur freiwillig. Sowohl Trimangano- als auch Triferoocarbid sind recht weiche Stoffe; die Härte der diese Stoffe enthaltenden Legierungen wird durch die Härte der festen Lösungen der Carbide hervorgebracht.

Wie P. Lebeau und A. Damiens<sup>248)</sup> fanden, verläuft die Zersetzung des Urancarbids durch Wasser ziemlich langsam und erfordert je nach dem Graphitgehalte des Carbids zwischen 5 und 25 Tage und mehr. Die Zersetzung des Thoriumcarbids ist dagegen in 3–4 Tagen beendet. Die Analyse der sich bei der Zersetzung der Carbide bildenden Gasgemische hatte folgendes Ergebnis:

	Urancarbid	Thoriumcarbid
	1.	2.
Dauer der Reaktion . . .	$6\frac{1}{2}$	15
Gasvolumen pro g Carbid	35,65	34,97
Wasserstoff . . . . .	49,70	49,53
Methan . . . . .	14,15	11,81
Athan . . . . .	23,43	24,89
Propan . . . . .	2,97	2,51
Butan . . . . .	0,90	0,62
Athylen . . . . .	2,18	2,34
Propylen und Homologe .	5,34	5,79
Acetylenkohlenwasserstoffe	1,33	2,51
		2,55
		15,16
		15,22
		"

Die Probe 1 des Urancarbids enthielt 1,47% Graphit, die Probe 2 war dagegen frei von Graphit. Wie man sieht, besteht zwischen den Zersetzungssprodukten der beiden Proben ein erheblicher Unterschied insofern, als bei dem graphitfreien Urancarbid die Zersetzung langsamer zu verlaufen und die Hydrierung der Kohlenwasserstoffe vollständiger zu sein scheint. — In gleicher Weise hat A. Damiens<sup>249)</sup> die Einwirkung des Wassers auf die Carbide der seltenen Erden untersucht und gefunden, daß hierbei außer gasförmigen immer auch flüssige Kohlenwasserstoffe entstehen. Bemerkenswert und neu ist der Befund der Abwesenheit von Methan einerseits und der Gegenwart von Homologen andererseits; die Acetylenkohlenwasserstoffe, die entwickelt werden, enthalten außer Acetylen auch Allylen und Dämpfe von höheren Homologen.

#### Legierungen.

Auch auf diesem Gebiete der anorganischen Chemie ist im vergangenen Jahre wieder ganz außerordentlich viel ge-

<sup>247)</sup> Ber. 46, 394 u. 400 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1089 u. 1090.

<sup>248)</sup> Compt. rend. 156, 1987 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 661.

<sup>249)</sup> Compt. rend. 157, 214 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1120.

arbeitet worden. Ich kann hier natürlich nur einige wenige von den einschlägigen Untersuchungen<sup>250)</sup> ganz kurz besprechen.

Was zunächst die binären Legierungen anbetrifft, so ist folgendes hervorzuheben:

Massumi Chikashige<sup>251)</sup> studierte die Legierungen von Tellur und Thallium und fand, daß eine von Fabre<sup>252)</sup> beschriebene Verbindung  $\text{TeTl}_3$  nicht existiert. Dagegen bilden sich  $\text{Te}_2\text{Tl}_3$  und  $\text{TeTl}$ ; die erstere Verbindung ist sehr spröde, die letztere bildet lange Nadeln, welche bei  $305^\circ$  in  $\text{Te}_2\text{Tl}_3$  und eine Schmelze mit 40,5% Tellur zerfällt.  $\text{Te}_2\text{Tl}_3$  bildet mit Tellur Mischkristalle zwischen 34 und 29,4% Tellur. Oberhalb tritt zwischen 1,5 und 22% Tellur Entmischung der Schmelze ein.

Bei den Legierungen von Aluminium mit Vanadium hat Nicolaas Czaak<sup>253)</sup> auf aluminothermischem Wege das Vorhandensein einheitlicher Legierungen von der Zusammensetzung  $\text{Al}_3\text{V}$  und  $\text{AlV}$  nachgewiesen; wahrscheinlich existiert auch noch eine weitere Verbindung dieser beiden Metalle von der Formel  $\text{AlV}_2$ . Die Legierungen sind bis

<sup>250)</sup> Außer den im Texte erwähnten Abhandlungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von J. Aston, *J. of Geology* **17**, 569 (1913); N. Jahrb. f. Mineral. 1913, I, 69; *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1662; Thomas Abraham Bayliss und Byron George Clark, *D. R. P.* 280 484 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 110; *Angew. Chem.* **26**, II, 366 (1913); A. J. Berry, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **17**, 31 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1400; G. B. Borchers, *Chemische Fabriken*, *D. R. P.* 256 123 (1913); 257 380 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 760 u. 1249; *Angew. Chem.* **26**, II, 130 u. 220 (1913); Wilhelm Borchers und Rolf Borchers, *D. R. P.* 255 919 (1913); 256 361 (1913); 265 076 (1913); 265 328 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 577 u. 868; II, 144 u. 1534; *Angew. Chem.* **26**, II, 129, 181 u. 690 (1913); Georges Charpy und André Cornu, *Compt. rend.* **156**, 1616 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 223; K. Friedrich, *Metall u. Erz* **10**, 659 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 1736; K. Friedrich und M. Wahler, *Metall u. Erz* **10**, 575 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 1735; L. Freiherr von Grotthuss-Call, *Metall u. Erz* **10**, 844 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 2178; Leon Guillet und Victor Bernard, *Compt. rend.* **156**, 1899 (1913); **157**, 548 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 625 u. 1780; E. Guemlich, *Ferrum* **10**, 33 (1912); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 380; *Angew. Chem.* **26**, II, 74 (1913); Elwood Haynes, *J. Ind. Eng. Chem.* **5**, 189 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1580; *Angew. Chem.* **26**, II, 551 u. 662 (1913); Joel H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **35**, 501 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 487; N. Kurnakow, S. Shemtchushnina und W. Tararin, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **45**, 300 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1812; Ledoux, *Compt. rend.* **155**, 1249 (1912); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 507; P. Leroux, *Compt. rend.* **156**, 1764 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 421; M. Levin und H. Schottky, *Ferrum* **10**, 193 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1911; *Angew. Chem.* **26**, II, 366 (1913); J. M. Lohr, *J. Physikal. Chem.* **17**, I (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1000; Bernhard Löwy und Friedrich Müller, *D. R. P.* 267 375 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 2071; Lucium-Werke, elektrochemische Metallindustrie, *D. R. P.* 254 512 (1912); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 364; *Angew. Chem.* **26**, II, 28 (1913); W. Moldenhauer und J. Andersen, *Z. f. Elektrochem.* **19**, 444 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 221; S. W. Parr, *J. Ind. Eng. Chem.* **4**, 844 (1912); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 751; N. Parravano, *Gaz. chim. ital.* **43**, I, 220 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1851; A. Portevin, *Compt. rend.* **156**, 320 u. 1237; *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 981 u. 1945; N. Puschin und A. Baschow, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **45**, 746 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 1125; N. Puschin und E. Dischler, *Z. anorg. Chem.* **80**, 65 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1184; N. Puschin und W. Riaschski, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **44**, 1905 (1912); *Z. anorg. Chem.* **82**, 50 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 783; II, 1125; Richter & Co., *D. R. P.* 267 299 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 2071; *Angew. Chem.* **26**, II, 733 (1913); Walter Rübel, *D. R. P.* 254 660 (1912); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 363; *Angew. Chem.* **26**, II, 55 (1913); Alberto Scala, *Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] **22**, I, 155 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1497; S. Schemtchushny, *J. russ. phys.-chem. Ges.* **45**, 1137 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 2102; A. D. Sieverts und E. Bergner, *Z. physikal. Chem.* **82**, 257 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1266; A. Sieverts und H. Oehme, *Ber.* **46**, 1238 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1952, sowie J. H. Stansbie, *J. Soc. Chem. Ind.* **32**, 311 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1910.

<sup>251)</sup> *Z. anorg. Chem.* **78**, 68 (1912); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 141.

<sup>252)</sup> *Compt. rend.* **105**, 279 (1887).

<sup>253)</sup> *Compt. rend.* **156**, 140 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 788.

zu einem Vanadiumgehalt von ungefähr 10% noch hämmerbar; diejenigen mit 20—25% Vanadium lassen sich pulverisieren, und solche bis zu 53% Vanadium zeigen zahlreiche Hohlräume, welche die Herstellung einer polierten Oberfläche erschweren. Die Härte der Legierungen nimmt mit steigendem Gehalte an Vanadium bis zu 53% zu und dann wieder ab.

Die thermische, mikroskopische und chemische Untersuchung der Mangan-Silberlegierungen, sowie die Bestimmung der EMK ergaben G. Arrivaut<sup>254)</sup> übereinstimmend die Existenz einer Verbindung  $\text{MnAg}_2$ , die mit Silber eine fortlaufende Reihe von Mischkristallen bildet; die Grenze ihrer Mischbarkeit mit Mangan im flüssigen Zustande liegt bei etwa 30% Mangan.

N. Parravano<sup>255)</sup> studierte eingehend die Systeme Wismut-Selen und Antimon-Selen. Wismut und Selen verbinden sich unter Wärmeentwicklung, und zwar bei um so niedrigerer Temperatur und mit um so größerer Wärmeentwicklung, je mehr das Gemisch der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  entspricht. Die Schmelzpunktskurve steigt schnell vom Schmelzpunkt des Wismuts, so daß es bis zu 5% Selen schwer ist, den genauen Erstarrungspunkt anzugeben. Die Steilheit der Kurve vermindert sich dann ohne Diskontinuitäten, bis bei 73% Wismut ein Knick im Sinne eines neuerdings stärkeren Anstieges erfolgt; bei 63% Wismut liegt das Maximum entsprechend der Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Die absteigende Kurve ist auf einem großen Stücke horizontal. Bei  $600$ — $610^\circ$  zeigen die Gemische von 71—63% Wismut einen schwachen thermischen Effekt, den eine Reihe von Umständen durch die Abscheidung von BiSe bedingt erscheinen lassen. — Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Antimon und Selen, die zwischen Pelabon<sup>256)</sup> und Chrétien<sup>257)</sup> strittig sind, untersuchte N. Parravano mit den folgenden Ergebnissen: Bei 50% Antimon steigt die Temperatur beim Erwärmen der Mischung zunächst regelmäßig auf  $600^\circ$  und dann plötzlich infolge der Reaktionswärme auf  $650^\circ$ . Die erste Abscheidung von Antimon, des Selenids und des Eutektikums unterliegen starken Verzögerungen; dagegen stellt sich der Haltpunkt entsprechend dem invarianten Gleichgewichte Antimon, zwei flüssige Phasen und Dampf bei einer bestimmten Temperatur scharf ein. Es existiert nur ein einziges Selenid, nämlich  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , das sich im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen mit Antimon mischt. Andeutungen für das Bestehen der von Chrétien angegebenen Verbindungen  $\text{SbSe}$ ,  $\text{Sb}_4\text{Se}_5$  und  $\text{Sb}_8\text{Se}_4$  ließen sich auf keine Weise erbringen.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Umwandlungen der Eisen-Siliciumlegierungen haben Georges Charpy und André Cornu<sup>258)</sup> um den Einfluß eines Gehaltes an Silicium auf die kritischen Punkte des Eisens festzustellen, die Dilatation bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bei einem Eisen mit 0,10% Kohlenstoff, 0,30% Mangan und 0,20—4,5% Silicium wurde der Dilatationskoeffizient zwischen 0 und  $700^\circ$  nur unmerklich durch den Gehalt an Silicium beeinflußt. Die Anomalie des Ausdehnungskoeffizienten, welche man bei kohlenstoffarmem Eisen zwischen  $800$  und  $900^\circ$  findet, verschwindet mit wachsendem Siliciumgehalt und ist bei einem Gehalte von 1,30% Silicium nicht mehr zu bemerken. Demnach erhält man für Eisen mit mehr als 1,30% Silicium zwischen 0 und  $900^\circ$  eine fast geradlinige Ausdehnungskurve, wie man sie aus anderen Ursachen auch bei den Eisen-Nickellegierungen antrifft. Bei einer anderen Eisenprobe mit 0,35% Kohlenstoff und 0,80% Mangan wurden die gleichen Beobachtungen gemacht. Die Rekaleszenzkurven dieser Eisenproben zeigen einen kritischen Punkt in der Nähe von  $700^\circ$ , dessen Bedeutung noch nicht klargestellt ist.

Wie Rudolf Ruhr und Kiosuke Kaneko<sup>259)</sup>

<sup>254)</sup> *Compt. rend.* **156**, 1539 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 226.

<sup>255)</sup> *Gaz. chim. ital.* **43**, I, 201 u. 210 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1850.

<sup>256)</sup> *Compt. rend.* **142**, 207 (1906).

<sup>257)</sup> *Compt. rend.* **142**, 1339 (1906).

<sup>258)</sup> *Compt. rend.* **156**, 1240 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, I, 1951. Vgl. hierzu auch noch E. M. Vigouroux, *Compt. rend.* **156**, 1374 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 222.

<sup>259)</sup> *Ferrum* **10**, 257 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1913, II, 421; *Angew. Chem.* **26**, II, 662 (1913).

gefunden haben, steigt der spezifische Widerstand der Kobalt-Nickellegierungen von reinem Nickel an mit zunehmendem Gehalte an Kobalt zuerst sehr stark an, erreicht bei ungefähr 15—20% Kobalt sein Maximum und nimmt von 20—100% Kobalt annähernd linear ab. Die Härtkurve zeigt einen ganz anderen Verlauf, als man nach Kurnakow und Schemtschushev<sup>260</sup> erwarten sollte. Besonders auffällig ist nach dem fast horizontalen Verlaufe zwischen 10 und 60% Kobalt der starke Anstieg bei etwa 70% Kobalt, durch welchen die Kurve fast in zwei Teile zerfällt. Die Nickel-Kobaltlegierungen mit mehr und mit weniger als 70% Kobalt unterscheiden sich auch noch bezüglich anderer Eigenschaften voneinander. So wurde eine zwilingsartige Steifung der Krystallpolygone nur bei Legierungen mit 70% und mehr Kobalt, nicht aber bei solchen mit weniger als 70% beobachtet. Ferner war auch das magnetische Verhalten vor der Umwandlung bei den Legierungen mit 80% und mehr Kobalt ein etwas anderes als bei denjenigen mit niedrigerem Gehalt. Die ungekühlten Reguli zeigen an verschiedenen Stellen merkwürdige Ungleichmäßigkeiten in der Härte, für welche Konzentrationsdifferenzen innerhalb der Reguli kaum verantwortlich zu machen sind, da sie nicht nur bei solchen mit 60%, sondern auch bei solchen mit 40% Kobalt auftreten.

Von den Untersuchungen über ternäre Legierungen wäre kurz folgendes zu sagen:

Bei ihren Untersuchungen über das System Magnesium-Cadmium-Zink beobachteten G. Brunni und C. Sandonini<sup>261</sup>) in dem Teildiagramm Mg—Cd—MgZn<sub>2</sub> keinen weiteren Tripelpunkt. Das ganze Gebiet zerfällt in drei Teile: Gebiete der primären Ausscheidungen von MgZn<sub>2</sub>, von Zink und von ternären Magnesium-Cadmium-Mischkrystallen.

N. Parravano<sup>262</sup>) hat die ternären Legierungen Nickel-Mangan-Kupfer und Eisen-Mangan-Kupfer untersucht, und Léon Guillet<sup>263</sup>) hat sich mit den Kupfer-Zink-Nickellegierungen beschäftigt; er konstatierte, daß die mechanischen Eigenschaften des Messings durch einen Zusatz von Nickel bedeutend verbessert werden.

Einige Daten mikrographischer und thermischer Art sind schließlich aus dem Systeme Kupfer-Cadmium-Antimon noch von A. P. Schleicher<sup>264</sup>) mitgeteilt worden. Die Schnitte SbCu<sub>2</sub>—SbCd, Cd<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>—Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>Cd—Cu<sub>3</sub>Sb sind quasibinär; in ihnen krystallisieren nur diejenigen Verbindungen, welche den Endpunkten der Serien entsprechen. Wahrscheinlich bildet SbCu<sub>2</sub> auch mit Cu<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> solche quasibinäre Schnitte. Die interessanten metastabilen Erscheinungen im System Antimon-Cadmium, infolge deren die Krystallart SbCd bei der Krystallisation zunächst ausbleibt, so daß bei tieferen Temperaturen zunächst Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> krystallisiert, und dann erst spontan unter Wärmeentwicklung SbCd entsteht, setzen sich in derselben Weise auch im ternären System unter Bildung eines metastabilen Systems SbCu<sub>2</sub>—Sb—Sb<sub>2</sub>Cd<sub>3</sub> fort.

Auf dem Gebiete der quaternären Legierungen hat N. Parravano<sup>265</sup>) in vorbildlicher Weise weiter gearbeitet und u. a. das quaternäre System Eisen-Nickel-Mangan-Kupfer studiert. Leider kam in dem Jahresberichte auf diese wertvollen Studien nur hingewiesen werden.

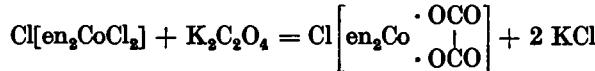
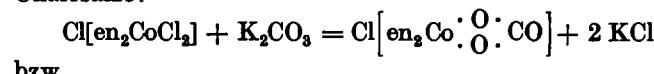
Von den Untersuchungen allgemeinen Inhalts möchte ich nur noch die Arbeit von K. Bornemann und G. von Rauschenplat<sup>266</sup>) über die elektrische Leitfähigkeit der Metall-Legierungen im flüssigen Zustande erwähnen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser ausgedehnten Studien sind fol-

gende: Hinsichtlich der Änderung der Leitfähigkeit eines Metalls durch Zusatz geringer Mengen eines anderen ist es im allgemeinen gleichgültig, ob das gelöste Metall für sich besser oder schlechter als das lösende leitet. Bei geringen Prozentgehalten scheint ein Zusatz von Metall mit stärkerer Neigung zur Bildung von Verbindungen die Leitfähigkeit des Lösungsmetalls immer zu erniedrigen, während bei Abwesenheit einer stärkeren Neigung zur Bildung von Verbindungen sowohl Erhöhung, als auch Erniedrigung auftreten kann; eine Ausnahme bildet nur Antimon bei Zusatz von geringen Kupfermengen, durch welche die Leitfähigkeit erhöht wird. Die bei festen Legierungen bestehende Parallelität zwischen Leitfähigkeits-, Konzentrations- und Temperaturkoeffizienten-Konzentrationskurve besteht nicht allgemein bei den verdünnten, wohl aber bei den konzentrierten flüssigen Legierungen. Der Temperaturkoeffizient der reinen flüssigen Metalle, mit Ausnahme von Natrium und Kalium, ist sehr klein, was vielleicht auf einen nicht sehr einfachen Molekularzustand der meisten flüssigen Metalle hindeutet.

#### Verbindungen höherer Ordnung.

Zweifellos ist auch im Jahre 1913 auf diesem Gebiete der anorganischen Chemie wieder außerordentlich großzügig gearbeitet worden. Aus der Fülle der Untersuchungen, die im Berichtsjahre veröffentlicht worden sind, können nur die folgenden Arbeiten herausgegriffen werden<sup>267</sup>).

Im Vordergrunde des Interesses stehen die wertvollen Arbeiten, durch die Alfred Werner in Gemeinschaft mit McCutcheon<sup>268</sup>), mit Yuji Shibata<sup>269</sup>) und mit G. Tschernoff<sup>270</sup>) unsere Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms weiter bereichert hat<sup>271</sup>) Es ist ihm gelungen, von den aktiven 1,2-Dichlorodiäthyldiaminkobaltalzen ausgehend, durch Einwirkung von Kaliumcarbonat bzw. -oxalat die aktiven Carbonato- und Oxalosalze:



darzustellen. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Konfigurationsformeln der Carbonato- und der Oxalosalze mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind; in Übereinstimmung mit den aus dem Nichtauftreten von cis-trans-Isomerie für diese Verbindungen abgeleiteten räumlichen Formeln.

<sup>267</sup>) Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Reinhard Beutner, J. Physikal. Chem. 17, 344 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1853; Krishibhusan Bhaduri und Sarashilal Sarkar, Z. anorg. Chem. 82, 164 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1211; S. H. C. Briggs, Z. anorg. Chem. 82, 441 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1455; Wilhelm Biltz, Z. anorg. Chem. 83, 177 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2099; Wilhelm Biltz und Bruno Fettekeheuer, Z. anorg. Chem. 83, 163 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2098; H. Colin und A. Seneschal, Compt. rend. 156, 625 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1327; Harold R. Jensen, Pharmaceutical J. [4] 36, 658 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 443; Arrigo Mazzucelli und Olga Greco d'Alceo, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21, II, 620 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 688; A. Mazzucelli, C. Ramuccio und A. Sabatini, Gaz. chim. ital. 43, II, 26 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1369; J. N. Pearce und T. E. Moore, Am. Chem. J. 50, 218 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2099; P. Pfeiffer und J. von Modelski, Z. physiol. Chem. 81, 329 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 511; Ludwig Rambert, Ber. 46, 1696 u. 2353 (1913); Z. anorg. Chem. 83, 33 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 343, 849 u. 1655; L. Tschugaeew und J. Benewolensky, Z. anorg. Chem. 82, 420 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1279; L. Tschugaeew und W. Chlopin, Z. anorg. Chem. 82, 401 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1276; L. Tschugaeew und A. Kobylanski, Z. anorg. Chem. 83, 8 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1372, sowie L. Tschugaeew und B. Orelfkin, Compt. rend. 155, 1021 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 95. <sup>268</sup>) Ber. 45, 3281 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 143. <sup>269</sup>) Ber. 45, 3287 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 144. <sup>270</sup>) Ber. 45, 3294 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 145. <sup>271</sup>) Vgl. auch noch A. Werner und M. Basyrin, Ber. 46, 3229 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1919.

<sup>260</sup>) Z. anorg. Chem. 60, 1 (1908).

<sup>261</sup>) Z. anorg. Chem. 78, 273 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 788.

<sup>262</sup>) Gaz. chim. ital. 42, II, 385 u. 513 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 889.

<sup>263</sup>) Compt. rend. 155, 1512 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 599.

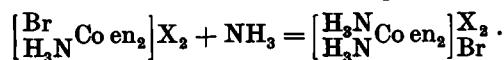
<sup>264</sup>) Intern. Z. f. Metallographie 3, 102 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 851.

<sup>265</sup>) Gaz. chim. ital. 42, II, 589 (1912); 43, I, 220, 454 u. 469 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1098 u. 1851; II, 560.

<sup>266</sup>) Metallurgie 9, 473 u. 505 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 96.

Infolge eines Racemisationsvorganges bilden sich bei der Bereitung der Verbindungen ziemlich große Mengen der racemischen Salze, von denen man die aktiven auf Grund von Löslichkeitsunterschieden trennen kann. Da die aktiven *Carboneatosalze* intensiv rote Farbe besitzen, konnte das Drehungsvermögen nur für rotes Licht (C-Linie) bestimmt werden. Das Drehungsvermögen ist recht erheblich, nämlich beim Chlorid  $\pm 250^\circ$ , beim Jodid  $\pm 250^\circ$  und beim Dithionat  $\pm 216^\circ$ . Die Salze sind in kalter, wässriger Lösung ziemlich beständig, weisen aber eine mit der Zeit immer mehr fortschreitende Racemisierung auf. Nach 8 Tagen ist das Drehungsvermögen etwa auf die Hälfte zurückgegangen und hat sich nach 14 Tagen noch mehr vermindert; bei höherer Temperatur erfolgt die Racemisierung schneller, und durch kurzes Erhitzen auf  $90^\circ$  wird sie vollständig. Das Endprodukt besteht aus inaktivem Carbonatosalz. Diese so leicht erfolgenden Racemisierungerscheinungen sind kaum anders zu erklären, als dadurch, daß sich die Carbonatogruppe zeitweise in bezug auf eine ihrer Bindungen vom Kobalt los löst und dadurch die räumliche Umformung des Radikals  $[\text{Co en}_2]$  ermöglicht. Das Drehungsvermögen der *Oxa 10* Salze ist kleiner, nämlich beim Chlorid und Nitrat  $\pm 200^\circ$  und beim Jodid  $\pm 160^\circ$ ; die Salze sind, selbst beim Erwärmen, in wässriger Lösung beständig. Das Drehungsvermögen beider Salzreihen ist demjenigen der Dichlorosalze, aus welchen sie entstehen, entgegengesetzt.

Versuche, aus den racemischen 1, 2-Diammindiäthylendiaminkobaltisalzen die aktiven durch Spaltung mit aktiven Säuren zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Dagegen ließen sich die aktiven 1, 2-Diamminsalze aus den aktiven 1, 2-Bromoamminsalzen gewinnen und zwar durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak im Sinne der folgenden Gleichung:



Da in den Bromoamminsalzen ein asymmetrisches Kobaltatom enthalten ist, die Diamminsalze dagegen Molekülsymmetrie zeigen, so bedeutet diese Umwandlung einen Übergang von den asymmetrischen Kobaltverbindungen zu den Kobaltverbindungen mit Molekülsymmetrie I. Neben dem aktiven 1,2-Diammindiäthylendiaminkobaltibromid entstand immer inaktives 1, 6-Salz. Dagegen bleibt die Bildung des letzteren aus, wenn an Stelle des Bromids das Bromcamphersulfonat der Bromoamminreihe als Ausgangsmaterial verwendet wird. Man erhält dann reines d-Diammindiäthylendiaminkobalt-d-bromcamphersulfonat, während in der Mutterlauge aktives d-Bromid zurückbleibt und beim Konzentrieren leicht gewonnen werden kann. Das Drehungsvermögen der aktiven Diammindiäthylendiaminkobaltisalze ist von der Wellenlänge des Lichtes sehr stark abhängig; z. B. zeigt das Chlorid  $[\alpha]_D = \pm 15^\circ$  und  $[\alpha]_B = \pm 50^\circ$ . Diese starke Rotationsdispersion bedingt einen großen Unterschied in der Farbe des dreiteiligen Gesichtsfeldes des Polarisationsapparates; bei den d-Salzen sind Mittelfeld gelb

und Seitenfelder orange, bei den l-Salzen dagegen umgekehrt. Die Größe des Drehungsvermögens stimmt sehr nahe mit derjenigen der Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze überein. Bemerkenswert ist, daß das Drehungsvermögen der Diammindiäthylendiaminsalze etwa  $\frac{1}{3}$  desjenigen der Triäthylendiaminsalze beträgt; möglicherweise liegt hier der erste Hinweis auf eine Gesetzmäßigkeit in bezug auf die Größenwirkung der Drehungsvermögen der aktiven Kobaltiakre. In der Regel ist die Löslichkeit der aktiven Salze größer als diejenige der racemischen Form. Im ganzen sind die Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei den Bromcamphersulfonaten der aktiven Bromamindiäthylendiaminkobaltireihen und der aktiven 1, 2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltireihen. Bei den Diammindiäthylendiaminkobaltisalzen wurde bisher eine Racemisierung ohne vollständige Zersetzung nicht beobachtet. Die Verbindungen behalten ihr Drehungsvermögen beim Aufbewahren in kalter wässriger Lösung, desgleichen bei halbstündigem Erhitzen auf  $50-80^\circ$  bei; dagegen ändert es sich beim längeren Sieden.

Für die Gewinnung der optisch aktiven 1, 2-Chlorobromodiäthylendiaminkobaltisalze diente das entsprechende racemische Bromid als Ausgangsmaterial. Man bereitet die aktiven Chlorobromosalze, indem man die frisch hergestellte, konzentrierte, wässrige Lösung des inaktiven Bromids mit aktivem bromcamphersulfosaurem Ammonium versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein kleinkristalliner Niederschlag ab, welcher bei Verwendung von d-bromcamphersulfosaurem Ammonium aus d-bromcamphersulfosaurem 1-Chlorobromodiäthylendiaminkobalt besteht und bei Verwendung von l-Ammoniumsalz aus der entsprechenden l-d-Verbindung. Da das Chlorobromodiäthylendiaminkobaltradikal in Wasser recht unbeständig ist, indem es leicht Wasser aufnimmt und in das Bromoaquoradikal übergeht, so müssen die einzelnen Operationen möglichst schnell durchgeführt werden. Zur Darstellung der verschiedenen Salze der aktiven Reihen werden die Bromcamphersulfonate mit den entsprechenden konz. Mineralsäuren verrieben, bis sie in Lösung gegangen sind, und die Flüssigkeiten dann unter starker Abkühlung mit Alkohol versetzt. So erhält man die Salze meist quantitativ, und zwar aus dem schwerlöslichen d-Bromcamphersulfonat die der l-Reihe und aus dem l-Bromcamphersulfonat die der d-Reihe, genau wie bei den Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalzen. Die Vereinigung eines Atoms Chlor und eines Atoms Brom mit demjenigen Radikal  $[\text{Coen}_2]$ , welches mit sauerstoffhaltigen Gruppen rechtsdrehende komplexe Radikale gibt, erzeugt somit linksdrehende komplexe Radikale. Die leichte Veränderlichkeit der Chlorobromosalze in wässriger Lösung erschwert die Bestimmung des Drehungsvermögens, denn mit dem Übergange in die Aquoverbindung tritt gleichzeitig Verlust des Drehungsvermögens ein; die Bestimmungen müssen sehr schnell ausgeführt werden, wenn man die Maximalwerte erhalten will. Die folgende Tabelle enthält die bei den einzelnen Salzen beobachteten Drehwerte und zum Vergleiche auch die der Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze:

	Chloride		Bromide		Nitrates		Sulfate		Dithionates	
Chlorobromo	$[\alpha]$	[M]	$[\alpha]$	[M]	$[\alpha]$	[M]	$[\alpha]$	[M]	$[\alpha]$	[M]
	+ 164	+ 571	+ 148	+ 581	+ 144	+ 513	+ 144	+ 506	+ 116	+ 445
Dichloro	- 176	- 612	- 155	- 608	- 152	- 542	- 148	- 520	- 120	- 460
	+ 124	+ 558	+ 168	+ 554	+ 164	+ 511	+ 180	+ 536	+ 160	+ 542
l-Salz . . . . .	- 200	- 607	- 176	- 581	- 164	- 511	- 182	- 540,5	- 164	- 556

Wie ersichtlich, sind die absoluten Größen des spezifischen Drehungsvermögens bei den Chlorobromosalzen etwas kleiner als bei den entsprechenden Dichlorosalzen; dagegen herrscht nahe Übereinstimmung in der Größenordnung der molaren Drehungsvermögen. Bei allen Salzen ist bei gewöhnlicher Temperatur die Aktivität der Lösungen in  $\frac{3}{4}-1$  Stunde vollkommen verschwunden.

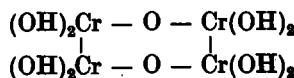
Über die Beziehungen zwischen den Absorptionspektralen und der Konstitution der komplexen Kobaltamminsalze berichten

an der Hand eines großen Untersuchungsmaterials Robert Luther und Andreas Nikolopoulos<sup>272</sup>). Es konnten zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution die folgenden Beziehungen festgestellt werden: Innerhalb der Versuchsfehler ist die Lichtabsorption nur von der Zusammensetzung des Komplexes abhängig. Ersatz von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NO}_3$  im Komplexe bewirkt eine

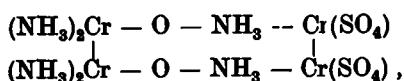
<sup>272)</sup> Z. physikal. Chem. 82, 361 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1576.

Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem roten Ende des Spektrums, Ersatz von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{NO}_3$ , eine solche nach Violett. Entsprechend den Forderungen der Elektronentheorie ist bei analogen Verbindungen die chemische Stabilität um so größer, je weiter der Absorptionsstreifen nach dem Ultravioletten verschoben ist, und die photochemische Empfindlichkeit um so größer, je steiler die Absorptionskurve ist.

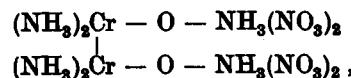
Mit komplexen Verbindungen des Chroms hat sich Milorad Z. Jowitschitsch<sup>273)</sup> beschäftigt. Die Chromosalze wurden unter bestimmten Bedingungen durch wenig Ammoniak als graue Niederschläge gefällt, welche sich in überschüssigem Ammoniak vollständig mit rubinroter Farbe in Lösung bringen lassen; in Gegenwart großer Mengen von Ammoniumchlorid erfolgt gar keine Fällung, sondern es tritt eine bläulichrote Färbung auf, gegebenenfalls unter Ausscheidung eines geringen, nach einiger Zeit wieder in Lösung gehenden Niederschlags. Aus den rubinroten Lösungen lassen sich Verbindungen abscheiden, die neben Hydroxylgruppen Ammoniak oder dieses und Säurereste zu gleicher Zeit enthalten, darunter eine, deren Chlor durch Silbernitrat nicht direkt fällbar ist. Diese komplexen Verbindungen sind nicht Derivate des normalen Chromhydroxyds, sondern leiten sich von dem kondensierten, hypothetischen Chromhydroxyd<sup>274)</sup>:



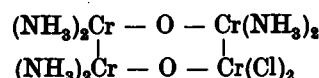
ab. Das aus der Ammoniumsulfat enthaltenden, rubinroten Lösung isolierbare, besonders leicht zugängliche Sulfat hat dann die Konstitutionsformel:



das entsprechende Nitrat demgemäß die Formel:

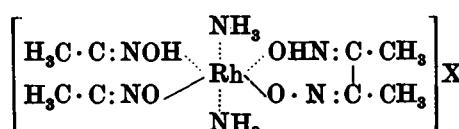


während das zuerst bekannt gewordene, aber sehr schwer rein zu erhaltenen Chlorderivat die Konstitutionsformel:

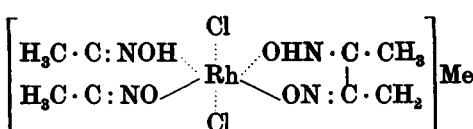


besitzt. Daß diese Verbindungen keine Additionsprodukte von Chromi- und Ammoniumsalzen sind, geht daraus hervor, daß das Chlor aus dem zuletzt angeführten Derivat durch Silbernitrat nicht direkt fällbar ist, und daß aus allen Substanzen durch einfaches Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen das Ammoniak, soweit es nicht an die dabei abgespalteten Säuren gebunden wird, ausgetrieben wird.

Von L. Tschugajew und W. Lebedinskij<sup>275)</sup> ist der Beweis erbracht worden, daß dem Rhodium ganz wie dem dreiwertigen Kobalt die Fähigkeit zukommt, charakteristische Dioximine, d. h. Komplexverbindungen, welche sich von  $\alpha$ -Dioximen ableiten lassen, zu bilden. Dargestellt wurden Vertreter der beiden Reihen  $[\text{Rh} \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot \text{D}_2 \cdot \text{H}_2]\text{X}$  und  $[\text{Rh} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{D}_2 \cdot \text{H}_2]\text{Me}$ , denen nach A. Werner die Formeln:



bzw.



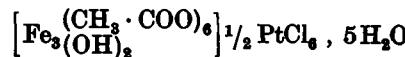
<sup>273)</sup> Wiener Monatshefte 34, 225 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1493.

<sup>274)</sup> Vgl. Colson, Compt. rend. 144, 206 (1907).

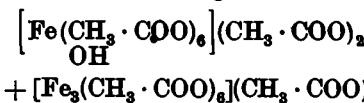
<sup>275)</sup> Z. anorg. Chem. 83, 1 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1374.

zukommen. Die Vertreter der ersten Reihe sind Salze der einsäurigen Base  $[\text{Rh} \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot \text{D}_2 \cdot \text{H}_2]\text{OH}$ , diejenigen der zweiten Reihe sind Salze der einbasischen Komplexsäure  $[\text{Rh} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{D}_2 \cdot \text{H}_2]\text{H}$ ; beide leiten sich vom Diäthylglyoxim ab. Die Dioximine des Rhodiums weisen weitgehende Analogie mit den Dioximinen des dreiwertigen Kobalts auf, zeichnen sich aber diesen gegenüber durch einen höheren Stabilitätsgrad aus.

Hier ist die Stelle, an welcher auf die so wertvollen Untersuchungen aufmerksam gemacht werden kann, die R. F. Weinland mit Karl Binder<sup>276)</sup>, Chr. Beck<sup>277)</sup>, Hans Reihlen<sup>278)</sup> und Alfred Herz<sup>279)</sup> auf dem Gebiete der Verbindungen höherer Ordnung ausgeführt hat. Fügt man zu einer Eisensalzlösung ungefähr die äquivalente Menge von gelöstem Natriumformiat, so entsteht, wie Weinland und Reihlen gefunden haben, eine rote Lösung, welche das Kation der Hexaformiatotriferribase,  $[\text{Fe}_3(\text{H} \cdot \text{COO})_6](\text{OH})_3$ , enthält; fügt man festes Natriumformiat hinzu, so scheidet sich das blaßgrüne Natriumsalz einer Hexaformiatoferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{H} \cdot \text{COO})_6]\text{Na}_3$  aus. Bei Gegenwart von sehr viel Natriumformiat also bildet sich das komplexe, hellgrüngrüne Anion  $[\text{Fe}(\text{H} \cdot \text{COO})_6]^{3-}$ , bei weniger großem Überschusse oder überhaupt in verdünnteren Lösungen das komplexe, rote Kation  $[\text{Fe}(\text{H} \cdot \text{COO})_6]^{3+}$ . Die grüne Lösung wird auf Zusatz von Wasser rot, und ebenso färbt sich das feste grüne Salz an feuchter Luft oberflächlich rot und löst sich mit roter Farbe in Wasser. Die Zusammensetzung des grünen Natriumformiatoferrats ist analog der des Kaliumferricyanids, während die aus den Lösungen sich abscheidenden roten Formiate je nach den relativen Mengenverhältnissen von Formiat und Ferrisalz wechselnde Zusammensetzung zeigen. Da in den an Formiat reicheren Lösungen das blaßgrüne Anion der Hexaformiatoferrisäure enthalten ist, so sind die aus solchen Lösungen auskristallisierenden roten Salze als Salze der grünen Hexaformiatoferrisäure mit der roten Hexaformiatotriferribase anzusehen; aber auch die aus Lösungen der äquivalenten Mengen beider Komponenten gewonnenen Produkte enthalten wahrscheinlich die grüne Säure. Analoge Versuche mit dreiwertigem Chrom ergaben bei großen Formiatüberschüssen (1 : 50–80) die Abscheidung eines in grünen Nadeln krystallisierenden Stoffes, bei einem Molverhältnis 1 : 30 dagegen schied sich grünviolettes Trinatriumhexaformiatochromiat,  $[\text{Cr}(\text{H} \cdot \text{COO})_6]\text{Na}_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ , ab. Bei einem Molverhältnis 1 : 7 bzw. 1 : 3,5 entsteht ein verschiedene Verbindungen enthaltendes violettes, krystallinisches Pulver. — Bei einer Nachprüfung der von Späth<sup>280)</sup> mitgeteilten Versuche, die angeblich zu „normalem“ Ferri- und Chromacetat,  $\text{Fe}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3$  und  $\text{Cr}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3$ , führen sollen, erkannten Weinland und Reihlen, daß das krystallisierte, ziegelrote Acetat des Eisens einen höheren Gehalt an Metall aufwies, als einem tertiären Acetat entspricht, und daß sich nach den Angaben von Späth ein tertiäres Ferriacetat nicht erhalten läßt. Schon die ziegelrote Farbe der festen Verbindung, sowie die tief rot gefärbte wässrige Lösung weisen auf das Vorliegen der Hexacetatotriferribase hin, und in der Tat gelang es leicht, aus der kalten, konzentrierten wässrigen Lösung eines nach den Angaben von Späth dargestellten Acetats das für diese Base charakteristische Salz:



zu gewinnen. Hiernach stellen die Acetate von Späth entweder ein Gemenge von tertiärem und sekundärem Acetat der Hexacetatotriferribase oder auch eine folgendermaßen konstituierte Verbindung:

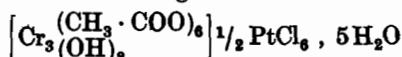


<sup>276)</sup> Ber. 46, 874 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1675.  
<sup>277)</sup> Z. anorg. Chem. 80, 402 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1202.

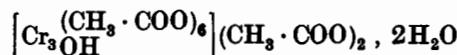
<sup>278)</sup> Z. anorg. Chem. 82, 426 (1913); Ber. 46, 3144 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1033 u. 1955.

<sup>279)</sup> Liebigs Ann. 400, 219 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1800.  
<sup>280)</sup> Wiener Monatshefte 33, 235 (1912).

von je 1 Mol. dieser Acetate vor. Bei der Untersuchung des grünen Chromiacetats fand man zwar für Chrom Werte, welche den berechneten nahelegen, dagegen für Essigsäure keine stimmenden Zahlen, und auch hier ließ sich durch Darstellung der Verbindung:



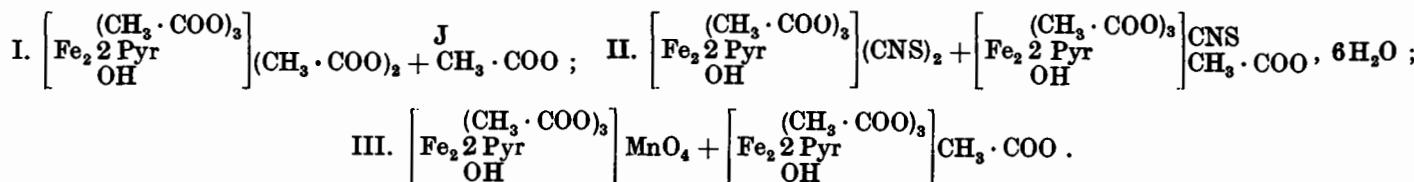
nachweisen, daß ein Salz der Hexacetato trichrombase, und zwar das Diacetat von der Zusammensetzung:



vorlag.

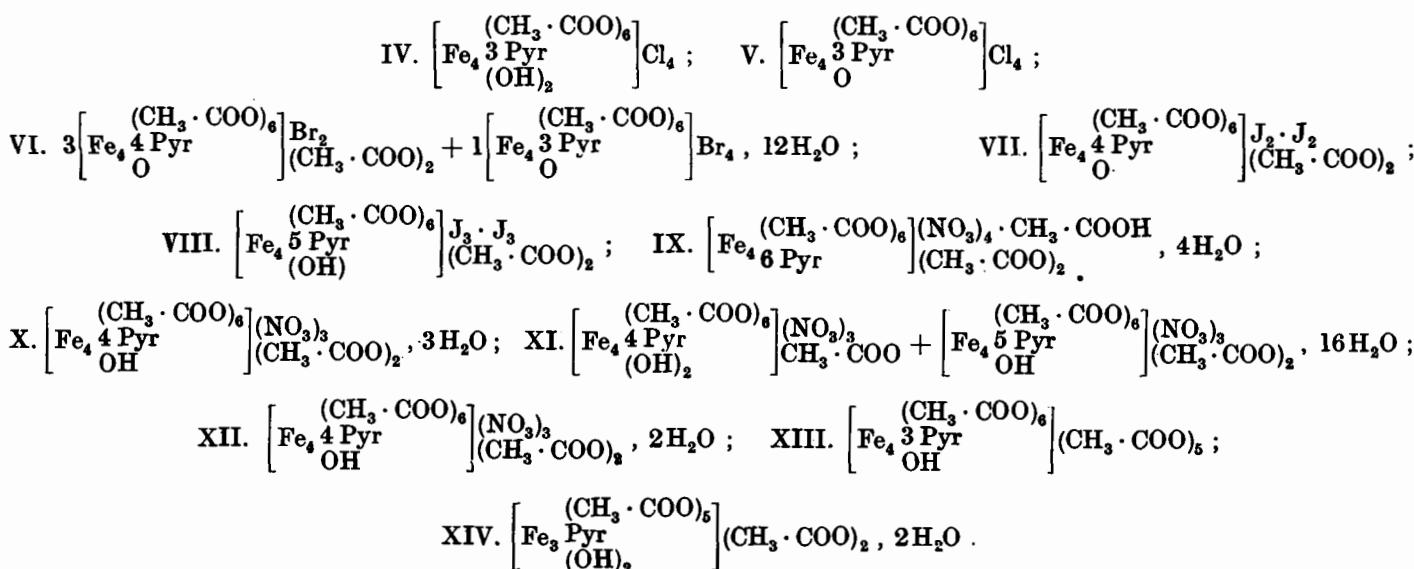
Weiter berichtet Weinland mit Beck über komplexe, pyridinhaltige Acetatoferribasen. Beim Eintritt von Pyridin bzw. Ammoniak in das Kation der Hexacetatotrichrombase tritt in der Verbindung der drei Chromatome mit den sechs Essigsäureresten keine Änderung ein. Anders verhält sich die Hexacetatotri ferribase<sup>281)</sup>; dem Acetat, sowie dem Jodacetat und Permanganacetat müssen die folgenden Formeln (I. bis III.) zugeschrieben werden. Hiernach ist das ursprüngliche Kation mit den drei Eisenatomen gesprengt worden, und in dem neuen Komplexe sind nur noch zwei Eisenatome vorhanden.

Man gelangt zu

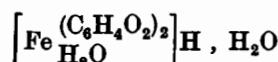


Salzen von pyridinhaltigen Acetatoferribasen, indem man Ferrisalze in Eisessig löst und Pyridin hinzufügt; je nach den Mengenverhältnissen entstehen verschiedene Acetato-pyridinferrikationen. Verwendet man z. B. auf 1 Mol. Ferrichloridhexahydrat mindestens 5 Mol. Pyridin und nicht unter 2 Mol. Eisessig, so ergeben sich gelb- bis braungrüne Kationen, welche durchgehend 4 Atome Eisen, 6 Essigsäurereste und 3–6 Pyridinmoleküle enthalten. Geht man mit der Menge des Pyridins auf 2 Mol. herunter, so erhält man bei sehr gesteigerten Eisessigmengen, und zwar von 15 Mol. an, eine granatrote Verbindung mit einem Eisen und Chlor enthaltenden komplexen Anion. Geht man dagegen mit den Eisessigmengen herunter, so bildet sich entweder ein Gemenge von grüngelben Nadeln und braunen Oktaedern oder die letzteren, die ein Kation mit 4 Eisenatomen enthalten, allein. Unter Verwendung der gleichen Mengenverhältnisse entstehen aus Ferribromid, -acetat und -nitrat

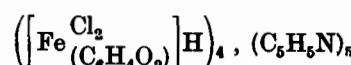
gleichfalls Kationen mit 4 Eisenatomen. Jodide dieser Reihen sind über Ferriacetat und Lithiumjodid zugänglich. Von besonders charakteristischen Verbindungen, die auf solche Weise erhalten wurden, können nur die folgenden kurz durch Formeln skizziert werden: das Hexacetato-tri pyridindihydroxotetra ferritetrachlorid (IV), das Hexacetato tri pyridinoxotetra ferritetrachlorid (V), eine Verbindung von 1 Mol. Tetrabromid der Hexacetato oxotri pyridintetra ferribase mit 3 Mol. Bromidacetat einer Hexacetato oxotetra pyridintetra ferribase (VI), das Perjodiacetat der Hexacetato oxotetra pyridintetra ferribase (VII), das Hexacetato hydroxopentapyridintetra ferriperjodidacetat (VIII), das saure Nitratacetat einer Hexacetato hexa pyridintetra ferribase (IX), die Nitratacetate einer Hexacetato tetra ferribase mit 5, 4, 5 und 4 Pyridinmolekülen (X–XII), das Pentacetat einer Hexacetato tri pyridintetra ferribase (XIII) und das Acetat einer pyridinhaltigen Pentacetato tri ferribase (XIV).



Weinland und Binder haben ferner die aus Ferriacetat und Brenzcatechin entstehende Verbindung  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_4(\text{OH})_2, 7 \text{H}_2\text{O}$ , die sich in Wasser mit grüner Farbe löst, genauer untersucht. Sie enthält, wie sich herausstellte, Essigsäure und bildet sehr wahrscheinlich das neutrale Salz der dreisäurigen Hexacetato ferribase mit Dibrenzcatechin ferrisäure von der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_3 \cdot [\text{Fe}_3(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_6], 12 \text{H}_2\text{O}$ . Die violette Dibrenzcatechin ferrisäure:

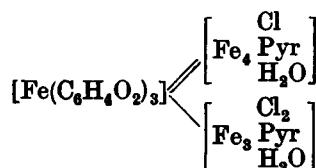


selbst, sowie die durch ein anomales Pyridinsalz von der Konstitution:



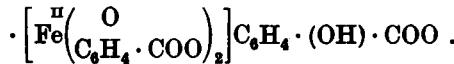
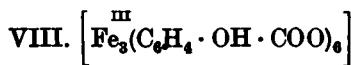
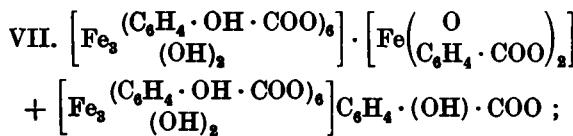
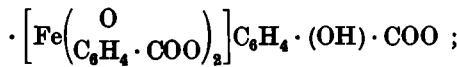
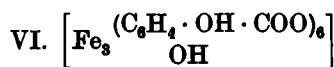
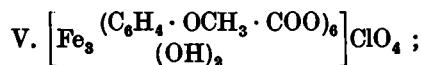
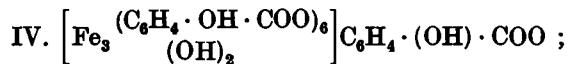
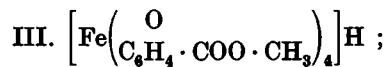
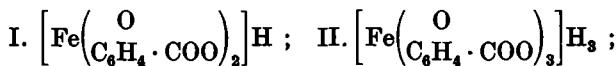
ausgezeichnete Dichlorobrenzcatechin ferrisäure wurden isoliert, und es wurde festgestellt, daß der aus Brenzcatechin und Eisenchlorid in Pyridin entstehenden Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3, (\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_7, (\text{H}_2\text{O})_2$  die Konstitutionsformel:

<sup>281)</sup> Vgl. Weinland und Gussmann, Ber. 43, 2144 (1910).



zukommt.

Schließlich ist noch hervorzuheben, daß Weinland und Herz gefunden haben, daß die Salicylsäure als Phenolcarbonsäure sowohl Ferrisalicylsäuren als auch eine Ferrisalicylatebase zu bilden vermag. Der Träger der Farbe der bekannten Salicylsäure-Eisenreaktion ist wahrscheinlich ein Salz aus Salicylatoferribase und Salicylatoferribase. Von derartigen Derivaten wurden erhalten die Salze der Disalicylatoferribase (I), der Trisalicylatoferribase (II) und der Salicylsäuremethylesterferribase (III), ferner die Salze der Hexosalicylatotriferribase, z. B. das Monosalicylat (IV), Derivate der Hexa-*o*-(*m*- und *p*)-methoxybenzoatotriferribase, z. B. das Perchlorat (V), sowie Verbindungen der Hexosalicylatoferribase mit Salicylatoferri- säuren bzw. einer Salicylatoferrosäure, z. B. die durch VI bis VIII gekennzeichneten.



Einen einfachen Weg zur Herstellung von Kaliummangancyanid, das als Ausgangsmaterial für die Bereitung anderer Salze des dreiwertigen Mangans gut geeignet ist, hat Julius Meyer<sup>282)</sup> angegeben. Es werden 400 g reines krystallinisches Kaliumcyanid in möglichst wenig Wasser von Zimmertemperatur aufgelöst, in eine Saugflasche gegeben und mit 100 g fein verriebenem Mangancarbonat versetzt. Nach kurzer Zeit nimmt der Brei unter Erwärmung dunkelblaue Farbe an, indem sich das Trihydrat des Kaliummanganocyanids,  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bildet. Leitet man durch die breiige Masse unter gelindem Erwärmen Luft hindurch, so erhält man eine orangerote Masse, indem sich nun Kaliummanganocyanid bildet, das aus heißer 10%iger Kaliumcyanidlösung umkrystallisiert werden kann, bei langsamem Auskristallisieren in zentimeterlangen, rotbraunen Nadeln, bei schnellem Abkühlen aber als feines Krystallpulver erhalten wird, und dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$  entspricht. Beim Kochen der Ver-

<sup>282)</sup> Z. anorg. Chem. 81, 385 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 223.

bindung mit viel Wasser tritt vollständige Hydrolyse nach der Gleichung:



ein. Das ist auch der Weg, auf welchem man am besten zu den Salzen des dreiwertigen Mangans gelangen kann.

Nach J. Locke und G. H. Edward<sup>283)</sup> erhält man eine grüne Modifikation des Kaliumferricyanids, wenn man eine mäßig konzentrierte Lösung von rotem Blutlaugensalz bei 0° mit Chlorwasserstoff versetzt und mit Alkohol ausfällt. Wie dann später J. Bellucci und G. Sabatini<sup>284)</sup> betont haben, liegt hier Isomerie vor zwischen einer  $\alpha$ - oder Nitrilform und einer  $\beta$ - oder Isonitrilform; Wasserstoffionen sollen den Übergang der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form, Hydroxyionen die entgegengesetzte Reaktion hervorrufen. Mit dieser interessanten Isomerieerscheinung haben sich nun im vergangenen Jahre O. Hauser und E. Biesalski<sup>285)</sup> beschäftigt und den Nachweis dafür führen zu können geglaubt, daß die grüne Form weiter nichts sei, als durch geringe Mengen von Berliner Blau verunreinigtes rotes Blutlaugensalz und ihre Lösung eine kolloide Lösung von Berlinerblau in der Lösung jenes Salzes. Diesen Ausführungen gegenüber hat aber H. L. Wells<sup>286)</sup> sehr scharf und nachdrücklich betont, daß die Annahme von Hauser und Biesalski unhaltbar ist und den tatsächlichen Verhältnissen in den chemischen Reaktionen, die die isomeren Verbindungen aufweisen, keine Rechnung trägt. Der interessante Isomeriefall harrt also noch nach wie vor seiner Aufklärung.

Über innerkomplexe Metallsalze der Oxalsäurederivate und des Triformoxims haben K. A. Hofmann und Udo Ehrhardt<sup>287)</sup> gearbeitet. In innerkomplexen Salzen sind die Metalle gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen an eine Molekülkomponente gekettet; hierdurch wird ein so hoher Grad von Sättigung innerhalb des Moleküls erreicht, daß derartige Salze weder elektrolytisch, noch hydrolytisch dissoziieren, und daß demgemäß die üblichen analytischen Reaktionen auf das betreffende Metall versagen. Hofmann und Ehrhardt haben das Studium der innerkomplexen Salze von Kupfer, Nickel, Eisen und Mangan aufgenommen und als Säuren die Oxaminsäure, ferner Oxamid, Semioxamid, Oxalylhydrazid, Hydroxyloxamid, Oxalylhydroxamsäure und Formoxim gewählt. Es zeigte sich, daß die Beständigkeit der Salze abhängt von der Zahl der Amid- bzw. Imidgruppen, und zwar in dem Sinne, daß in der oben angeführten Reihe Oxamsäure die geringste, Oxalylhydrazid die höchste Fähigkeit zeigt, mit Kupfer und Nickel ein innerkomplexes Salz zu bilden. Parallel damit wächst die Beständigkeit gegen Essigsäure und ändert sich die Färbung der Kupfersalze von Blau durch Violett und Rosa nach Braun und für die Nickelverbindungen von Grün nach Orangegelb. Diese mit der Zahl der Amid- bzw. Imidgruppen zunehmend schärfere Ausprägung des innerkomplexen Charakters erklärt sich aus der mit den Stickstoffatomen zunehmenden Zahl von Nebenvalenzen, die innerhalb des Moleküls auf das Metallatom wirken, und bildet eine Bestätigung der von Ley entwickelten Anschauung, widerspricht aber der alten Auffassung über die Beständigkeit von Salzen insfern, als die stärkst saure Oxaminsäure die geringste Fähigkeit besitzt, gegen Alkali beständige Kupfer- oder Nickel-salze zu bilden, die in der oben angeführten Reihe folgenden, an Stickstoff reicherem und daher weniger sauren Glieder dagegen zunehmend beständigere Verbindungen liefern. Wie die Hauptvalenzen, so zeigen auch die Nebenvalenzen individuell auswählenden Charakter; denn die Amid- bzw. Imidgruppen der Oxalamide betätigen sich gegen Kupfer und Nickel, nicht aber gegen Eisen und Mangan. Um das Eisen innerkomplex zu binden, bedarf es der N:O-Gruppe des Hydroxyloxamids, wie sie im Hydroxyloxamid, in der Oxalylhydroxamsäure und ganz besonders im Formoxim tätig ist. Die alkalischen Lösungen der Verbindungen von

<sup>283)</sup> Am. Chem. J. 21, 193 (1898).

<sup>284)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 20, I, 176 u. 239 (1911).

<sup>285)</sup> Ber. 45, 3516 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 154.

<sup>286)</sup> Am. Chem. J. 49, 205 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1671.

<sup>287)</sup> Ber. 46, 1457 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 29.

Formoxim mit Mangan, Eisen und Nickel sind so stark farbig, daß selbst die geringsten Spuren dieser Metalle dadurch erkennbar werden.

Ganz kurz aufmerksam gemacht werden muß noch auf die folgenden hierher gehörigen Untersuchungen, die eine Besprechung leider nicht gestatten:

P. Pfeiffer<sup>288)</sup> gab eine zusammenfassende Darstellung der Theorie der in naher Beziehung zu den Farblacken stehenden Komplexsalze und zeigte an der Hand zahlreicher Experimente, die auf seine Veranlassung von Philipp Fischer, J. Kuntner, P. Monti und Z. Pros ausgeführt worden sind, daß Komplexsalzbildung und Bildung normaler Salze zwei Vorgänge sind, welche, namentlich in der Anthrachinonreihe, scharf auseinander gehalten werden müssen.

Fritz Ephraim<sup>289)</sup> setzte seine interessanten Studien über die Natur der Nebenvalenzen fort. An der Diskussion beteiligten sich Wilhelm Biltz<sup>290)</sup>, sowie Fritz Friedrichs<sup>291)</sup>. — Albin Kurtenacker<sup>292)</sup> berichtete über komplexe Kupferrinitrite. — A. Gutbier<sup>293)</sup> hat mit N. Pfanner, O. Edelhäuser und L. Mehler die Alkalihexabromosalze des Osmiums beschrieben und mit C. Rausch<sup>294)</sup> zahlreiche Hexabromoplatinate dargestellt. Aus der letztgenannten Untersuchung ergibt sich, daß diese Bromosalze des Platins infolge ihrer meist großen Schwerlöslichkeit und ihres ausgeprägten Krystillisationsvermögens unter Umständen dazu geeignet sind, die Charakterisierung von organischen Ammoniumverbindungen in allen denjenigen Fällen zu erleichtern, in welchen die Hexachloroplatinate sich durch zu große Löslichkeit oder durch zu geringes Krystallisationsvermögen auszeichnen. — O. Hauser und F. Wirth<sup>295)</sup> teilten Versuche über Darstellung und Existenzbereich der komplexen Thoriumammoniumoxalate  $[\text{Th}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_5](\text{NH}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{NH}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit. — Gilbert T. Morgan und Henry Webster Moss<sup>296)</sup> berichteten über Koordinationsverbindungen des Vanadiums; Ernst Beutel<sup>297)</sup> beschrieb Versuche über die Einwirkung von Ferrocyanokalium auf Wasserstoffaurichlorid, Aurocyanid und Aurihydroxyd, und Nilratan Dhar<sup>298)</sup> teilte Ergebnisse über das Leitvermögen von Komplex- und Doppelsalzen mit, wonach die Mittelwerte für das molare Leitvermögen für Salze mit:

	2 schnelle Ionen	1 langsames Ion	2 langsame Ionen
2 einseitigen Ionen	150	120	85
3 Ionen	310	260	190
4 Ionen	480	420	380
5 Ionen	640	550	510

sind.

Auf dem Gebiete der komplexen Säuren ist es in diesem Berichtsjahre nicht so still gewesen wie in dem vorhergehenden.

Hier sind ganz besonders hervorzuheben die wertvollen Untersuchungen, die Arthur Rosenheim mit Josua

<sup>288)</sup> Liebigs Ann. **398**, 137 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 763.

<sup>289)</sup> Z. physikal. Chem. **81**, 513 u. 539 (1913); **83**, 196 u. 257 (1913); **84**, 98 (1913); Ber. **46**, 3103 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1159 u. 1160; II, 202, 402, 1028 u. 2097.

<sup>290)</sup> Z. physikal. Chem. **83**, 688 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2092.

<sup>291)</sup> Z. physikal. Chem. **83**, 242 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 203.

<sup>292)</sup> Z. anorg. Chem. **82**, 204 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1199.

<sup>293)</sup> Ber. **46**, 2098 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1127.

<sup>294)</sup> J. prakt. Chem. [2] **88**, 409 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1952.

<sup>295)</sup> Z. anorg. Chem. **78**, 75 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, II, 510.

<sup>296)</sup> J. Chem. Soc. **103**, 78 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1578.

<sup>297)</sup> Z. anorg. Chem. **78**, 141 u. 152 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 15 u. 16.

<sup>298)</sup> Z. anorg. Chem. **80**, 43 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1749.

Felix<sup>299)</sup> und mit Robert Bilecki<sup>300)</sup> ausgeführt hat. Rosenheim und Felix arbeiteten über Molybdänsäure aquate und einige Polymolybdäname und erkannten, daß die Octomolybdäname saure Tetramolybdäname sind und bei der Neutralisation nach der Gleichung:



in neutrale Tetramolybdäname übergehen, welche letztere vollständige Analoga der Metawolframate sind. Die Tetramolybdäname sind demnach als 1, 2-Molybdänsäure aquate mit der Formel  $\text{R}_3\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_4]$  und die Octomolybdäname, für welche es ein Analogon bei den Wolframsäure aquaten nicht gibt, als saure Salze dieses komplexen Anions mit der Formel  $\text{R}_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  zu belegen. Die sauren Molybdänsäure aquate zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell, bei höherer Temperatur sofort unter Bildung von Dekamolybdäname, neben denen lösliche, an Molybdänsäure ärmere Polymolybdäname entstehen. Die Dekamolybdäname sind wahrscheinlich keine Heteropolysalze, sondern Isopolyverbindungen. Neben den schwer löslichen Dekamolybdäname gibt es noch eine Reihe leicht löslicher Dekamolybdäname, die bei höherer Temperatur in die schwerlöslichen Verbindungen übergehen; beide Salzreihen stehen vermutlich im Verhältnis der Isomerie oder Polymerie zueinander. — Mit Bilecki hat Rosenheim durch Untersuchung der Molybdänsäure alkylarsinate, d. h. Molybdänsäure und substituierte Arsinsäuren enthaltende Heteropolysalze weitere Stützen für die Ansicht gebracht, daß die Anionen der Heteropolysäuren als Derivate der sauerstoffhaltigen Anionen  $[\text{XO}_4]^{2-}$  bzw.  $[\text{XO}_6]^a$  zu betrachten sind, indem stufenweise Ersatz der Sauerstoffatome durch die Anionen von Metallsäuren erfolgt.

Hans Brenek<sup>301)</sup> hat beobachtet, daß eine Lösung von  $\alpha$ -Titansäure in Schwefelsäure beim Kochen mit Selenensäure in wässriger Lösung einen grobflockigen Niederschlag gibt, der in trockenem Zustand ein feines weißes Pulver darstellt und die Zusammensetzung  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  besitzt. Bei Anwendung entsprechender Mengen wird eine zweite Verbindung erhalten, die die Zusammensetzung  $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufweist und der ersten in bezug auf Aussehen und Löslichkeit gleicht. Auch selenige Säure ist imstande, mit einer schwefelsaurer Lösung von  $\alpha$ -Titansäure unter Bildung zweier Verbindungen,  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zu reagieren.

Zum Schlusse wäre noch kurz zu erwähnen, daß H. Copau<sup>302)</sup> Mitteilungen über die Basizität der Wolframsäure und über die Konstitution der Paramolybdate und Parawolframate gemacht, und daß Wilhelm Prandtl<sup>303)</sup> mit Siegmund und Perkowski eine ausführliche Untersuchung über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten, veröffentlicht hat.

### Kolloide.

Mit einem ganz kurzen Hinweise auf die wichtigsten Ergebnisse<sup>304)</sup> experimenteller Forschung, die auf diesem sich

<sup>299)</sup> Z. anorg. Chem. **79**, 292 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1094.

<sup>300)</sup> Ber. **46**, 539 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1339.

<sup>301)</sup> Z. anorg. Chem. **80**, 484 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2099.

<sup>302)</sup> Compt. rend. **156**, 71 u. 1771 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 689; II, 420.

<sup>303)</sup> Z. anorg. Chem. **79**, 97 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 690.

<sup>304)</sup> Außer den im Texte erwähnten Abhandlungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Paul Bary, J. Chim. phys. **10**, 437 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 677; Carl Benedicks, Kolloidchem. Beihefte **4**, 229 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1746; L. Berezeller, Biochem. Z. **53**, 215, 232 u. 238 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 691 u. 692; Wilhelm Biltz, Z. physikal. Chem. **83**, 625 u. 683 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1012 u. 1013; T. Roland Briggs, J. Physical Chem. **17**, 281 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1860; Alfonso Cornejo, Z. f. Kolloide **12**, 1 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1498; A. Dumanski, E. Zabotinski und M. Ewsejew, Z. f. Kolloide **12**, 6 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1259; F. T. Eddington,

mächtig ausdehnenden Gebiete der anorganischen Chemie im vergangenen Jahre bekannt geworden sind, soll auch diesmal wieder der Jahresbericht geschlossen werden.

In einer äußerst umfangreichen Abhandlung hat Sven Odén<sup>306</sup>) die Ergebnisse seiner dreijährigen Experimentaluntersuchungen über den kolloiden Schwefel, seine Eigenschaften und Veränderungen zusammengefaßt. Eine Arbeit, wie die vorliegende, gestattet leider keinen, wenn auch noch so kurzen Auszug für einen Jahresbericht; es muß daher auf die Lektüre des Originals, die jeden, der sich für die moderne Kolloidchemie interessiert, hochbefriedigen muß und wird, verwiesen werden. Wie alle früheren Arbeiten Sven Odéns, so lehrt auch die vorliegende Monographie, daß man auf dem Wege exakter experimenteller Forschung der Kolloidchemie einen viel größeren Dienst leisten kann, als auf dem Wege theoretischer Spekulationen, mit denen die Literatur über Kolloidchemie in fast zu überreicher Weise bedacht wird.

Wie A. und L. Lumière und A. Seyewetz<sup>308</sup>) gefunden haben, erhalten die Silberbilder den gleichen braunen Ton, welchen sie in einem 80° heißen Bade von Alaun-Natriumthiosulfat annehmen, in der Kälte durch kolloiden Schwefel bei Anwendung folgender Arbeitsweise: Man legt die Silberpositive in eine Lösung von 125 g Natriumthiosulfat und 250 ccm 50%iger Dextrinlösung in 1000 ccm Wasser, welcher im Augenblitche der Verwendung 50 ccm gewöhnliche Salzsäure zugesetzt werden, nimmt sie nach 20–25 Minuten heraus und wäscht sie ungefähr 1½ Stunden lang. Der braune Ton erscheint dann allmählich während des Waschens.

Eine sehr ausführliche Untersuchung über kolloides Selen, die sich mit der Reduktion wässriger Lösungen von seleniger Säure und der Reversibilität der dabei entstehenden dispergierten Systeme befaßt, hat A. Gutbier und F. Heinrich<sup>307</sup>) Ergebnisse geliefert, die sich folgendermaßen zusammenfassen lassen: 1. die Ergebnisse von H. Schulze<sup>308</sup>) wurden bestätigt, insofern als das Maximum der Reduktionswirkung von schwefliger Säure auf selenige Säure bei einem Molekularverhältnis von 1 SeO<sub>2</sub> : 2 SO<sub>2</sub>

Philipp. Journal 8, 135 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 848; F. Emmlander, Wochenschr. f. Brauerei 30, 387 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 625; Angew. Chem. 26, II, 559 (1913); J. S. Frank, Kolloidchem. Beihefte 4, 195 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1746; R. Gans, Physikal. Z. 13, 1185 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 507; R. Haller, Färber-Ztg. 23, 489 u. 523 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 928; Angew. Chem. 26, II, 294 (1913); Amadeo Herlitzka, Z. f. Kolloide 11, 171 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 287; N. Ishizaka, Z. physikal. Chem. 83, 97 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 2079; B. Kurilow, Z. anorg. Chem. 79, 88 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 368; Ludwig Lichtenstein, Färber-Ztg. 24, 21 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1553; S. Loewe, Z. f. Kolloide 11, 179 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 207; Lüppö-Cramer, Z. f. Kolloide 11, 184 u. 272 (1912); 12, 42 u. 309 (1913); 13, 35 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 5 u. 988; II, 1358; Robert Marc, Z. f. Kolloide 11, 195 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 4; Angew. Chem. 26, II, 627 (1913); Werner Mecklenburg, Z. physikal. Chem. 83, 609 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1014; Wolfgang Ostwald, Kolloidchem. Beihefte 4, 1 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 3; Angew. Chem. 26, III, 229 (1913); E. Röchony, Biochem. Z. 53, 179 u. 210 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 691; Graf Botho Schwerin, D. R. P. 253 931 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 78; Angew. Chem. 26, II, 67 (1913); P. von Weimarn, Kolloidchem. Beihefte 4, 101 u. 175 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 370 u. 1383; Harry B. Weiser, J. Chim. phys. 17, 356 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 846; Richard Zsigmondy, Z. f. Kolloide 13, 105 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1642, sowie R. Zsigmondy und W. Bachmann, Z. f. Kolloide 11, 145 (1912); 12, 16 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 3 u. 1487.

<sup>306</sup>) Nova acta regiae societatis scientiarum upsalensis [4] 3, Nr. 4; Chem. Zentralbl. 1913, II, 654. Vgl. hierzu auch den kritischen Bericht von Werner Mecklenburg, Die Naturwissenschaften 1, 689 (1913). Vgl. ferner noch Sven Odén, Z. physikal. Chem. 80, 709 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 94.

<sup>308</sup>) Rev. chim. pure et appl. 16, 30 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1243; Angew. Chem. 26, II, 507 (1913).

<sup>307</sup>) Kolloidchem. Beihefte 4, 413 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 570.

<sup>308</sup>) J. prakt. Chem. [2] 32, 390.

auftrat. 2. Die Farbe der bei der Reduktion von verdünnten wässrigen Lösungen von seleniger Säure durch wässrige Lösungen von Selendioxyd entstehenden dispergierten Systeme neigt mit dem Vorwalten der selenigen Säure mehr gegen Rotgelb, mit dem Vorwalten der schwefligen Säure mehr gegen Grün hin. Auch das nur anfängliche Vorwalten der einen oder der anderen Komponente bewirkt eine Farbverschiebung in dem angedeuteten Sinne. 3. Bei der Reduktion wässriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von primärem Natrium- und Ammoniumsulfit tritt ebenfalls ein Maximum der Reduktionswirkung auf, welches bei den molekularen Verhältnissen von 1 SeO<sub>2</sub> : 2,5–2,7 NaHSO<sub>3</sub>, bzw. von 1 SeO<sub>2</sub> : 1,8–2,0 NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> liegt; es stimmt in dem letzteren Falle mit dem Maximum der Reduktionswirkung überein, welches bei Verwendung von schwefliger Säure beobachtet wird. Ein Zusammenhang zwischen den Schwankungen der Werte und den Verdünnungen ließ sich nicht feststellen. 4. Wie bei der Reduktion mit schwefliger Säure bewirkt auch im Falle des primären Ammonium- und Natriumsulfits das Vorwalten des Reduktionsmittels ein stärkeres Hervortreten der grünen Farbtöne. 5. Bei der Reduktion wässriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von Natriumhydrosulfit verläuft die Reaktion mit großer Geschwindigkeit, welche mit der Menge des zugesetzten Reduktionsmittels zunimmt und sich mit der zunehmenden Verdünnung der angewandten Lösungen verringert. Ein Maximum der Reduktionswirkung war hier nicht zu beobachten. Zwischen der zur Sedimentation des Selens erforderlichen Zeit und der Menge des zugesetzten Natriumhydrosulfits besteht ein Zusammenhang, indem bei nur wenig Hydrosulfit die Sedimentation außerordentlich langsam erfolgt, während bei Anwesenheit größerer Hydrosulfitmengen schon nach wenigen Minuten alles ausgeflockt ist. Im letzteren Falle tritt nach längerem Stehen des Seleniederschlags mit der elektrolythaltigen Flüssigkeit auch eine Umwandlung des roten Selens in das schwarze ein; eine Erscheinung, welche nur hier zu beobachten ist. Trotz alledem verläuft die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht quantitativ; erst bei Anwendung eines sehr erheblich großen Überschusses an Natriumhydrosulfit scheint annähernd vollständige Reduktion möglich zu sein. 6. Die Reduktion wässriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von Hydrazinhydrat erfolgt ziemlich schnell. Ein Maximum der Reduktionswirkung wurde nicht beobachtet. Auch die Koagulation erfolgt bei jeder beliebigen Menge des Reduktionsmittels annähernd zu gleicher Zeit. Eine quantitative Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur konnte nicht festgestellt werden. 7. Hydraziniumchlorid und -sulfat wirken auf verdünnte wässrige Lösungen von seleniger Säure wie Hydrazinhydrat, und auch hier tritt keine maximale Reduktionswirkung auf. Bei einem großen Überschusse des Reduktionsmittels scheint quantitative Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur möglich zu sein. 8. Beim Vergleiche der Reduktionsgeschwindigkeit ergab sich, daß unter der Einwirkung von schwefliger Säure und von Hydraziniumchlorid am schnellsten Selenabscheidung auftritt; dann folgt Hydraziniumsulfat und endlich Hydrazinhydrat. Natriumhydrosulfit wirkt von allen untersuchten Reduktionsmitteln mit der größten Geschwindigkeit ein. 9. Das aus wässrigen Lösungen von Selendioxyd durch schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen geht beim Schütteln mit Wasser kolloid wieder in Lösung. Das so gebildete rote, disperse System ist fast ohne Rückstand filtrierbar und koaguliert außerordentlich langsam; es bildet während der Sedimentation eine deutlich geschichtete Flüssigkeit, welche oben klar blaustichigrosa bis grüngelb, unten trübe rot ist. Auch nach vollständigem Absetzen läßt es sich wieder zu dem ursprünglichen Hydrosol aufschütteln. 10. Ein festes Hydrosol des Selens läßt sich durch vorsichtiges Eindunsten des nach 9. bereiteten Systems im luftleeren Exsiccator erhalten. Es bildet ein rotbraunes Pulver, von welchem ein Teil in Wasser sehr leicht zu einem grüngelben Hydrosol löslich ist, während ein trübes Sol erst beim Verreiben des Pulvers mit Wasser entsteht. 11. Das durch Reduktion mittels Lösungen von primärem Ammonium- und Natriumsulfit bei

gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen ist ebenfalls reversibel, doch geht das durch das Natriumsalz gefällte Selen leichter wieder in den kolloiden Zustand über, als das durch die Ammoniumverbindung abgesonderte. Ferner setzen sich die im ersten Falle entstehenden konzentrierten Sole schneller ab als die viel verdünnteren, durch primäres Ammoniumsulfit gebildeten. 12. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur erhält man unter bestimmten Bedingungen reversible, beständige Sole, und zwar so lange, als das molekulare Verhältnis der beiden Komponenten nicht größer ist als  $1 \text{ SeO}_2 : 2-2,8 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; bei einem größeren Überschusse an Natriumhydrosulfit sind die Fällungen zwar auch noch mit Wasser aufschüttelbar, doch koagulieren die so entstehenden Systeme innerhalb kürzester Zeit. Infolge der hier unter bestimmten Bedingungen eintretenden Umwandlung des roten Selens in seine schwarze Modifikation konnte auch ein blauschwarzes Dispersoid erhalten werden, welches aber sehr wenig beständig ist und, trotzdem es beim Filtrieren nur einen sehr geringen Rückstand auf dem Papiere hinterläßt, sogleich wieder koaguliert. 13. Das durch Reduktion wässriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Hydrazinhydratlösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen ist nur in geringem Maße dann, wenn die selenige Säure ganz bedeutend im Überschusse vorhanden ist, durch Wasser wieder in das Kolloid überführbar. Im allgemeinen wird bei diesen Niederschlägen keine Reversibilität beobachtet. 14. Die durch Reduktion mittels Hydraziniumchlorid und -sulfat erzeugten Abscheidungen von Selen erwiesen sich als vollständig irreversibel.

Nach L. Sarasohn<sup>309</sup>) lassen sich kolloider Schwebefel und kolloides Selen bereiten dadurch, daß man Schwefeloxyd mit Schwefelwasserstoff bzw. Selendioxyd und Selenwasserstoff umsetzt und dabei die Einwirkung der reagierenden Stoffe in mit Wasser nicht mischbaren flüchtigen Lösungsmitteln, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Kohlenstofftetrachlorid vor sich gehen läßt.

Ein interessantes Verfahren zur Bereitung von kolloidem Schwebefel und Selen — eine Methode, die übrigens, wie aus dem Datum der betr. Doktoringenieursdissertation hervorgeht, unabhängig und gleichzeitig im Laboratorium für Elektrochemie und technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart von R. Emstl ande<sup>310</sup>) im Anschluß an die Untersuchungen von Fritz Ephräm und Henryk Piotrowski<sup>311</sup>) aufgefunden worden ist — hat Julius Meyer<sup>312</sup>) beschrieben. Zur Herstellung kolloider Lösungen von Schwefel und Selen löst man gepulverten Schwefel oder gepulvertes, rotes, amorphes oder graues, krystallinisches Selen in einigen Kubikzentimeter Hydrazinhydrat auf und gibt einige Tropfen der dunkelfarbenen, sirupösen Flüssigkeiten in mehrere Liter Wasser. Man erhält auf diese Weise beim Selen eine intensiv rote, beim Schwefel eine im ersten Augenblitke citronengelbe, dann weißlichgelbe kolloide Lösung von großer Beständigkeit.

Im Anschluß an eine von Ageno und Barzetti<sup>313</sup>) mitgeteilte Untersuchung hat A. Gutbier<sup>314</sup>) über die auf seine Veranlassung von M. Woernle, H. Dittmar, H. Micheler, L. von Müller, K. Boß und R. Astfal<sup>k</sup> ausgeführten Versuche über kolloides Bor berichtet. Diese Arbeiten führten zu einer willkommenen Bestätigung der Mitteilung von Ageno und Barzetti und lehrten ferner, daß die Hydrosole durch Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat, sowie durch längere Dialyse gegen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zerstört werden. Im allgemeinen variierte die Beständigkeit der bei

<sup>309</sup>) D. R. P. 262 467 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 552; Angew. Chem. 26, II, 476 (1913).

<sup>310</sup>) Doktorarbeit Stuttgart, am 9. Mai 1913.

<sup>311</sup>) Ber. 44, 386 (1911).

<sup>312</sup>) Ber. 46, 3089 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1915. Vgl. auch J. Jannenk und Julius Meyer, Z. anorg. Chem. 83, 51 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1022.

<sup>313</sup>) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19, I, 381 (1910); Gaz. chim. ital. 41, I, 415 (1911).

<sup>314</sup>) Z. f. Kolloide 13, 137 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1846.

verschiedenen Versuchen erhaltenen kolloiden Lösungen recht erheblich.

Über die Bildung von kolloidem Kohlenstoff liegen im Berichtsjahre mehrere Mitteilungen vor. So hat C. Thoma<sup>e</sup><sup>315</sup>) gefunden, daß sich Retortengraphit und Graphitelektroden unter Wasser bei Gegenwart von etwas Alkali unter Bildung einer braunen bis schwarzen, beständigen, kolloiden Lösung von anscheinend Graphit zerstäuben lassen. Das Hydrosol läßt sich kochen, ohne Zersetzung zu erleiden, und scheidet auf Zusatz von wenig Salzsäure oder Natriumchlorid einen schwarzen Niederschlag ab. — Ähnliche Versuche hat auch B. L. Vanzetti<sup>316</sup>) angestellt. Die Anwendung von Kohle als Anode in den elektrolytischen Zellen verursacht bekanntlich eine Verschwärzung des Anoden, während die Anode selbst sich mehr oder weniger schnell zerstellt und als schwarzes Pulver zu Boden sinkt. Zur genauen Untersuchung desjenigen Teiles der Spaltungsprodukte, der wässrige bzw. alkalische Lösungen liefert und mit verdünnten Säuren gefällt werden kann (Mellogen), zerlegte Vanzetti Bogenlampenkohle, die vorher im Chlorstrom bei Temperaturen oberhalb 1000° geglüht worden war, in verdünnter Schwefelsäure unter einer maximalen Stromdichte von 4 Amp./qdm. Das aus einem schwarzen Pulver bestehende Zersetzungsprodukt wurde mit alkalischen Lösungen extrahiert, und aus diesen Flüssigkeiten wurde durch Zugabe von Salzsäure eine schwarze Substanz ausgeflockt, die nach Entfernung des Elektrolyten durch Dialyse von selbst in reinem Wasser Suspensionen bildet. Nach der Austrocknung kommen schwarze, glänzende Massen mit muscheligem Bruche zum Vorschein. Die Suspension wandert zwischen Platin-Elektroden zur Anode, zeigt also die Eigenschaft eines negativen Kolloides. Die direkte Prüfung des trockenen Produktes, seine Bildungsweise und seine Zersetzung beim Erwärmen lassen auf amorphe, äußerst feinverteilte Kohle schließen, die Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd adsorbiert hat. Zugunsten dieser Annahme spricht auch, daß in den einer verschiedenen Behandlung unterworfenen Produkten nicht das gleiche Verhältnis zwischen den durch Erwärmung in Freiheit gesetzten Gasen herrscht. Andererseits besitzt die Substanz aber gewisse Eigenschaften, welche an das Verhalten einiger Humussäuren erinnern; sie reduziert z. B. alkalische Goldchloridlösung. Nach allem muß die Frage nach dem eigentlichen Charakter des Mellogens daher noch als offen bezeichnet werden. — Henry L. Doyle<sup>317</sup>) untersuchte den Einfluß verschiedener Stoffe auf Suspensionen von fein zerriebener Knochenkohle, die 83,5% Asche enthielt, in Wasser und von fein zerriebenem Asphaltographit in Wasser und in Öl mit den folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen: Natriumoleat macht die Suspensionen in Wasser stabil, während Zucker und Gelatine nur geringe Wirkung haben und Stoffe, wie Natriumchlorid, Kupfernitrat, Natriumcarbonat, Essigsäure, Chlor und Chlorwasserstoff, welche von Knochenkohle stark adsorbiert werden, die Suspensionsbildung nicht begünstigen. Man erhält eine gute Suspension von Graphit in Catechulösung, wenn man Ammoniak vor dem Erhitzen hinzufügt und z. B. eine ammoniakalische Catechulösung mit Graphit zusammenreibt und diese Mischung dann mit Eisenfeile und Luft schüttelt. Eine sehr schöne Suspension von Graphit in Öl wird auch dadurch gewonnen, daß man das klebrige Produkt, welches durch Erhitzen von Paraffin an der Luft erhalten wird, zusetzt.

Wie Maurice Philippon<sup>318</sup>) beobachtete, schlägt die rote Farbe des Tyndallschen Bündels binnen kurzer Zeit in Weiß um, wenn man in eine Lösung von kolloidem Kupfer sorgfältig gereinigte Platin- oder Zinkplatten hineinbringt. Es scheint also, daß das kolloide Kupfer durch das metallische Platin oder Zink in metallischem Zustande niedergeschlagen und durch ein aus dem ausfällenden Metall

<sup>315</sup>) Z. f. Kolloide 12, 268 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 996; Angew. Chem. 26, II, 454 (1913).

<sup>316</sup>) Z. f. Kolloide 13, 6 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1118.

<sup>317</sup>) J. Physical Chem. 17, 390 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 403.

<sup>318</sup>) Bill. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912, 580; Chem. Zentralbl. 1913, I, 383.

gebildetes Kolloid ersetzt wird; eine Auffassung, welche durch die ultramikroskopische Untersuchung bestätigt wird.

Ein Verfahren zur Herstellung von Silber in kolloider und beständiger Form enthaltenen Präparaten ist von Christian Kelber und Anton Schwarz<sup>319)</sup> aufgefunden worden. Man reduziert Silber in Gegenwart von Spaltungs- und Abbauprodukten des Glutins in organisch saurer Lösung mit Hilfe von Ameisensäure, dampft die sich bildende kolloide Lösung zur Trockne ein und gewinnt so das feste Hydrogel in Gestalt braunschwarzer, glänzender Körner, welche sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur leicht zu einer tiefbraunen Flüssigkeit lösen. Die Lösungen sind im Gegensatz zu den unter Zuhilfenahme alkalischer Spaltungsprodukte von Eiweiß hergestellten Kolloiden, wie überhaupt zu allen in alkalischer Lösung gebildeten Silbersolen gegen Säuren beständig, und der Silbergehalt der Präparate lässt sich je nach der Menge des angewandten Silbersalzes beliebig verändern. — Hier kann auch des Verfahrens gedacht werden, das A. Pieroni<sup>320)</sup> in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben hat. Löst man Silbernitrat oder Kupfersulfat in Pyridin auf und gibt eine Lösung von Pyrogallol in Pyridin hinzu, so erhält man eine klare, bei Silbernitrat gelbe, bei Kupfersulfat tiefbraune Flüssigkeit, welche sich mit Wasser verdünnen lassen und kolloide Lösungen darstellen. Bei den Silberlösungen schwankt die Farbe je nach der Konzentration im auffallenden Lichte von Hellgrau bis Graubraun, im durchscheinenden Lichte von Gelb bis Violett. Unter Benutzung dieses Verfahrens beobachtete Pieroni z. B. folgende Erscheinungen:

im auffallenden Lichte	im durchscheinenden Lichte	Konzentration in mg in 100 ccm		
		Ag	Pyrogallol	HNO <sub>3</sub>
von Hellgrau	gelb	7,14	1,83	4,16
	gelbrot	14,28	3,66	8,32
	rotgelb	21,42	5,49	12,48
	rotbraun	28,56	7,32	16,64
	rotviolett	36,70	9,15	20,80
bis Graubraun	violett	49,98	10,98	24,96

Eine Lösung mit einem Gehalte von 0,05 g Silber in 100 ccm ist genügend haltbar; aus starker konz. Lösungen läßt sich der größte Teil des Kolloids durch Zentrifugieren abscheiden. Unter Anwendung von Gerbsäure an Stelle von Pyrogallol als Reduktionsmittel hat Pieroni die nachstehenden Färbungen beobachtet:

im auffallenden Lichte	im durchscheinenden Lichte	Konzentration in mg in 100 ccm	
		Ag	HNO <sub>3</sub>
von Hellgrau	gelb	10,72	6,25
	rotgelb	21,44	12,50
	rotbraun	32,16	18,75
	rotviolett	42,88	25,00
	dunkelrotviolett	53,60	31,25
bis Rotbraun	violett	64,32	37,50

Bei Gerbsäure beträgt die Maximalkonzentration 0,064 g Silber in 100 ccm, und zwar arbeitet man wegen der verhältnismäßig schwereren Löslichkeit der Gerbsäure am besten bei einer Temperatur von 80°.

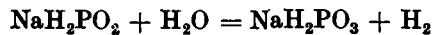
Beiträge zur Kenntnis des kolloiden Platin hat A. Sieverts<sup>321)</sup> mit Ernst Peters geliefert. Die Untersuchung beschäftigte sich im wesentlichen mit der Einwirkung von Natriumhypophosphit auf sehr verdünnte Lösungen von Kaliumplatochlorid und führte zu dem Ergebnis, daß die Reaktion je nach dem molaren Mengenverhältnis NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in folgender Weise verschieden verläuft: 1. Ist das Hypophosphit in großem Überschusse vorhanden, z. B. 120 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> : 1 K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, so entstehen beim Erwärmen hellbraune bis gelbe, unbegrenzt haltbare Lösungen,

<sup>319)</sup> D. R. P. 260 849 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 190; Angew. Chem. 26, II, 409 (1913).

<sup>320)</sup> Gaz. chim. ital. 43, I, 197 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1747.

<sup>321)</sup> Z. f. Kolloide 12, 263 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 488.

welche sich ohne Zersetzung zu erleiden eindampfen lassen und die gewöhnlichen Reaktionen des Platin, z. B. die Rotfärbung auf Zusatz von Stannochlorid nicht mehr zeigen. Da sich diese Flüssigkeiten unter dem Ultramikroskop wie Lösungen von Krystalloiden verhalten, und da die gelben Lösungen beim Erhitzen lebhaft Wasserstoff entwickeln, wird angenommen, daß sie wahrscheinlich eine komplexe Verbindung von Platinchlorid mit unterphosphorigsaurem Salze enthalten. 2. Je kleiner das Mengenverhältnis NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> wird, um so dunkler wird die Farbe des Reaktionsgemisches beim Erhitzen. Liegt das Verhältnis ungefähr zwischen 20 : 1 und 4 : 1, so werden dunkelrotbraune, gegen Zusätze von Elektrolyten wenig empfindliche Lösungen erhalten, welche beim Stehen allmählich Niederschläge absondern und farblos werden; auch diese Lösungen entwickeln beim Erwärmen lebhaft Wasserstoff. Lösungen von der gleichen Farbe und denselben Eigenschaften entstehen beim Umsatze mit Natriumphosphit; diese Flüssigkeiten entwickeln bei Wasserbadtemperatur zwar auch Wasserstoff, jedoch ungleich viel langsamer als bei Gegenwart von unterphosphorigsaurem Salz. Die rotbraunen Lösungen lassen sich durch Gelatine oder Gummi arabicum haltbar machen und gleichen dann in ihrem Verhalten, insbesondere in ihrem Absorptionsspektrum, dem von L. Wöhler<sup>322)</sup> durch Reduktion mittels ätherischer Phosphorlösung dargestellten „roten Platin“. Die oben erwähnte lebhafte Wasserstoffentwicklung ist auf die Reaktion:



zurückzuführen. Dieser Vorgang entspricht ganz der Alkali- und Palladiumkatalyse wässriger Hypophosphitlösungen, indem hier Verbindungen des zweiwertigen Platin als Katalysatoren wirken. 3. Macht man das molare Verhältnis NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> nahezu gleich 1 : 1, so entstehen noch bei Platinkonzentrationen von wenigen Tausendstelprozent tiefschwarze, in dünnen Schichten graubraune bis braune Flüssigkeiten. Diese sind für sich haltbar, aber empfindlich gegen Zusätze von Elektrolyten, welche schnell fällend wirken. In ihren chemischen Eigenschaften sind die schwarzen Lösungen den durch Zerstäubung erhaltenen Platinsole ganz ähnlich, sie katalysieren die Wasserstoffperoxydzerersetzung sehr lebhaft, vereinigen Knallgas bei Zimmertemperatur mit gut meßbarer Geschwindigkeit und stellen nach der optischen Untersuchung Platinsole von sehr hohem Dispersitätsgrade dar.

Wie A. Skita<sup>323)</sup> bei der weiteren Verfolgung seiner interessanten Untersuchungen über die katalytische Hydrolyse in Gemeinschaft mit W. A. Meyer gefunden hat, erhält man kolloides Platin leicht dadurch, daß man einer Lösung von Wasserstoffplatinchlorid und Gummi arabicum eine Spur einer kolloiden Lösung von Platin oder Palladium hinzusetzt und nun Wasserstoff einpreßt. Es gelingt also, da unter diesen Bedingungen so gleich die Bildung einer kolloiden Lösung von Platin stattfindet, welche geeignet ist, den Wasserstoff auf den zu reduzierenden Stoff zu übertragen, leicht, durch Impfen mit Platinkeimen bei Behandlung mit Wasserstoff die gesamte Menge des vorhandenen Platins in den kolloiden Zustand überzuführen. Auf andere Versuche Skita wird weiter unten noch zurückgekommen werden. Hier sei nur noch kurz angeführt, daß C. Paul und Hermann Oehme<sup>324)</sup> mit Hilfe von Paalschem kolloiden Palladium die Hydrogenisation des Eilecithins durchgeführt haben.

H. Freundlich und N. Ishizaka<sup>325)</sup> haben die Änderung der Zähigkeit von mit Elektrolyten versetzten kolloiden Lösungen von Aluminiumhydroxyd untersucht, um den zeitlichen Verlauf der Koagulation zu bestimmen, und gefunden, daß die Fällungsgradzeitkurven bei der Flockung durch Kaliumsalicylat sich gut durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dz} = k z (1 + bx)(1 - x)^2$$

<sup>322)</sup> Z. f. Kolloide 7, 247 (1910).

<sup>323)</sup> Ber. 45, 3579 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 397.

<sup>324)</sup> Ber. 46, 1297 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1953.

<sup>325)</sup> Z. f. Kolloide 12, 230 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 935.

wiedergeben lassen, welche integriert zu einer Gleichung:

$$k = \frac{1}{z^2(1+b)} \left( \frac{b}{1+b} \ln \frac{1+bx}{1-x} + \frac{x}{1-x} \right)$$

führt, wo  $x$  die gefällte Menge, bezogen auf die Gesamtmenge = 1,  $z$  die Zeit,  $b$  und  $k$  Konstanten, und zwar  $b$ , unabhängig von der Elektrolytkonzentration, eine Funktion des für den Siedepunkt gültigen  $x$ -Wertes und  $k$  eine Funktion der Elektrolytkonzentration bedeuten. Die maximale Zähigkeit eines durch Elektrolytzusatz vollständig gefällten Aluminiumhydroxydsoles nimmt proportional dem Gehalte desselben an Kolloidteilchen zu; sie hängt in gewissem Grade von der Natur des fällenden Elektrolyten ab, und zwar macht sich die lyotrope Reihe insofern bemerkbar, als die Zähigkeit bei Anionen, wie Nitrat, Rhodanid, kleiner ist als bei Sulfat, Succinat usw. Auch durch mechanische Einwirkung, wie Schütteln usw., ändert sich die maximale Zähigkeit bei stärker konz. Solen deutlich.

Eine schöne Arbeit über die Tonverflüssigung durch Alkali hat Johannes K. Neubert<sup>326</sup>) veröffentlicht. Die Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchung lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: die Systeme Natriumhydroxyd-Ton-Wasser, Calciumhydroxyd-Ton-Wasser, Natriumhydroxyd-Seilitzer Erde-Wasser mit und ohne Humussubstanz, Natriumhydroxyd-Kohle-Wasser mit und ohne Humussubstanz stellen im wesentlichen Adsorptionsgleichgewichte dar. Der Humussubstanzgehalt der Systeme Natriumhydroxyd-Ton-Wasser und Natriumhydroxyd-Seilitzer Erde-Wasser-Humussubstanz prägt sich in dem Verlaufe der logarithmischen Adsorptionskurven aus durch einen steilen Abfall nach der Seite der niedrigen Natriumhydroxydkonzentrationen und ein abgeflachtes Ansteigen nach der Seite dieser höheren Konzentrationen. In besonders ausgeprägter Form zeigt sich der steile Abfall beim System Calciumhydroxyd-Ton-Wasser, doch reicht die Gegenwart von Humussubstanz aber nicht ganz zur Erklärung aus, sondern es muß eine chemische Einwirkung des Kalks auf die mineralischen Tonbestandteile angenommen werden. Beim System Natriumhydroxyd-Kohle-Wasser-Humussubstanz veranlaßt die Humussubstanz eine Erhöhung der Adsorptionskonstante  $\beta$ . Dieser ungleiche Einfluß der Humussubstanz wird durch die verschieden starke Adsorptionskraft des Adsorbens gegenüber dem Alkalihumat bewirkt. Suspension und Verflüssigung der Tone laufen einander nicht parallel; hierbei ist der jeweilige Grad der Verdünnung von wesentlichem Einflusse. Bei niedrigeren Konzentrationen als derjenigen, welcher das Verflüssigungs optimum entspricht, ist eine mit zunehmender Zeit und abnehmender Konzentration immer deutlicher werdende Ansteifung erkennbar. Bei höheren Konzentrationen findet nach anfänglicher Versteifung eine Verflüssigung, „Rückverflüssigung“, statt, welche erst ziemlich schnell verläuft, ohne dann aber, selbst nach längerer Zeit, ihr Ende zu erreichen. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung einmal in der Quellbarkeit der Tone, ein andermal in dem allmählichen Lösen der Humussubstanz zu Alkalihumat, in der damit verknüpften Aufspaltung des Tones und der entsprechend der Lösung sich steigernden Schutzwirkung des Alkalihumats. Die Erscheinung der Rückverflüssigung ist an das Vorhandensein der Humussubstanz als eingetrocknetes Gel gebunden.

Über kolloides Bleidioxyd hat A. Gutbier<sup>327</sup>) mit E. Sauer und M. Wißmüller gearbeitet. Übergießt man fein gepulvertes Ammoniumhexachloroplumbat mit wenig Wasser, so findet Bildung von Bleichlorid im Sinne der Gleichung:



statt. Behandelt man das Salz dagegen mit viel Wasser, so entstehen klare tiefbraune Lösungen, welche langsam einen Niederschlag von Bleidioxyd absondern. Es konnte nun gezeigt werden, daß diese braune Flüssigkeit eine kol-

loide Lösung von Bleidioxyd bzw. dessen Hydraten darstellt, daß also die Zersetzung der Bleiverbindung durch viel Wasser nach der Gleichung:



vor sich geht. Zur Herstellung des Sols verfährt man am besten so, daß man das fein gepulverte Ammoniumsalz in eine Mischung von Ammoniak und einer Lösung von Gummi arabicum einträgt, und zwar derart, daß auf 1 g Salz 20 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Ammoniak vorhanden sind; je mehr Salz eingetragen wird, desto konzentrierter muß die Gummlösung sein. So bereitete Sole lassen sich filtrieren und dialysieren und vertragen auch höhere Temperatur, sind aber gegen Zusätze von Elektrolyten recht empfindlich. Das Kolloid wandert zur Anode, ohne dabei ausgeflockt zu werden.

Wie Niels Carli<sup>328</sup>) gefunden hat, wird kolloides Eisenhydroxyd von Tierkohle, und zwar direkt proportional der Kohlenmenge und unabhängig vom Volumen der Lösung und von der in der Lösung vorhandenen Kohlenmenge adsorbiert.

Eine kolloide Lösung von Plathydroxyd gewinnen A. Skita und W. A. Meyer<sup>329</sup>) dadurch, daß sie Kaliumplatochlorid mit der theoretischen Menge von  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge oder mit Soda im Überschusse bei Gegenwart von Gummi arabicum kochen. Die dunkelbraune Flüssigkeit ist sehr beständig gegen Elektrolyte und liefert beim Einengen in der Luftleere ein schwarzes Produkt, das in Wasser unlöslich ist, durch Spuren von Alkali aber leicht peptisiert werden kann. Das Kolloid wird durch Wasserstoff zu kolloidem Platin reduziert. In analoger Weise wurde kolloides Palladiohydroxyd mit analogen Eigenschaften erhalten.

Von den Untersuchungen allgemeinen Inhalts sind schließlich noch die folgenden zu erwähnen.

In den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>330</sup>) ist gefunden worden, daß man unbedingt haltbare Lösungen von kolloiden Metallen in gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen leicht dadurch erhalten kann, daß man die Zerstäubung unter Zusatz einer geringen Menge von Kautschuk oder einer kautschukartigen Masse vornimmt. An Stelle der Kohlenwasserstoffe lassen sich mit demselben Erfolg ebenfalls andere kautschuklösende Mittel, wie z. B. Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äther usw., verwenden.

Zur Frage nach der Natur der elektrischen Kolloidsynthese hat sich Michael Kutscherr<sup>331</sup>) geäußert. Bei der elektrischen Zerstäubung von Metallen bilden sich kolloide und makroskopische Teilchen nebeneinander. Zerstäubt man Legierungen, deren Komponenten keine Verbindungen miteinander bilden, wie Zink-Aluminium, Zink-Zinn, Cadmium-Wismut, Zinn-Blei, so haben die kolloiden Teilchen eine andere Zusammensetzung als die makroskopischen Teilchen bzw. die ursprüngliche Legierung. Die zerstäubten Mengen der Metalle stehen unter sonst gleichen Bedingungen im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte. Nach den gemachten Beobachtungen ist die elektrische Kolloidsynthese kein thermisch-mechanischer Prozeß, kann aber von einem thermischen, einem thermisch-mechanischen und einem elektrisch-mechanischen Prozeß begleitet sein. Der Zerstäubungsprozeß muß, insoweit er von der chemischen Natur des Materials der Elektroden und wahrscheinlich auch des Mediums und von der Elektrizitätsmenge abhängig ist, als ein physikalisch-chemischer bzw. elektrochemischer Vorgang betrachtet werden, welcher primär zum atomdispersen Zustand führt. Die Kolloidsynthese ist als ein sekundärer Kondensationsprozeß aufzufassen.

<sup>326)</sup> Z. physikal. Chem. 85, 263 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 2097.

<sup>327)</sup> Ber. 45, 3579 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 397.

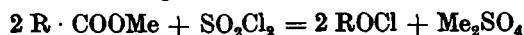
<sup>328)</sup> D. R. P. 260 470 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 103; Angew. Chem. 26, II, 383 (1913).

<sup>329)</sup> Z. f. Kolloide 11, 165 (1912); Chem. Zentralbl. 1913, I, 3.

Wie Julius Donau<sup>332)</sup> gefunden hat, übt die Wasserstofflamme eine starke Reduktionswirkung auf die Lösung vieler Salze aus. So wird z. B. eine Lösung von Wasserstoffauribromid purpurrot infolge der Bildung von sehr reinem kolloiden Gold. Eine Silbernitratlösung wird gelb, eine Lösung von Palladochlorid schwarz und eine Platinsalzlösung braun.

Schwefel im kolloiden Zustand zeigt infolge seiner großen Zerteilung und der dadurch bedingten bedeutenden Oberfläche, wie Sven Odé<sup>333)</sup> beobachtet hat, eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegenüber dem gewöhnlichen Schwefel. Dadurch wird er u. a. zur Bildung von kolloiden Edelmetallsulfiden befähigt. Man bringt  $< 0.001$ -n. Lösungen von Wasserstoffgold- oder -platinchlorid bzw. Silbernitrat mit etwa 0,05%igen Schwefelhydrosolen zusammen und erhält so die Sulfidsole, die gegen Kochen beständig sind, aber durch Elektrolyte vollständig irreversibel koaguliert werden. Ihre Dispersität nimmt mit derjenigen des Ausgangssole ab und zu. — Hier ist auch kurz die Beobachtung von A. Pieroni<sup>334)</sup> zu erwähnen, nach welcher man leicht zu kolloidem Silber- und Quecksilbersulfid dadurch gelangt, daß man mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Pyridin zu einer Lösung von Silbernitrat oder Quecksilberacetat in Pyridin hinzufügt.

Ein Verfahren zur Herstellung kolloider Metallchloride und Metallsulfate ist von Ladišlaus Karczag<sup>335)</sup> aufgefunden worden. Läßt man auf die verschiedenen Metallsalze der Salicylsäure oder anderer Säuren, z. B. von Benzoesäure, das gleiche bis doppelte Volumen Thionylchlorid einwirken, so bilden sich die kolloiden Chloride der betr. Metalle. Sie sind teilweise glasig durchscheinend, farbig irisierend und opaleszierend, teilweise milchig getrübt oder ganz weiß; einzelne sind konsistent wie echte kolloide Gallerten, andere wie verflüssigte Gelatine; wieder andere werden in flockiger und bröckiger Form erhalten. Wendet man an Stelle von Thionylchlorid aber Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure an, so erhält man im Sinne der Gleichung:



die entsprechenden kolloiden Metallsulfate. Diese Kolloide sind in geeigneten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Toluol usw. löslich und aus diesen Lösungen durch andere Flüssigkeiten, wie z. B. Ligroin, wieder ausflockbar, was zugleich eine Reinigungsmethode für sie darstellt.

E. Paternò und F. Medigreceanu<sup>336)</sup> haben Studien über einige Metallpeptone mitgeteilt. Die an Eisenpepton Merck angestellten Untersuchungen sprechen dafür, daß eine kolloide, aus organischem Stoff, Stickstoff und Eisen bestehende Substanz darin enthalten ist, die ungefähr  $1/3$  des dialysierten Teiles ausmacht. Die Versuche mit dem Kupferpeptonat sprechen ebenfalls für die Annahme, daß das mit dem Metalle sich verbindende Pepton Substanzen kolloider Natur und keine löslichen Verbindungen erzeugt. Weniger deutlich sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit den Barium- und Zinkverbindungen, weil hier eine nichtdialysierbare Lösung gewonnen wird, deren Gefrierpunkt mit demjenigen der ursprünglichen Peptonlösung fast zusammenfällt.

Zum Schluße soll noch der schönen Untersuchung von R. Marc<sup>337)</sup> über den Einfluß von Kolloidzusätzen auf die kathodischen und anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen (Blei- und Zink) Erwähnung getan werden. Nach der Theorie von Freund-

lich<sup>338)</sup> soll der günstige Einfluß, welchen gewisse Kolloidsätze auf die Beschaffenheit kathodischer Metallniederschläge ausüben, auf die Adsorption des Kolloids seitens der gebildeten Krystalle zurückgeführt werden können. Marc zur Prüfung dieser Frage angestellte, systematische und außerordentlich gründliche Versuche lehren, daß alle Kolloide kornverkleinernd, also günstig wirken, daß aber die verschiedenen Kolloide eine die Festigkeit stark beeinträchtigende Wirkung ausüben, die also als ungünstig zu betrachten ist. Schwach adsorbierende, nichtkolloide Stoffe verbessern deshalb unter Umständen den Niederschlag stärker als stark adsorbierende Kolloide. Einige der kathodisch erzeugten kleinen Krystallchen zeigen bei der Betrachtung unter dem Mikroskop deutlich Brown'sche Bewegung, und zwar noch bei einer Größe der Krystalle von  $2-3 \mu$ . Krystallinische Salze zeigen, mit Wasser befeuchtet, bei gleicher Krystallgröße diese Bewegung nicht, doch kann auch bei ihnen die Bewegung durch Zusatz von Tragant usw. erleichtert werden. Offenbar verhütet die Adsorption dieser Stoffe seitens der Krystalle, daß diese an dem Glase des Objektträgers haften. Die Adsorption von Kolloiden durch kathodische Niederschläge erhöht allgemein deren Polarisierbarkeit; an solchen Niederschlägen tritt daher Wasserstoffentwicklung während der Elektrolyse ein, und die Menge des abgeschiedenen Metalls bleibt hinter dem Faraday'schen Gesetze zurück. Auch die Polarisierbarkeit der Anode wird beeinflußt, doch konnten hierfür noch keine deutlichen Regelmäßigkeiten festgestellt werden.\*). [A. 6.]

## Über quantitative Bestimmung von Kohlenhydraten in Pflanzenextrakten und eine neue Methode zur Bestimmung von Maltose in Gegenwart anderer Zuckerarten.

Von WILLIAM A. DAVIS und ARTHUR JOHN DAISH,  
Versuchsstation in Rothamstead.

(Journal of Agricultural Science, B. V., T. IV.)

(Eingeg. 7.1. 1914.)

Im Laufe einer Untersuchung über den Gehalt der Blätter der Mangoldwurzel (weiße Futterrübe) an Kohlenhydraten zu verschiedenen Tageszeiten haben die Vff. der obigen Abhandlung die Methoden zur Bestimmung der einzelnen Zuckerarten einer Prüfung unterzogen und eine Reihe von Fehlerquellen aufgedeckt, deren Beseitigung schließlich zur Aufstellung einer neuen Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung der einzelnen Zuckerarten in Pflanzenextrakten führte.

### Gewichtsanalytische Bestimmung der Zucker.

Die Vff. benutzten zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Zucker die von Brown, Morris und Millar (Trans. Chem. Soc. 63, 604 [1893]; 71, 72 [1897]) angegebene Methode und die von diesen aufgestellten Tabellen über das Reduktionsvermögen der reinen Zucker. Eine sorgfältige Nachprüfung derselben mittels gereinigter Proben von Dextrose, Lävulose, Rohrzucker und Maltose ergab gute Übereinstimmung innerhalb 0,5%, der von Brown, Morris und Millar selbst angegebenen Fehlergrenze.

Anfänglich fanden sich jedoch nicht selten bei Parallelanalysen auffallende Abweichungen, die sie zunächst auf Verluste infolge von Fehlern in der Herstellung der Asbestlage des Soxhlet- oder Goochtiegels zurückführten. Verstärkung der Asbestlage verkleinerte indessen die Differenzen nicht, sondern vergrößerte sie. Schließlich bemerkten die Vff. bei einer Bestimmung der Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung einen ganz erheblichen Gewichtsverlust, der in diesem Falle nur auf einer Einwirkung der Lösung

<sup>332)</sup> Wiener Monatshefte 34, 949 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 934.

<sup>333)</sup> Nova acta regiae societatis scientiarum upsalensis [4] 3, Nr. 4; Chem. Zentralbl. 1913, II, 657.

<sup>334)</sup> Gaz. chim. ital. 43, I, 197 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1747.

<sup>335)</sup> D. R. P. 263 286 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 826; Angew. Chem. 26, II, 519 (1913); Biochem. Z. 56, 117 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1847.

<sup>336)</sup> Z. f. Kolloid 12, 65 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1521.

<sup>337)</sup> Z. f. Elektrochem. 19, 431 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 225.

<sup>338)</sup> Z. f. Elektrochem. 18, 886 (1912).

\*) Von diesem Fortschrittsbericht sind Sonderabzüge zum Preise von M —,75 für Mitglieder und M 1,— für Nichtmitglieder durch die Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker, Leipzig, Nürnbergerstr. 48, zu beziehen.