

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 77—92

Aufsatzteil

2. März 1915

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.<sup>1)</sup>

Von A. GUTHIER.

(Eingeg. 20./I. 1915.)

### Atomgewichte.

Der jährliche Bericht des Internationalen Komitees für Atomgewichte für 1915 ist in dieser Zeitschrift bereits am 18./12. 1914 veröffentlicht worden<sup>2)</sup>. Nach diesem Berichte erscheinen Änderungen von erheblicher Bedeutung in der Atomgewichtstabelle nicht notwendig. Allenfalls möchten die Werte für Yttrium<sup>3)</sup>, Ytterbium<sup>4)</sup>, Helium<sup>5)</sup> und Neon<sup>6)</sup> — und zwar Y = 88,70 statt 89,0, Yb = 173,00 statt 172,0, He = 4,002 statt 3,99 und Ne = 20 statt 20,2 — geändert werden, aber dies konnte man, wie der Bericht ausdrücklich betont, ebensogut bis auf das nächste Jahr verschieben. Dann wird vielleicht auch eine Änderung in dem Werte für das Atomgewicht des Silbers eintreten müssen, denn einige Versuche von Theodore W. Richards und Marshall W. Cox<sup>7)</sup> deuten auf eine mögliche Verminderung in dem Atomgewichte dieses Elementes, und zwar von 107,88 auf 107,871 hin. Die für 1915 gültige Tabelle enthält gegenüber derjenigen von 1914 keinerlei Änderungen<sup>8)</sup>.

### Elemente.

Von den sehr zahlreichen, im Jahre 1914 auf diesem Gebiete mitgeteilten Untersuchungen<sup>9)</sup> können nur die folgenden kurz besprochen werden.

<sup>1)</sup> Die Literatur ist, wie in den früheren Jahresberichten, so auch in dem vorliegenden so weit berücksichtigt worden, als Referate in dieser Z. und im Chem. Zentralbl. bis zum Ende des Jahres einschließlich vorlagen. Den Zitaten sind wiederum 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. **27**, I, 757 [1914].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. **27**, I, 653 [1914].

<sup>3)</sup> Meyer und Weinheber, Ber. **46**, 2672 (1913).

<sup>4)</sup> C. Auervon Welsbach, Wiener Monatshefte **34**, 1713 (1913); Z. anorg. Chem. **86**, 58 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 948.

<sup>5)</sup> Heuse, Verh. d. d. physik. Ges. **15**, 518 (1913).

<sup>6)</sup> A. Leduc, Compt. rend. **158**, 864 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1632.

<sup>7)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 819 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1184.

<sup>8)</sup> Vgl. auch noch Maurice Curie, Compt. rend. **158**, 1676 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 691; Kasimir Fajans, Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie d. Wissensch. Mathem.-naturw. Kl. 1914, II, Abh.; Chem. Zentralbl. 1914, II, 603; Albert F. O. Germann; J. Chim. phys. **12**, 66 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1808; Marcel Guichard, Compt. rend. **159**, 185 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 685; O. Hönigschmid, Compt. rend. **158**, 2004 (1914); Z. f. Elektrochem. **20**, 452 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1028 u. 1143; O. Hönigschmid und St. Horowitz, Compt. rend. **158**, 1796 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 691; F. H. Loring, Chem. News **109**, 169 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2026; Oechsner de Coninck und Gérard, Compt. rend. **158**, 1345 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 14; Theodore W. Richards und Max E. Lembergt, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1329 (1914); Compt. rend. **159**, 248 (1914); Z. anorg. Chem. **88**, 429 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1029 u. 1423 und Frederick Soddy und Henry Hyman, J. Chem. Soc. **105**, 1402 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 457.

<sup>9)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Edgar Arthur Ashcroft, D. R. P. 274 304 (1914); 278 621 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2128; II, 1016; Angew. Chem. **27**, II, 421 u. 632 [1914]; C. Auervon Welsbach, Wiener Monatshefte **34**, 1713 (1913); Z. anorg.

Chem. **86**, 58 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 948; Badische Anilin- & Sodafabrik, D. R. P. 268 929 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 435; Angew. Chem. **27**, II, 123 [1914]; Jacques Bardet, Compt. rend. **158**, 1278 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 18; Ernst Beckmann und Otto Liesche, Z. anorg. Chem. **85**, 31 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 945; Carl Benedicks und Raynar Arpi, Z. anorg. Chem. **88**, 237 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 817; Alfred Benrath und Herbert Tüchel, Z. wiss. Photogr. **13**, 383 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 9; Edwin Berger, Z. anorg. Chem. **85**, 75 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2031; Ludwig Bergfeld, D. R. P. 276 131 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 444; Angew. Chem. **27**, II, 479 [1914]; Friedrich Bergius und Chemische Fabrik Akt.-Ges. vorm. Moritz Milch & Co., D. R. P. 277 501 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 739; Angew. Chem. **27**, II, 619 [1914]; Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., D. R. P. 267 944 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 206; Angew. Chem. **27**, II, 53 [1914]; Ernst Bernheim, D. R. P. 273 654 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1906; Erich Birnbräuer, Chem.-Ztg. **38**, 951 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 905; Max Le Blanc, Chem. News **109**, 63 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 940; Léon und Eugène Bloch, Compt. rend. **158**, 1161 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 115; E. Bodareu, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**, II, 480 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 609; Karl Bosch, D. R. P. 268 291 (1913); 271 901 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 317 u. 1389; Angew. Chem. **27**, II, 100 u. 279 [1914]; W. A. Bradburg, Chem. News **108**, 307 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 582; W. Lawrence Bragg, Philos. Magazine [6] **28**, 355 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1424; Henry Vincent Aird Briscoe und Harry Frank Victor Little, J. Chem. Soc. **105**, 1310 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 458; André Brochet, Compt. rend. **158**, 1351 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 19; Douglas Leicester Vernon Browne und Jean Masson, D. R. P. 278 369 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 968; Angew. Chem. **27**, II, 631 [1914]; Philip E. Browning, Compt. rend. **158**, 1679 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 299; J. N. Brönstedt, Z. physikal. Chem. **88**, 479 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1384; O. Brunck, Chem.-Ztg. **38**, 565 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2130; Louis Brunet, Rev. chim. pure et appl. **17**, 66 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1326; G. K. Burgess und J. J. Crowe, Bulletin of Bureau of Standards **10**, 315 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, II, 119; Maurice John Burgess und Richard Vernon Wheeler, J. Chem. Soc. **105**, 131 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1314; Vittorio Carbone, D. R. P. 275 231 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 284; The Carborundum Company, D. R. P. 276 980 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 553; Tor Carlson, Angew. Chem. **26**, I, 713 [1913]; Georges Charpy, Compt. rend. **158**, 311 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1061; Georges Charpy und André Cornu, Compt. rend. **158**, 1969 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 515; J. W. Cobb und G. Dougill, J. Soc. Chem. Ind. **33**, 403 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 174; Ernst Cohen und W. D. Helder mann, Chemisch Weekblad **11**, 83 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1160; Ernst Cohen und A. L. Th. Moesvold, Z. physikal. Chem. **85**, 419 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 458; Paule Collet, Compt. rend. **158**, 1994 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1019; J. Norman Collie, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 554 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1340; Sir William Crookes, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 512 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1340; F. Croze, Compt. rend. **157**, 1061 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 331; James Tudor Cundall und Muugo McCallum Fairgrieve, J. Chem. Soc. **105**, 60 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1062; Maurice Curie, Compt. rend. **158**, 1676 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 691; Eugène Darmais und Maurice Leblanc jun., Compt. rend. **158**, 258 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 940; L. M. Dennis und R. P. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **36**, 882 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 116; Adolphe Desgraz, D. R. P. 273 047 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1794; Angew. Chem. **27**, II, 333 [1914]; Deutsche Licht-Industrie, D. R. P. 279 678 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1212; Angew. Chem. **27**, II, 708 [1914]; Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., D. R. P. 280 044 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1335; Angew. Chem. **27**, II, 704 [1914]; O. Dieffenbach und W. Moldenhauer, D. R. P. 270 704 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1038;

- Angew. Chem. **27**, II, 222 [1914]; Felix Ehrenhaft, Compt. rend. **158**, 1071 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 2; Elektrizitätswerk Lonza, Akt.-Ges., D. R. P. 268 280 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 321; Angew. Chem. **27**, II, 41 [1914]; Elektrostahl G. m. b. H., D. R. P. 279 989 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1335; Angew. Chem. **27**, II, 705 [1914]; L. Elkan Erben, G. m. b. H., D. R. P. 274 335 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2128; Angew. Chem. **27**, II, 378 [1914]; J. Elster und H. Geitel, Physikal. Ztschr. **15**, I (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 517; K. Endell und H. Hanemann, Z. anorg. Chem. **83**, 267 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 423; T. d. Estreicher, Z. physikal. Chem. **85**, 432 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 106; N. Eumorfopoulos, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 189 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 295; Kasimir Fajans, Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie d. Wissensch. Mathem.-naturw. Klasse 1914, II, 11. Abh.; Chem.-Ztg. **38**, 1032 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 603 u. 1144; Angew. Chem. **27**, III, 528 [1914]; Kasimir Fajans und Helene Towara, Die Naturwissenschaften **2**, 685 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1144; Walther Feld, D. R. P. 272 475 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1468; Angew. Chem. **27**, II, 337 [1914]; Pierre Ferrere, D. R. P. 271 135 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1320; Angew. Chem. **27**, II, 261 (1914); Fr. Fichter und G. Oesterheld, Verhandlungen d. Naturforschenden Gesellschaft in Basel **24**, 124 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 934; Fr. Flade und H. Koch, Z. physikal. Chem. **88**, 307 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1185; Eugen Fochtenberger, D. R. P. 272 727 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1616; Angew. Chem. **27**, II, 301 [1914]; K. Foersterling und V. Freedericksz, Ann. d. Physik [4] **43**, 1227 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1889; Fritz Frank und Ed. Marckwald, Gummi-Ztg. **28**, 1280 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1484; M. M. Garver, J. Franklin Inst. **177**, 305 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2071; Angew. Chem. **27**, II, 708 [1914]; Alfred Geißel, Stahl u. Eisen **34**, 1291 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 960; Angew. Chem. **27**, II, 704 [1914]; F. O. Germann, Compt. rend. **157**, 926 (1913); J. Chim. phys. **12**, 66 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 106 u. 1808; Vernette L. Gibbons und F. H. Getman, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1630 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1030; H. Giran, Compt. rend. **159**, 246 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 815; Marie Pierre Paul Gloess, Léon Pierre Jacques Darrasse und Etienne Raymond Darrasse, D. R. P. 276 721 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 516; Angew. Chem. **27**, II, 526 [1914]; Paul Goldstein, D. R. P. 268 657 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 435; Angew. Chem. **27**, II, 62 [1914]; A. Gorbou und W. Mitkiewicz, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1693 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 453; G. Gouy, Compt. rend. **158**, 1057 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2029; Arnaud de Gramont, Compt. rend. **157**, 1364 (1913); **158**, 79 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 454; E. H. Griffiths und Ezer Griffiths, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 557 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 859; W. S. Gripenberg, Physikal. Ztschr. **15**, 462 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 9; Daniel Grove, J. Soc. Chem. Ind. **33**, 731 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1327; Henri Gruner, D. R. P. 277 436 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 673; Angew. Chem. **27**, II, 566 [1914]; Rainer Grüntner, Z. wiss. Photogr. **13**, I (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 111; Marcel Guichard, Compt. rend. **159**, 185 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 685; Ph. A. Guye und F. E. E. Germann, Compt. rend. **159**, 225 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 974; Adolf Hallermann, Z. wiss. Photogr. **13**, 186 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 940; Siegmund Hamm, Z. wiss. Photogr. **13**, 105 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 334; Hanriot und Lahure, Compt. rend. **158**, 262 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1124; Harold Hartley, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 61 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1914; Robert Hesse, Günzel von Rauschenplat und Theo Schmitz, D. R. P. 277 241 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 676; Angew. Chem. **27**, II, 589 [1914]; H. C. Holden und C. James, J. Am. Chem. Soc. **36**, 638 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1921; J. Holtsmark, Physikal. Ztschr. **15**, 605 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 296; O. Hönigschmid, Compt. rend. **158**, 2004 (1914); Z. f. Elektrochem. **20**, 452 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1028 u. 1143; Angew. Chem. **27**, III, 528 [1914]; O. Hönigschmid und St. Horowitz, Compt. rend. **158**, 1796 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 691; H. M. Howe und A. G. Levy, Ferrum **11**, 138 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1859; Wilhelm Huppers, Z. wiss. Photogr. **13**, 46 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 111; L. Janicki und R. Seliger, Ann. d. Physik [4] **44**, 1151 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 914; David Trevor Jones und Richard Vernon Wheeler, J. Chem. Soc. **105**, 140 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1314; G. Just und F. Haber, Z. f. Elektrochem. **20**, 483 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1090; Karl Kaiser, D. R. P. 272 451 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1475; Angew. Chem. **27**, II, 302 [1914]; Herbert F. Kalmus, J. Ind. Eng. Chem. **6**, 107 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1061; Georg Kaßner, Ar. d. Pharmacie **251**, 596 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1122; Angew. Chem. **27**, II, 161 u. 367 [1914]; Charles A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **36**, 864 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 918; Irving Langmuir, Physikal. Ztschr. **14**, 1273 (1913); **15**, 516 (1914); Philos. Magazine [6] **27**, 188 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 227 u. 854; II, 3; Irving Langmuir und G. M. J. Mackay, Z. f. Elektrochem. **20**, 498 (1914); J. Am. Chem. Soc. **36**, 1708 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1184; M. v. Laue und J. Steph. vanderLingen, Die Naturwissenschaften **2**, 328 u. 371 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1541 u. 1915; D. Lely jun. und L. Hamburger, Z. anorg. Chem. **87**, 209 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 200; F. Leprince-Ringuet, Compt. rend. **158**, 573 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1382; Gilbert N. Lewis und William N. Lacey, J. Am. Chem. Soc. **36**, 804 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 912; Julius Edgar Lilienfeld, D. R. P. 276 657 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 552; Angew. Chem. **27**, II, 562 [1914]; Friedrich Linde, Seifenfabrikant **34**, 4 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 896; F. H. Loring, Chem. News **108**, 305 (1913); **109**, 169 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 744 u. 2026; Mackay Copper Process Company, D. R. P. 278 153 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 968; Angew. Chem. **27**, II, 632 [1914]; Robert Marc, Z. anorg. Chem. **85**, 65 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2031; E. Marsden, Philos. Magazine [6] **27**, 824 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 296; Thomas R. Merton, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 549 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1340; K. W. Meißner, Physikal. Ztschr. **15**, 668 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 454; Anton Messerschmitt, D. R. P. 267 594 (1913); 268 062 (1913); 268 339 (1913); 274 870 (1914); 276 132 (1914); 276 719 (1914); 277 500 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 197, 306 u. 307; II, 94, 445, 550 u. 674; Angew. Chem. **27**, II, 46, 47, 216, 394, 525, 561 u. 562 [1914]; Hans Meyer, Stahl u. Eisen **34**, 1395 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 960; R. J. Meyer, Die Naturwissenschaften **2**, 781 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 816; R. J. Meyer, Alexander Wassjuchnow, Nelly Drapier und Emma Bodländer, Z. anorg. Chem. **84**, 257 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1872; Georges Michaud und Eugène Delasson, D. R. P. 277 157 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 599; Angew. Chem. **27**, II, 555 [1914]; Jaroslav Milbauer, Z. physikal. Chem. **86**, 564 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1150; H. Moore, Philos. Magazine [6] **27**, 177 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 870; C. N. Myers und S. F. Acree, Am. Chem. J. **50**, 396 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2136; Naamloze Venotschap „Ant. Jurgens“ Vereenigde Fabrieken“, D. R. P. 272 340 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1385; Angew. Chem. **27**, II, 278 (1914); R. G. van Name und D. U. Hill, Am. J. science [Siliman] [4] **36**, 543 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 20; Bernhard Neumann und Sigurd Giertsen, Angew. Chem. **27**, I, 65 (1914); Nitrogen Products Company, D. R. P. 277 773 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 743; Angew. Chem. **27**, II, 587 (1914); Edwin F. Northrup, J. Franklin Inst. **177**, I u. 287 (1914); **178**, 85 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 951 u. 2034; II, 1186; Angew. Chem. **27**, II, 257 [1914]; A. Oechialini, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**, II, 482 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 609; W. Oechsner de Coninck, Rev. chim. pure et appl. **16**, 405 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 740; Oechsner de Coninck und Gérard, Compt. rend. **158**, 1345 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 14; Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, D. R. P. 267 897 (1913); 276 720 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 207; II, 551; Angew. Chem. **27**, II, 41 u. 565 [1914]; F. Olivari, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**, II, 697 (1913); **23**, I, 41 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1055 u. 1056; C. Paal und E. Windisch, Ber. **46**, 4010 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 329; Paul Pascal, Compt. rend. **158**, 37 u. 1895 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 854; II, 452; Paul Pascal und A. Jouniaux, Bll. Soc. Chim. [4] **15**, 312 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1990; Angew. Chem. **27**, II, 43 u. 633 [1914]; Albert Perrier und H. Kamerlingh Onnes, Compt. rend. **158**, 941 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1808; Raoul Pierre Pictet, D. R. P. 272 657 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1616; G. Porlezza, Gazz. chim. ital. **43**, II, 699 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 947; E. Preuß, Stahl u. Eisen **34**, 1370 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 809; Elton L. Quinn und George A. Hulett, J. of Physical. Chem. **17**, 780 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 615; Hugh Ramage, Chem. News **108**, 280 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 333; Rames Chandra Ray, J. Chem. Soc. **105**, 2162 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1423; D. Reichinstein, Z. f. Elektrochem. **20**, 406 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 451; G. Ribaud, Compt. rend. **157**, 1065 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 331; Theodore W. Richards und Marshall W. Cox, J. Am. Chem. Soc. **36**, 819 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1184; Theodore W. Richards und Max E. Lambert, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1329 (1914); Compt. rend. **159**, 248 (1914); Z. anorg. Chem. **88**, 429

Auch in dem vergangenen Jahre sind zahlreiche wissenschaftliche und technische Arbeiten der Herstellung von Wasserstoff gewidmet gewesen, denn außer der Luftschiffahrt benötigt jetzt ja auch weiterhin die Haber'sche Ammoniaksynthese große und billige Mengen dieses Gases. Naturgemäß behandeln die meisten der diesbezüglichen Untersuchungen Probleme, die in dem Jahresberichte über technische Chemie Besprechung finden werden. Ich muß mich darauf beschränken, hier nur das folgende anzuführen.

(1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1029 u. 1423; O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 174 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 118; R. Rossi, Philos. Magazine [6] **26**, 981 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 453; C. Runge und F. Paschen, Physikal. Ztschr. **14**, 1267 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 221; P. Sabatier, Rev. chim. pure et appl. **17**, 185 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 454; Byramji Dorabji Saklatwalla, D. R. P. 270 346 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 931; Angew. Chem. **27**, II, 189 [1914]; Ferdinand Schalkenkamp, D. R. P. 277 339 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 599; Angew. Chem. **27**, II, 609 [1914]; A. Schidlof und A. Karpowicz, Compt. rend. **158**, 1992 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1030; Gerhard C. Schmidt, Chem. News **109**, 38 u. 51 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1052; W. R. Schoeller, J. Soc. Chem. Ind. **33**, 169 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1858; Angew. Chem. **27**, II, 554 [1914]; Günther Schulze, Chem. News **109**, 111 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1327; Paul Schwarzkopf, D. R. P. 276 659 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 446; Angew. Chem. **27**, II, 515 [1914]; George Senter, Chem. News **108**, 249 (1913); Elektrochem. Z. **20**, 241 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 326; Charles Sheard, Philos. Magazine [6] **28**, 170 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1261; Siemens & Halske, D. R. P. 271 842 (1914); 279 132 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1387; II, 1132; Angew. Chem. **27**, II, 619 [1914]; Gebr. Siemens & Co., D. R. P. 273 843 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1907; Oskar Simmersbach, Stahl u. Eisen **33**, 2027 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 707; Lyon Smith, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **62**, 493 (1914); Eng. Min. Journ. **1913**, 603; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1483; George McPhail Smith, Z. anorg. Chem. **88**, 161 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1260; A. Smits, A. Kettner und A. L. W. de Gee, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914, 990; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1222; Société de l'Air Liquide, D. R. P. 272 086 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1383; Angew. Chem. **27**, II, 269 [1914]; Frederick Soddy und Henry Hyman, J. Chem. Soc. **105**, 1402 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 457; H. Speckter, D. R. P. 278 442 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 968; Angew. Chem. **27**, II, 633 [1914]; W. Stahl, Metall u. Erz [2] **11**, 470 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 809; Angew. Chem. **27**, II, 676 [1914]; Arthur Stähler, Ber. **47**, 841 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1549; J. H. Stansbie, J. Soc. Chem. Ind. **32**, 1135 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 747; Angew. Chem. **27**, II, 558 [1914]; J. Stark und R. Künzer, Ann. d. Physik [4] **45**, 29 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 918; Johann Sterba-Böhm, Z. f. Elektrochem. **20**, 289 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 387; W. F. G. Swann, Philos. Magazine [6] **27**, 441 (1914); **28**, 467 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1396; II, 1415; Guy B. Taylor und George A. Hulett, J. of Physical. Chem. **17**, 755 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 614; Albert Teichmann, D. R. P. 279 006 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1011; Angew. Chem. **27**, II, 435 u. 636 [1914]; Isidor Tenenbaum, D. R. P. 276 776 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 517; Angew. Chem. **27**, II, 523 [1914]; The Thiogen Company, D. R. P. 271 002 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1129; Angew. Chem. **27**, II, 224 [1914]; Thomsen Chemical Company, D. R. P. 273 761 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1862; Angew. Chem. **27**, II, 363 [1914]; Georg v. Tischenko, D. R. P. 270 657 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 930; Angew. Chem. **27**, II, 207 [1914]; A. M. Tyndall und G. W. White, Physikal. Ztschr. **15**, 154 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 947; A. Vosmaer, J. Ind. Eng. Chem. **6**, 229 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1533; Angew. Chem. **27**, II, 617 [1914]; Reinhold Freiherr von Walther und Chemische Industrie- & Handels-Gesellschaft m. b. H., D. R. P. 276 431 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 447; Georg Stanley Walpoll, Biochem. J. **8**, 131 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 970; E. Wedekind und P. Hausknecht, Ber. **46**, 3763 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 118; John Morris Weiss, J. Ind. Eng. Chem. **6**, 279 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2208; Hjalmar Westling, Chem. News **109**, 24 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 939; Clarence Weston, D. R. P. 279 009 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1132; Angew. Chem. **27**, II, 619 [1914]; G. W. White, Philos. Magazine [6] **27**, 370 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1242; Albert Wigand, Z. f. Elektrochem. **20**, 38 (1914); Chem. Zen-

tralbl. 1914, I, 859; Ernest Wilson, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 179 u. 343; Chem. Zentralbl. 1914, II, 110 u. 1092; Otto N. Witt, Sprechsaal **47**, 444 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 738; Angew. Chem. **27**, II, 636 [1914]; Wolfram-Lampen-Akt.-Ges., D. R. P. 276 894 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 550; Albert Zavelberg, D. R. P. 277 679 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 742; Angew. Chem. **27**, II, 587 (1914); Roman von Zelcowski, D. R. P. 272 537 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1474; Angew. Chem. **27**, II, 301 [1914] und S. Zinberg, Angew. Chem. **27**, I, 436 [1914].  
<sup>10)</sup> D. R. P. 279 726 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1369; Angew. Chem. **27**, II, 708 [1914].  
<sup>11)</sup> Compt. rend. **159**, 237 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 817.  
<sup>12)</sup> Z. physikal. Chem. **47**, 385 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, I, 1120.  
<sup>13)</sup> D. R. P. 272 609 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1614; Angew. Chem. **27**, II, 302 [1914].  
<sup>14)</sup> D. R. P. 279 582 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1173; Angew. Chem. **27**, II, 708 [1914].

Das Wilibald Näher und Martin Nöding<sup>10)</sup> patentierte Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Metallen in der Hitze ist dadurch gekennzeichnet, daß reiner Wasserdampf ohne Beimengung von Luft auf etwa 1000° überhitzt und über oder durch Kupfer und Eisen, welche in einer Retorte auf ungefähr 800° erhitzt worden sind, in der Weise geleitet wird, daß der Wasserdampf zuerst auf das Kupfer und dann auf das Eisen auftrifft. Die Wiedergewinnung der Metalle aus den Metalloxyden wird dadurch bewirkt, daß der unzersetzte Wasserdampf, welcher nach der Oxydation der Metalle noch in den Retorten sich befindet, zur Bildung von Wassergas in einer auf etwa 800° erhitzten, mit Kohle gefüllten Retorte benutzt und das gebildete Wassergas zuerst über das Eisenoxyd und dann über das Kupferoxyd geleitet wird. Hierauf wird das dabei entstehende Kohlendioxyd wieder in die auf 800° gehaltene, mit Kohle gefüllte Retorte geleitet, wobei jeweils das doppelte Volumen Kohlenoxyd entsteht, welches wieder in der genannten Reihenfolge mit den Metalloxyden in den Retorten in Berührung gebracht wird. — Hier kann auch erwähnt werden, daß G. Chaudron<sup>11)</sup> die älteren Untersuchungen von Preuner<sup>12)</sup> wieder aufgenommen hat, um die Natur der Phasen in den verschiedenen, zwischen Eisen, Wasser, Wasserstoff und den Eisenoxiden möglichen Gleichgewichten sicher festzustellen. Es ergab sich, daß zwischen 300 und 1000° zwei Reihen von Gleichgewichten bestehen, welche die beiden festen Phasen Eisen und Ferroxid und Ferroxid und Ferriferroxid zulassen.

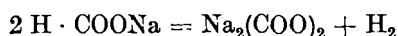
Zur Bereitung von Wasserstoff durch Einwirkung konz. Lösungen von Alkalihydroxyden auf Silicium, Aluminium oder deren Legierungen mit Eisen oder Mangan empfiehlt George François Jaubert<sup>13)</sup>, die Dichte des Gemisches dadurch herabzusetzen, daß man dem Alkalihydroxyd ein geeignetes Emulgiermittel zusetzt, z. B. Paraffin, unverseifbares Fett, Vaseline u. dgl., und die Konzentration der Reaktionsmasse während der ganzen Dauer der Reaktion dadurch konstant zu erhalten, daß man das im Verlaufe der Umsetzung verschwindende Wasser in gleichem Maße immer wieder ersetzt. Man ist dadurch in der Lage, trotz Arbeitens in sehr konz. Lösungen dem Gemische eine starke Leichtflüssigkeit zu erhalten und auf diese Weise eine gleichmäßigere und schnellere Gasentwicklung pro Oberflächeneinheit des Entwicklers zu erzielen.

Ein der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>14)</sup> patentiertes Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserdampfgemischen ist dadurch gekennzeichnet, daß dabei Kontaktmassen verwendet werden, welche neben dem als Katalysator dienenden Metalle oder Oxyde oder Gemischen solcher oder mit anderen Stoffen aktivierende Produkte, insbesondere Sauerstoffverbindungen des Chroms, Thoriums, Urans, Berylliums, Antimons u. dgl. oder Gemische solcher enthalten. Man erreicht mit derartigen Kontaktmassen schon bei verhältnismäßig sehr niedriger Tempe-

ratur und auch mit großen Strömungsgeschwindigkeiten eine praktisch vollständige Umsetzung. Die Massen können jedoch auch bei höherer Temperatur mit Vorteil gebraucht werden, wenn es auch ratsam ist, während der Herstellung und Verwendung solcher Kontaktpräparate Temperaturen von 600° nicht oder doch wenigstens nicht für längere Zeit wesentlich zu überschreiten. — Um Wasserstoff aus Wassergas oder Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung durch Behandeln mit Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren erhalten zu können, ist man, wie in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>15)</sup> beobachtet worden ist, genötigt, zur möglichst vollständigen Entfernung des Kohlenoxyds die Operation ein- oder mehrfach zu wiederholen. Hierbei ist jedesmal für die Absorption eine Abkühlung der heißen Gase auf gewöhnliche Temperatur erforderlich, so daß auch bei sorgfältiger Wärmeregeneration eine beträchtliche Wärmezufuhr erfolgen muß. Es hat sich erkennen lassen, daß sich das Verfahren besonders ökonomisch gestaltet, wenn man unter höherem Drucke arbeitet. Man benutzt z. B. einen Druck von 4—40 Atm., doch kann man mit Vorteil auch noch höhere Drucke anwenden. Gegebenenfalls wiederholt man das Verfahren nach Absorption der Kohlensäure, die man zweckmäßig — schon um eine wiederholte Kompression zu vermeiden — ebenfalls unter Druck vornimmt, sei es mit Wasser, sei es mit den Hydroxyden der Alkalien oder Erdalkalien usw. oder deren Carbonaten, wie Pottasche u. dgl. Man kann so verfahren, daß man die Hauptmenge des Kohlenoxyds aus den Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen unter gewöhnlichem Drucke entfernt und hierauf den Rest unter erhöhtem Drucke umsetzt. Dieses Verfahren ist im besonderen zweckmäßig für die katalytische Darstellung von Ammoniak unter Druck, indem man nach der Absorption des Kohlendioxyds ohne Entspannung den unter Druck stehenden Wasserstoff unmittelbar oder nach weiterer Kompression und Reinigung verwenden kann.

Über die anodische Wasserstoffentwicklung beider Elektrolyse von Methylalkohol und Formaldehyd arbeitete Erich Müller mit Friedrich Hochstetter<sup>16)</sup>. Elektrolysiert man Methylalkohol in alkalischer Lösung, so erhält man an der Anode neben Formaldehyd und Ameisensäure eine erhebliche Menge von Gas, welches vorzugsweise aus Wasserstoff besteht. An Kupferanoden tritt dieser anodische Wasserstoff nicht auf, wohl aber in erheblichem Maße, wenn man nicht Methylalkohol, sondern Formaldehyd elektrolysiert. Hier kann man unter geeigneten Bedingungen an der Anode ebensoviel Wasserstoff entwickeln wie an der Kathode. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung nehmen Müller und Hochstetter an, daß der Formaldehyd in der alkalischen Lösung als Säure wirkt und Ionen  $\text{H}_2\text{CO}_2^-$  bildet, welche an der Anode zu Wasserstoff und Kohlendioxyd entladen werden. Inwieweit dieser Vorgang sich abspielt, hängt von dem Potential der Elektrode ab.

Aus einer umfangreichen, von G. Levi und A. Piva<sup>17)</sup> mitgeteilten Untersuchung über die Herstellung von Wasserstoff aus Salzen der Ameisensäure ist folgendes hervorzuheben: 1. Natriumformiat zersetzt sich im Sinne der Gleichungen:

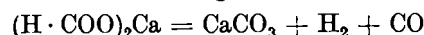


und:



Im ersteren Falle liefert das Salz aus 1 g ungefähr 165 ccm Wasserstoff; im zweiten Falle entstehen ungefähr 330 ccm einer Mischung gleicher Volumina von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Unter 300° findet so gut wie keine Zersetzung statt. Sie beginnt zwischen 300 und 310°, wächst mit der Erhöhung der Temperatur und ist bei 550° fast spontan.

An Zersetzungsprodukten konnten bei Temperaturen von 330—600° festgestellt werden: Oxalat, Carbonat, Kohle, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlendioxyd. Die Bildung des Kohlendioxyds und die Abscheidung der Kohle wächst mit der Erhöhung der Temperatur. Die höchsten Ausbeuten an Wasserstoff werden zwischen 330 und 370° erhalten, wo sie sich den berechneten Werten nähern. 2. Beim Calciumformiat findet unter der Einwirkung von Hitze hauptsächlich eine Zersetzung im Sinne der Gleichung:



statt. Die Zersetzung beginnt bei 400—410° und ist bei 550° sehr stürmisch. Zwischen 400 und 600° konnten aus Produkten der Zersetzung Calciumcarbonat, Kohle, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Methan festgestellt werden. Die Ausbeute an Wasserstoff beträgt ungefähr 25% der Theorie. 3. Bei Versuchen in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd zeigte es sich, daß sich bei der Zersetzung von Natriumformiat als Nebenprodukt Methan bildet, und des weiteren schon bei 360° Kohlendioxyd in merklichen Mengen entsteht. Die Ausbeute an Wasserstoff ist unter diesen Bedingungen sowohl beim Natrium- als auch beim Calciumformiat geringer.

Was oben über den Wasserstoff gesagt wurde, gilt in verstärktem Maße für diejenigen Untersuchungen, welche dem Sauerstoff gewidmet waren, und die daher übergangen werden können.

H. v. Wartenberg und L. Mair<sup>18)</sup> haben den Einfluß des Druckes auf die Ozonbildung bei der stillen elektrischen Entladung studiert und gefunden, daß die aus den Versuchsergebnissen konstruierten Kurven bei 1 Atm. ein scharfes Maximum besitzen. Bei hohen Drucken sinkt die Ozonausbeute offenbar wegen der abnehmenden Ionengeschwindigkeit, da die Ionisierung nach Krüger<sup>19)</sup> proportional der Menge der durch Stoß gebildeten Ionen ist. Die Abnahme der Ausbeute bei geringeren Drucken ist wahrscheinlich durch die bei kleinen Drucken steigende Zersetzung des Ozons zu erklären. — Nach den Untersuchungen von A. Kailan und S. Jahn<sup>20)</sup> ist die Bildung von Ozon mit der Absorption von 34 000 cal. pro Grammolekül verbunden. Wird eine vollständige Umwandlung der elektrischen Energie in die chemische angenommen, so müßte man durch 1 Kilowatt und Stunde 1216 g Ozon erzeugen können. In der Mehrzahl der Fälle ist in den in der Technik verwendeten Ozonisatoren die Ausbeute an Ozon nicht größer als 40 g pro Kilowatt und Stunde, d. h. 3%. Von denjenigen Faktoren, welche auf die Ausbeute an Ozon von Einfluß sein können, sind zu nennen: die Spannung auf den Elektroden, Stromdichte, im Falle des Wechselstromes seine Frequenz, die Konzentration des Ozons, die Temperatur und Konstruktion des Ozonisators, d. h. die Elektrodenform, die Dicke der Luftschicht und das Material der Elektroden. In einer umfangreichen Untersuchung haben nun N. Puschkin und M. Kauchtschew<sup>21)</sup> den Einfluß der Temperatur und der Stromfrequenz auf die Ausbeute des Ozons in einem Ozonisator studiert, welcher nach dem Typus des Apparates von Siemens konstruiert war. Die Versuche lehren, daß bei derselben Frequenz in den Grenzen bis zu 800 Perioden in der Sekunde die Ausbeute, bei Erhöhung der Spannung von 6500—8000 Volt, steigt. Bei gleichbleibender Spannung steigt die Ausbeute an Ozon mit wachsender Frequenz, und zwar bei 6500 Volt bis zu 1240 Perioden in der Sekunde, bei 7000 Volt bis 950 Perioden und bei 8000 Volt bis 660 Perioden. Wird die Frequenz über die angegebenen Zahlen erhöht, so sinkt die Ausbeute, falls die Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft die gleiche bleibt. Die Vergrößerung der Durchströmungsgeschwindigkeit verschiebt das Maximum der Aus-

<sup>18)</sup> Z. f. Elektrochem. **19**, 879 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 221.

<sup>19)</sup> Physikal. Ztschr. **13**, 1040 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 928.

<sup>20)</sup> Z. anorg. Chem. **68**, 243 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1437.

<sup>21)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 576 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 385.

<sup>15)</sup> D. R. P. 271 516 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1233; Angew. Chem. **27**, II, 259 [1914].

<sup>16)</sup> Z. f. Elektrochem. **20**, 367 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 460.

<sup>17)</sup> Ann. Chimica appl. **1**, 1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1380; Angew. Chem. **27**, II, 749 [1914].

beute nach der Seite der größeren Frequenz, und die Erhöhung der Temperatur von 0—28° erhöht die Ausbeuten; bei noch höheren Temperaturen beginnen die Ausbeuten an Ozon zu sinken.

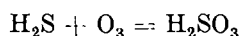
E. H. Riesenfeld hat mit Th. F. Egidius<sup>22)</sup> die Einwirkung von Ozon auf anorganische Schwefelverbindungen eingehend untersucht. Bei hinreichender Menge Ozon werden alle Schwefelverbindungen schließlich bis zum Sulfat oxydiert. Bei Überschuß des Reduktionsmittels bilden sich dagegen niedrigere Oxydationsprodukte, und zwar solche, welche selbst auch wieder vom Ozon angegriffen werden, aber bei Gegenwart des noch niedrigeren Oxydationsprodukts beständig sind. Man findet die folgende Reihe der Oxydationsstufen:

Sulfid—Thiosulfat—Hydrosulfit—Sulfit—Dithionat—Sulfat.  
Polythionate

Bei diesen Reaktionen wirkt Ozon meist mit drei, bisweilen auch mit zwei Sauerstoffatomen (Oxydationszahl 3, bzw. 2) oxydierend, und zwar wurde gefunden:

	Oxydationszahl
1. Sulfidlösungen:	
a) Normales Sulfid und Polysulfid . . . . .	3
b) Hydrosulfit . . . . .	2—3
Es bilden sich: Thiosulfat — wenig Hydrosulfit — Sulfit.	
2. Thiosulfatlösungen:	
a) Neutrale Lösung . . . . .	3
b) Sodaalkalische Lösung . . . . .	2
Es bilden sich: Sulfit — wenig Polythionate — Dithionat — Sulfat.	
3. Sulfitlösungen:	
a) Neutrale Lösung . . . . .	2
b) Bisulfit . . . . .	3
Es bilden sich: wenig Dithionat — Sulfat.	

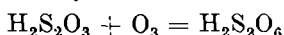
Als Regelmäßigkeit zeigt sich, daß jede der drei untersuchten Schwefelverbindungen mit der Oxydationszahl 2 und 3 oxydiert wird, je nachdem ob man die Reaktion in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung ausführt. Daß die Wasserstoffionenkonzentration auf den Verlauf der Ozonisation von großem Einfluß ist, ist nicht nur eine den Schwefelverbindungen charakteristische Eigentümlichkeit, sondern findet sich auch bei anderen Stoffen, z. B. Kaliumjodid, wieder. Die Erklärung der Reaktionen, bei welchen die Oxydation nach der Oxydationszahl 3 verläuft, macht keine Schwierigkeiten: es sind einfache Anlagerungen von Ozon, wie sie auch in der organischen Chemie vielfach beobachtet worden sind. In dieser Weise erfolgt die Oxydation von Sulfid. Dabei bildet sich nach der Gleichung:



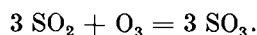
primär Sulfit, welches teilweise durch überschüssiges Sulfid zu Hydrosulfit und Thiosulfat reduziert wird. In ähnlicher Weise wird Thiosulfat in neutraler Lösung nach der Gleichung:



zu Sulfit und Sulfat oxydiert, während die Nebenreaktion:



zur Bildung von Dithionat führt. Analog verläuft auch die Oxydation von primärem Sulfit und von schwefliger Säure zu Sulfat, bzw. zu Schwefelsäure nach der Gleichung:



Es liegt nahe, anzunehmen, daß sich bei allen diesen Reaktionen durch Ozonlagerung zunächst Ozonide bilden, welche aber nicht gefaßt werden können, sondern sich augenblicklich in die isomeren, beständigeren Schwefel-Sauerstoffverbindungen umlagern. Schwieriger ist der Reaktionsverlauf bei der Oxydation von Sulfid in saurer, von Thiosulfat in alkalischer und von Sulfit in neutraler Lösung zu erklären. Hierbei bilden sich die gleichen Reaktionsprodukte, wie bei den soeben besprochenen Reaktionen, aber es tritt als neues Reaktionsprodukt noch Sauer-

stoff hinzu. Daher verläuft die Reaktion nicht mehr nach der Oxydationszahl 3, sondern nach der Oxydationszahl 2—3, bzw. 2. Daß diese niedrigere Oxydationszahl nicht daher rührt, daß neben den obengenannten Reaktionen noch eine katalytische Zersetzung des Ozons hergeht, ließ sich bei der Ozonisation von Thiosulfat in alkalischer Lösung sicher nachweisen. Im gleichen Falle konnte auch wahrscheinlich gemacht werden, daß Ozon nicht etwa primär unter Abgabe von 2 Atomen Sauerstoff an den oxydablen Stoff 1 Atom Sauerstoff gasförmig entwickelt. Als am meisten wahrscheinliche Erklärung für diese Vorgänge bleibt daher die Annahme übrig, daß sich auch bei diesen Reaktionen primär ein sehr unbeständiges Ozonid bildet, welches unter den gewählten Versuchsbedingungen Sauerstoff abspaltet und sich dann in beständigere Schwefel-Sauerstoffverbindungen umlagert. In der Regel reagiert also Ozon mit den niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels in der Weise, daß es als Ganzes aufgenommen wird. Hingegen oxydiert es die niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle in allen bisher untersuchten Fällen immer so, daß nur 1 Atom Sauerstoff oxydierend wirkt, und 1 Mol. Sauerstoff in Gasform entweicht.

In den vorhergehenden Jahresberichten waren die Untersuchungen über die sog. „aktive Modifikation des Stickstoffs“ eingehend besprochen, und es war die Hoffnung ausgesprochen worden, daß weitere Arbeiten eine Klärung der Sachlage bringen möchten. Das ist nun auch, wie aus der folgenden Zusammenstellung der im Berichtsjahre veröffentlichten Untersuchungen hervorgeht, erfolgt. Eine Studie von Erich Tiede und Emil Domcke<sup>23)</sup> lehrte zunächst folgendes: Das von J. B. Strutt u. a. beobachtete gelbe Nachleuchten kommt dem wirklich reinen Stickstoff nicht zu, sondern ist an einen gewissen Gehalt an Sauerstoff gebunden und kann daher nicht mehr als Beweis für aktiven Stickstoff angesprochen werden, ist vielmehr ein ganz außergewöhnlich empfindliches Reagens auf Spuren von Sauerstoff in Stickstoff. Diese gleiche Ansicht wurde auch von Franz Fischer<sup>24)</sup> vertreten, der die Frage der Aktivierung von Stickstoff bei elektrischen Entladungen ebenfalls verneinend beantwortet. — In einer weiteren Untersuchung stellten Erich Tiede und Emil Domcke<sup>25)</sup> fest, daß für bestimmte Drucke in einem bestimmten Temperaturintervall, den Dissoziationsverhältnissen des Kupferoxyds entsprechend — es wurde aus Bombenstickstoff mittels heißen Kupfers der Sauerstoffrest soweit als möglich zu entfernen gesucht —, durch Absorption der Sauerstoffspuren das gelbe Nachleuchten beseitigt und durch Zumischung von Sauerstoff wieder hervorgerufen werden kann. An einigen Beispielen konnte gezeigt werden, daß gewisse, von Strutt einer chemisch aktiven Stickstoffmodifikation zugeschriebene Erscheinungen bei Verwendung von reinem Stickstoff ausbleiben, beim Zumischen von Sauerstoff durch den dann leuchtenden Stickstoff aber hervorgerufen werden. Alle diese Ergebnisse zwangen zu der Annahme, daß bei fortschreitender Reinigung des Stickstoffs, insbesondere von Sauerstoff, das gelbe Nachleuchten zunächst abnimmt und schließlich verschwindet, und daß es also wenig wahrscheinlich ist, daß sich nach der Strutt'schen Methode eine chemisch-aktive Modifikation des Gases bildet. Nachdem dann A. Koenig und E. Elöd<sup>26)</sup> über die Fortsetzung ihrer im vorigen Jahresberichte besprochenen Untersuchungen berichtet hatten, teilten H. B. Baker und R. J. Strutt<sup>27)</sup> mit, daß sie bei der Wiederholung der Versuche von Tiede und Domcke im Gegensatz zu deren Angaben auch bei dem aus Kaliumazid entwickelten Stickstoff das Nachleuchten vollkommen deutlich hatten beobachten können. Was die Mitwirkung des Sauerstoffs beim Nachleuchten des Stickstoffs anbetreffe, so sprächen dagegen nach ihrer Ansicht auch die folgenden Gründe: Es ist festgestellt, daß kalter Phosphor bei genügend langer

<sup>23)</sup> Ber. 46, 4095 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 332.

<sup>24)</sup> Ber. 46, 4103 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 333.

<sup>25)</sup> Ber. 47, 420 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 851.

<sup>26)</sup> Ber. 47, 516 u. 523 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1056 u. 1057.

<sup>27)</sup> Ber. 47, 801 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1483.

<sup>22)</sup> Z. anorg. Chem. 85, 217 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1148.



Einwirkung den Sauerstoff praktisch vollkommen aus dem Stickstoff entfernt, und daß so behandelter Stickstoff trotz alledem noch die Erscheinungen des Nachleuchtens zeigt. Auch Stickstoff, welcher lange Zeit in der Entladungsröhre über einer flüssigen Kalium-Natriumlegierung gestanden hat, gibt die Erscheinungen des Nachleuchtens. Nach Ansicht von Baker und Strutt sind die etwa verbleibenden Mengen Sauerstoff im Stickstoff viel zu klein, als daß sie die mit dem aktiven Stickstoff eintretende Cyanbildung zu erklären vermöchten. Des weiteren glaubte J. de Kowalski<sup>28)</sup>, mit sorgfältig gereinigtem Stickstoff das Auftreten der von Strutt beobachteten Leuchterscheinungen auf „aktiven Stickstoff“ zurückführen zu können. Er bereitete das Gas durch Erhitzen von Ammoniumchloridlösung mit Kaliumnitrit, behandelte es mehrmals mit Kaliumhydroxyd, dann bei Rotglut mit Kupferspänen und trocknete es schließlich mittels Schwefelsäure und Phosphorperoxyd. Eine weitere Reinigung erfolgte in einer vorher luftleer gepumpten Röhre durch Erhitzen auf 200° und Erzeugung einer elektrischen Entladung, bei der Platin als Anode und destilliertes Kalium als Kathode diente. Der auf diese Weise gereinigte Stickstoff zeigte, wenn man den Glasballon, in dem er sich befand, mit einer Kupferspirale umgab und in dieser starke elektrische Ströme von hoher Frequenz erzeugte, eine ringförmige Lumineszenz. Wenn der Druck, unter welchem die oszillierende Entladung im Stickstoff vor sich ging, kleiner war als  $5 \times 10^{-4}$  mm, hing das Aussehen der Leuchterscheinung von der Intensität des induzierten elektrischen Feldes ab. Bei verhältnismäßig schwachem Felde erhielt man eine ringförmige Entladung; wendete man dagegen ein starkes elektrisches Feld an, so erhielt man mehrere konz. Lichtringe von verschiedener Färbung und verschiedenem Spektrum. In beiden Fällen tritt im Spektrum deutlich das des Quecksilbers auf. Unterbricht man im ersten Falle den Strom, so beobachtet man die von Strutt u. a. beschriebene orangefarbene Phosphoreszenz des Gases, deren Spektrum dem des „aktiven Stickstoffs“ entspricht. Bei Anwendung eines sehr starken elektrischen Stromes finden bei Stromunterbrechung in dem Gase kleine, unter Aufleuchten vor sich gehende Explosionen statt, und das beobachtete Spektrum ist das des Quecksilbers, so daß sich unter diesen Bedingungen nach der Ansicht von de Kowalski ein explosives Nitrid bildet. Die Lösung der Frage schien noch verwickelter zu werden durch eine neue Mitteilung, die H. B. Baker und R. J. Strutt<sup>29)</sup> veröffentlichten, und in der sie mit Bezug auf die Arbeiten von Tiede und Domcke feststellten, daß auch der durch Erhitzen von Barium- und Calciumazid hergestellte Stickstoff das Nachleuchten mit aller Deutlichkeit zeigt, und daß sie die weiteren Versuche von Tiede und Domcke nicht zu reproduzieren vermochten. Obwohl der Bombenstickstoff der Reihe nach über Phosphorsäureanhydrid, erhitztes Kupfer und Phosphorsäureanhydrid in die Entladungsröhre geleitet wurde, und sämtliche Teile des Apparats durch Zusammenschmelzen miteinander vereinigt waren, war die Erscheinung des Nachleuchtens während des ganzen Versuches äußerst glänzend, eine Erscheinung, die nach Tiede und Domcke innerhalb des gesamten Temperaturbereichs von 370–470° hätte verschwinden, bzw. abgeschwächt wieder auftreten sollen. Nach der Ansicht von Baker und Strutt waren sämtliche Betrachtungen über das Nachleuchten bedeutungslos gegenüber der Hauptfrage, ob eine „aktive Modifikation des Stickstoffs“ überhaupt existiert, und diese Frage mußte bejaht werden, da in einer ganzen Reihe von Fällen stickstofffreie Stoffe mit dem „aktiven Stickstoff“ leicht zur Reaktion gebracht werden konnten. So wurde schon bei mäßiger Temperatur Reaktion mit Natrium, Quecksilber, Zink, Cadmium, Arsen und Schwefel beobachtet, wobei Nitride entstanden, welche bei der Destillation mit Kalilauge Ammoniak liefern. Und in gleicher Weise ergaben Acetylen, Benzol, Pentan, Methylbromid, Äthylchlorid, Äthyljodid, Chloroform, Bromoform, Äthylidenchlorid und Äther deutlich

Blausäure. — Man sieht, die Verhältnisse lagen sehr verwickelt, und um eine Entscheidung herbeizuführen, entschlossen sich Tiede und Domcke, mit ihren Apparaten nach London zu fahren und dort mit Strutt und Baker gemeinschaftlich Versuche anzustellen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in einer gemeinschaftlichen Mitteilung von H. B. Baker, Erich Tiede, R. J. Strutt und Emil Domcke<sup>30)</sup> niedergelegt und lehrt, daß beide Parteien recht hatten, wenn sie ihren Standpunkt so energisch vertraten. Es scheint, daß eine Probe von Stickstoff leichter zum Leuchten gebracht werden kann, wenn sie mit einer Spur von Sauerstoff vermischt ist. Unter den Bedingungen jedoch, unter welchen Baker und Strutt gearbeitet hatten, zeigt auch der reinste zur Verwendung gelangte Stickstoff ein glänzendes Leuchten. Möglicherweise, so lautet die Zusammenfassung der Ergebnisse, besteht die Wirkung der unendlich geringen Menge von Sauerstoff darin, daß die Bedingungen der Entladung für die Erzeugung von aktivem Stickstoff günstiger werden<sup>31)</sup>.

Nach den Versuchen von F. H. Newman<sup>32)</sup> werden Stickstoff und Wasserstoff von einer Natrium-Kaliumlegierung, wenn sie zur Kathode in einer Entladungsröhre gemacht wird, beim Durchgange des Stromes absorbiert. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn die Natrium-Kaliumlegierung die Rolle der Anode spielt, wenn auch die Absorption im Verhältnis zur durchgehenden Elektrizitätsmenge im ersten Falle größer ist als im zweiten. In ähnlicher Weise absorbiert Quecksilber als Kathode oder Anode Sauerstoff. In allen Fällen nimmt der Betrag der Absorption im Verhältnis zur Elektrizitätsmenge mit abnehmendem Drucke zu.

Über die elektrische Leitfähigkeit von flüssiger Luft unter dem Einfluß von  $\alpha$ -Strahlen berichten J. C. McLennan und David A. Keys<sup>33)</sup>. Flüssige Luft ist, frisch filtriert, ein vorzüglicher Isolator; ihre Leitfähigkeit ist, wenn keine andere ionisierende Strahlung als die der Erde zur Einwirkung kommt, die gleiche wie die gewöhnlicher reiner Luft bei Atmosphärendruck. Der Sättigungsstrom, welchen man in Luft bei gewöhnlichem Drucke durch vollständige Absorption der von einer mit Polonium bedeckten Platte emittierten  $\alpha$ -Strahlung erhält, ist ungefähr 16mal so groß wie der Maximalstrom, welchen man mit sehr hohen Feldern erhält, wenn die Strahlung in Luft bei 101 Atm. Druck absorbiert wird; er ist ungefähr 576mal so groß wie der Maximalstrom, welchen man in flüssiger Luft beobachtet, wenn die Ionisation durch die gleiche Strahlung erzeugt wird. Die Beweglichkeit des in Luft bei 116 Atm. durch  $\alpha$ -Strahlen erzeugten positiven Ions ergab sich zu 0,000 5294 cm/sec pro Volt/cm, während die Beweglichkeit des negativen Ions zu 0,000 6217 cm/sec pro Volt/cm gefunden wurde, also 1,18mal größer als die des ersteren ist. — Hier mag auch noch ganz kurz darauf hingewiesen werden, daß L. Verain<sup>34)</sup> die Dielektrizitätskonstante der Luft neu bestimmt und für Luft unter 76 cm Druck die folgenden Werte erhalten hat:

Temp.	DE.
9°	1,000 567 $\pm$ 0,000 002
11°	560
17°	548
22°	1,000 539 $\pm$ 0,000 002
29°	526
37°	516
47°	1,000 495 $\pm$ 10,000 002
58°	481
70°	463

<sup>30)</sup> Ber. 47, 2283 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 859. Vgl. auch noch die Mitteilung von Erich Tiede und Emil Domcke, Ber. 47, 2284 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 859.

<sup>31)</sup> Vgl. auch noch die von T. Martin Lowry, Philos. Magazine [6] 28, 412 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1381, veröffentlichte Untersuchung über „eine oxydierbare Modifikation des Stickstoffs“. Nach dem, was oben mitgeteilt worden ist, erübrigt es sich, auf diese Arbeit einzugehen.

<sup>32)</sup> Proc. Roy. Soc. 90, A, 499 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1341.

<sup>33)</sup> Philos. Magazine [6] 26, 876 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 221.

<sup>34)</sup> Ann. phys. [9] 1, 244 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 379.

<sup>28)</sup> Compt. rend. 158, 625 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1542.

<sup>29)</sup> Ber. 47, 1049 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1809.

Die spez. Wärme  $c_p$  der Luft zwischen 1 und 200 Atm. Druck hat L. Holborn mit M. Jakob<sup>35)</sup> zu folgenden Werten ermittelt:

$P(\text{kg/qcm})$	1	25	50	100	150	200
	0,2415	0,2490	0,2554	0,2690	0,2821	0,2925.

Diese Werte stimmen nicht mit den älteren Versuchen von Lussana überein, dagegen sehr gut mit den Zahlen, welche man aus dem Joule-Thomson'schen Effekt nach neuen Versuchen von Noell<sup>36)</sup> berechnen kann.

R. J. Strutt<sup>37)</sup> konnte bei einer Nachprüfung der Versuche von Collie und Patterson<sup>38)</sup> das von diesen Forschern erhaltene Resultat — die angebliche Bildung von Neon oder Helium aus Wasserstoff unter dem Einflusse einer elektrischen Entladung — nicht bestätigen. Auch bei der Bestrahlung von Kaliumsalzen mit Kathodenstrahlen konnte, im Gegensatz zu den Angaben von J. J. Thomson<sup>39)</sup> spektralanalytisch das Auftreten von Helium oder Neon nicht nachgewiesen werden.

Wie Walther Feld<sup>40)</sup> zeigt, setzen sich Schwefelwasserstoff und schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel, und ohne daß sich vorher ein Sulfid bildet, schnell in Gegenwart eines Thiosulfates um. Zur Erzielung der vollständigen Oxydation des Schwefelwasserstoffes ist es notwendig, daß auf 2 Mol. Schwefelwasserstoff wenigstens 1 Mol. schwefliger Säure, bzw. auf 1 Gewichtsteil Schwefelwasserstoff wenigstens 1 Gewichtsteil schwefliger Säure vorhanden sind. Ein Überschuß an schwefliger Säure schadet nichts, denn er wird durch das Thiosulfat vollständig, und zwar hauptsächlich unter Bildung von Polythionat und gelegentlich etwas Sulfat gebunden. Die Vollständigkeit der Reaktion wird nicht gestört, wenn neben Schwefelwasserstoff auch Ammoniak im Gase vorhanden ist. Nur muß in diesem Falle die Zufuhr an schwefliger Säure entsprechend dem Ammoniakgehalte gesteigert werden, und zwar um mindestens 2 Gewichtsteile auf 1 Gewichtsteil Ammoniak.

A. H. W. Aten<sup>41)</sup> setzte seine, schon im vorigen Jahresberichte besprochenen Arbeiten über eine dritte Schwefelmolekülart fort. Zur Prüfung der Umwandlung  $S_\pi \rightarrow S_\mu$  wurde Schwefel auf 130° erwärmt, mit Schwefeldioxyd behandelt und schnell in Wasser gekühlt. Dabei zeigte es sich, daß der Gehalt an  $S_\pi$  ziemlich schnell abnimmt, während der Gehalt an  $S_\mu$  zunimmt, und daß sich später auch die Menge von  $S_\mu$  verringert. Hieraus ergibt sich, daß  $S_\pi$  sich in  $S_\mu$  umwandelt, was jedoch nicht ausschließt, daß auch ein Teil des  $S_\pi$  sich in  $S_\lambda$  umwandelt. Zu gleicher Zeit wird  $S_\lambda$  sich in  $S_\pi$  transformieren. — Was den Einfluß verschiedener Katalysatoren, wie Schwefeldioxyd, Ammoniak und Jod, auf das Gleichgewicht  $S_\mu \rightleftharpoons S_\pi \rightleftharpoons S_\lambda$  anbetrifft, so verschiebt sich das Gleichgewicht bei Anwesenheit von Ammoniak stark bei der Abkühlung, so daß nur eine geringe Menge  $S_\mu$  übrig bleibt. Das Mengenverhältnis  $S_\pi : S_\lambda$  ist ganz anders, als bei dem mit Schwefeldioxyd behandelten Schwefel, und die Umwandlung von  $S_\pi$  durch Ammoniak wird viel stärker beschleunigt als die Umwandlung von  $S_\mu$ . Durch Zusatz von Jod nimmt die Menge  $S_\mu$  zu, die Menge  $S_\pi$  dagegen ab, wenigstens bei niedriger Temperatur; oberhalb 160° ist der  $S_\pi$ -Gehalt mit und ohne Zusatz von Jod nahezu gleich. Die Geschwindigkeit der Umwandlung  $S_\pi \rightarrow S_\mu$  ist bei Anwesenheit von Jod etwa ebensogroß als ohne dieses. — Der von Aten als eine besondere Schwefelart betrachtete Stoff, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er sich im erhitzten und schnell gekühlten Schwefel vorfindet und beim Aufbewahren des Schwefels in  $S_\mu$  verwandelt, wird von Smith und

Holmes<sup>42)</sup> als eine Form von  $S_\mu$  betrachtet. Es steht außer Zweifel, daß der harte und weiche  $S_\mu$  von Smith und Holmes verschiedene Zustände dieses Stoffes darstellen; es wird aber dann nicht zulässig sein, beide Zustände als amorph zu bezeichnen. Und so bleibt keine andere Wahl, als anzunehmen, daß entweder der weiche und amorphe  $S_\mu$  eine verschiedene molekulare Beschaffenheit haben, d. h. daß eine dieser Phasen nicht aus  $S_\mu$ , sondern aus anderen Molekülen besteht, oder daß nicht beide amorph sind, sondern daß der weiche  $S_\mu$  flüssig (oder amorph), der harte  $S_\mu$  dagegen krystallinisch ist. — A. ten hat früher schon beobachtet, daß  $S_\mu$  in Schwefelchlorür eine geringe Löslichkeit besitzt, und daß er sich aus diesen Lösungen ohne merkliche Verzögerungen abscheidet. Daraus geht hervor, daß die Lösungen keine großen Mengen  $S_\mu$  enthalten können. Ganz abgesehen von der Ausscheidungsgeschwindigkeit von  $S_\mu$  kann man aber den Versuchen mit Chlorschwefel ein Argument für die Anwesenheit einer dritten Molekülart entnehmen, da die Löslichkeit von  $S_\mu$  in Schwefelchlorür gering ist, nämlich kleiner als 0,04% gefunden wurde. — Was weiter das Gleichgewicht  $S_\lambda \rightleftharpoons S_\pi$  in Lösungen von Schwefelkohlenstoff anbetrifft, so zeigt es sich, daß in diesem Lösungsmittel tatsächlich eine Umwandlung stattfindet. Wird  $S_\mu$  mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, und die entstehende Lösung nach verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an  $S_\lambda$  und  $S_\mu$  untersucht, so läßt es sich schon bald an der gelben Farbe erkennen, daß die Lösungen  $S_\pi$  enthalten. Man findet also beim Extrahieren immer eine geringe Menge  $S_\lambda$  und  $S_\mu$ . Im Anschluß an diese Versuche hat dann A. H. W. Aten<sup>43)</sup> den von Engel<sup>44)</sup> beschriebenen Schwefel von neuem und besonders auf seine Löslichkeit hin, und zwar mit den folgenden Ergebnissen, untersucht: Außer  $S_\lambda$ , dem gewöhnlichen, rhombischen Schwefel, und  $S_\mu$ , dem unlöslichen, amorphen Schwefel, existieren noch zwei Schwefelarten; die eine ist  $S_\pi$  von Magnus, die andere  $S_\mu$  von Engel.  $S_\pi$  entsteht, wenn Schwefel über den Schmelzpunkt erhitzt und dann schnell abgekühlt wird, bzw. bei dem Erwärmen von Lösungen von  $S_\lambda$  in Chlorschwefel; in anderen Lösungsmitteln, wie z. B. in Schwefelkohlenstoff, bildet sich  $S_\pi$  sehr langsam aus  $S_\lambda$ . Die Lösungen von  $S_\pi$  unterscheiden sich von solchen von  $S_\lambda$  durch ihre stark gelbe Farbe, und der feste  $S_\pi$  unterscheidet sich vom festen  $S_\lambda$  und  $S_\mu$  durch seine hochgelbe Farbe und seine Krystallform. Aus den Löslichkeitsverhältnissen folgt, daß  $S_\pi$  und  $S_\mu$  andere Moleküle sind als  $S_\lambda$ , und zwar sind die Molekülgrößen für  $S_\lambda : S_\mu$ , für  $S_\pi : S_\mu$  und für  $S_\pi$  wahrscheinlich  $S_\lambda : S_\mu$  und  $S_\pi$  verwandeln sich durch Schütteln mit Kalilauge teilweise in  $S_\lambda$  und  $S_\mu$ , wobei  $S_\pi$  etwa viermal so schnell umgewandelt wird als  $S_\mu$ . Die Umwandlung findet auch unter der Einwirkung von Ammoniak statt, doch bildet sich in Gegenwart von Toluol unter diesen Bedingungen nur  $S_\lambda$ . Der feste  $S_\pi$  wandelt sich im Dunkeln allmählich, im Lichte schneller in  $S_\mu$  und  $S_\lambda$  um, und dabei ist die gebildete Menge  $S_\lambda$  im Lichte größer als im Dunkeln.

Der Einfluß des Tellurs auf die Lichtempfindlichkeit des Selen ist von Abonenc<sup>45)</sup> studiert worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die relative Empfindlichkeit für die verschiedenen Strahlungen sich ziemlich stark mit dem Gehalte des Selen an Tellur ändert. Während z. B. eine Zelle aus reinem Selen empfindlicher für Grün als für Rot ist, zeigt eine Zelle aus Selen mit 1% Tellur für beide Strahlenarten annähernd die gleiche Empfindlichkeit; bei steigendem Gehalte an Tellur wird die Empfindlichkeit für Rot immer größer als für Grün. Die Empfindlichkeit für weißes Licht nimmt mit steigendem Gehalte an Tellur immer mehr ab, ebenso wie diejenige für grünes Licht. Die Gegenwart von Seleniden sowohl in reinem Selen als auch in tellurhaltigem ist ohne merkbaren Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit.

<sup>35)</sup> Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914, 213; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1329.

<sup>36)</sup> Sitzungsber. Bayer. Akad. 1913, 13.

<sup>37)</sup> Proc. Roy. Soc. 89, A, 499 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1058.

<sup>38)</sup> J. Chem. Soc. 103, 419 (1903); Chem. Zentralbl. 1903, I, 2093.

<sup>39)</sup> Proc. Roy. Soc. 89, A, 1 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1103.

<sup>40)</sup> D. R. P. 272 474 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1468; Angew. Chem. 27, II, 337 [1914].

<sup>41)</sup> Z. physikal. Chem. 86, 1 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 848.

<sup>42)</sup> Z. physikal. Chem. 42, 468 (1902); 54, 257 (1905); Chem. Zentralbl. 1903, I, 274; 1906, I, 635.

<sup>43)</sup> Z. physikal. Chem. 87, 321 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1023.

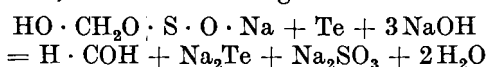
<sup>44)</sup> Compt. rend. 112, 866 (1914).

<sup>45)</sup> Compt. rend. 159, 41 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1143.

Aus Untersuchungen, welche L. Tschugajew mit W. Chlopin<sup>46)</sup> über die Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Tellur und Selen ausgeführt, ist folgendes hervorzuheben. Beim Schütteln von Tellur mit einer alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit in zugeschmolzenem Reagensglase oder im Wasserstoffstrom unter Erwärmen auf dem Wasserbade geht das Tellur allmählich in Lösung, indem sich die Flüssigkeit zunächst intensiv violett färbt, um sich schließlich nach Auflösen des gesamten Tellurs zu entfärben. Beim Erkalten wird ein reichlicher, aus farblosen Nadeln, bei langsamer erfolgendem Abkühlen aus größeren prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag abgeschieden, der aus Natriumtellurid,  $\text{Na}_2\text{Te}$ , besteht und wahrscheinlich ein Hydrat desselben darstellt, da eine Behandlung mit Alkohol Verwitterung hervorruft und bewirkt, daß die Krystalle naß werden. Öffnet man das zugeschmolzene Reagensglas an der Luft, so tritt die rotviolette Färbung sofort wieder auf, und nach einigen Augenblicken fängt die Ausscheidung von schwarzem Tellurpulver an. Die Mutterlauge des gebildeten Natriumtellurides enthält außer Hydrosulfit und Natriumhydroxyd noch Natriumsulfid und -sulfit. Der Gang der Reaktion dürfte sich folgendermaßen gestalten: Zunächst findet Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Tellur und somit Bildung von Natriumtellurid statt, welches dann seinerseits weitere Mengen von Tellur auflöst, wobei die charakteristisch farbigen Polytelluride entstehen; diese werden durch Natriumhydrosulfit ebenfalls zu Natriumtellurid, und zwar wohl im Sinne der Gleichung:

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{Te} + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{Te} + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

reduziert. Nicht unwahrscheinlich ist es, daß, wie nach Binz<sup>47)</sup> bei Schwefel, auch hier in erster Linie eine Anlagerung des Tellurs an die „Sulfoxylgruppe“ stattfindet, und daß die hierbei entstehende unbeständige Verbindung  $\text{OS} \cdot (\text{ONa}) \cdot (\text{TeNa})$  alsdann durch Natriumhydroxyd in Natriumtellurid und -sulfit gespalten wird. Die Bildung von Natriumsulfid dagegen dürfte von einer Selbstzersetzung des Natriumhydrosulfites herrühren. Dieses Sulfid findet sich nicht unter den Reaktionsprodukten, wenn man Tellur in formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Rongalit) und 10%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom auflöst. Hier enthält die Mutterlauge nach Vollendung der Reaktion außer Natriumtellurid nur noch Natronlauge und Natriumsulfit, so daß Umsetzung im Sinne der Gleichung:



eingetreten ist. — Elementares Selen löst sich in alkalischen Lösungen von Natriumhydrosulfit und formaldehydsulfoxylsaurem Natrium etwas langsamer als Tellur. Dabei bildet sich in ganz analoger Weise Natriumselenid sowie Natriumsulfit und -sulfid, bzw. Natriumsulfit allein. — Von Schwefel geht nur sehr wenig in eine alkalische Lösung von Natriumhydrosulfit über. — Die Reaktion zwischen Tellur und Selen und einer alkalischen Hydrosulfitlösung verläuft in kleinen Mengen in zugeschmolzenen Reagensgläsern so schnell und glatt, daß sie als Vorversuch zur Darstellung von Natriumtellurid, bzw. -selenid Verwendung finden kann.

E. Marchand<sup>48)</sup> hat die Oberflächenspannung und molekulare Komplexität des Chlors zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht und die Oberflächenspannung des flüssigen Chlors durch Messung der capillaren Aufstiegshöhe bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Aus den Resultaten ist zu entnehmen, daß die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung sich durch die Gleichung:

$$a = 21,70 [1 - 0,007742 \cdot t] \text{ Dyn/cm}$$

wiedergeben läßt. Nach dieser Formel wird die Oberflächenspannung bei 129,2° Null, während die kritische Temperatur 143,9° beträgt. Außerdem wurde konstatiert,

daß Chlor eine normale Flüssigkeit darstellt, die zwischen 0 und 50° nicht assoziiert ist.

Nach Löwig und nach Roozeboom entspricht das Bromhydrat der Zusammensetzung  $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , während für das Chlorhydrat ein niedrigerer Wassergehalt gefunden worden ist. Thermische Beobachtungen führten nun H. Giran<sup>49)</sup> zu der Formel  $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , und es gelang auch, diese durch die chemische Analyse des über Kaolin zentrifugierten Hydrates zu bestätigen.

V. Kohlschütter hat mit A. Frumkin<sup>50)</sup> über die Umwandlung von Phosphordampf in der Glimmentladung gearbeitet und feststellen können, daß man durch Veränderung des Zerteilungsgrades verschiedenartige, vollkommen homogen aussehende Produkte von rotem Phosphor erhält. Der sich bei Abwesenheit von fremden Gasen an den Wänden der Entladungsröhre abscheidende Phosphor stellt einen gleichmäßigen Überzug dar, welcher aber zweifellos disperser Natur ist. Helium und Argon von 0,5 mm Druck rufen eine Auflockerung hervor, und zwar Argon stärker als Helium; gleichzeitig tritt Absorption des indifferenten Gases ein. Bei Gegenwart von Wasserstoff und Stickstoff bilden sich Verbindungen, welche von den Ablagerungen aufgenommen werden, ohne daß die scheinbare Homogenität des entstehenden Produktes aufgehoben wird. Beim Erhitzen gehen alle diese recht verschieden gefärbten Überzüge in den gewöhnlichen roten Phosphor über, und die Unterschiede verschwinden. Die zuerst entstehenden dispersen Abscheidungen bestehen wahrscheinlich, ebenso wie der aus überhitztem Dampfe gebildete Phosphor aus Hittorfischem Phosphor. Der gewöhnliche rote Phosphor ist ebenfalls als dispers und als Sinterungsprodukt aufzufassen. — Über die Bildung von rotem Phosphor durch Oxydation von Phosphordampf berichteten ebenfalls V. Kohlschütter und A. Frumkin<sup>51)</sup>. Wird vollkommen trockener Sauerstoff mit Phosphordampf gemischt, so überzieht sich die Rohrwand nach kurzer Zeit mit einem gelben bis gelbbraunen, klar durchsichtigen Beschlag, genau wie es sonst unter der Einwirkung des Glimmstromes geschieht. Nachdem mehrere Anteile von Sauerstoff aufgenommen worden sind, tritt plötzlich, als wenn ein Übersättigungszustand aufgehoben würde, eine Trübung auf, und die Abscheidung setzt sich in Gestalt einer orangefarbenen trüben Kruste auf den Wänden fest. Die eingehende Prüfung dieser Beobachtungen führte Kohlschütter und Frumkin zu den folgenden Ergebnissen: Durch vorsichtige Oxydation von Phosphordampf bei gewöhnlicher Temperatur gelangt man zu rotem Phosphor. Wenn gasförmiger Sauerstoff in sehr kleiner Konzentration langsam zum gesättigten Dampfe tritt, kann ein bereits dunkelrotes, homogenes und durchsichtiges Produkt erhalten werden, das als eine Verbindung angesehen werden muß, welche den roten Phosphor vorgebildet enthält und durch Abspaltung eines Sauerstoff und Phosphor enthaltenden Teiles in ihn übergeht. Hierdurch bildet das primäre rote Produkt ein Analogon zu Zwischenprodukten, welche bei der Umwandlung von gewöhnlichem Phosphor durch Phosphorjodür und -tribromid auftreten, sich aber von jenem dadurch unterscheiden, daß bei der Bildung des roten Phosphors aus ihnen Bestandteile abgespalten werden, welche aufs neue mit gewöhnlichem Phosphor reagieren und so zu einer Übertragungskatalyse führen, während dort wahrscheinlich ein niederes Oxyd abgetrennt wird, welches in anderer Weise zerfällt.

P. W. Bridgman<sup>52)</sup> macht Mitteilung über zwei neue Phosphormodifikationen, welche er bei einer Untersuchung über den Einfluß von starken Drucken auf den Schmelzpunkt von gewöhnlichem Phosphor aufgefunden hat und als „weißer Phosphor II“ und „schwarzer Phosphor“ bezeichnet. Der „weiße Phosphor II“, welcher wahrscheinlich hexa-

<sup>46)</sup> Ber. 47, 1269 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1917.

<sup>47)</sup> Ber. 38, 2051 (1905).

<sup>48)</sup> J. Chim. phys. 11, 573 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 14.

<sup>49)</sup> Compt. rend. 159, 246 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 815.

<sup>50)</sup> Z. f. Elektrochem. 20, 110 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1154.

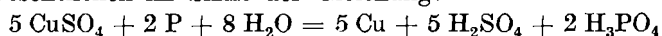
<sup>51)</sup> Ber. 47, 1088 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1809.

<sup>52)</sup> J. Am. Chem. Soc. 36, 1344 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1025.



gonal ist, wurde aus gewöhnlichem Phosphor bei 60° durch Erhöhung des Druckes auf 11 000 kg/qcm erhalten, bei welchem Drucke eine diskontinuierliche Volumänderung stattfindet. Aus der Bestimmung einer Anzahl von Punkten auf der Übergangskurve der beiden Modifikationen für Temperaturen bis hinab zu 0° und aus den Messungen der entsprechenden Volumänderungen konnten die latente Wärme und die Änderung der inneren Energie beim Übergange einer Form in die andere ermittelt werden. Durch Extrapolation ergibt sich, daß bei Atmosphärendruck ein Übergangspunkt bei ungefähr — 80° liegt; dieser umkehrbare Übergangspunkt ließ sich experimentell bei — 76,9° verwirklichen. „Schwarzer Phosphor“ wird irreversibel aus gewöhnlichem Phosphor bei 200° und unter einem Drucke von 12 000 kg/qcm erhalten; auffallend ist seine hohe Dichte von 2,691. Er fängt nicht von selbst Feuer, wird durch Stoß nicht entzündet, ist in reinem Zustande durchaus luftbeständig, wird durch kalte Salpetersäure angegriffen, von Schwefelsäure nicht merklich verändert und von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst. Er ist krystallin, nicht regulär, weist die Härte 2 auf, verdampft beim Erhitzen im geschlossenen Glasrohre und kondensiert sich in Form von rotem und gewöhnlichem Phosphor; die spez. Wärme wurde zu 0,170 cal/g bei konstantem Drucke zwischen 30 und 100° ermittelt. Er ist ein guter Wärmeleiter und im Gegensatz zum gewöhnlichen und roten Phosphor ein ziemlich guter Leiter der Elektrizität; der spez. Widerstand bei 0° beträgt 0,711 Ohm/cm und nimmt mit zunehmender Temperatur sehr schnell ab. Weiter ist zu erwähnen, daß der „schwarze Phosphor“ schwach diamagnetisch, und zwar schwächer diamagnetisch als der gewöhnliche und der rote Phosphor ist; für die magnetische Permeabilität ergab sich der Wert  $-0,28 \cdot 10^{-6}$ . Alle Versuche, diese beiden neuen Modifikationen noch auf einem anderen Wege als dem beschriebenen herzustellen, verliefen erfolglos.

Obwohl Phosphor ein typisches nicht metallisches Element ist, deutet die Tatsache, daß er aus Lösungen von Metallsalzen die Metalle, z. B. Platin, Gold, Silber, Quecksilber und Kupfer, ausfällt, darauf hin, daß diese Fällung ein ähnlicher Vorgang ist wie die Ausfällung eines Metalles durch ein anderes, das in der Spannungsreihe „höher“ steht. R. M. Bird und S. H. Diggs<sup>53)</sup> suchten, experimentelle Stützen für diese Anschauung beizubringen. Um den Mechanismus der Abscheidung von Kupfer aus Kupfersulfat durch Phosphor aufzuklären, wurde nach längerer Einwirkung des Phosphors sowohl die Kupfersulfatlösung als auch der am Phosphor ausgeschiedene Niederschlag qualitativ und quantitativ untersucht. Die Lösung enthielt außer Schwefelsäure viel Phosphorsäure, einen deutlichen Betrag von phosphoriger Säure, Spuren von unterphosphoriger Säure und kein Kupfer; der Niederschlag andererseits bestand zur Hauptsache aus Kupfer und enthielt außerdem zwischen dem Phosphor und dem Kupferniederschlag eine dünne Schicht von Kupferphosphid. Die quantitativen Ergebnisse zeigen, daß die Ausfällung im wesentlichen im Sinne der Gleichung:



erfolgt. Ferner ließ sich feststellen, daß die Bildung von Kupferphosphid eine sekundäre Reaktion ist, welche sich zwischen dem metallischen Kupfer und dem Phosphor und nicht etwa zwischen letzterem und dem Kupfersulfat abspielt, und daß die niedriger oxydierten Säuren von der reduzierenden Wirkung des Phosphors auf die Phosphorsäure herrühren. Das metallische Kupfer scheidet sich immer nur an der Oberfläche des Phosphors oder eines mit diesem verbundenen Nichtleiters, aber niemals an der Oberfläche des Glases ab. Diese und andere Tatsachen verstärken die Ansicht, daß Phosphor und Kupfer, genau ebenso wie zwei Metalle, wirklich eine Zelle bilden, zu deren Erklärung Bird und Diggs die folgende Annahme machen: Der Phosphor geht zu einem sehr geringen Betrage als Ion  $\text{P}^{\dots\dots}$  in Lösung, so daß das Stück Phosphor selbst negativ geladen wird. Die positiv geladenen Phosphor-

ionen reagieren dann mit den Hydroxylionen des Wassers unter Bildung von Phosphorsäure. Wird die negative Ladung auf dem Stück Phosphor durch das Kupferion neutralisiert, so muß, damit der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt wird, mehr Phosphor in Lösung gehen, der dann wieder mit den Hydroxylionen des Wassers reagiert usw. Dies setzt sich so lange fort, bis die Konzentration der Hydroxylionen klein wird im Vergleich zu ihrer gewöhnlichen Konzentration in Wasser. Zur weiteren Aufklärung dieses Vorganges wurde die EMK. einer Phosphor-Kupferzelle bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und dem Schmelzpunkte des Phosphors bestimmt. In allen Fällen erwies sich der Phosphor negativ zum Kupfer, und die EMK. betrug ungefähr 0,35 Volt. Dabei war es ziemlich gleichgültig, ob der Phosphor in Schwefelsäure tauchte oder in destilliertes Wasser, Lösungen von Natrium- oder Magnesiumsulfat oder solche Flüssigkeiten, aus welchen Kupfer durch Phosphor entfernt worden war.

A. Blanc<sup>54)</sup> beschreibt eine Versuchsanordnung, welche die Beobachtung einer vom Phosphor ausgehenden ionisierenden Strahlung gestattet. Diese Strahlung ist sehr wenig durchdringend, wird merklich von Luft absorbiert und durch ein Magnetfeld von 5000 Gauß nicht beeinflusst. Da Versuche mit Faradayschen Zylindern keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein einer von der Strahlung transportierten Ladung ergaben, handelt es sich nach allem um eine Strahlung vom Typus der  $\gamma$ -Strahlung der radioaktiven Substanzen.

Eine aktive Kohle von großer Absorptionskraft gewinnt Johannes von Kruszewski<sup>55)</sup> dadurch, daß er Torf mit einem bestimmten Wassergehalte längere Zeit der Einwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden unterwirft und die so behandelte Masse nach weiter erfolgtem Eintrocknen in geeigneten Apparaten bei Luftabschluß bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Das erhaltene Produkt stellt ein tiefschwarzes, äußerst fein verteiltes Pulver dar. — Ähnlich verfährt Leon Pilaski<sup>56)</sup>, welcher als Rohmaterial Hausmüll und Straßenkehricht verwendet und die gröberen Abfälle der Einwirkung von Kalk aussetzt. Die Substanzgemische werden der trockenen Destillation unterworfen, worauf dann der erhaltene Koks zu Staub gemahlen wird. — Zur Herstellung einer stark absorbierenden Tierkohle schlägt die Naamlooze Vennootschap algemeene Uitvindig Exploitatie Maatschappij<sup>57)</sup> vor, mit kaltem Wasser gewaschene See- oder Süßwasserfische mit Wasser zu kochen, die so erhaltene Masse bis zum vollständigen Vertreiben des Wassers einzutrocknen und darauf in an sich üblicher Weise zu verkohlen und zu Pulver zu zermahlen. Das Produkt stellt im gemahlenden Zustande ein dunkelbraunschwarzes, nicht hygroskopisches Pulver dar, welches einen Kohlenstoffgehalt von 90–95% besitzt und hinsichtlich der Reinheit und der Absorptionskraft den höchsten Anforderungen entspricht.

Die Sorption von Wasserstoff durch Holzkohle bei Temperaturen der flüssigen Luft, worüber noch wenig Genaues bekannt war, wurde von James B. Firth<sup>58)</sup> untersucht. Die Versuche ergaben, daß die aus der Schale der Cocosnuß hergestellte Holzkohle, Volumen mit Volumen verglichen, viel wirksamer ist, als die aus dem Fleische der Cocosnuß gewonnene Kohle, daß aber das Sorptionsvermögen der beiden Kohlenarten sehr ähnlich ist, wenn Gewicht mit Gewicht verglichen wird. Die Sorption des Wasserstoffs durch Holzkohle ist zweifacher Natur: 1. Adsorption, die sich in einigen Minuten vollzieht, und 2. Absorption (feste Lösung), welche viele Stunden braucht, um das Gleichgewicht zu erreichen. Die in 1 g Holzkohle nach 12 Stun-

<sup>54)</sup> Compt. rend. **158**, 1492 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 296.

<sup>55)</sup> D. R. P. 267 346 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 86; Angew. Chem. **27**, II, 61 [1914].

<sup>56)</sup> D. R. P. 267 443 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 87; Angew. Chem. **27**, II, 61 [1914].

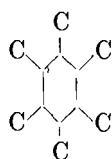
<sup>57)</sup> D. R. P. 277 945 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 855; Angew. Chem. **27**, II, 580 [1914].

<sup>58)</sup> Z. physikal. Chem. **86**, 294 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 852.

<sup>53)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 1382 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1031.

den bei Atmosphärendruck und der Temperatur der flüssigen Luft gelöste Menge von Wasserstoff beträgt annähernd 15 ccm. Diese Menge ist indessen nicht konstant, ausgenommen für eine besondere Holzkohlenprobe. Alle Formen von Holzkohle enthalten sowohl krystallinische, als auch amorphe Kohle, und die Aktivität einer jeden besonderen Holzkohle hängt hauptsächlich von dem Prozentgehalte an amorphem Kohlenstoff ab.

Aus einer interessanten Mitteilung von Hans Meyer<sup>59)</sup> über die Konstitution des Kohlenstoffmoleküls möchte ich folgendes hervorheben: Kohlenstoff bildet in Gasform normale, einfach zusammengesetzte Moleküle, die sich bei tieferer Temperatur sofort polymerisieren. Die dabei entstehenden Partikeln sind bei Krystallisation zu Diamant als gleichgroß anzunehmen, dagegen gibt es möglicherweise verschiedene Arten von Graphitpartikeln und sicher unbegrenzt viele Partikelformen, -größen und -anordnungen im amorphen Kohlenstoff, der demnach je nach seiner Vorgeschichte bei chemischen Reaktionen ein sehr verschiedenartiges Verhalten zeigen kann. Versuche, die Hans Meyer, zum großen Teile in Gemeinschaft mit Karl Steiner angestellt hat, ergaben, daß die Menge an Mellithsäure, welche aus den verschiedenen Arten von amorphem Kohlenstoff bei der am meisten ergiebigen Oxydation der Ausführungsform mit Salpetersäure erhalten werden, außerordentlich schwankt. So schwanken die Ausbeuten bei amorphem Kohlenstoff verschiedener Herkunft zwischen 0 und 40%, wobei weder Reinigungsart, noch Verteilung die Ergebnisse wesentlich zu beeinflussen scheinen. Selbst so ähnliche Kohlenstoffarten, wie es die verschiedenen Holzkohlensorten sind, liefern quantitativ vollkommen verschiedene Ergebnisse. Die besten Ausbeuten, bis zu 40%, wurden mit Coniferen-, namentlich Fichten- und Föhrenholzkohle, erzielt. Diese Resultate sprechen sehr gegen die Annahme, daß im Kohlenstoffmolekül eine Gruppierung im Sinne der Formel:



vorgebildet sei. Wahrscheinlicher ist es vielmehr, daß die wahren Moleküle des Kohlenstoffs, wie sie sich im Gaszustande finden, bei ihrer Polymerisation nicht durch gerichtete Einzelkräfte zusammengehalten werden, wie die Atome in den ketten- und ringförmig verknüpften Kohlenstoffverbindungen, sondern durch Molekularattraktion. Erst durch den Oxydationsprozeß werden danach Affinitäten an den einzelnen Kohlenstoffatomen frei, und es erfolgt unter Eintritt von Wasserstoff und Sauerstoff Bildung von ringförmigen Verbindungen, wie sie unter anderen Bedingungen aus Acetylen oder Kohlenoxyd entstehen. Holzkohle und ähnliche Produkte, welche durch fortschreitende Wasserentziehung und Kondensation aus Cellulose usw. hervorgegangen sind, müssen als Gemische von sehr wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffverbindungen angesehen werden. Ihre Zusammensetzung nähert sich asymptotisch derjenigen des reinen Kohlenstoffes; ob jemals ein solcher aus Holz erhalten worden ist, erscheint zweifelhaft. Schon Produkte, welche noch verhältnismäßig viel Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, zeigen die Eigenschaften, die gewöhnlich dem amorphen Kohlenstoff zugeschrieben werden. Je weniger Wasserstoff, bzw. Sauerstoff solcher „Pseudokohlenstoff“ enthält, je mehr mithin diese Elemente von den ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten zentralen Teilen der Moleküle entfernt stehen, desto lockerer wird der Zusammenhang des Moleküls, bis schließlich nur mehr ein Pseudomolekül übrig bleibt, welches noch die Anordnung der Atome der Verbindung besitzt, aus der er hervorgegangen ist, in dem aber der Zusammenhalt nicht mehr durch die gleichen Valenzkräfte erfolgt; bei sehr starkem Erhitzen verändert dann ein derartiges Gebilde seine Struk-

tur. So wird Holzkohle durch Erhitzen auf Weißglut gewissermaßen totgebrannt, und die Ausbeute wird sehr herabgedrückt oder verschwindet vollständig. Graphit gibt, entgegen den Literaturangaben, Mellithsäure direkt überhaupt nicht oder höchstens spurenweise, wogegen die Oxydierbarkeit der verschiedenen, als Graphitoxyd oder Graphitsäure bezeichneten Substanzen zu Mellithsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Eine Oxydation des Diamanten auf nassem Wege gelang auf keine Weise. Braunkohle, Steinkohle und Schungit liefern wenig oder gar keine Mellithsäure; der Schungit gibt noch am meisten.

Einer von H. E. Boeke<sup>60)</sup> veröffentlichten Abhandlung über die relative Stabilität von Diamant und Graphit ist folgendes zu entnehmen: Das Nernstsche Wärmetheorem bietet eine theoretisch sichere Grundlage für die Bestimmungen der Stabilitätsbedingungen von Diamant und Graphit. Danach erhält man für die Umwandlungswärme Graphit-Diamant pro Gramm-atom —180 Cal an Stelle des positiven Berthelot'schen Wertes und beim absoluten Nullpunkt —290 Cal. Die Umwandlungsaffinität Graphit in Diamant, d. h. also der Unterschied der freien Energien, ist beim absoluten Nullpunkt negativ und wird bei zunehmender Temperatur immer mehr negativ. Daraus folgt, daß der Graphit bei allen Temperaturen unter Atmosphärendruck stabil, der Diamant instabil ist. Danach müßte sich, thermodynamisch gesprochen, bei gewöhnlicher Temperatur und unter Atmosphärendruck aller Diamant allmählich in Graphit umwandeln, was aber erst bei der Temperatur der Bogenlampe mit merklicher Geschwindigkeit erfolgt. Für die Synthese des Diamanten läßt sich aus dem Gleichgewichtsschema keine Andeutung herleiten. Die Seltenheit des Diamanten in der Natur gegenüber dem Graphit ist jetzt ohne weiteres erklärlich, die verhältnismäßig große Häufigkeit des ersteren sogar auffällig. Der Einfluß hohen Druckes auf die bestimmenden Faktoren des Wärmetheorems ist unbekannt, und infolgedessen läßt sich nicht sagen, ob ein Stabilitätsfeld des Diamanten bei hohem Drucke möglich ist oder nicht.

Zur Gewinnung von Natrium nahm Bernhard Neumann<sup>61)</sup> die Erstarrungskurve von Ätznatron-Sodagemischen auf, unterwarf solche Gemische der Elektrolyse und erhielt die besten Ausbeuten in der Höhe von 63% bei einem Zusatze von 12—17% Soda. Die Einzelheiten dieser Untersuchung sind den Lesern dieser Zeitschrift bekannt.

Nach F. W. Dafert und R. Miklauz<sup>62)</sup> erfolgt die Reinigung von käuflichem metallischen Calcium, welches geringe Mengen von Oxyd und Carbide enthält, am einfachsten durch zwei- bis dreimalige Destillation in der Luftpumpe nach Guntz<sup>63)</sup>, die bei ungefähr 800° beginnt. Bei schnellem Anheizen auf 950—1000° erhält man das Metall kompakt, bei sehr langsam erfolgendem Anheizen auf ungefähr 850° in leicht zu verfilzten Nadelchen zerreiblichen, strahligen Massen. Reines Calcium, allerdings in geringer Ausbeute, wird bei der Destillation eines innigen Gemisches von Calciumoxyd und Aluminiumgrieß in der Luftpumpe erhalten. — Metallisches Strontium wird schnell und glatt durch ungefähr vierstündiges Erhitzen eines molekularen Gemenges von Strontiumoxyd und Aluminium auf 1000—1050° in der Luftpumpe und Abscheidung des verdampfenden Metalles auf einem mit Wasser gekühlten, polierten Stahlrohr in sehr guter Ausbeute gewonnen. Es läßt sich in 2—3 mm dicken Schichten leicht zu kleinen, aus verfilzten Krystallen bestehenden, silberweißen Splittern zerdrücken, ist gegen Feuchtigkeit weit empfindlicher als Calcium, wird an der Luft schnell matt, läuft dann gelblichbraun an und bedeckt sich mit einer weißen Schicht von Oxyd; in feiner Verteilung ist es selbstentzündlich. — Zur Darstellung von Barium destilliert man Bariumoxyd mit Aluminium nach den Angaben von Guntz und reinigt das Reaktionsprodukt

<sup>60)</sup> Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1914, 321; Chem. Zentralbl. 1914, II, 197.

<sup>61)</sup> Angew. Chem. 27, I, 195 [1914].

<sup>62)</sup> Wiener Monatshefte 34, 1685 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 612; Angew. Chem. 27, II, 133 [1914].

<sup>59)</sup> Wiener Monatshefte 35, 163 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1543.

durch zwei- bis dreimalige Destillation unter schnellem Anheizen auf 400°. Das Metall ist krystallinisch, im Vergleich zu Calcium und Strontium mehr bleigrau, außerordentlich empfindlich gegen feuchte Luft und in feiner Verteilung selbstentzündlich.

Bernhard Neumann und Einar Bergve<sup>64)</sup> arbeiteten über die elektrochemische Gewinnung von metallischem Strontium. Während bei gewöhnlicher Temperatur bei der Elektrolyse von Kalium- und Strontiumsalzen das Kalium vor dem Strontium ausgeschieden wird, ist bei der Schmelzflußelektrolyse das Entgegengesetzte der Fall. Man kann daher aus geschmolzenen Gemischen von Kalium- und Strontiumchlorid das Strontium elektrochemisch abscheiden und gewinnt dabei den Vorteil, daß man die Elektrolyse bei niedrigerer Temperatur und geringer Stromdichte ausführen kann. Durch Verwendung einer Eisenkathode, welche während des Betriebes dauernd aus der Schmelze herausgezogen wird, wurden Stangen aus reinem Strontium mit einer Stromausbeute von über 80% erhalten. Auch Barium läßt sich in ähnlicher Weise gewinnen.

Nach der Untersuchung, welche Paul Pikos<sup>65)</sup> veröffentlicht hat, greifen verschiedene Flüssigkeiten, besonders solche, die sich als Leiter zweiter Klasse auszeichnen und sich vollständig indifferent gegen Aluminium verhalten, aus diesem Metall gearbeitete Gefäße stark an, sobald kleine Mengen von gelösten Kupfersalzen zugegen sind. Beim Erwärmen derartiger Flüssigkeiten in Aluminiumgefäßen findet ein galvanischer Prozeß statt; das in Lösung gewesene Kupfer fällt aus, und zwar aus sauren Flüssigkeiten als reines Metall, aus neutralen Lösungen im Gemenge mit Kupferoxyd. Sobald der elektromotorische Vorgang beendet und das gesamte Kupfer niedergeschlagen und mit dem Aluminium in direkte Berührung getreten ist, beginnt die katalytische Zerstörungsarbeit, indem aus den Lösungen Wasserstoff abgespalten wird, welcher den Niederschlag zersprengt und bewirkt, daß eine unendlich feine Schicht von Kupferteilchen als schwebende Anode auftritt. Durch die chemische Einwirkung entsteht aus dem angegriffenen Aluminium eine kolloide Lösung von Aluminiumhydroxyd, oft auch ein aus diesem Stoffe gebildeter Niederschlag. Beim Arbeiten mit vollständig kupferfreien Produkten dagegen sind Gefäße aus Aluminium unverwundlich.

Als Gleichrichter für niedrige Spannungen kommt nach wie vor nur die Aluminiumzelle in Frage. Da ihre Wirksamkeit davon abhängig ist, ob die benutzte Elektrolytlösung frei von Verunreinigungen ist, war es von Interesse, festzustellen, welche Verunreinigungen gerade noch zulässig sind. Die entsprechenden Versuche hat Günther Schulze<sup>66)</sup> mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Borax und einem 4 mm dicken Aluminiumstabe ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich dahin zusammenfassen, daß von den untersuchten Zusätzen — Natriumchlorid, -nitrat, -hydroxyd und Kaliumpermanganat — Natriumchlorid am schädlichsten wirkt, denn bereits 1/2000 rufen eine deutliche Störung hervor. Bei Natriumnitrat und Kaliumpermanganat dagegen sind Mengen bis 1% noch unschädlich, und bei Natriumhydroxyd rufen erst größere Mengen Störungen, nämlich Auflösen des Aluminiums, hervor. Dies gilt nicht nur für Boraxlösungen, sondern für alle Elektrolyte, in welchen das Aluminium eine gute Ventilwirkung zeigt.

Zur Bereitung schwerer, krystallinischer Pulver von Wolfram und Molybdän verfährt Heinrich Leiser<sup>67)</sup> so, daß er die zu reduzierenden Salze zunächst durch Behandlung mit Ammoniak u. dgl. verdichtet und durch darauf folgendes Erhitzen etwas anreduziert. Dann wird das Material sofort auf eine Temperatur von 1100

bis 1200° gebracht, bei welcher sich die Umwandlung der amorphen Modifikation in die krystallisierte durch Reduktion im Wasserstoff vollzieht.

R. Goubau<sup>68)</sup> ermittelte als Schmelzpunkt des frisch sublimierten Arsens die Temperatur von 817° und beobachtete, daß das Arsen lange vor seinem Schmelzpunkte bereits einen starken Dampfdruck besitzt. Luigi Rolla<sup>69)</sup> berechnete den Schmelzpunkt des reinen Arsens aus den spez. Wärmen und den Eigenschwingungen der Legierungen von Arsen und Antimon zu 1202° absol. in annähernder Übereinstimmung mit den von Goubau und Jolibois experimentell gefundenen Werten.

Nach den Mitteilungen von M. Centnerszwer und J. S. Sachs<sup>70)</sup> ist die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren in hohem Maße von der physikalischen Beschaffenheit des Metalles und von seiner Vorbehandlung abhängig und verläuft ceteris paribus in Salzsäure viel schneller als in Schwefelsäure. Die Versuche sprechen dafür, daß reines Zink zunächst passiv ist und durch den Auflösungsvorgang aktiviert wird. Das ist dahin zu erklären, daß die beim Eintauchen des Metalles in die Säure sich bildende isolierende Doppelschicht die Entwicklung von Wasserstoff hindert; jede mechanische Unebenheit oder jedes durch Verunreinigungen entstehende Lokalelement durchbricht diese Doppelschicht und erleichtert daher die Gasentwicklung.

Die zuweilen zu beobachtende Erscheinung, daß Gegenstände aus Blei allmählich spröde und brüchig werden, ist noch wenig geklärt und daher von O. Bauer<sup>71)</sup> untersucht worden. In einem besonderen Falle war es möglich, diese schlechte Biegungsfähigkeit durch Umschmelzen und Aushämmern zu beheben. Sie konnte demnach nicht eine dem Blei als solchem zukommende Eigenschaft sein, sondern mußte durch irgendwelche Einflüsse, denen das Blei unterlag, herbeigeführt worden sein. Die angestellten Versuche über den Einfluß von Zeit und Temperatur auf die Biegungsfähigkeit und die Korngröße beim Blei ergaben, daß mit Zeitdauer und Temperatur die Kornabmessungen wachsen. Das Gefüge des Bleies wird allmählich grobkristallinisch. Einzelne Bleikrystallite einer Probe, welche 40 Tage lang auf etwa 260° erhitzt worden war, bedeckten eine Fläche bis zu 0,557 qmm.

Eine vollkommene elektrolytische Reduktion von Ferrieisen, wie es z. B. zur Titration mit Kaliumpermanganat nötig ist, erreicht man nach den Beobachtungen von H. C. Allen<sup>72)</sup> bei Verwendung einer großen Platinkathode und einer kleinen Anode aus Platindraht, wobei die Konzentration des Sulfats klein sein muß. Bei Verwendung einer löslichen Anode und einer Platinkathode ist die Reduktion innerhalb weiter Aciditätsgrenzen möglich; bei niedriger Acidität und hoher Stromdichte wird etwas Eisen an der Kathode ausgefällt. Bei Verwendung von Platinanoden dürfen Chloride nicht anwesend sein, bei Benutzung einer löslichen Anode ist die Gegenwart von Chloriden nur schädlich, wenn sehr hohe Stromdichten zur Anwendung gelangen. Wird eine kurze, drehbare Zelle mit einer Platindrahtkathode und einer Zinkanode verwendet, so wird eine vollständige Reduktion auch innerhalb weiter Aciditätsgrenzen erreicht. Bei der praktischsten Reduktionsmethode wird eine kurze, drehbare Zelle mit einer Kupferdrahtkathode und einer amalgamierten Zinkstabanode benutzt. Beträgt unter diesen Bedingungen die Säurekonzentration wenigstens 10 ccm konz. Schwefelsäure auf 175 ccm Flüssigkeit, so werden 0,12 g Eisen bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 8 Minuten

<sup>68)</sup> Compt. rend. **158**, 121 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 851. Vgl. auch noch Pierre Jolibois, Compt. rend. **158**, 184 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 852.

<sup>69)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**, I, 693 (1914); Gaz. chim. ital. **44**, II, 38 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 197 u. 1092.

<sup>70)</sup> Z. physikal. Chem. **87**, 692 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 609.

<sup>71)</sup> Mitteilg. v. Materialprüfungsamt **31**, 357 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1484.

<sup>72)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 937 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 120.

<sup>63)</sup> Compt. rend. **151**, 813 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 8.  
<sup>64)</sup> Z. f. Elektrochem. **20**, 187 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1484; Angew. Chem. **27**, II, 554 [1914].

<sup>65)</sup> Angew. Chem. **27**, I, 152 [1914].

<sup>66)</sup> Z. f. Elektrochem. **20**, 307 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 386.

<sup>67)</sup> D. R. P. 270 194 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 928; Angew. Chem. **27**, II, 190 [1914].

reduziert. Hier ist die Gegenwart von Chloriden ohne schädlichen Einfluß und wirkt eine Erhöhung der Temperatur beschleunigend auf den Verlauf der Reduktion.

William Hughes Perkins<sup>73)</sup> beschäftigte sich mit der Porosität des Eisens. Nach Friend<sup>74)</sup> wird Eisen durch Aufnahme kleiner Mengen von Alkali in seine Poren passiv, doch ist hierbei nicht einzusehen, weshalb das Eisen auch gegen Kupfersalze und Salpetersäure passiv wird. Daß das Metall Spuren von Alkali aufnimmt, welche nur durch langsame Diffusion wieder abgegeben werden, konnte durch sorgfältige Versuche mit Barium- und Lithiumhydroxyd bestätigt werden. Allerdings war es unmöglich, eine Entscheidung darüber zu treffen, ob es sich dabei um Porosität oder um Bildung einer Oberflächenschicht handelt. Bei Versuchen mit Ammoniak wurde gefunden, daß Eisenfolie von 500 qcm Oberfläche 0,000 02—0,000 03 g Ammoniak aufnimmt. Beim Rosten von Eisen in destilliertem Wasser wurde weniger als 0,000 002 g Ammoniak beobachtet.

Der Umwandlungspunkt von  $\delta$ - in  $\gamma$ -Eisen liegt, wie die von Rudolf Ruer und Robert Klesper<sup>75)</sup> an einem sehr reinen Elektrolyteisen aufgenommenen Abkühlungskurven zeigen, bei 1401°. Beim Erhitzen tritt die Umwandlung bei einer nur 2—3° höheren Temperatur auf, so daß sie als reversibel bezeichnet werden kann. Sie wird durch Kohlenstoff erniedrigt und findet von 0,1—0,3% Kohlenstoff bei konstanter Temperatur statt. Aus Schmelzen mit weniger als 0,1% Kohlenstoff scheiden sich zunächst  $\delta$ -Mischkristalle ab, welche sich nach erfolgter Erstarrung in  $\gamma$ -Mischkristalle umwandeln. Durch Silicium wird der Schmelzpunkt des reinen Eisens nur wenig erniedrigt. Unterhalb eines Gehaltes von 0,1% Silicium wird auch die  $\gamma$ ,  $\delta$ -Umwandlungstemperatur nicht beeinflusst; von 0,2% Silicium an sinkt sie allmählich. — Die Ansichten über die kritischen Umwandlungspunkte des reinen Eisens in der Nähe von 770 und 900° sind bisher noch widerspruchsvoll. G. K. Burgess und J. J. Crowe<sup>76)</sup> haben deshalb neue derartige Bestimmungen ausgeführt und gefunden, daß alle untersuchten Proben von reinem Eisen, selbst die gashaltigen, sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen für die kritische Umwandlung  $A_2$  denselben Wert, nämlich  $768^\circ \pm 0,5$  ergaben. Der Umwandlungspunkt  $A_3$  wurde beim Erhitzen zu  $909^\circ \pm 1$  und beim Abkühlen zu  $898^\circ \pm 2$  ermittelt, ohne daß es gelungen wäre, hier eine und dieselbe Umwandlungstemperatur beim Erhitzen und Abkühlen zu erreichen.

Der Elektroabscheidung von Nickel ist eine eingehende Untersuchung gewidmet gewesen, über welche C. W. Bennett, H. C. Kenny und R. P. Dugliss<sup>77)</sup> berichten. Aus älteren Versuchen von Calhane und Gamage<sup>78)</sup> geht hervor, daß auf einer rotierenden Kathode erheblich weniger Nickel aus einer Lösung von Nickelammoniumsulfat durch den elektrischen Strom abgeschieden wird als auf einer ruhenden Elektrode, und daß außerdem im letzteren Falle der Eisengehalt des Niederschlages merklich geringer ist als im ersteren. Die neuen Versuche lehren, daß bei einer Lösung, welche ungefähr 7 g Nickelammoniumsulfat und 1 g Nickelchlorid auf 100 ccm Wasser enthielt, bei einer Stromdichte von 1,5 Amp/qdm auf der rotierenden Kathode schließlich gegen 75% Nickel abgeschieden wurden, und daß diese Menge auch bei längerer Fortsetzung der Elektrolyse nicht überschritten werden konnte. Bei einer ruhenden Kathode betrug die Ausbeute unter den gleichen Bedingungen über 90% und konnte unter Anwendung einer Stromdichte von 3 Amp/qdm sogar auf ungefähr 96% gesteigert werden.

Wenn die Kathode in eine Tonzelle eingeschlossen wird, geht die Stromausbeute durch ein Maximum hindurch und sinkt dann mit der Zeit sehr erheblich herab. Durch einen Zusatz von Ammoniak wird die Ausbeute und damit zugleich die Qualität des abgeschiedenen Nickels verbessert, und zwar hängt die Wirksamkeit des Ammoniaks von seiner Konzentration an der Kathodenoberfläche ab. Durch heftiges Rühren der Lösung wird die alkalische Schicht an der Kathodenoberfläche zerstört und somit die Ausbeute herabgesetzt. Da demnach eine gewisse Alkalität der Lösung für eine gute Nickelabscheidung erforderlich ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß sich das Nickel aus seinen Lösungen nur dann ausscheidet, wenn die Flüssigkeit durch Verarmung an Wasserstoffionen alkalisch geworden ist, wodurch dann die Bedingungen für die Nickelabscheidungen gegeben sind. Durch den Eisengehalt der Anode wird die Ausbeute nicht merklich beeinträchtigt. Der Eisengehalt der Kathode ist wahrscheinlich auf mechanische Ursachen zurückzuführen.

Nach den Beobachtungen von Pierre Roger Jourdain und Alexandre René Bernard<sup>79)</sup> wird Kobalt bei der Elektrolyse von gelösten Kobaltammoniumdoppelsalzen als festhaftender und dichter Niederschlag abgeschieden, wenn das nahezu neutral gehaltene Bad mit Kohlendioxyd gesättigt und während der Elektrolyse in einer Atmosphäre dieses Gases gesättigt erhalten wird.

Wenn man in der gewöhnlichen Weise Kupfer mit 2—4 Volt pro qdm Kathodenfläche abscheidet, so erhält man im Verlaufe einer Stunde nur sehr geringe Mengen. Wie C. W. Bennett und C. O. Brown<sup>80)</sup> gefunden haben, bedient man sich, um die Kupferaffination unter Abscheidung erheblicher Kupfermengen in kurzer Zeit demonstrieren zu können, mit Vorteil der rotierenden Kathode. Wenn man sich eines Apparates bedient, dessen Kathode in der Minute bis zu 5500 Umdrehungen machen und dabei mit 70 Amp. pro qdm belastet werden kann, so lassen sich in 1½ Stunden auf 1 qdm Kathodenfläche 125 g Kupfer zur Abscheidung bringen. Das Anodenkupfer kann die üblichen Verunreinigungen enthalten, doch wird es vorteilhaft in ein Diaphragma eingeschlossen. Durch vorhandenes Arsen wird das raffinierte Kupfer unansehnlich. — Nach einem N. V. Hybinette<sup>81)</sup> erteilten Patente gelingt es, Kupferlösungen mit etwa 50—60% Gehalt an Eisenoxysalzen noch mit Vorteil auf Kupfer zu elektrolysieren dadurch, daß die Kathode mit einem sehr porösen, als Filter wirkenden Diaphragma umgeben wird. Dieses besteht aus einem Bleirahmen, welcher mit säurebeständigem Fasermaterial, wie Asbest u. dgl., gefüllt ist.

Thomas Ralph Merton<sup>82)</sup> fand, daß fein verteiltes Kupfer (sog. „gefälltes Kupfer“) Gase sehr schnell absorbiert, und daß es, da der Druck der absorbierten Gase sehr klein ist, ähnlich wie Kohle zur Erzeugung hoher Vakua verwendet werden kann. Beim Erhitzen werden die Gase wieder abgegeben, doch müssen zu hohe Temperaturen vermieden werden, da das Metall sein Absorptionsvermögen, das ohnedies nach mehrfachem Gebrauche zurückzugehen scheint, vollständig einbüßt. — Der Einfluß des Rührens auf die Auflösung des Kupfers in Salpetersäure war Gegenstand einer Untersuchung, mit welcher sich Maurice Drapier<sup>83)</sup> beschäftigt hat. Taucht man einen zylindrischen Kupferstab von 7 mm Durchmesser bis zu einem bestimmten Punkte in Salpetersäure von verschiedener Konzentration ein und setzt ihn dann in Umdrehung mit verschiedener Geschwindigkeit, so beobachtet man, daß die in einer bestimmten Zeiteinheit gelöste Menge von Kupfer zunächst mit wachsender Umdrehungsgeschwindigkeit langsam abnimmt, von einer gewissen, der sog. kri-

<sup>73)</sup> J. Chem. Soc. **105**, 102 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1060.

<sup>74)</sup> J. Chem. Soc. **101**, 50 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 980.

<sup>75)</sup> Ferrum **11**, 257 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 302; Angew. Chem. **27**, II, 557 [1914].

<sup>76)</sup> Bll. of Bureau of Standards **10**, 315 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 119.

<sup>77)</sup> J. of Physical. Chem. **18**, 373 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 120.

<sup>78)</sup> J. Am. Chem. Soc. **29**, 1268 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 1762.

<sup>79)</sup> D. R. P. 275 493 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 283.

<sup>80)</sup> J. of Physical. Chem. **17**, 685 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 116.

<sup>81)</sup> D. R. P. 276 294 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 518; Angew. Chem. **27**, II, 523 [1914].

<sup>82)</sup> J. Chem. Soc. **105**, 645 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1627.

<sup>83)</sup> Compt. rend. **158**, 338 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1062.

tischen Umdrehungsgeschwindigkeit ab aber schnell fällt, um bald fast gleich Null zu werden. Diese kritische Umdrehungsgeschwindigkeit wächst mit steigender Konzentration der Salpetersäure. Da nach den Untersuchungen von Ihle die oxydierende Wirkung der reinen Salpetersäure nur gering ist, aber durch die Gegenwart von salpetriger Säure wesentlich gesteigert wird, kann die hier beobachtete Erscheinung in folgender Weise erklärt werden. Die Auflösung des Kupfers in der Salpetersäure ist eine autokatalytische Reaktion, und das Rühren der Lösung, welches die Reduktionsprodukte der Säure verdünnt, verzögert den Augenblick, in welchem die Konzentration der Reduktionsprodukte das notwendige Maß erreicht, um die Reaktion zu einer ausgesprochen katalytischen zu machen. Wenn man also der Salpetersäure wachsende Mengen von Nitrit zusetzt, so wird der Einfluß des Rührens immer undeutlicher werden und schließlich ganz aufhören. Bringt man zwei Kupferelektroden, von denen die eine sich in Ruhe, die andere in schneller Umdrehung befindet, in Salpetersäure, so tritt zwischen beiden Elektroden eine Potentialdifferenz von ungefähr 0,1 Volt auf. — E. Groschuff<sup>84)</sup> hat das Verhalten verschiedener Salzlösungen zu Kupfer untersucht und gefunden, das wässrige Lösungen von Kaliumpermanganat metallisches Kupfer kaum angreifen. Heiße Lösungen von Kaliummanganat in 20%iger Natronlauge färben Kupfer zunächst braun und nach längerem Kochen schließlich schwarz, wobei das Manganat in grünes Manganit übergeht. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei dem Schwarzfärben mit alkalischen Lösungen von Kaliumsulfat, doch ist es wegen der geringeren Ökonomie und der erforderlichen langen Beizdauer zum Schwarzfärben weniger empfehlenswert als dieses. Ammoniakalische Lösungen von Kaliumpermanganat sind für die Metallfärbung nicht brauchbar, da sie sich beim Erwärmen lebhaft unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung von Mangandioxyd zersetzen; bei Zimmertemperatur entstehen auf Kupfer nur Anlauffarben. Gemischte Lösungen von Kaliumpermanganat und Ammoniumsalzen geben auf Kupfer blauschwarze bis schiefergraue, aber ungleichmäßige Färbungen, so daß auch diese Lösungen für die Metallfärbung nicht empfohlen werden können. Gemischte heiße wässrige Lösungen von Kaliumpermanganat und Kupfervitriol geben auf Kupfer braune bis grauschwarze Färbungen, welche für die Metallfärbung geeignet sind. Beim Kochen des Kupfers in einer Beize von Kaliumpermanganat und Kupfersulfat scheiden sich basisches Kupfersalz, sowie Mangandioxyd aus, welche sich in lockerer Schicht auch auf dem Kupfer selbst absetzen. Unter dieser lockeren Schicht bilden sich auf dem Kupfer zunächst Anlauffarben, dann braune, schwarze und zuletzt grauschwarze Überzüge, welche hauptsächlich aus Kupferoxyd bestehen, dem etwas Mangandioxyd, sowie, je nach dem Alter und der Zusammensetzung der Lösung, basische Salze beigemengt sind. Mit zunehmender Beizdauer nimmt die Rauheit, damit aber gleichzeitig auch die lockere Beschaffenheit des Beizüberzuges zu, und mit sinkender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion schnell ab. Die Bildung des Beizüberzuges hat man sich nach Groschuff so zu denken, daß sich aus der Flüssigkeit zunächst Cuproxyd auf dem Kupfer abscheidet, welches dann zu Cuprioxyd oxydiert wird; die Überzüge werden erst dann durch Kochen in reinen Lösungen von Kaliumpermanganat schwarz gefärbt, wenn man mit etwas Schwefelsäure ansäuert; reine wässrige Lösungen von Kupferpermanganat geben auf Kupfer nur Anlauffarben. Durch Bestimmung der Beizgeschwindigkeit, d. h. durch Messung der zur Erzielung einer schwarzen Färbung auf Kupfer gerade eben erforderlichen Zeit, ließ sich feststellen, daß die Geschwindigkeit der Färbung sowohl mit steigendem Kupfersulfat als auch mit steigendem Kaliumpermanganatgehalte zunächst schnell, dann langsamer bis zu einem Maximum anwächst, um hierauf allmählich wieder abzunehmen. Zum Grauschwarzfärben von Kupfer oder gut verkupferten

Gegenständen wird empfohlen, das Präparat 10—15 Minuten lang in eine auf 100° erhitzte Lösung von 12 g kristallisiertem Kupfersulfat und 1,5 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser zu tauchen, bis die gewünschte Färbung eingetreten ist. Passives Kupfer läßt sich nicht färben, und Kochen mit Natronlauge stört die nachfolgende Färbung ebenfalls. Zum Grauschwarzbeizen anderer Metalle ist die Beize im allgemeinen nicht geeignet; nur Zinkrotguß und Tombak lassen sich annähernd wie Kupfer färben. Messing wird zwar ebenfalls grauschwarz, aber der Überzug haftet schlecht. Zinnbronze und Aluminium erhalten eine unschöne, grauschwarze Melierung, Zink einen festhaftenden, glänzend schwarzen Überzug, Zinn gelbe bis schwarzbraune Anlauffarben, Blei einen dünnen, matten, schwarzbraunen Überzug und Aluminium einen dünnen Kupferüberzug mit schwarzem Hauch. — Durch eine siedend heiße Lösung von 12 g kristallisiertem Kupfersulfat in 100 ccm Wasser wird metallisches Kupfer matt violettgrau gefärbt. Die Färbung besteht aus einer Schicht von braunem Cuprooxyd und einem darüber gelagerten Beschlage von weißlichgrünem, basischem Kupfersalz. Durch Lackieren mit Zaponlack, Einfetten mit Vaseline, Wachs u. dgl. wird der Beschlag unsichtbar, und man erhält an Stelle einer unschönen Farbe auf Kupfer eine schön rotbraune bis schokoladenbraune Färbung und kann die erzielbare Färbung durch Änderung der Beizdauer oder geeignete Nachbehandlung ein wenig nuancieren; zu beachten ist jedoch, daß das Beizverfahren gegen Fett- und Oxydspuren auf der Oberfläche des Kupfers sehr empfindlich ist. Durch Zusatz von Kaliumpermanganat wird die Färbung dunkler bis schwarz; durch Zusatz von Kalium- oder Natriumchlorat wird die Beizschicht im allgemeinen stärker und mehr gelblichbraun, während der matte, bläuliche Hauch verschwindet. Ähnlich wie Kupfer verhalten sich zahlreiche Kupferlegierungen, wie z. B. Tombak, Zinkrotguß, Aluminiumbronze usw. gegen Kupfersulfatlösungen. Zinkbronze erhält eine schöne, matt kupferrote bis rotbraune Färbung, und Weichlot bleibt ungefärbt, ohne die Färbung der damit gelöteten Kupferlegierungen zu stören.

Eingehende Untersuchungen über die Ursachen für das Fleckigwerden von galvanischen Silberüberzügen zeigten C. F. Burgess und L. F. Richards<sup>85)</sup>, daß die Flecke von einer Masse durchwachsen sind, welche hygroskopisch ist, und in welcher sich Cyanid nachweisen läßt. Die Fleckenbildung wird sonach größtenteils durch Cyanidverbindungen verursacht. Theoretisch läßt sich dies leicht durch elektrochemische Vorgänge erklären: Messing und Silber bilden ein elektrochemisches Paar, und der in den Aushöhlungen des Silberüberzuges eingeschlossene Elektrolyt liefert den weiteren Bestandteil einer elektrolitischen Zelle. Ferner zeigte sich, daß Kaliumcyanid Wasser nur halb so schnell aufnimmt als Natriumcyanid, und daraus ergibt sich, daß die so häufig empfohlene Anwendung von Natriumcyanid an Stelle des Kaliumsalzes zur Vermeidung der Fleckenbildung auf einer falschen Voraussetzung beruht.

Mit Recht macht Victor Lenher<sup>86)</sup> darauf aufmerksam, daß die Tatsache, daß Goldverbindungen durch Autoreduktion in metallisches Gold übergeführt werden, bisher noch nicht genügend beachtet worden ist, und er teilt u. a. folgende Beobachtungen mit. Wasserstoffperoxyd und Aurooxyd geben unter Sauerstoffentwicklung metallisches Gold, und zwar findet diese Reaktion sowohl in saurer wie auch in alkalischer Lösung statt; in gleicher Weise wie Wasserstoffperoxyd wirken auch Natrium-, Calcium- und Bariumperoxyd, sowie Natriumperborat. Osmiumtetroxyd, desgleichen die höheren Oxyde von Nickel und Kobalt, sowie Ceroxyd wirken nur in alkalischen Flüssigkeiten. Bleidioxyd und Mennige fällen Gold in neutralen oder alkalischen Lösungen, Mangandioxyd, Pyrolusit, Mangan-schaum und Manganit wirken, und zwar die drei letzteren langsam, in neutralen, sauren und alkalischen Lösungen,

<sup>84)</sup> Deutsche Mechan.-Ztg. 1913, 233; Das Metall 1914, 37; Chem. Zentralbl. 1914, I, 2123 u. 2124.

<sup>85)</sup> Angew. Chem. 27, I, 211 [1914].

<sup>86)</sup> J. Am. Chem. Soc. 36, 1423 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 753.



und Kaliumpermanganat scheidet ein Gemisch von metallischem Golde mit Mangandioxyd aus. Cerohydroxyd verhält sich in alkalischen Lösungen analog Manganhydroxyd und liefert mit Goldverbindungen ein Gemenge von Gold und Cerdioxyd. Gibt man in eine Lösung von Ceri- und Goldchlorid ein Stück Calcit, so schlägt sich auf diesem metallisches Gold nieder.

Über ein einfaches Verfahren zur Reinigung von Quecksilber berichtet C. Margot<sup>87)</sup>. Das mit Metallen verunreinigte Quecksilber befindet sich in einem schräg gestellten Eisenrohre, durch welches ein Luftstrom hindurchperlt. Wenn man dann auf ungefähr 150° erwärmt, oxydieren sich die Verunreinigungen, so daß das reine Quecksilber hinterher dekantiert oder abfiltriert werden kann. — Werden Drähte aus festem Quecksilber bei -78° bis zum Zerreißen gestreckt, so beobachtet man nach E. N. da C. A. N. d. r. a. d. e<sup>88)</sup> an ihrer Oberfläche nach dem Zerreißen regelmäßige, ringförmige Markierungen, welche den Anschein erwecken, als ob der Draht aus gleichen scheibenartigen Schichten bestünde. Gleichzeitig weist der Draht eine Zusammenziehung in einer Richtung auf, so daß der Querschnitt der Bruchfläche elliptische Form erhält. Diese Erscheinungen, welche man auch an Drähten aus Zinn, Blei, sowie Natrium in der gleichen Weise beobachtet, sind nach Ansicht A. n. d. r. a. d. e auf die Gegenwart großer Krystalle von gleicher Form und geschichteter Anordnung in den betreffenden Krystallen zurückzuführen.

Ein dem Verein Chemischer Fabriken in Mannheim<sup>89)</sup> patentiertes Verfahren zur Trennung des Platins vom Iridium und anderen Metallen gründet sich auf die Beobachtung, daß Platin oberhalb der Temperatur von 585° im Chlorstrome von 1 Atm. Druck als feste Phase nicht mehr chloriert wird, wohl aber als Chlorid sich stark verflüchtigt, während sich Iridium noch bis zu 800° chlorieren läßt und bei Temperaturen von ungefähr 600° im Chlorstrome kaum flüchtig ist.

Die von Kathodenstrahlen in Platin erzeugte Ionisation kann nach den Beobachtungen von Norman Campbell<sup>90)</sup> in hohem Maße durch fortgesetztes Erhitzen des Platins in der Luftleere und in Sauerstoff vermindert werden. Zuerst ruft das Erhitzen zwar keine Wirkung hervor, dann aber bewirkt es eine beträchtliche und plötzliche Änderung der Ionisation, welcher eine sehr langsam verlaufende, weitere Änderung folgt. Es ist anzunehmen, daß hierbei schließlich ein Zustand erreicht wird, in welchem das Platin von Strahlen mit einer geringeren Geschwindigkeit als 20 Volt überhaupt nicht mehr ionisiert wird. Der anfängliche Zustand (A) des Metalls kann dadurch wieder hergestellt werden, daß man auf das Metall Kathodenstrahlen mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 100 Volt bei einem Gasdrucke von weniger als 0,01 mm fallen läßt. Bloßer Zutritt von Gasen oder Dämpfen zu dem Metall bewirkt nur langsam oder überhaupt nicht die Rückkehr des Anfangszustandes. Nach seiner Wiederherstellung durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen ist der Zustand A viel weniger permanent als vorher; der Zustand B wird durch wenige Minuten — statt viele Stunden — lang andauerndes Erhitzen erhalten. — Bringt man in die Flamme eines Bunsenbrenners zwei Platinstreifen, von denen der eine mit einer dünnen Schicht eines Alkali- oder Erdalkalisalzes überzogen ist, das in der Hitze negative Korpuskeln aussendet, so erhält man, wie aus den von G. M. o. r. e. a u<sup>91)</sup> mitgeteilten Versuchsergebnissen abzuleiten ist, wenn man beide Elektroden verbindet, einen Strom von der Größenordnung  $\frac{1}{10}$ -Mikroampere, der von der Salz-

elektrode durch die Flamme zur reinen Platinelektrode geht. Dieser Strom ist bei genügender Dicke des Salzüberzugs bemerkenswert konstant; Polarisation findet nicht statt. Die EMK. dieser Ketten beträgt bei einer Elektrodentemperatur von 1400° absol. 0,55 Volt (CaO), 0,70 Volt (BaO), 0,54 Volt (SrO), 0,68 Volt ( $K_2CO_3$ ), 0,69 Volt ( $Na_2CO_3$ ), 0,56 Volt (RbCl). Wird die reine Platinelektrode (+) kalt gehalten, während die z. B. mit Calciumoxyd bedeckte andere Elektrode eine Temperatur von 1400° absol. aufweist, so erhält man eine EMK. von 1,16 Volt. Die Kette Pt<sub>kalt</sub> — Flamme — Pt<sub>1400°</sub> (also ohne Calciumoxyd) hat eine EMK. von 0,55 Volt. Ein anderer Typus von Ketten läßt sich in der Weise herstellen, daß man bei den Ketten Pt — Flamme — Pt<sub>Salz 1400°</sub> in die Flamme den Dampf eines Alkalisalzes bringt. Derartige Ketten haben eine geringere EMK. als die mit reiner Flamme erhaltenen; die Differenz der EMK. wächst hierbei mit zunehmender Salzkonzentration in der Flamme, und der so erhaltene Strom nimmt mit steigender Salzdampfkonzentration zu. Chlor und Brom haben, wenn sie den Flammgasen beigemischt werden, in hohem Grade die Fähigkeit, die EMK. einer Kettenkette zu verändern. Die Kette: Pt | Flamme<sub>1</sub> | Flamme<sub>2</sub> | Pt<sub>Erdalkalioxyd</sub> besitzt, wenn das reine Platin positiv ist, und wenn die Elektrodentemperatur 1400° beträgt, eine EMK. von 0,55—0,70 Volt. Zerstäubt man in der Flamme, bei gleichbleibender Temperatur, Bromwasser, so nimmt die EMK. mit steigender Bromkonzentration in der Flamme zu, bis sie einen Grenzwert erreicht, welcher etwa 0,55 Volt höher liegt als der ursprüngliche Wert. Wird die Flamme wieder rein, so fällt die EMK. wieder auf ihren Anfangswert zurück. Ähnlich wirken Chlor, Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform. Auch bei den Ketten: Pt | Flamme<sub>Salz</sub> | Flamme<sub>rein</sub> | Pt<sub>Oxyd</sub> wird durch Verstäubung von Chloroform usw. in der salzhaltigen Flamme eine Steigerung der EMK. bewirkt. — A. L. I. Hughes<sup>92)</sup> untersuchte die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Platin einerseits und in der Luftleere destilliertem Zink oder Wismut andererseits. Das Potential ist anfangs sehr klein, steigt aber stark an, sobald eine Spur von Luft in das Vakuum gelangt. Die Veränderung hat ihren Ursprung in der Oberfläche des destillierten Metalls, welche durch die Luft elektropositiver wird. Für eine bestimmte Menge von absorbiertem Gas tritt ein Maximum des Potentials ein; bei weiterer Zufuhr von Gas nimmt es wieder bis zu einem Werte ab, welcher nun nicht mehr wesentlich durch Gegenwart oder Abwesenheit von Luft verändert wird.

Franz Halla<sup>93)</sup> zeigte, daß das nach Graham bei der Zersetzung von Wasserstoffpalladium entstehende Palladiumschwarz nicht als inaktiv gegenüber Wasserstoff angesprochen werden kann, und daß die Occlusion von Wasserstoff durch aktives Palladium sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Berührung des Metalles mit inaktivem Palladium nicht verzögern läßt. — Alfred Holt<sup>94)</sup> nimmt an, daß im Wasserstoffpalladium das gelöste Gas nicht homogen verteilt ist, und daß die Lösung durch Vermittelung einer amorphen Metallphase („ $\alpha$ -Palladium“) erfolgt, welche als Überträger des Gases zu der krystallinen Phase („ $\beta$ -Palladium“) fungiert. Um einen Einblick in den Lösungsvorgang zu gewinnen, wurde der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Konzentration bei konstantem Drucke und unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht, und hierbei zeigte es sich, daß der Betrag, in welchem Wasserstoff durch Palladium gelöst wird, nicht eine einfache Funktion der Konzentration des Gases in dem Metalle ist. Die entsprechenden Kurven bestehen — außer beim Palladiumschwarz — aus zwei Teilen, was mit der obigen Annahme zweier Modifikationen des Metalles im besten Einklange steht. Der erste Teil des Lösungsvorganges ist charakterisiert durch die Erscheinung der Oberflächendiffusion und spielt sich

<sup>87)</sup> Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 38, 46 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 818.

<sup>88)</sup> Philos. Magazine [6] 27, 869 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 297.

<sup>89)</sup> D. R. P. 273 178 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1716; Angew. Chem. 27, II, 337 [1914].

<sup>90)</sup> Philos. Magazine [6] 28, 286 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1385.

<sup>91)</sup> Compt. rend. 157, 922 u. 1070 (1913); 158, 260 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 104, 329 u. 944.

<sup>92)</sup> Philos. Magazine [6] 28, 337 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1424.

<sup>93)</sup> Z. physikal. Chem. 86, 496 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 954.

<sup>94)</sup> Proc. Roy. Soc. 90, A, 226 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 755.

im „ $\alpha$ -Palladium“ ab; der zweite Teil besteht in der eigentlichen Lösung des Wasserstoffs im „ $\beta$ -Palladium“. Die Form derjenigen Kurve, welche mit Palladiumschwarz erhalten wird, weist darauf hin, daß hier nur eine Modifikation des Palladiums vorliegt. — Eine von Adolf Sieverts<sup>95)</sup> mitgeteilte Untersuchung über den gleichen Gegenstand befaßt sich im Gegensatze zu den übrigen Arbeiten auf diesem Gebiete mit der Absorption bei höheren Temperaturen und mit dem Einflusse der Temperatur auf die Absorption von Wasserstoff unter Atmosphärendruck. Die beobachteten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Absorption nimmt oberhalb 100° zuerst sehr schnell, dann langsamer ab und ändert sich zwischen 800 und 1500° nur noch wenig. Die von der Gewichtseinheit Palladiumdraht — technischer Draht hat etwas niedrigere Absorptionszahlen als chemisch reiner Draht — bei bestimmter Temperatur aufgenommene Menge von Wasserstoff ist von der Größe der Oberfläche unabhängig, woraus die wichtige Tatsache sich ergibt, daß die Absorption von Wasserstoff durch Palladium als ein echter Lösungsvorgang aufzufassen ist. Beim Schmelzpunkt löst das flüssige Metall weniger Wasserstoff als das feste; deswegen spritzt Palladium nicht beim Erstarren. Erstarrtes, Wasserstoff enthaltendes Palladium ist zwar gashaltig, aber nicht blasig. Palladiummohr absorbiert mehr Wasserstoff als Palladiumdraht, und wiederum fällt die Absorptionskurve oberhalb 100° steil ab; die Größe der Absorption ist jedoch abhängig von der Oberfläche und von der Art der Darstellung. Durch Erhitzen geht Palladiummohr allmählich in Palladiumschwamm über, womit eine Abnahme des Absorptionsvermögens parallel verläuft, und oberhalb 600° werden die Absorptionszahlen für sämtliche Palladiumsorten identisch. Zur Erklärung kann man annehmen, daß das Mohr aus einem Gemische von amorphem und kristallinischem Palladium besteht, und daß ersteres beim Erhitzen allmählich in letzteres übergeht. Die amorphe Modifikation scheint ein größeres Lösungsvermögen für Wasserstoff zu besitzen als die kristallinische. — In Fortsetzung dieser Versuche studierte Adolf Sieverts<sup>96)</sup> auch noch die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme vom Gasdrucke bei konstanter Temperatur bei Temperaturen von 138–821° und bei Drucken von 1–760 mm. Die früher für Gaslösungen in Metallen bestätigte Gleichung:

$$L = K\sqrt{p}$$

gilt hier nur angenähert; besonders bei kleinen Drucken und bei niedrigen Temperaturen treten systematische Abweichungen auf. Für Palladiumdraht bestätigt sich, und zwar unabhängig von der Größe der Oberfläche, die Gleichung:

$$L = k_1\sqrt{p} + k_2 p.$$

Diese Gleichung läßt sich durch die Annahme erklären, daß der Wasserstoff sowohl im Gasraume wie im Metalle teilweise in die Atome gespalten ist, und daß für die Lösungen beider Gasarten das Henrysche Gesetz gilt; die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind von der Temperatur abhängig. Die für den gelösten Wasserstoff berechnete Dissoziationskonstante ist bei 138° kleiner als 300°, bleibt dann aber ziemlich konstant. Die Isothermen des Palladiummohrs und -schwamms sind denjenigen des kompakten Metalles ähnlich, doch treten hier Abweichungen von Präparat zu Präparat auf. Aus dieser qualitativen Ähnlichkeit läßt sich schließen, daß auch bei diesen Formen der absorbierte Wasserstoff wenigstens zum größten Teile homogen gelöst ist. Die angenommenen beiden Modifikationen scheinen ein verschiedenes Lösungsvermögen für Wasserstoff zu haben, die Abhängigkeit der Absorption von Druck und Temperatur ist aber in beiden Fällen sehr ähnlich. Für eine enantiomorphe Umwandlung des Palladiums bei 150° wurden keine Andeutungen gefunden.

(Fortsetzung folgt.)

## Untersuchungen des Magdeburger Leitungswassers.

Von Dr. OTTO WENDEL,

Chem. Laboratorium Dr. Hugo Schulz, Magdeburg.

(Eingeg. 25./I. 1915.)

Unter Hinweis auf meine Broschüren: „Untersuchungen des Magdeburger Elb- und Leitungswassers von 1904 bis 1911“<sup>1)</sup> und: „Untersuchungen des Elbwassers bei Magdeburg und Tochheim während der Eisstandperiode Januar bis Februar 1912“<sup>2)</sup> habe ich im vorvergangenen und vergangenen Jahre<sup>3)</sup> eine Zusammenstellung unserer wöchentlichen, in den Sonntagsnummern der Magdeburgischen Zeitung veröffentlichten Untersuchungen des Magdeburger Leitungswassers aus den Jahren 1912 und 1913 gebracht.

Tabelle I.

Wöchentliche Probenahme (Probenahmestelle Steinstraße 7) vom Jahre 1914	Wasserstand am Magdeburger Pegel m	Chemische Untersuchung in 100 000 Teilen filtrierten Wassers						Mikroskopische Untersuchung	
		Gesamt-rückstand	Glühverlust	Chlor	Chlor auf Chloratrium berechnet	Sauerstoffverbrauch	Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure	Keimzahl pro 1 cem nach	
								2	5
								Tagen	Tagen
5. Januar	+1,54	22,60	4,20	4,61	7,60	0,49	fehlen	4	10
12. „	2,16	26,40	3,40	6,03	9,94	0,54	„	6	10
19. „	0,98	31,60	5,40	6,74	11,11	0,64	„	3	5
26. „	0,90	46,60	6,60	14,18	23,38	0,70	„	10	26
2. Februar	0,82	44,60	7,00	13,47	22,21	0,83	„	2	4
9. „	0,84	40,20	6,20	11,70	19,29	0,78	„	13	20
16. „	0,82	45,40	7,40	13,83	22,80	0,88	„	22	39
23. „	1,95	32,00	5,20	8,51	14,03	0,77	„	10	19
2. März	2,65	22,40	4,00	4,96	8,18	0,61	„	9	18
9. „	3,07	20,00	3,40	4,61	7,60	0,57	„	3	11
16. „	3,90	16,20	2,80	2,84	4,68	0,54	„	7	13
23. „	3,57	16,80	3,20	3,19	5,26	0,55	„	13	38
30. „	2,94	18,80	3,40	3,90	6,43	0,49	„	28	59
6. April	2,07	23,80	4,40	5,32	8,77	0,64	„	19	38
13. „	2,38	25,20	4,20	6,38	10,52	0,46	„	43	84
20. „	1,72	23,60	3,80	5,67	9,35	0,46	„	31	73
27. „	1,20	30,00	4,20	8,87	14,62	0,49	„	75	147
4. Mai	1,01	36,90	6,00	11,35	18,71	0,54	„	52	86
11. „	0,98	39,40	6,20	12,77	21,05	0,62	„	36	59
18. „	1,11	38,00	6,20	11,70	19,29	0,63	„	23	54
25. „	1,26	30,00	4,80	8,87	14,62	0,63	„	27	62
1. Juni	1,58	37,40	6,00	11,35	18,71	0,70	„	25	48
8. „	1,14	29,60	4,60	8,16	13,45	0,59	„	22	62
15. „	0,96	36,80	5,80	11,35	18,71	0,62	„	25	57
22. „	1,10	37,00	6,20	10,99	18,12	0,69	„	63	131
29. „	1,16	34,80	6,40	9,57	15,78	0,70	„	37	97
6. Juli	0,70	37,20	8,20	10,64	17,54	0,73	„	41	87
13. „	0,79	40,40	7,60	11,70	19,29	0,86	„	21	—
20. „	1,54	32,60	6,00	9,22	15,20	0,77	„	42	85
27. „	1,59	22,40	4,40	6,38	10,52	0,69	„	33	—
3. August	1,70	25,20	4,20	7,09	11,69	0,67	„	25	69
10. „	1,08	23,20	4,00	6,38	10,52	0,64	„	39	72
17. „	0,99	21,80	3,60	5,32	8,77	0,56	„	36	77
24. „	0,83	28,00	5,00	8,16	13,45	0,51	„	30	56
31. „	0,66	30,80	5,20	9,22	15,20	0,52	„	36	—
7. Sept.	0,48	34,40	5,40	10,28	16,95	0,50	„	36	74
14. „	0,33	41,60	6,20	13,83	22,80	0,54	„	32	65
21. „	0,68	42,60	6,20	13,83	22,80	0,64	„	18	38
28. „	0,98	30,60	5,00	9,22	15,20	0,62	„	21	42
5. Okt.	0,86	24,70	4,00	7,09	11,69	0,63	„	27	70
12. „	1,24	27,20	4,00	8,16	13,45	0,60	„	40	81
19. „	1,11	21,80	3,60	5,67	9,35	0,50	„	27	78
26. „	0,95	25,00	4,20	6,74	11,11	0,48	„	27	70
2. Nov.	1,14	27,20	4,00	7,80	12,86	0,54	„	26	66
9. „	0,95	26,00	4,00	6,74	11,11	0,47	„	19	54
16. „	0,88	28,60	4,20	7,80	12,86	0,53	„	32	84
23. „	1,12	28,40	4,10	7,45	12,28	0,57	„	38	75
30. „	0,84	25,20	3,80	6,74	11,11	0,61	„	49	210
7. Dez.	0,87	29,20	4,80	7,80	12,86	0,64	„	41	137
14. „	1,05	29,40	4,40	7,09	11,69	0,65	„	33	75
21. „	1,30	27,60	4,60	6,03	9,94	0,57	„	68	116
28. „	1,12	26,40	4,60	5,67	9,35	0,51	„	21	41
Durchschnitt	+1,34	30,07	4,93	8,33	13,73	0,61	„	28	63

1) Angew. Chem. 25, 2–12 u. 20–29 [1912].

2) Angew. Chem. 25, 122–127, 141–147, 452–457 [1912].

3) Angew. Chem. 26, 143–145 [1913]; 27, 48–51 [1914].

<sup>95)</sup> Z. physikal. Chem. 88, 103 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 756; Angew. Chem. 27, I, 337 [1914].

<sup>96)</sup> Z. physikal. Chem. 88, 451 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1385.

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 93—112

Aufsatzteil

9. März 1915

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.

Von A. GUTBIER.

(Fortsetzung von S. 91.)

Zur Abscheidung und Trennung des Thoriums von den anderen seltenen Erden, z. B. bei der Verarbeitung von Monazitsand, geht die Deutsche Gasglühlicht-Aktiengesellschaft (Auergesellschaft)<sup>97)</sup> so vor, daß sie Lösungen der seltenen Erden mit überwiegendem Salzsäuregehalt herstellt und dann mit Unterphosphorsäure oder deren leicht löslichen Salzen, z. B. Natriumsubphosphat, behandelt. Dabei fällt das Thoriumsubphosphat in sehr reinem Zustande aus, während die anderen seltenen Erden in Lösung bleiben.

Günther Schultze<sup>98)</sup> beobachtete die interessante Erscheinung, daß sich, wenn man Wechselstrom durch eine Ventilzelle schickt, welche eine Platin- und eine Tantal-elektrode nebst einer Lösung von Kupfersulfat enthält, die Zelle wider Erwarten formiert, geradeso, als ob sie Natriumsulfat enthielte. Das Tantal bleibt fast vollständig blank, gleichzeitig fällt jedoch ein Kupfer enthaltender Niederschlag zu Boden. Die nähere Untersuchung ergab, daß der Kathodestromstoß an der Tantal-elektrode Kupfer abscheidet, welches sich jedoch bei dem entgegengesetzten Stromstoße nur zum Teil wieder auflöst und zum größeren Teile abbröckelt. Der elektrodisch wirksam abgeschiedene Prozentsatz des Kupfers ist nahezu unabhängig von der Formierungsspannung oder der Dicke der als Ventil wirksamen Schicht, von der Stromdichte und der Konzentration des Elektrolyten; er steigt mit der Temperatur an und mit abnehmender Stärke der Säure des benutzten Kupfersalzes. Aluminium zeigt die gleiche Erscheinung wie Tantal, nur in weniger vollkommener Weise, weil es in den in Frage kommenden Elektrolyten nur unvollkommene Ventilwirkung besitzt.

Soviel über die speziellen Arbeiten. Von den die Elemente betreffenden Untersuchungen allgemeinen Inhaltes ist zunächst zu bemerken, daß A. Thiel und E. Breuning<sup>99)</sup> die Überspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen gemessen, daß Paul Pascal und A. Jouniaux<sup>100)</sup> die Dichte einiger Metalle im flüssigen Zustande bestimmt hat, und daß Max Werner<sup>101)</sup> eine Untersuchung über die Eigenschaftsänderungen bei den polymorphen Umwandlungen des Thalliums, Zinns, Zinks und Nickels veröffentlichte. Im übrigen sind noch folgende Arbeiten hervorzuheben.

Das von Bernard Loisel und André Nacivet<sup>102)</sup> ausgearbeitete Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallen durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze oder Oxyde bringt als Neuerung, daß man bei Benutzung gleicher Elektroden in regelmäßigen Zwischenräumen, etwa von einer Stunde, die Stromrichtung abwechselnd umkehrt. Da hierbei die Elektroden abwechselnd die Stellung der Kathode und der Anode annehmen, wird durch diese Versuchsanordnung eine automatische Säuberung der Kathode

erreicht. — Ein von Emil Baur und Oskar Nagel<sup>103)</sup> ausgearbeitetes Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus sehr verdünnter Lösung, im besonderen aus Meerwasser, besteht darin, daß die in der Lösung befindlichen Edelmetallsalze durch Adsorption an Stoffen mit großer Oberflächenentwicklung, wie Kohlenpulver, Faserstoffe, Kieselgur, kolloides Ferrihydroxyd und ähnliche, der Lösung entzogen werden.

Über physikalisch-chemische Studien am Cadmium, am Kupfer und am Zink berichteten Ernst Cohen und W. D. Helderman<sup>104)</sup>. Mit Hilfe pyknometrischer und dilatometrischer Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß Cadmium unweit 60° und Kupfer in der Nähe von 70° einen Umwandlungspunkt besitzen, und daß abgeschrecktes Zink 21 Stunden nach dem Abschrecken die D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 7,130 zeigt, welche dann bei 100° im Laufe von 14 Tagen auf die D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 7,102 sinkt. Infolge der hartnäckigen Verzögerungserscheinungen, welche sowohl unterhalb wie oberhalb dieser Umwandlungstemperaturen auftreten, befindet sich unsere „Cadmiumwelt“, unsere „Kupferwelt“ und unsere „Zinkwelt“ bei den im täglichen Leben herrschenden Temperaturverhältnissen immer im metastabilen Zustande. „Reines“ Cadmium, Kupfer und Zink bestehen daher immer aus mehreren Modifikationen des Metalles, und alle bisher ermittelten physikalischen und desgleichen auch die „mechanischen“ Konstanten dieser Metalle außer den Atomgewichten beziehen sich auf undefinierte Systeme und müssen also mit reinen Modifikationen neu bestimmt werden.

Ein von Siemens & Halske<sup>105)</sup> genommenes Patent handelt von einem Verfahren zum Schmelzen von Metallen mit sehr hohem Schmelzpunkte, wie z. B. von Wolfram. Die Vorschrift verlangt die Benutzung des elektrischen Lichtbogens und zur Verhinderung von Blasenbildung einen Zusatz von Thoroxyd zu dem Schmelzgute. — Versuche, welche Erich Tiede und Erich Birnbräuer<sup>106)</sup> über die Verdampfbarkeit, sowie die Schmelz- und Siedepunkte von Metallen angestellt haben, lieferten die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse, wobei \*) schwarze Temperaturen bedeutet. — K.

Element	Verdampfungs- punkt	Schmelz- punkt	Siedepunkt nach der De- finition von Greenwood	Ofen
Kupfer ..	960°	1085° *)	2000°	Kurzschlußofen
Silber ..	850°	968° *)	1950°	"
Gold ...	970° *)	1060° *)	2100°	"
Bor ....	—	2200° *)	—	Kathodenstrahl-ofen
Silicium .	1350° *)	1350° *)	—	"
Zinn ...	880° *)	—	—	Kurzschlußofen
Tantal ..	2200° *)	2475° *)	—	"
Chrom ..	—	1420° *)	—	Kathodenstrahl-ofen
Wolfram .	2390°	—	—	Kurzschlußofen
Mangan .	—	1290° *)	—	"

Endell und H. Hanemann<sup>107)</sup> teilen über die optische Orientierung einiger Metallschmelzen folgendes mit: Zink und Antimon erstarren

<sup>97)</sup> D. R. P. 268 866 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 435; Angew. Chem. **27**, II, 126 [1914].

<sup>98)</sup> Ann. d. Physik [4] **44**, 1106 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 681.

<sup>99)</sup> Z. anorg. Chem. **83**, 329 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 733.

<sup>100)</sup> Compt. rend. **158**, 414 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1159.

<sup>101)</sup> Z. anorg. Chem. **83**, 275 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 617.

<sup>102)</sup> D. R. P. 272 447 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1474; Angew. Chem. **27**, II, 300 [1914].

<sup>103)</sup> D. R. P. 272 654 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1618; Angew. Chem. **27**, II, 300 [1914].

<sup>104)</sup> Z. physikal. Chem. **87**, 409, 419, 426 u. 431 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 121 u. 122.

<sup>105)</sup> D. R. P. 275 979 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 369.

<sup>106)</sup> Z. anorg. Chem. **87**, 129 (1914); **88**, 364 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 605 u. 1422.

<sup>107)</sup> Z. anorg. Chem. **83**, 267 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 423.

bei ungestörter Abkühlung in gleichmäßig orientierten (hexagonal-rhomboedrischen) Krystallen, deren optische Achse senkrecht zur Abkühlungsfläche steht. Cementit,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , zeigt Anisotropie und läßt sich dadurch von dem isotropen Ferrit ( $\alpha$ -Eisen) und Austenit (feste Lösung von Kohlenstoff im Eisen) im polierten Zustande ohne weiteres unterscheiden. Schweiß Eisen, welches reichlich Schlackeneinschlüsse enthielt, zeigte sich bei guter Politur isotrop, wie auch kalt gewalztes Flußeisen. 80%iges Ferromangan ist anisotrop.

The Svedberg hat bekanntlich die überraschende Beobachtung gemacht, daß Metalle, wenn sie unter Wasser oder Alkohol mit ultraviolettem Lichte bestrahlt werden, an der Oberfläche eine Korrosion erleiden und kolloid in Lösung gehen. Dieser Angriff kann auf eine direkte Wirkung des ultravioletten Lichtes zurückgeführt werden oder aber auch darauf, daß das Metall zuerst in Form einer chemischen Verbindung in Lösung geht, und daß diese Verbindung dann weiter zersetzt wird. Versuche, die Masanichi Kimura<sup>108</sup> zur Entscheidung zwischen diesen beiden Erklärungsmöglichkeiten angestellt hat, lehren, daß die kolloiden Teilchen unter der Einwirkung des elektrischen Stromes teils zur Anode, teils zur Kathode wandern, daß die kolloiden Teilchen also sowohl aus Metalls als auch aus Metallhydroxydpartikelchen bestehen. Demnach ist die Annahme einer direkten zerstäubenden Wirkung des ultravioletten Lichtes unwahrscheinlich. Für die andere Annahme spricht auch das Auftreten eines grauen Beschlages auf einem Silberstückchen, das unter Wasser belichtet und dann metallographisch unter dem Mikroskope untersucht worden war. Unter Wasser hatten die ultravioletten Strahlen eine stärker korrodierende Wirkung als in der Luft. Als eine Legierung von 90% Cadmium und 10% Antimon der Einwirkung der ultravioletten Strahlen im Vakuum, in Luft, Sauerstoff und in Wasser ausgesetzt wurde, ergab sich, daß in der Luftleere selbst nach mehrstündiger Belichtung keine Korrosion stattfindet, wohl aber in Luft von gewöhnlichem Drucke. Die Annahme, daß diese Anätzungen auf Ozon zurückgeführt werden müssen, welches aus dem Sauerstoff der Luft unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen gebildet wird, konnte dadurch bestätigt werden, daß diese Korrosion in reinem Sauerstoff viel energischer ist. Was die ätzende Wirkung des mit ultraviolettem Lichte bestrahlten Wassers anbetrifft, so ist dieselbe auf die Bildung von Wasserstoffperoxyd zurückzuführen, und zwar ist die Korrosion unter Wasser viel stärker als in Luft oder in Sauerstoff. Es ergibt sich also daraus, daß die ultravioletten Strahlen selbst die Metalle nicht direkt anzugreifen vermögen, sondern daß sie das die Metalle umgebende Medium erst dazu befähigen.

Über die Ionisation durch erhitzte Metalle berichtete Henri-Jacques Proumen<sup>109</sup>. Erhitzte Metalle senden bei niederen Temperaturen positive Ladungen, bei höheren Temperaturen sowohl positive wie negative Ladungen aus. Bei verminderten Drucken und höheren Temperaturen scheinen die negativen Ladungen zu überwiegen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen hat man angenommen, daß durch die Erhitzung eingeschlossene Gase freigemacht werden, welche die Ladungen transportieren, oder aber, daß eine Elektronenentwicklung stattfindet. Um hier entscheiden zu können, wurde getrocknete und filtrierte Luft durch eine Flasche, in welcher sich das auf bestimmte Temperatur erhitzte und entsprechend vorbehandelte Metall befand, und hierauf durch einen Kondensator geleitet, dessen innere Belegung mit einem Elektrometer in Verbindung stand. Die eingehenden Versuche lehren, daß die oxydierten Metalle durchweg viel stärkere Effekte aufweisen als die blanken Metalle. Die Ionisationsphänomene, welche hier bei Temperaturen auftreten, bei denen die blanken Metalle nur ganz unbedeutende Effekte aufweisen, deuten darauf hin, daß sie auf okkludierte Gase zurückzuführen sind, welche in der Oberflächenschicht oder zwischen Metall und Oberflächenschicht eingeschlossen sind.

<sup>108</sup> Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Imp. Univ. 5, 253 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 109.

<sup>109</sup> Bll. Soc. Chim. Belg. 27, 295 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 326.

Indem sich diese Gase bei der Erhöhung der Temperatur entwickeln, durchbrechen sie diese Oberflächenschicht und geben Veranlassung zur Bildung von Ionen. Die beobachtete Ermüdung ist darauf zurückzuführen, daß die okkludierten Gase allmählich ausgetrieben werden, oder daß die Oberflächenschicht schon so weit durchbrochen ist, daß keine neuen Brüche mehr auftreten können. Die Ionen, denen durch das okkludierte Gas ein Ausweg geschaffen wird, können durch eine chemische Reaktion, durch langsame Oxydation usw. entstehen; sie bleiben zwischen dem Metall und der Oberflächenschicht eingeschlossen und werden dann beim Erhitzen ausgetrieben.

W. Nernst<sup>110</sup> hat die Vermutung ausgesprochen, daß der elektrische Widerstand der Metalle mit abnehmender Temperatur in ähnlicher Weise absinkt wie die chemische Energie. Um dies zu prüfen, hat Hans Schimank<sup>111</sup> den Widerstand von Blei, Cadmium, Gold, Silber, Zink, Kupfer, Kobalt, Eisen und Konstantan bis zur Temperatur des siedenden Wasserstoffes herab mit den folgenden Ergebnissen bestimmt. Während bei Konstantan auch bei 20° absol. nur eine geringe Abnahme des Widerstandes zu beobachten ist, sinkt der Widerstand aller untersuchten Metalle recht stark. Das Verhältnis:

$$W_T/W_{273}$$

hängt außer von der Natur des Metalls auch von seiner Reinheit und seiner mechanischen Vorbehandlung ab. Reduziert man mit Hilfe der Nernstschen  $\alpha$ -Regel alle Beobachtungen auf die reinen Metalle, so erhält man Widerstandskurven, die den Energiekurven durchaus entsprechen.

R. J. Strutt<sup>112</sup> stellte fest, daß Quecksilberdampf, welcher in der Luftleere aus dem elektrischen Bogen fortdestilliert, noch in einem gewissen Abstände von der Entladungsstelle leuchtend bleibt. Im wesentlichen ähnliche Erscheinungen werden auch mit anderen Metallen beobachtet, die verhältnismäßig leicht verdampfen, wie Arsen, Kalium, Cadmium, Natrium, Zink, Magnesium, Calcium, Antimon, Thallium, Wismut, Blei, Silber und Kupfer. In einigen Fällen ändert sich die Farbe des leuchtenden Dampfstrahles nicht, wenn er sich von der Entladungsstelle entfernt. In anderen Fällen, wie z. B. beim Natrium, sind deutliche Veränderungen zu beobachten; hier scheinen die Linien der Unterserien früher zu vergehen als die D-Linien. Der aus dem Bogen fortdestillierende leuchtende Dampf zeigt häufig ein Bandenspektrum, und die Alkalidämpfe weisen ein kontinuierliches Band jenseits der Grenze der Unterserien auf, welches dem Absorptionsbande in den Wasserstoffsteinen ähnelt.

Nach Versuchen, welche A. T. Stuart<sup>113</sup> über die Korrosion von Metallen durch Wasser angestellt hat, besteht unter rohem und mechanisch gereinigtem Wasser durchaus kein Unterschied; nur das mit Magnesiumoxyd geklärte Wasser bildet eine Ausnahme. Die Korrosion ist elektrolytischer Natur.

Aus einer Mitteilung von Wilhelm Rathert<sup>114</sup> über die Passivität der Metalle ist folgendes zu entnehmen: Es wurde nachgewiesen, daß das Passivierungspotential nicht mit dem Aktivierungspotential zusammenfällt, wie es die Oxydtheorie der Passivität verlangen würde. Auch bildet der Umschlagspunkt Flades<sup>115</sup> keine Grenze zwischen dem aktiven und passiven Zustand, wie Flade angenommen hat. Ob ein Metall aktiv oder passiv ist oberhalb bzw. unterhalb des Umschlagpunktes, hängt nur von der Vorgeschichte ab. Das Passivierungspotential des Eisens ist im Gegensatze zu dem Aktivierungspotential

<sup>110</sup> Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911, 311; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1582.

<sup>111</sup> Ann. d. Physik [4] 45, 706 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1382.

<sup>112</sup> Proc. Roy. Soc. 90, A, 364 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1088.

<sup>113</sup> J. Ind. Eng. Chem. 5, 905 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 84.

<sup>114</sup> Z. physikal. Chem. 86, 567 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1155.

<sup>115</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 335 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1973.

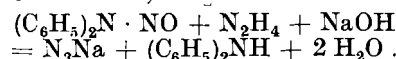
in hohem Maße von der Konzentration der Elektrolyten abhängig. Das Eintreten beider Potentiale bei anodischer Polarisation ist aber abhängig von der Stromdichte und damit von der Sauerstoffkonzentration an der Elektrode. Die Verschiedenartigkeit der Potentiale findet eine Erklärung in der Wasserstofftheorie, nach welcher das passive Verhalten der Metalle das normale ist, während die Aktivität durch den Katalysator, in Metall gelösten Wasserstoff, bedingt ist. Der Übergang aus dem einen in den anderen Zustand erfolgt bei Eisen und Chrom mit scharf begrenzten Aktivierungs- und Passivierungspotentialen, während er beim Nickel allmählich ohne scharfe Grenzen vor sich geht. In Wasserstoff geschmirteltes Chrom ist in Übereinstimmung mit der Wasserstofftheorie entgegen der Oxydtheorie nicht aktiv, wie Nickel. Durch Wasserstoffbeladung auf elektrolytischem Wege wird passives Chrom aktiv, Nickel erniedrigt sein Potential ganz bedeutend. In passivierenden Lösungen wird es dadurch ebenfalls aktiv. Molekularer Wasserstoff beeinflusst das Potential einer passiven Chromelektrode kaum. Passives Eisen, welches nicht in Lösung geht, wird durch Diffusion von Wasserstoffionen aktiv und geht nur nach dem Faradayschen Gesetze in Lösung.

### Hydride.

Auf dem Gebiete der Hydride ist auch in diesem Berichtsjahre wieder ganz besonders fleißig gearbeitet worden. Von den wichtigeren Untersuchungen<sup>116)</sup> sind die folgenden hervorzuheben:

Hermann Staudinger<sup>117)</sup> berichtet über ein neues Verfahren zur Herstellung von Stickstoffwasserstoffsäure bzw. deren Salzen. Er hat gefunden, daß diese Säure in guter Ausbeute entsteht, wenn man auf Hydrazinhydrat bzw. Hydrazoniumsalze die Nitrosamine von sekundären Aminen, wie Diphenylnitroso-

min, in alkalisch-alkoholischer Lösung einwirken läßt. Die Reaktion erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schneller, und zwar im Sinne der Gleichung:



Über Ammoniak, seine Bildung und Darstellung ist im vergangenen Jahre abermals recht viel und eingehend berichtet worden. Die meisten Mitteilungen sind begreiflicherweise rein technischen Inhaltes und werden aus diesem Grunde in einem anderen Jahresberichte besprochen werden müssen. An dieser Stelle muß es genügen, kurz auf die folgenden, mehr wissenschaftlichen Charakter tragenden Untersuchungen aufmerksam zu machen.

An dem Ausbau der Haberschen Ammoniaksynthese wird fleißig weiter gearbeitet, und von verschiedenen Seiten sind jetzt neue Vorschläge bezüglich geeigneter Katalysatoren gemacht worden. So empfiehlt Faustin Hlavati<sup>118)</sup> als Kontaktstoff ein Gemisch von Titan mit einem oder mehreren zur Gruppe der Platinelemente gehörigen Metalle in der Art, daß die Stoffe zusammen auf die Kontaktkörper niedergeschlagen werden. Ferner ist aus einer Patentschrift von Faustin Hlavati<sup>119)</sup> zu entnehmen, daß es von Vorteil ist, das Gasgemisch vor dem Überleiten über die Kontaktkörper erst der Einwirkung von elektrischen Funken zu unterwerfen. Weiter wurde gefunden, daß die Wirksamkeit der Katalysatoren erhöht wird, wenn man die Temperatur in der Weise wechseln läßt, daß einmal die günstigste Temperatur für die Aufnahme des Wasserstoffs durch das zur Platingruppe gehörige Metall, das anderemal die günstigste Temperatur für die Bindung des Stickstoffs an Titan und endlich drittens eine Temperatur angewendet wird, bei welcher die Gase aus den Metallen in aktivem Zustande wieder ausgetrieben werden; die Temperatur darf 500° niemals übersteigen. Endlich kann der Vorgang noch dadurch beschleunigt werden, daß man den Druck abwechselnd erhöht oder erniedrigt, je nachdem die Gase absorbiert oder ausgetrieben werden sollen. — Als Metallbeimischung für die Synthese des Ammoniaks empfiehlt Nikodem Caro<sup>120)</sup> Titan oder Vanadin bzw. ein Gemenge der beiden Stoffe. Diese Katalysatoren sind nämlich gegen die sonst als Kontaktgifte wirkenden Verunreinigungen weniger empfindlich als die Metalle der Eisengruppe. — Wie die Badische Anilin- & Soda-Fabrik<sup>121)</sup> betont, läßt sich Osmium in besonders einfacher und vorteilhafter Weise auf die Träger aufbringen, wenn man es in Form der Alkalisalze seiner Sauerstoffverbindungen anwendet. Man geht zweckmäßig von einer Lösung der Osmate aus. Bei der nachfolgenden Reduktion wird das Metall mit sehr großer Oberflächenentwicklung erhalten, und das anwesende Alkali erhöht noch die katalytische Wirkung. — Kunheim & Co.<sup>122)</sup> berichten über ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen mit Hilfe von Cernitrid als Katalysator. Dieses Verfahren wird unter Druck und bei erhöhter Temperatur ausgeführt und beruht darauf, daß Cernitrid, welches durch Einwirkung von Stickstoff auf grobe Stücke von metallischem Cer hergestellt wird, oder ebenso vorbehandelte Gemische, welche mindestens 20% Cernitrid enthalten, zur Verwendung kommen. Mit derartig bereiteten Präparaten von Cernitrid werden bei etwa 100 Atm. Druck und großen Gasgeschwindigkeiten, z. B. von 60 l in der Stunde, für einen Kontaktraum von nur 4 ccm Inhalt Ammoniakkonzentrationen von 1½ bis zu 2 Volumprozenten erreicht. Bei geringeren Gasgeschwindigkeiten lassen sich schon mit Drucken von nur 35–40 Atm. und bei einer Temperatur von ungefähr 550° im strömenden Stickstoff-

<sup>116)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Emil William Andersen, D. R. P. 277 222 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 595; Angew. Chem. 27, II, 577 (1914); Badische Anilin- & Soda-Fabrik, D. R. P. 270 192 (1914); 270 379 (1914); 275 156 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 712 u. 828; II, 275; Angew. Chem. 27, II, 189 u. 420 (1914); D. Bagley, Angew. Chem. 27, I, 378 (1914); Oscar Bender, D. R. P. 279 007 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1079; Angew. Chem. 27, II, 622 (1914); Emil Collett und Moritz Eckardt, D. R. P. 268 497 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 307; Angew. Chem. 27, II, 50 (1914); L. M. Dennis und R. P. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 36, 882 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 116; Eugen Dietz, D. R. P. 275 617 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 276; Angew. Chem. 27, II, 480 (1914); Ed. Donath, Chem. Ind. 37, 513 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1368; F. Haber, Angew. Chem. 27, I, 473 (1914); Herre, Chem.-Ztg. 38, 317 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1379; Heinrich Koppers, D. R. P. 268 185 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 307; Angew. Chem. 27, II, 49 (1914); Johan Hjalmar Lidholm, D. R. P. 277 525 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 739; Angew. Chem. 27, II, 564 (1914); Camille Matignon, Chem.-Ztg. 38, 894 u. 909 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 738; Angew. Chem. 27, II, 622 (1914); J. A. Muller, Bll. Soc. Chim. [4] 13, 1053 u. 1057 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 108 u. 107; G. Oesterheld, Z. anorg. Chem. 86, 105 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1630; Otto Ohnesorge, Angew. Chem. 27, I, 525 (1914); Wilhelm Schwarzenauer, D. R. P. 279 008 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1079; Angew. Chem. 27, II, 621 (1914); Gebr. Siemens & Co., D. R. P. 279 011 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1079; Angew. Chem. 27, II, 623 (1914); Société H. Gouthière & Co. und Pierre Ducancel, D. R. P. 270 325 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 927; Angew. Chem. 27, II, 189 (1914); Fritz Sommer, Z. anorg. Chem. 86, 71 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1329; Arthur Stähler, Ber. 47, 909 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1631; E. K. Strachan und Vee Gih Chu, J. Am. Chem. Soc. 36, 810 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 917; W. Strommenger, Angew. Chem. 27, I, 518 (1914); Z. f. Farben-Ind. 13, 177 (1914); J. f. Gasbel. 57, 840 (1914); Charles Kenneth Tinkler, J. Chem. Soc. 105, 995 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 298; J. W. Turrentine, J. Am. Chem. Soc. 36, 23 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 740; West Carbonizing Limited, D. R. P. 275 091 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 180; Angew. Chem. 27, II, 409 (1914) und W. H. Woodcock und Bertram Blount, Analyst 39, 67 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1122.

<sup>117)</sup> D. R. P. 273 667 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1862; Angew. Chem. 27, II, 358 (1914).

<sup>118)</sup> D. R. P. 275 343 (1914); 275 663 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 276; Angew. Chem. 27, II, 431 u. 480 (1914).

<sup>119)</sup> D. R. P. 277 054 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 596; Angew. Chem. 27, II, 564 (1914).

<sup>120)</sup> D. R. P. 272 638 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1614; Angew. Chem. 27, II, 303 (1914).

<sup>121)</sup> D. R. P. 272 637 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1468; Angew. Chem. 27, II, 303 (1914).

<sup>122)</sup> D. R. P. 276 986 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 596; Angew. Chem. 27, II, 564 (1914).



Wasserstoffgemische Ammoniakkonzentrationen von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Volumprozenten, bei Drucken von 80–90 Atm. auf die Dauer Ammoniakausbeuten von etwa 3 Volumprozenten erzielen. — In der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik<sup>123)</sup> ist gefunden worden, daß in solchen Fällen, in welchen gleichzeitig Aktivatoren und der Giftwirkung fähige Elemente in der Kontaktmasse enthalten sind, die Ausbeute unter Umständen mehr oder weniger schnell zurückgeht, indem ein Teil des Giftes, gegebenenfalls infolge eingetretener Reduktion durch den Wasserstoff, in das Kontaktmetall hineingeht. Wie sich aber gezeigt hat, kann man dieses Zurückgehen vermeiden oder doch stark verlangsamen und andauernd befriedigende Ergebnisse erhalten, wenn man hierbei die Katalyse bei tunlichst niedriger Temperatur ausführt. Es hängt von der Natur, Menge und Bindungsweise der Giftstoffe, sowie auch von der Menge und Art der günstig wirkenden Bestandteile, sowie von dem Kontaktmetalle ab, welche Temperaturen jeweils am zweckmäßigsten innegehalten werden. — Ein weiterhin veröffentlichtes Patent der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik<sup>124)</sup> lehrt, daß das katalytisch unter Druck erzeugte Ammoniak, selbst wenn es mittels Wasser unter Druck absorbiert und aus der wässerigen Lösung wieder ausgetrieben wurde, mehr oder weniger, insbesondere durch Wasserstoff und Stickstoff, die darin gelöst sind, verunreinigt ist, und daß die Anwesenheit dieser Gase für verschiedene Verwendungszwecke Nachteile mit sich bringt. Man erhält aber vollständig reines Ammoniak, wenn man das mit Stickstoff und Wasserstoff verunreinigte flüssige Ammoniak unter Druck einer fraktionierten Destillation unterwirft. — Im Anschluß hieran mag auch noch kurz darauf hingewiesen werden, daß einer Beobachtung zufolge, welche in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik<sup>125)</sup> gemacht worden ist, die Entfernung der im Wasserstoff enthaltenen Schwefelverbindungen schnell, sicher und vollständig gelingt, wenn man die Behandlung des Wasserstoffs bzw. des denselben enthaltenden kohlenoxydfreien Gasgemisches mit Alkalilauge in der Wärme unter Druck vornimmt. Wichtig erscheint, daß die Konzentration der Alkalilösung, die Temperatur und der Druck innerhalb weiter Grenzen gewählt werden können.

Was andere Verfahren zur Herstellung von Ammoniak anbetrifft, so hat A. Tucker<sup>126)</sup> die bekannte Serpeksche Methode zur Nutzbarmachung des Stickstoffs hinsichtlich Ausführungsart und der dabei auftretenden Vorgänge eingehend besprochen und mit dem Frankschen Verfahren verglichen. Ottokar Serpek<sup>127)</sup> selbst arbeitete an dem weiteren Ausbau seines Verfahrens und teilte mit, daß es, um Ammoniak durch Einwirkung von Alkalialuminatlösungen auf Aluminiumnitrid zu bereiten, empfehlenswert ist, die Aluminatlösung in so geringer Menge zu verwenden, daß das Alkali nicht ausreicht, um das in dem Nitride enthaltene Aluminium in Aluminat überzuführen. Dadurch ist es möglich, auch die an Alkali schwächeren, im Betriebe entstehenden Laugen ohne weiteres wieder verwenden zu können.

Ein von Walther Feld<sup>128)</sup> ausgearbeitetes Verfahren zur Bindung von Ammoniak aus Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten durch schweflige Säure ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten mit schwefliger Säure in Lösung oder Gasform bei Gegenwart einer solchen Menge von freiem Schwefel oder schwefelabgebenden Stoffen behandelt, daß das Ammoniak in Form von Thio-

sulfat, Polythionat und Sulfat oder Gemischen dieser Salze gebunden wird. Durch abwechselnde Behandlung der Lauge mit dem Gase und mit schwefliger Säure nimmt die Lauge allmählich so viel Ammoniak auf, daß sich ihre Verarbeitung auf krystallisiertes Ammoniumsulfat lohnt. Zu diesem Zwecke wird in der Weise verfahren, daß man die Lauge mit schwefliger Säure, gegebenenfalls unter Luftzusatz, behandelt und gleichzeitig oder nachträglich erhitzt, wodurch zunächst das Thiosulfat in Polythionat übergeführt wird. Man setzt die Behandlung mit schwefliger Säure zweckmäßig bei 40–65° so lange fort, bis nahezu das gesamte Thiosulfat zu Polythionat oxydiert ist. Hierauf erhitzt man die Lauge längere Zeit gelinde oder stärker, etwa bis zum Sieden, falls man die Sulfatbildung beschleunigen will, wodurch die Polythionate unter Abscheidung von freiem Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd in Sulfat übergehen.

M. Le Blanc<sup>129)</sup> teilte neue Versuche über die Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Gasgemische von Wasserstoff und Stickstoff mit. Er hatte früher gemeinsam mit Davis<sup>130)</sup> gefunden, daß bei der Ammoniakbildung durch stille elektrische Entladung das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, was möglicherweise dadurch zu erklären sein könnte, daß sich während der Reaktion die elektrischen Bedingungen stark ändern, da sich die Zusammensetzung des Gases dauernd ändert. Arbeitet man dagegen bei einem großen Überschuß eines Edelgases, also in einem nahezu konstanten Gasgemische, so müssen die Entladungsbedingungen konstant bleiben, und es wäre möglich, daß das Massenwirkungsgesetz unter diesen Umständen erfüllt wird. Um dies zu prüfen, hat Le Blanc zunächst die älteren Versuche mit einer verbesserten Apparatur wiederholt und qualitativ ähnliche Ergebnisse beobachtet. Im allgemeinen ist die Erscheinung jedoch recht kompliziert. Die gebildete Menge von Ammoniak hängt in hohem Maße von den Dimensionen der Apparatur, der Stromdichte und der Stromwechselzahl, und ebenso der Einfluß der Anfangskonzentrationen auf die Endkonzentration von der Dicke des Entladungsgefäßes ab. Die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bleibt auch bei einem starken Überschuß an Edelgas — einem Helium-Neongemische — bestehen.

Eugène Wourzel<sup>131)</sup> fand, daß gasförmiges Ammoniak durch die Radiumemanation in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird, ohne daß hierbei eine andere Reaktion stattfinden würde. Die Menge des pro zerstörte Einheit der Strahlung entwickelten Gases nimmt mit steigendem Drucke zu, nähert sich aber einem Grenzwerte. Der Einfluß des Druckes ist auf die Änderung des Betrags der wirklich von dem Gase absorbierten Strahlung zurückzuführen. Die Menge Ammoniak, welche durch 1 Curie vollständig in dem Gas absorbiert Radiumemanation bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird, betrug in zwei Versuchsreihen 221,7 bzw. 216,7 ccm. Steigerung der Temperatur begünstigt die Zersetzung des Ammoniaks; bei 108° wird die doppelte, bei 220° die mehr als dreifache Menge Ammoniak pro Strahlungseinheit zersetzt, wie bei gewöhnlicher Temperatur. — In Fortsetzung seiner bekannten Untersuchungen über photochemische Gasgleichgewichte hat Alfred Coehn<sup>132)</sup> in Gemeinschaft mit Georges Prigent Ammoniakgas im Quarzrohre mit der Quarzquecksilberlampe bestrahlt und nach mehrstündiger Bestrahlung die quantitative Zersetzung des Ammoniaks festgestellt. Dieses Ergebnis ist mit Rücksicht auf eine Angabe von Weigert<sup>133)</sup> auffällig, nach welcher sich Stickstoff und Wasserstoff im sichtbaren Lichte bei Gegenwart von Chlor vereinigen sollen. Durch Nachprüfung der Versuche von Weigert konnte indessen

<sup>123)</sup> D. R. P. 276 133 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 365; Angew. Chem. 27, II, 525 [1914].

<sup>124)</sup> D. R. P. 277 526 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 740; Angew. Chem. 27, II, 740 [1914].

<sup>125)</sup> D. R. P. 279 954 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1213; Angew. Chem. 27, II, 213 [1914].

<sup>126)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 32, 1143 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 825; Angew. Chem. 27, II, 431 [1914].

<sup>127)</sup> D. R. P. 272 674 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1614; Angew. Chem. 27, II, 303 [1914].

<sup>128)</sup> D. R. P. 271 105 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1319; Angew. Chem. 27, II, 260 [1914].

<sup>129)</sup> Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Klasse 66, 38 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 117.

<sup>130)</sup> Z. physikal. Chem. 64, 657 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 377.

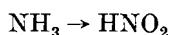
<sup>131)</sup> Compt. rend. 158, 571 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1482.

<sup>132)</sup> Z. f. Elektrochem. 20, 275 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 295; Angew. Chem. 27, II, 476 [1914].

<sup>133)</sup> Ann. d. Physik [4] 24, 243 (1907); Chem. Zentralbl. 1908, I, 92.

deren Richtigkeit nicht bestätigt und keine Spur einer Bildung von Ammoniak nachgewiesen werden.

Nach Traube und Biltz<sup>134)</sup> entsteht bei der anodischen Oxydation des Ammoniaks in alkalischer Lösung in Gegenwart von löslichen Kupfersalzen salpetrige Säure und Salpetersäure. Nach G. Scagliarini<sup>135)</sup> wird bei der anodischen Oxydation in saurer Lösung in Gegenwart von Silbersalzen erklärlicherweise nur Salpetersäure erhalten. Dagegen entstehen nach Kempf<sup>136)</sup> bei der Oxydation von Ammoniak mit Persulfaten in alkalischer Lösung neben viel Salpetersäure auch geringe Mengen von salpetriger Säure. Bei der großen Ähnlichkeit des Verhaltens des aus Persulfaten entwickelten Sauerstoffs mit dem bei der Elektrolyse anodisch erhaltenen war zu erwarten, daß sich durch Elektrolyse einer alkalischen Lösung von Ammoniak in Gegenwart von Silbersalzen ebenfalls salpetrige Säure neben Salpetersäure bilden würde, und die Versuche, über welchen G. Scagliarini<sup>137)</sup> neuerdings berichtet hat, haben diese Annahme vollumfänglich bestätigt. Es ergab sich bei diesen Untersuchungen, daß der Einfluß der Konzentration des Ammoniaks sich dahin geltend macht, daß Ammoniak in größerer Konzentration die katalytische Oxydation zu salpetriger Säure beträchtlich hemmt; die Ausbeute an Salpetersäure ist bei Verwendung von nur 3%igem Ammoniak beträchtlich höher wie bei 29%igem. Freies Alkali ferner erhöht mit seiner Konzentration die Ausbeute an salpetriger Säure; bei starken Alkalikonzentrationen findet ausschließlich Reaktion im Sinne des Schemas:



statt, während bei geringeren Konzentrationen an Alkali auch die Reaktion:



vor sich geht, was darauf hinweist, daß hier die Verhältnisse ebenso liegen, wie sie von Erich Müller und Spitzer<sup>138)</sup> in Gegenwart von Kupfersalzen beobachtet worden sind. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Ausbeute an salpetriger Säure mit der Temperatur steigt und bei 52° ein Maximum erreicht, um bei 78° wieder auf ungefähr  $\frac{1}{4}$  zu fallen. Was schließlich noch den Einfluß der Konzentration des Katalysators anbelangt, so ergab sich, daß bis zur Konzentration von 1,5 g Silbersulfat die Menge des Katalysators einen wenn auch geringen Einfluß auf die Reaktion ausübt dergestalt, daß mit wachsender Menge von Silbersulfat auch die Menge der entstandenen salpetrigen Säure zunimmt. Dagegen üben noch höhere Silbersulfatkonzentrationen als 1,5 g keinen Einfluß mehr aus. — E. Schlumberger und W. Piotrowski<sup>139)</sup> haben die bekannte Tatsache, daß Mischungen von Ammoniak und Luft von bestimmter Zusammensetzung explosibel sind, messend verfolgt und unter den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen ein Explosionsbereich von 16,5–26,8 Volumprozent Ammoniak festgestellt. In der Buntbürette wurde keine eigentliche Explosion, sondern, und zwar zwischen den Grenzen von ungefähr 19–25% Ammoniak, nur fortschreitende Verbrennung beobachtet. Das stöchiometrische Gemisch liegt bei 21,9 Volumprozent Ammoniak.

Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die Strahlen der Emanation ist von Eug. Wourcel<sup>140)</sup> mit den folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen untersucht worden. Die Zuleitung von Schwefelwasserstoff ist von einer sofort beginnenden Nebelbildung und Abscheidung von Schwefel begleitet. Die Menge des gebildeten Wasserstoffs, geteilt durch die zerstörte Strahlungsmenge, vermindert sich all-

mählich, was wohl auf die Druckverminderung infolge der Zersetzung von Schwefelwasserstoff zurückzuführen ist. Bei allen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Messungen ergibt die Berechnung der durch Gesamtzerstörung der Emanation gebildeten Wasserstoffmengen übereinstimmende Werte. Mit sinkender Temperatur vermindert sich die Geschwindigkeit der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases.

Reiner Tellurwasserstoff bildet nach L. M. Dennis und R. P. Anderson<sup>141)</sup> in festem Zustande eine weiße krystallinische Substanz, welche bei –57° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmilzt und bei 0° siedet. In zugeschmolzenen Röhren erleidet der Tellurwasserstoff langsam Hydrolyse, welche durch Ausschluß von Licht nicht merklich verzögert wird. In dem flüssigen Tellurwasserstoff löst sich Tellur auf.

Einen eingehenden Bericht über Versuche zur Aufklärung der Vorgänge bei der Darstellung von Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure haben Otto Ruff und Hans Julius Braun<sup>142)</sup> geliefert. Die beobachteten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen: Bei der Darstellung von wässriger Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure ist es am vorteilhaftesten, eine etwa 90%ige Schwefelsäure zu verwenden. Mit 97–100%iger Schwefelsäure läßt sich bei einer Ausbeute von etwa 60% zwar 95–96%ige Flußsäure, aber keine wasserfreie gewinnen. In den Destillationsrückständen findet sich neben Calciumsulfat und unverändertem Calciumfluorid auch etwas fluorsulfosaures Calcium. Aus rauchender Schwefelsäure und Flußspat erhält man Fluorsulfosäure,  $\text{SO}_2\text{FOH}$ , deren Ausbeuten bei größerem Anhydridgehalte der Schwefelsäure größer sind als bei kleinerem. Eine nahezu theoretische Ausbeute gibt eine Schwefelsäure mit etwa 60% Anhydridgehalt; eine solche enthält die zur Bildung der Fluorsulfosäure nötige Schwefelsäure nur in sehr geringem Überschuß. — Aus Untersuchungen von P. A. Ellis Richards<sup>143)</sup> ist zu entnehmen, daß so schwache Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Butter-, Wein-, Apfel-, Citronen-, Benzoe- und Salicylsäure imstande sind, in 1%iger Lösung aus ebenso verdünnten Lösungen von Natrium- und Kaliumfluorid Fluorwasserstoff in Freiheit zu setzen. Auch Kohlendioxyd, das in die Lösungen der Fluoride eingeleitet wird, ruft die gleiche Wirkung hervor.

Die schon von Bunsen und Roscoe studierte Einwirkung von Licht auf Chlorknallgas ist von Max Bodenstein und Walter Dux<sup>144)</sup> mit einer neuen verbesserten Methodik reaktionskinetisch untersucht worden, und zwar mit den folgenden Ergebnissen: Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt der Gleichung:

$$\frac{d[2\text{HCl}]}{dt} = R \cdot \frac{J \cdot [\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]}$$

in welcher  $J$  = Lichtintensität bedeutet. Wasserstoff und Chlorwasserstoff sind also ohne Einfluß, ebenfalls Wasserdampf bei Drucken von 2,3–0,004 mm. Ob eine weitergehende Trocknung die Reaktion hemmt, muß dahingestellt bleiben. Dagegen hemmt Sauerstoff umgekehrt seiner Konzentration. Max Bodenstein macht darauf aufmerksam, daß dieser Reaktionsmechanismus sich durch keine der älteren Theorien erklären läßt, und hat deshalb eine neue Theorie der Lichtreaktionen aufgestellt und diese in „primäre“ und „sekundäre“ Reaktionen eingeteilt. Das Licht bewirkt immer eine Spaltung der lichtempfindlichen Molekel in einen positiven Rest und ein freies Elektron. Nimmt der positive Rest an der photochemischen Reaktion teil, so liegt eine primäre Reaktion vor; führt dagegen das abgespaltene Elektron Reaktionen herbei, so sind diese

<sup>134)</sup> Ber. 37, 3130 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, 1190.

<sup>135)</sup> Gaz. chim. ital. 43, I, 30 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1263.

<sup>136)</sup> Ber. 38, 3972 (1905); Chem. Zentralbl. 1906, I, 179.

<sup>137)</sup> Gaz. chim. ital. 44, I, 543 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1024.

<sup>138)</sup> Ber. 38, 778 u. 1188 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, I, 851 u. 1127.

<sup>139)</sup> J. f. Gasbel. 57, 941 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1421.

<sup>140)</sup> Compt. rend. 157, 929 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 222.

<sup>141)</sup> J. Am. Chem. Soc. 36, 882 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 116.

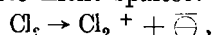
<sup>142)</sup> Ber. 47, 646 u. 1323 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1243 u. 1735.

<sup>143)</sup> Analyst 39, 248 u. 308 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 295.

<sup>144)</sup> Z. physikal. Chem. 85, 297 (1913); Z. f. Elektrochem. 19, 836 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 9. Siehe auch noch Max Bodenstein, Z. physikal. Chem. 85, 329 (1913); Z. f. Elektrochem. 19, 836 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 9.

als sekundär zu bezeichnen. Bei den primären Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur bestimmt durch die in der Zeiteinheit absorbierte Lichtenergie, unbeeinflusst durch Konzentrationen, Formarten usw., und für sie gilt das Einsteinsche Äquivalentgesetz, nach welchem für jede umgesetzte Molekel ein Energiequantum  $h\nu$  absorbiert wird. Zu dieser Klasse gehören z. B.: die Bildung von Ozon, von Dianthracen, sowie die Zersetzung von Ammoniak und von Wasserdampf. Bei den sekundären Reaktionen liegen die Verhältnisse komplizierter, je nach dem Mechanismus, nach welchem das freie Elektron wieder verschwindet. Da ein Elektron viele fremde Molekeln aktivieren kann, so ist hier der Umsatz viel größer, als nach dem Einsteinschen Gesetze zu erwarten ist. Zu dieser Klasse der sekundären Reaktionen gehört die Bildung des Chlorwasserstoffs, die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, die Bromierung organischer Stoffe usw. Max Bodenstein entwickelt daher für die Kinetik des Chlorknallgases das folgende Schema:

1. Das absorbierte Licht spaltet:



2. die freien Elektronen werden von Sauerstoff addiert oder von Chlor. Das Material für die Bildung des Chlorwasserstoffs sind nur die negativen Chlormolekeln, und zwar verschwinden sie auf zwei Wegen: sie regenerieren durch Neutralisation neutrale Molekeln, oder sie vereinigen sich mit neutralen Wasserstoffmolekeln unter Abgabe der negativen Ladungen, die wiederum zur Aktivierung verwendet werden können.

M. Le Blanc und M. Volmer<sup>145)</sup> haben sich bemüht, die Frage: „Tritt bei der Belichtung von Chlorknallgas Ionisierung ein und erfolgt unter der ionisierenden Wirkung von Röntgenstrahlen eine Reaktion von Chlorknallgas?“ zu lösen. Sie beobachteten bei Belichtung mit einer Osramlampe keine Ionisierung, obwohl kräftige Reaktion des belichteten Chlorknallgases einsetzte. Die entgegengesetzte Behauptung von Kümme<sup>146)</sup> muß also auf einem Versuchsfehler beruhen. Belichtet man das Reaktionsgefäß mit intensiven Röntgenstrahlen, so tritt gleichzeitig Reaktion und Ionisierung ein. Aus dem Betrage der Reaktion im Vergleiche mit der Lichtreaktion geht hervor, daß die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor nicht durch eine katalytische Wirkung der freien Elektronen hervorgerufen wird.

Die Dampfdrucke des Chlorwasserstoffs sind von E. Cardoso und A. F. O. Germann<sup>147)</sup> ermittelt worden. Dabei ergab sich, daß sich zwischen  $+10^\circ$  und  $+51,4^\circ$  die Dampfdruckwerte durch die Formel:

$$\lg p = 1,152048 + 0,010312 (t - 10,2) - 0,000019989 (t - 10,2)^2$$

wiedergeben lassen, während zwischen  $-24,4^\circ$  und  $+10^\circ$  die Gleichung:

$$\lg p = 1,10106 + 0,013277 (t + 24,4) - 0,000039978 (t + 24,4)^2$$

gilt.

Nach einem dem Konsortium für elektrochemische Industrie<sup>148)</sup> erteilten Patente besitzen gewisse Metalle oder Metallverbindungen, wenn sie in dem Lichtbogen zur Verdampfung kommen, die Eigenschaft, die Bildung von Cyanwasserstoff aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthaltenden Gasmischungen günstig zu beeinflussen, so daß die Ausbeute ganz erheblich gesteigert werden kann. Als solche Metalle kommen besonders Kupfer und Eisen in Betracht.

Da die Bildung von Calciumhydrid bei Rotglut reversibel ist, hat J. N. Brönsted<sup>149)</sup> die Dissoziationsdrucke gemessen und gefunden, daß das Gleich-

gewicht sich zwischen  $650$  und  $750^\circ$  schnell und reproduzierbar einstellt. Der Dissoziationsdruck wurde bei  $641^\circ$  zu  $0,05$  und bei  $747^\circ$  zu  $0,77$  Atm. ermittelt und die Bildungswärme zu  $45\,100$  Cal. beobachtet. — Wie F. W. Daffert und R. Miklauz<sup>150)</sup> beobachteten, reagiert Calcium mit Wasserstoff von ungefähr  $300^\circ$  ab in zum Schlusse stürmisch werdender Weise. Erhitzt man nach Beendigung der Reaktion noch etwa 1 Stunde lang auf  $500^\circ$ , so stellt die grauweiße, gesinterte Masse Calciumhydrid,  $\text{CaH}_2$ , dar. — Strontium absorbiert Wasserstoff von ungefähr  $215^\circ$  an, bei  $260^\circ$  äußerst lebhaft unter Bildung von Strontiumhydrid,  $\text{SrH}_2$ . Das Reaktionsprodukt ist weiß, sehr hygroskopisch, zersetzt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Wasserstoff und Strontiumhydroxyd und schmilzt nicht unter  $650^\circ$ . Die Angabe von Gautier, daß dieses Hydrid einen Überschuß von Wasserstoff aufzunehmen vermag, welcher keiner Formel entspricht und in der Luft-leere entweicht, konnte nicht bestätigt werden. — Auf feinverteiltes Barium wirkt Wasserstoff von  $120^\circ$  an, bei  $170$ – $180^\circ$  stürmisch ein. Das entstehende Bariumhydrid,  $\text{BaH}_2$ , stellt eine blaßgraue bis weiße Masse von kristallinischem Bruche dar und reagiert mit Wasser äußerst heftig unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Strontiumhydroxyd. Das Verhalten dieser Hydride gegen Stickstoff wird weiter unten noch besprochen werden.

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

Aus der übergroßen Anzahl von wertvollen Untersuchungen, welche auf diesen Gebieten ausgeführt worden sind, kann ich nur die folgenden kurz besprechen<sup>151)</sup>:

<sup>150)</sup> Wiener Monatshefte **34**, 1685 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 612; Angew. Chem. **27**, II, 133 [1914].

<sup>151)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von M. Amadori, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**, I, 707 u. 800; Chem. Zentralbl. 1914, II, 202; Olaf Andersen und N. L. Bowen, Am. J. of science [Silliman] [4] **37**, 487 (1914); Z. anorg. Chem. **87**, 283 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 386; John S. Anderson, Z. physikal. Chem. **88**, 191 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 816; George William Andrew, J. Chem. Soc. **105**, 444 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1481; W. L. Argo, J. of Physical Chem. **18**, 438 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 117; D. N. Artemjew, Ann. de l'Inst. des mines à St. Pétersbourg **1**, 399 (1914); Z. Kristallogr. **54**, 174 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1092; A. Astruc und A. Juillet, J. Pharm. Chim. [7] **9**, 5 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 740; D. Balarew, Z. anorg. Chem. **88**, 133 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1221; Walter Craven Ball und Harold Helling Abram, J. Chem. Soc. **103**, 2110 u. 2130 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 519 u. 521; Bamber & Co., Chemische Gesellschaft m. b. H., D. R. P. 279 953 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1212; Angew. Chem. **27**, II, 710 [1914]; Wilder D. Bancroft und Harry B. Weiser, J. of Physical Chem. **18**, 281 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 112; F. E. Bartell, J. Am. Chem. Soc. **36**, 646 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2027; Henry Basset jun. und Hugh Stots Taylor, J. Chem. Soc. **105**, 1926 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1124; Oskar Baudisch und Erwin Mayer, Z. physiol. Chem. **89**, 175 (1914); Die Naturwissenschaften **2**, 199 u. 229 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1093; Raoul Bayeux und Paul Chevalier, Compt. rend. **158**, 958 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1706; J. Bellucci, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**, II, 579 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 949; Oskar Bender, D. R. P. 277 435 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 673; Angew. Chem. **27**, II, 564 [1914]; E. Berger, Compt. rend. **158**, 1798 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 387; Chr. Aug. Beringer, D. R. P. 275 287 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 276; Angew. Chem. **27**, II, 161 [1914]; Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., D. R. P. 279 134 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1134; Angew. Chem. **27**, II, 622 [1914]; L. Bianu, Le Radium **11**, 65 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 8; M. Le Blanc und G. von Elissafo, Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Klasse **65**, 199 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 609; Wilhelm Boehm, D. R. P. 276 255 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 448; C. Bongiovanni, Gaz. chim. ital. **44**, I, 624 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1023; Fritz Bräunlich, D. R. P. 267 873 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 198; Angew. Chem. **27**, II, 50 [1914]; P. B. Bridgman, Z. physikal. Chem. **86**, 513 u. 744 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1148; P. W. Bridgman, J. Franklin Inst. **177**, 315 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2138; G. K. Burgess und P. D. Foote, Physikal. Ztschr. **15**, 721

<sup>145)</sup> Z. f. Elektrochem. **20**, 494 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1183.

<sup>146)</sup> Z. f. Elektrochem. **17**, 409 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 262.

<sup>147)</sup> J. Chim. phys. **11**, 632 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 14.

<sup>148)</sup> D. R. P. 268 277 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 307; Angew. Chem. **27**, II, 49 [1914].

<sup>149)</sup> Z. f. Elektrochem. **20**, 81 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1060.

- (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 973; A. Burrell und Frank M. Seibert, J. Ind. Eng. Chem. **6**, 241 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1521; Angew. Chem. **27**, II, 723 (1914); J. M. H. Campbell, C. Gordon Douglas und F. G. Hobson, J. of Physiol. **48**, 303 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1062; A. Cavazzi, Gazz. chim. ital. **44**, I, 448 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2083; Ivar W. Cederberg, Physikal. Ztschr. **15**, 824 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1381; Chemische Fabrik Rhe-  
nania, Carl Thelen und Franz Wolf, D. R. P. 279 997 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1291; Angew. Chem. **27**, II, 708 (1914); Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, D. R. P. 268 814 (1913); 271 155 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 505 u. 1129; Angew. Chem. **27**, II, 62 u. 244 (1914); Johanne Christiansen, C. G. Douglas und J. S. Haldane, J. of Physiol. **48**, 244 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1058; Ernst Chur, D. R. P. 277 379 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 676; Angew. Chem. **27**, II, 599 (1914); Adolf Clemm, D. R. P. 270 619 (1914); 273 270 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 927 u. 1716; Angew. Chem. **27**, II, 222 u. 336 (1914); Franz Cochlovius, D. R. P. 272 182 (1914); 279 426 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1383; II, 1173; A. Colani, Compt. rend. **158**, 499 u. 794 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1247 u. 1548; E. Cornec und G. Urbain, Compt. rend. **158**, 1118 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1986; J. C. Cunningham, Z. anorg. Chem. **89**, 48 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1342; Clive Cuthbertson und Maude Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. **89**, A, 361 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 15; J. D'Ans und W. Frey, Z. anorg. Chem. **84**, 145 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 958; P. B. Davis, H. Hughes und Harry C. Jones, Z. physikal. Chem. **85**, 513 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 454; William M. Dehn, J. Am. Chem. Soc. **36**, 829 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 119; Adolphe Desgraz, D. R. P. 273 047 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1794; Angew. Chem. **27**, II, 33 (1914); C. Doelter, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **122**, 3 (1914); N. Jahrb. f. Mineral. 1914, II, 179; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1284; A. D. Donk, Chemisch Weekblad **10**, 956 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 105; Ed. Donath, Chem. Ind. **37**, 513 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1368; René Dubrisay, Compt. rend. **157**, 1150 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 223; Percy Edgerton, J. Am. Chem. Soc. **35**, 1769 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 223; Alfred Charles Glyn Egerton, J. Chem. Soc. **105**, 647 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1871; K. Endell und R. Rieke, Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1914, 246; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1991; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 271 642 (1914); 276 985 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1234; II, 551; Angew. Chem. **27**, II, 261 u. 567 (1914); Peder Farup, D. R. P. 276 025 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 444; Angew. Chem. **27**, II, 584 (1914); Walther Feld, D. R. P. 272 475 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1468; Angew. Chem. **27**, II, 337 (1914); L. S. Finch, J. of Physiol. Chem. **18**, 26 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2144; Alexander Findlay, Idwal Morgan und Ivor Prys Morris, J. Chem. Soc. **105**, 779 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1810; B. Finzi, Gazz. chim. ital. **43**, II, 708 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 747; H. W. Foote und Blair Saxton, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1704 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1028; C. Forch, Ann. d. Hydrogr. **40**, 23 (1914); N. Jahrb. f. Mineral. 1914, I, 239; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1920; R. de Forcrand, Compt. rend. **158**, 20 u. 1760 (1914); **159**, 12 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 856; II, 817 u. 861; C. Gaudefroy, Compt. rend. **158**, 2006 (1914); **159**, 263 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 816 u. 860; A. Gerasimow, J. russ. phys. chem. Ges. **45**, 1655 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 110; Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, D. R. P. 277 433 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 739; Angew. Chem. **27**, II, 620 (1914); Marie Pierre Paul Gloess, Léon Pierre Jacques Darrasse und Etienne Raymond Darrasse, D. R. P. 276 721 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 516; Angew. Chem. **27**, II, 526 (1914); Lazar Golodetz und Bernhard Benedix, D. R. P. 279 863 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1212; Angew. Chem. **27**, II, 718 (1914); B. Haas, Chem.-Ztg. **38**, 993 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 960; Angew. Chem. **27**, II, 711 (1914); F. Haber und A. Klemenc, Z. f. Elektrochem. **20**, 485 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1090; Adolf Hallermann, Z. wiss. Photogr. **13**, 186 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 940; Harkortische Bergwerke und chemische Fabriken zu Schwelm und Harkorten, Abteilung chemische Fabrik zu Haspe, D. R. P. 275 388 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 275; Angew. Chem. **27**, II, 433 (1914); August Harpf, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **62**, 281 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 737; O. Hauser und H. Herzfeld, Z. anorg. Chem. **84**, 92 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 745; Heinrich Heimann, D. R. P. 271 136 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1132; Angew. Chem. **27**, II, 261 (1914); Paul Hein, Z. physikal. Chem. **86**, 385 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 938; Henkel & Co., D. R. P. 278 868 (1914); 279 073 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1011 u. 1080; Angew. Chem. **27**, II, 620 u. 621 (1914); Henkel & Co. und Walter Weber, D. R. P. 276 540 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 445; Angew. Chem. **27**, II, 525 (1914); Hans Hirschlauff, D. R. P. 267 369 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 87; Angew. Chem. **27**, II, 48 (1914); Hoesch & Co., Sulfitcellulosefabrik, D. R. P. 279 998 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1291; Angew. Chem. **27**, II, 708 (1914); K. A. Hofmann, D. R. P. 267 906 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 199; Angew. Chem. **27**, II, 50 (1914); Harry N. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **36**, 784 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 858; Edouard Hunebelle, D. R. P. 275 703 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 277; Angew. Chem. **27**, II, 480 (1914); Franz Janak, Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. u. Landw. **43**, 722 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1483; F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914, 900; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1025; F. M. Jaeger und Ant. Simek, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914, 119 u. 131; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1025; Jacques Joannis, Compt. rend. **158**, 1801 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 387; Eduard Jordis und Erdenbrecher, Chem.-Ztg. **38**, 922 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 686; Angew. Chem. **27**, III, 432 (1914); W. P. Jorissen, Chemisch Weekblad **10**, 962 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 105; Paul Joye, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **36**, 431 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 743; W. Jsbekow, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1792 (1913); Z. anorg. Chem. **84**, 24 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 455; Hugo Ising, D. R. P. 267 513 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 87; Angew. Chem. **27**, II, 50 (1914); James Simpson Island, D. R. P. 267 871 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 198; Angew. Chem. **27**, II, 49 (1914); Arthur Jung, Stahl u. Eisen **34**, 1593 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1483; Karl Kaiser, D. R. P. 271 517 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1234; Angew. Chem. **27**, II, 260 (1914); St. Kallenberg, Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1914, 388; Z. anorg. Chem. **88**, 355 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 522 u. 1296; Herbert T. Kalmus, J. Ind. Eng. Chem. **6**, 115 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1061; S. H. Katz und C. James, J. Am. Chem. Soc. **36**, 779 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 118; D. B. Keyes und C. James, J. Am. Chem. Soc. **36**, 634 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1921; Kinzberger & Co., D. R. P. 280 181 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1291; Angew. Chem. **24**, II, 712 (1914); R. Klein und E. Reinau, Chem.-Ztg. **38**, 545 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2005; Carl Klingbiel, D. R. P. 277 109 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 596; Angew. Chem. **27**, II, 563 (1914); H. S. van Klooster, Z. anorg. Chem. **85**, 49 (1914); Die Naturwissenschaften **2**, 877 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2032; II, 1382; K. R. Koch, Ann. der Physik [4] **45**, 237 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1218; E. Kohn-Abreast, Ann. Falsific. **7**, 292 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 999; Heinrich Koppers, D. R. P. 272 601 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1468; Angew. Chem. **27**, II, 303 (1914); Robert Kremann und Hans Rodemund, Z. anorg. Chem. **86**, 373 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2082; Carl Kullgren, Z. physikal. Chem. **85**, 466 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 453; Victor Lefebure, J. Chem. Soc. **105**, 328 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1534; Angew. Chem. **27**, II, 661 (1914); K. Leo, Stahl u. Eisen **34**, 439 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1787; Angew. Chem. **27**, II, 431 (1914); M. Levin und J. Wesselmann, Ferrum **11**, 261 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 360; Angew. Chem. **27**, II, 556 (1914); William T. Lockett, Proc. Roy. Soc. **89**, A, 441 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 581; Lauritz Thorkild Schouboe Madsen, D. R. P. 272 476 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1469; Angew. Chem. **27**, II, 269 (1914); Ernest Marguet, D. R. P. 273 666 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1862; Angew. Chem. **27**, II, 366 (1914); Massol und Faucon, Compt. rend. **159**, 174 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 685; P. Melikow, Ber. **46**, 3899 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 110; Otto Meyerhof, Pflügers Arch. d. Physiol. **157**, 307 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2008; George W. Morey und C. N. Fenner, J. Am. Chem. Soc. **36**, 215 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1244; J. C. Morgan und C. James, J. Am. Chem. Soc. **36**, 10 (1914); Chem. News **109**, 13 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 743; Hans Müller, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **30**, I (1914); Z. f. Kristallogr. **53**, 511 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1330; Alex. Naumann und Adam Schier, Ber. **47**, 247 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 635; Maurice Nieloux, Compt. rend. **157**, 1425 (1913); **158**, 363 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 401 u. 1094; Paul Niggli, J. Am. Chem. Soc. **35**, 1693 (1913); Z. anorg. Chem. **84**, 31 u. 229 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1483 u. 1546; Paul Niggli und George W. Morey, Z. anorg. Chem. **83**, 369 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 740; Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrikstokjeselskab, D. R. P. 268 828 (1913); 278 867 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 506; II, 1079; Angew. Chem. **27**, II, 124 u. 622 (1914); W. Oechsner de Coninck, Bll. Soc. chim. [4] **15**, 608 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 623; Marcel Oswald, Ann. Chim. Phys. [9] **1**, 32 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1151; R. Stewart Owens, J. of Physical Chem. **18**, 461 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 810; John Pettigrew und Erich Gerbel-Strover, D. R. P. 268 930 (1914); Chem. Zentralbl. 1914,

I, 506; P. Pfeiffer und O. Brack, Z. anorg. Chem. **87**, 229 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 17; Paul Poetschke, J. Ind. Eng. Chem. **5**, 980 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 503; G. Poma und A. Patroni, Z. physikal. Chem. **87**, 196 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1867; Francis Irene du Pont, D. R. P. 279 309 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1172; Angew. Chem. **27**, II, 710 (1914); Alfred W. Porter, Proc. Roy. Soc. **89**, A, 377 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 527; Theodore W. Richards und Augustus H. Fiske, J. Am. Chem. Soc. **36**, 485 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1919; Theodore William Richards und Clarence L. Speyers, J. Am. Chem. Soc. **36**, 491 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1916; Eric H. Rideal, J. Soc. Chem. Ind. **33**, 673 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 752; Charles Rollin und The Hedworth Barium Co. Limited, D. R. P. 269 239 (1913); 276 621 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 506; II, 551; Angew. Chem. **27**, II, 124 u. 563 [1914]; Saccharinfabrik, Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., D. R. P. 267 869 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 197; Angew. Chem. **27**, II, 49 [1914]; Emile Saillard, Z. Ver. D. Zucker-Ind. 1913, 1035; Chem. Zentralbl. 1914, I, 452; Angew. Chem. **27**, II, 261 u. 311 [1914]; U. Sborgi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**, I, 530, 717 u. 854 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 198; G. Scagliarini und A. Guida, Gazz. chim. ital. **44**, I, 574 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1095; A. Scagliarini und A. Marangoni, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**, II, 12 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 818; M. Schlaepfer und P. Niggli, Z. anorg. Chem. **87**, 52 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 10; Hans Schneiderhöhm, Z. D. Geol. Ges. **65**, 349 (1914); N. Jahrb. f. Mineral. 1914, I, 204; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1920; Vera Schumow-Deleano, Z. anorg. Chem. **84**, 401 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 852; Ernst Schütz, D. R. P. 272 790 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1615; Angew. Chem. **27**, II, 336 [1914]; Robert Schwarz und Hermann Sturm, Ber. **47**, 1730 u. 1735 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 198 u. 199; Siemens & Halske, D. R. P. 279 192 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1132; Angew. Chem. **27**, II, 713 [1914]; Anton Skrabal und Friedrich Buchta, Wiener Monatshefte **35**, 697 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 815; Angew. Chem. **27**, II, 623 [1914]; R. E. Slade und W. G. Polack, Elektrochem. Z. **21**, 31 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 11; T. O. Smith und C. James, J. Am. Chem. Soc. **36**, 909 (1914); Chem. News **109**, 219 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 118; Société anonyme l'Oxydrique française, D. R. P. 277 434 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 739; Angew. Chem. **27**, II, 619 [1914]; F. Sseliwanow, J. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1535 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 110; H. von Steinwehr, Z. physikal. Chem. **88**, 229 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 818; Ernst Stern, D. R. P. 276 423 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 444; W. Stortenbeker, Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**, 85 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1919; Henry Livingstone Sulman und Francis William Macan, D. R. P. 273 363 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1795; Angew. Chem. **27**, II, 356 [1914]; F. Taboury, Compt. rend. **159**, 180 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 860; G. Tamman, Z. physikal. Chem. **88**, 57 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 684; S. Tanatar, Ber. **47**, 87 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 518; Albert Taraud und Paul Truchot, D. R. P. 268 815 (1913); 277 324 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 505; II, 596; Angew. Chem. **27**, II, 127 u. 566 [1914]; Shiro Tashiro und H. S. Adams, Am. J. Physiol. **34**, 405 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 649; E. Terres, J. f. Gasbel. **57**, 605 u. 700 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1171; The Nitrogen Company, D. R. P. 270 662 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 927; Angew. Chem. **27**, II, 233 [1914]; R. Thibaut, Z. f. Elektrochem. **19**, 881 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 212; A. Thiel und R. Strohecker, Ber. **47**, 945 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1642; Charles Torley und Oskar Matter, D. R. P. 276 069 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 365; Angew. Chem. **27**, II, 526 [1914]; Traîne & Hellmers, H. Weyer und Fr. Brandenburg, D. R. P. 269 656 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 712; Angew. Chem. **27**, II, 134 [1914]; Carl Uebel, D. R. P. 277 092 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 595; Angew. Chem. **27**, II, 565 [1914]; Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, D. R. P. 271 194 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1233; Angew. Chem. **27**, II, 260 [1914]; Manuel Veres, Compt. rend. **158**, 39 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 952; K. A. Vesterberg, Z. anorg. Chem. **88**, 341 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1296; Ruby Wallach, Compt. rend. **159**, 49 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 688; E. Wedekind und H. Rheinboldt, Ber. **47**, 2142 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 687; R. F. Weinland und Fr. Engraber, Z. anorg. Chem. **84**, 368 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1877; Pierre Weiss und Auguste Piccard, Compt. rend. **157**, 916 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 108; G. Weissenberger, Z. physikal. Chem. **88**, 257 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1185; E. P. Wightman, P. - B. Dacis, A. A. Holmes und Harry C. Jones, J. Chim. phys. **12**, 385 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 972; Fritz Wirth, Z. anorg. Chem. **87**, 1, 7 u. 9 (1914); Chem.

Nach den Versuchen von Jacques Joannis<sup>152)</sup> vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Kaolin bereits bei Temperaturen, bei welchen eine solche Vereinigung in einfachen Glasröhren nicht eintritt, und zwar erfolgt bei Anwesenheit von Kaolin eine Reaktion bereits von 230° ab. Die Menge an gebildetem Wasser ist proportional der Dauer der Berührung der beiden Gase mit der Kontaksubstanz, deren Wirksamkeit abhängig ist von dem Grade des vorangegangenen Erhitzens dieser Substanz insofern, als die Wirksamkeit um so geringer ist, je höher die Brenntemperatur war. — In Fortsetzung dieser Studien fand Jacques Joannis<sup>153)</sup>, daß kompaktes Eisen bei 300° auf Knallgas nicht als Katalysator wirkt; es entsteht lediglich ein Oxyd, welches unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht reduzierbar ist. Kupfer wird bei 200 und 300° im Knallgase zunächst oxydiert; das hierbei entstehende Oxyd ist ein Katalysator für Knallgas und bewirkt bei 300° eine so gut wie vollständige Vereinigung der Bestandteile dieses Gasgemisches.

Bei der Abkühlung von wässrigen Lösungen treten infolge spontaner Krystallisation Eiskerne von ganz verschiedenem Aussehen auf. Rudolf Hartmann<sup>154)</sup> beobachtete bei der Untersuchung der Lösungen von Rohrzucker, Mangansulfat, Magnesiumchlorid, Essigsäure, Natriumhydroxyd, Glycerin, Äther, Chlorwasserstoff, Eisenchlorid, Natriumbromid und -jodid, sowie von Schwefelsäureanhydrid vier ihrem Aussehen nach verschiedene Kernarten, und zwar: a) rechteckige und sechseckige Krystallskelette nebeneinander; b) undurchsichtige Sphärolithe; c) undurchsichtige, kugelförmige Gebilde, welche aus undurchsichtigen Plättchen aufgebaut sind, und d) Eisfedern. Bei nicht zu großer Unterkühlung treten Kerne von a) auf. Übersteigt die Unterkühlung einen gewissen Grenzwert, der von der Natur des gelösten Stoffes abhängig ist, so entstehen nicht mehr Kerne von a), sondern von der Art b) oder c). Vergrößert man den Wassergehalt der Lösung, so gibt es einen bestimmten Wassergehalt, nach dessen Überschreitung nur noch die Kerne von d) entstehen. Nach Schmelzpunkt und Krystallisationsgeschwindigkeit sind die verschiedenen Formen identisch.

Versuche, über welche J. J. Nolan<sup>155)</sup> berichtet, bezweckten, eine Beziehung zu finden zwischen der elektrischen Ladung, welche Flüssigkeiten beim Zerstäuben annehmen, und dem Grade der Zerteilung, welche die Flüssigkeiten durch das Zerstäuben erfahren. Untersucht wurde in dieser Hinsicht destilliertes Wasser, das auf verschiedene Weise in Luft zum Zerstäuben gebracht wurde. Als Ladung (immer positiv) wurde z. B. pro ccm für Wasserteilchen vom Volumen  $102 \cdot 10^{-7}$  ccm ein Betrag von 0,60 E. S. E. gefunden. Je kleiner die zerstäubten Wasserteilchen werden, um so mehr nimmt im allgemeinen der Betrag der Ladung pro ccm zu. Zwischen  $E$  = der Ladung pro ccm und  $r$  = dem Radius der Tropfen besteht die Beziehung:

$$E = \frac{K}{r},$$

worin  $K$  eine Konstante ist. Nimmt man an, daß die Ladung, welche das Wasser annimmt, proportional der neu entstandenen Wasseroberfläche ist, so ist, wenn  $\sigma$  die Ladung auf dem Wasser pro Flächeneinheit neuer Oberfläche bedeutet,

$$E = \frac{3\sigma}{r},$$

und  $\sigma$  ist ziemlich konstant, und zwar im Mittel  $2,76 \cdot 10^{-3}$ .

Zentralbl. 1914, II, 299 u. 300; Fritz Wirth und Bjarne Bakke, Z. anorg. Chem. **87**, 13 u. 47 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 301 u. 302; Adolf Wolters, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **30**, 55 (1914); Z. f. Krystallogr. **53**, 514 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1331 und Max Wunder und A. Suleimann, Ann. Chim. anal. et appl. **19**, 45 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1303.

<sup>152)</sup> Compt. rend. **158**, 501 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1242.

<sup>153)</sup> Compt. rend. **159**, 64 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 686.

<sup>154)</sup> Z. anorg. Chem. **88**, 128 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 859.

<sup>155)</sup> Proc. Roy. Soc. **90**, A, 531 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1337.

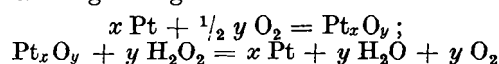


Zur kathodischen Herstellung von Wasserstoffperoxyd in einem Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase enthaltenden Elektrolyten wendet man nach einem Patente von Henkel & Co.<sup>156)</sup> mit Vorteil als Kathodenmaterialien Tantal, Wolfram, Niob, Molybdän oder Metalle der Platingruppe, z. B. Platin und Palladium, an. An diesen Kathoden erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd dauernd ungeschwächt. — Paul Max Wolf<sup>157)</sup> berichtete über die Synthese von 100%igem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung. Für die Bildung von Wasserstoffperoxyd gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder es bildet sich endotherm aus Wasser und Sauerstoff oder exotherm aus Wasserstoff und Sauerstoff. Für die letztere Reaktion werden die Bedingungen dann günstig sein, wenn man dafür sorgt, daß bei der Vereinigung keine hohe Temperatur entsteht, da bei dieser ein Wiederverfall des Peroxyds auftritt. Man muß also ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff verwenden, welches nicht explosiv ist. Hierzu kann man entweder gewöhnliches Knallgas unter stark vermindertem Drucke oder ein entweder aus viel Sauerstoff und wenig Wasserstoff oder umgekehrt aus viel Wasserstoff und wenig Sauerstoff bestehendes Gemisch unter gewöhnlichem Drucke benutzen und die Vereinigung durch irgendeine katalytische Wirkung erzwingen, welche, wie die stille elektrische Entladung, das gebildete Wasserstoffperoxyd nicht zerstört. Bei den Versuchen der ersten Art wurde die stille Entladung durch elektrolytisches Knallgas bei 25 mm Druck und der Temperatur der flüssigen Luft verwendet. Unter diesen Bedingungen trat wohl Bildung von Wasserstoffperoxyd, jedoch nur bis zu einer Menge von wenigen Prozenten der berechneten Ausbeute ein. Bei den Versuchen mit nicht explosiven Gemischen unter gewöhnlichem Drucke gelang es dagegen, die Bildung von fast 100%igem Wasserstoffperoxyd, und zwar unter nahezu vollständiger Ausnutzung des gesamten Sauerstoffgehaltes der Mischung, zu erzielen. Wurde das nicht explosive Gemisch an elektrisch zum Glühen erhitzte Drähte der verschiedensten Metalle geleitet, während man das ganze Reaktionsgefäß mit Eis kühlte, so konnte in den an Wasserstoff reichen Gasgemischen Bildung von Wasserstoffperoxyd nicht nachgewiesen werden, wohl aber in geringer Menge bei einem Überschuße an Sauerstoff. — Zur Bereitung von festen, an der Luft nicht zerfließlichen, mit Wasser Wasserstoffperoxyd liefernden Salzgemischen wird nach einem von der Saccharinfabrik, A.-G., vorm. Fahlberg, List & Co.<sup>158)</sup> genommenen Patente Natriumperborat mit flüssigen konz. anorganischen Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bei gewöhnlicher Temperatur gemischt und die erhaltene zähe Masse — es ist vorteilhaft, vor dem Zusatze der Säuren dem Natriumperborat calciniertes Natriumcarbonat oder entwässertes Natriumphosphat zuzusetzen, da die Produkte dann leichter zu einem Pulver eintrocknen — an der Luft oder in der Luftleere getrocknet. Das mit sirupöser Phosphorsäure dargestellte Präparat enthält ungefähr 10,2% aktiven Sauerstoff, entsprechend 21,7% Wasserstoffperoxyd; das mit konz. Schwefelsäure bereitete Produkt weist einen Gehalt von 6,8% aktiven Sauerstoff auf, was 14,62% Wasserstoffperoxyd entspricht.

J. Howard Mathews und Harry A. Curtis<sup>159)</sup> stellten fest, daß die photochemische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd nach einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung verläuft. Beim Verlöschen der Uviolampe hört die Zersetzung sofort auf, so daß man es mit einer reinen Photolyse zu tun hat. Durch Zusätze von anorganischen Stoffen wird diese photo-

chemische Zersetzung in ganz anderer Weise beeinflusst als die thermische Zersetzung. So beschleunigt z. B. Natriumhydroxyd bei 80° die Zersetzung und hemmt die photochemische Zerlegung. Im allgemeinen kann zwischen der chemischen Natur dieser Katalysatoren und der Photolyse kein eindeutiger Zusammenhang festgestellt werden; der katalytische Effekt wächst wohl mit wachsender Konzentration des Zusatzes, ist dieser aber nicht proportional. Die Veränderung der Lichtabsorption der Lösung, sowie die Änderung der Oberflächenspannung reichen bei weitem nicht aus, um die katalytische Wirkung zu erklären. — Wie Rudolf Schenck<sup>160)</sup> in Gemeinschaft mit Franz Vorländer und Walter Dux feststellen konnte, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds in alkalischen Lösungen abhängig von der Hydroxylionenkonzentration. Die Regel hat eine scheinbare Ausnahme bei den ziemlich stark alkalisch reagierenden Natriumpyrophosphatlösungen, welche das Wasserstoffperoxyd gegen den Zerfall schützen. Dieser Schutz erfolgt aber nur innerhalb gewisser Alkalitätsgrenzen; Zusatz kleiner Mengen von verdünnten Alkalilaugen verhindert ihn. Genau so wie beim Wasserstoffperoxyd liegen die Verhältnisse bei den Perboratlösungen, welche als Gleichgewichtssysteme zwischen Wasserstoffperoxyd und Borat aufgefaßt werden müssen. In beiden Fällen ist die Schutzwirkung auf die Bildung sehr beständiger Salze einer Perpyrophosphorsäure zurückzuführen, welche in Lösungen nur in minimalem Betrage in Pyrophosphat und Wasserstoffperoxyd gespalten sind. — Nach den von Georges Lemoine<sup>161)</sup> mitgeteilten Versuchen hängt die irreversible Zersetzung des Wasserstoffperoxyds unter dem Einfluß der Wärme in wässriger Lösung vor allen Dingen von der Menge Wasser ab, welche in jedem Augenblicke in der Flüssigkeit vorhanden ist. Das Wasser spielt die Rolle des Katalysators. Damit steht im Einklange die Tatsache, daß Wasserstoffperoxyd sich in reinen und konz. Lösungen nur sehr langsam zersetzt.

Duncan A. MacInnes<sup>162)</sup> beschäftigte sich mit dem Mechanismus der Katalyse bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch kolloides Platin. Nach der Haber-Bredig'schen Hypothese bildet das Platin zunächst ein instabiles Oxyd, welches dann mit dem Wasserstoffperoxyd unter Bildung von Sauerstoff und Wasser reagiert. Da die Möglichkeit eines derartigen Zwischenproduktes durch die Untersuchungen von G. Grube<sup>163)</sup> noch mehr wahrscheinlich gemacht worden sind, so kann der Reaktionsmechanismus durch Gleichungen folgender Art:



dargestellt werden. Bleibt die Konzentration des unbeständigen Oxydes konstant, so muß der Vorgang eine Reaktion erster Ordnung sein, doch zeigen die früher von Bredig und Ikeda<sup>164)</sup> mitgeteilten Versuchsergebnisse, daß dies nur annäherungsweise zutrifft; die Konstante:

$$k_1 = 1/t \log \frac{a}{a-x},$$

worin  $a$  die Konzentration des Peroxyds zu Beginn der Reaktion darstellt, nimmt im Verlaufe der Reaktion langsam zu. Dies ist nicht durch eine allmählich eintretende Sättigung des Katalysators mit Sauerstoff bedingt. Da das kolloide Platin eine sehr große Berührungsfläche mit der Flüssigkeit hat, erscheint es nicht unmöglich, daß eine Adsorption des Peroxyds an dieser Fläche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, und es ist auch wahrscheinlich, daß die Reaktion auf eine der Grenzfläche fest-flüssig

<sup>156)</sup> D. R. P. 273 269 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1715; Angew. Chem. **27**, II, 336 [1914].

<sup>157)</sup> Z. f. Elektrochem. **20**, 204 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1629.

<sup>158)</sup> D. R. P. 272 077 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1382; Angew. Chem. **27**, II, 269 [1914].

<sup>159)</sup> J. of Physical Chem. **18**, 166 u. 521 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2139; II, 750.

<sup>160)</sup> Angew. Chem. **27**, I, 291 [1914].

<sup>161)</sup> J. Chim. phys. **12**, 1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1808.

<sup>162)</sup> J. Am. Chem. Soc. **36**, 878 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 917.

<sup>163)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 621 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 942.

<sup>164)</sup> Z. physikal. Chem. **37**, 1 (1901); Chem. Zentralbl. 1901, I, 1260.

benachbarte Schicht beschränkt ist. Eine derartige Adsorption würde dem Gesetze:

$$\frac{x}{m} = \alpha(c - x)^n$$

folgen. Ist hierin der Exponent  $n < 1$ , so muß ein verhältnismäßig größerer Teil der gelösten Gesamtmenge aus verdünnten Lösungen adsorbiert werden, und das adsorbierende Medium muß, wenn die Adsorption in der adsorbierten Schicht erfolgt, als Katalysator mit abnehmender Konzentration erhöhte Wirksamkeit zeigen. Dies wird nun auch tatsächlich beobachtet. Für sehr große Verdünnungen des Adsorbens kann der Betrag  $x$  an adsorbierter Substanz, soweit er in der Differenz  $c - x$  vorkommt, vernachlässigt werden. Die Umformung der Adsorptionsisotherme:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^n$$

führt dann zu einem Ausdruck, welcher mit den experimentellen Ergebnissen von Bredig und Ikeda im Einklange steht. Es ist auch wahrscheinlich, daß die Diffusion des Peroxyds zur Kolloidoberfläche, d. h. die Adsorptionsgeschwindigkeit, beträchtlicher ist als die Geschwindigkeit, mit welcher die Zersetzung vor sich geht. Die Brownsche Bewegung der Teilchen und die Rührwirkung der Blasen des entwickelten Sauerstoffs haben zur Folge, daß die neue Lösung mit den Kolloidteilchen in Berührung gebracht und damit eine gesättigte Adsorptionsschicht aufrecht erhalten wird.

Für die Konservierungsmittel für Lösungen von Wasserstoffperoxyd sind abermals neue Vorschläge gemacht worden. Andreas Faragó und Hugo Gonda<sup>165)</sup> fanden, daß Lösungen von Wasserstoffperoxyd, welche sich sonst in Wasser und Sauerstoff zersetzen, in geschlossenen Räumen, in denen Sauerstoff unter hohem Drucke vorhanden ist, keine Zersetzung erleiden. — E. Merck<sup>166)</sup> beobachtete, daß die neutral reagierenden, geruchlosen, in Wasser löslichen Acylester von Aminooxycarbonsäuren die Beständigkeit des Wasserstoffperoxyds zu erhöhen vermögen, sowohl in wässriger Lösung, wie auch in den festen Additionsprodukten. So wird z. B. empfohlen als Zusatz zu den Lösungen des Wasserstoffperoxyds die  $\alpha$ -Benzoyloxy- $\beta$ -dimethylaminoisobuttersäure, als Zusatz zu Harnstoff-Wasserstoffperoxyd das Benzoylcegonin und als Zusatz zu Ammoniumsulfat-Wasserstoffperoxyd die  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -piperidopropionsäure. — Schließlich sei auch noch erwähnt, daß die Zirkonglas-Gesellschaft m. b. H.<sup>167)</sup> gefunden hat, daß sich Gefäße aus Quarzglas oder anderen hochsauren Gläsern oder aus Quarzglas, in welchem geringe Prozente des Siliciumdioxids durch Titanoxyd, Zirkonoxyd oder andere saure Oxyde ersetzt sind, gut zur Herstellung und zur Aufbewahrung von Wasserstoffperoxyd eignen.

Der Hauptanteil der im vergangenen Jahre auf dem Gebiete der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen veröffentlichten zahlreichen Mitteilungen gehört naturgemäß, wie immer, dem Jahresbericht über technische Chemie an. Hier können von den rein wissenschaftlichen Untersuchungen und deren Ergebnissen nur die folgenden verzeichnet werden.

Faustin Hlavati<sup>168)</sup> empfiehlt als Kontaktstoff zur Bindung von Stickstoff ein Gemisch von Titan mit einem oder mehreren zu den Elementen der Platingruppe gehörigen Metallen. Die Stoffe werden zusammen auf die Kontaktträger niedergeschlagen.

R. J. Strutt<sup>169)</sup> machte darauf erneut aufmerksam, daß sauerstoffhaltige Gase, wie Luft, durch welche eine

elektrische Entladung hindurchgetreten ist, ein Nachleuchten zeigen. Zum Eintritt des Glühens ist die Anwesenheit von Ozon erforderlich, denn die Glüherscheinung bleibt unter allen denjenigen Erscheinungen, welche zur Zerstörung des Ozons führen, aus, und außerdem läßt sich in dem glühenden Gastrome immer Ozon nachweisen. Derjenige Bestandteil des Gases, welcher durch das Ozon oxydiert wird und dadurch die gelblichgrüne Leuchterscheinung bedingt, ist Stickoxyd. Man erhält daher das Leuchten auch, wenn man verdünntes Stickoxyd und Ozon zusammentreten läßt, ohne daß diese Gase vorher einer elektrischen Entladung ausgesetzt sind, denn diese letztere hat nur die Wirkung, die beiden genannten Gase zu erzeugen.

Aus ihren Untersuchungen über die Zersetzung des Stickoxyds folgern E. Briner und N. Bubnow<sup>170)</sup>, daß man die Annahme der Existenz eines polymeren Stickoxyds ( $\text{NO}_2$ ), auf welches Olszewski und Adwentowski hingewiesen hatten, nicht aufrecht erhalten kann. Irgendwelche Additionsverbindungen, mit Ausnahme von  $\text{N}_2\text{O}_3$ , wurden nicht beobachtet.

Wie in der Dynamit-A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co.<sup>171)</sup> gefunden worden ist, besitzen die Fettsäureester der Alkohole — besonders Amyl- und Butylacetat, ferner Amylvalerianat und Amylformiat — eine außerordentlich hohe Absorptionsfähigkeit gegenüber nitrosen Gasen. Amylacetat absorbiert z. B. bei gewöhnlicher Temperatur annähernd 20% seines Gewichtes an  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Da es beim Durchleiten von Luft oder anderen Gasen in der Wärme die nitrosen Gase leicht wieder abgibt, eignet es sich vorzüglich als konzentrierendes Zwischennittel für verdünnte nitrose Gase.

Gabriel Klinger<sup>172)</sup> bestätigt die Angaben von F. Raschig<sup>173)</sup> und von G. Lunge<sup>174)</sup>, daß Stickstofftrioxyd,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , von konz. Schwefelsäure glatt, von Kaliumhydroxyd dagegen nur unter teilweise erfolgreicher Abspaltung von Stickoxyd aufgenommen wird. Trockenes Stangenkali jedoch, bei welchem genau wie bei konz. Schwefelsäure Feuchtigkeit vollkommen ausgeschaltet ist, absorbiert wie diese das trockene Stickstofftrioxyd glatt und quantitativ. Nach Raschig geht das Stickoxyd beim Zusammentreffen mit Sauerstoff schnell in Stickstofftrioxyd über, und letzteres oxydiert sich langsam weiter zu Stickstoffperoxyd. Lunge ist dagegen bei der Ansicht geblieben, daß Stickoxyd bei gewöhnlicher Temperatur durch freien Sauerstoff direkt in Stickstoffperoxyd übergeführt wird, ohne daß Stickstofftrioxyd als Zwischenprodukt aufträte. Die Versuche, über welche Klinger berichtet, beweisen nun, daß, genau wie es Raschig angegeben hat, bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd immer zunächst Stickstofftrioxyd entsteht, welches letzteres sich dann durch die weiter erfolgende Einwirkung von Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd oxydiert.

Eine interessante Frage hat, wie immer, wenn er eine Untersuchung veröffentlicht, F. Raschig<sup>175)</sup> mit seiner Mitteilung über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd angeschnitten. Wenn man Stickoxydgas in flüssigen Sauerstoff leitet, erhält man einen Stoff, welchem Raschig<sup>176)</sup> die Zusammensetzung eines Stickstoffhexoxyds,  $\text{NO}_3$ , zugeschrieben hat. Offenbar dieselbe Substanz haben schon Helbig<sup>177)</sup> und Ernst Müller<sup>178)</sup> beschrieben, die ihr die Formel des Stickstofftrioxyds,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , zuerteilten. Demgegenüber hebt Raschig jetzt hervor, daß das bekannte Stickstofftrioxyd so charakteristische andere Eigenschaften aufweist, daß es mit dem in Rede stehenden Stoffe unter keinen Umständen identisch sein kann. Stickstofftrioxyd ist in

<sup>170)</sup> J. Chim. phys. **11**, 597 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 15.

<sup>171)</sup> D. R. P. 267 874 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 198; Angew. Chem. **27**, II, 49 [1914].

<sup>172)</sup> Angew. Chem. **27**, I, 7 [1914].

<sup>173)</sup> Angew. Chem. **18**, 1281 [1905].

<sup>174)</sup> Angew. Chem. **20**, 1716 (1907).

<sup>175)</sup> Z. anorg. Chem. **84**, 115 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 739.

<sup>176)</sup> Chem. Zentralbl. 1907, II, 492.

<sup>177)</sup> Z. f. Elektrochem. **16**, 205 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1575.

<sup>178)</sup> Z. anorg. Chem. **76**, 324 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 580.

<sup>165)</sup> D. R. P. 275 440 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 275; Angew. Chem. **27**, II, 429 [1914].

<sup>166)</sup> D. R. P. 275 499 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 275; Angew. Chem. **27**, II, 429 [1914].

<sup>167)</sup> D. R. P. 278 589 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1011; Angew. Chem. **27**, II, 620 [1914].

<sup>168)</sup> D. R. P. 275 343 (1914); 275 663 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 276; Angew. Chem. **27**, II, 431 u. 480 [1914].

<sup>169)</sup> Physikal. Ztschr. **15**, 274 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1482.

flüssigem, wie auch in festem Zustande tief indigoblau und behält diese Farbe auch bei der Temperatur der flüssigen Luft bei. Die neue Substanz ist dagegen bei ihrer Entstehung, also im Überschuß von flüssigem Sauerstoff suspendiert, hellgrün und verändert diese Färbung in dem Maße, in welchem der Sauerstoff verdampft, in ein mattes Graublau. Wenn also der neue Stoff wirklich nach der Formel  $N_2O_3$  zusammengesetzt wäre, so müßte mindestens ein Isomeres oder Polymeres von dem bekannten Stickstofftrioxyd vorliegen. Raschig hat nun eine große Menge der Substanz dargestellt, im Weinhold'schen Gefäße fast bis zur Trockene abdunsten lassen, den Rückstand mit etwa der hundertfachen Menge flüssigen Stickstoffs durchgerührt und wieder eindunsten lassen. Das Gas wurde von  $-180^\circ$  an gemessen und analysiert und der bei  $-110^\circ$  verbleibende Rückstand, eine mattblaue Substanz, in seiner Zusammensetzung als  $NO_2$  oder  $N_2O_4$  erkannt. Hier kann aber nicht das bekannte Stickstofftetroxyd vorliegen, da dieses bei niedriger Temperatur farblos, bei  $-9^\circ$  schmelzende Krystalle bildet und nicht bei ungefähr  $-100^\circ$  das Bestreben hat, in Sauerstoff und Stickstofftrioxyd zu zerfallen. Daher liegt in der mit Stickstoff gewaschenen, mattblauen Substanz die feste Form des früher<sup>179)</sup> als Gas beschriebenen Isostickstofftetroxyds vor. Dessen Neigung, in Sauerstoff und Stickstofftrioxyd zu zerfallen, ist so groß, daß die Verbindung zwischen 0 und  $-100^\circ$  existenzunfähig ist. Der mattgrüne Stoff, aus welchem das Isostickstofftetroxyd entsteht, wenn man mit flüssigem Stickstoff wäscht, ist Stickstoffhexoxyd,  $NO_3$ . Ernst Müller<sup>180)</sup> schließt jedoch aus seinen Versuchen, daß der grüne Stoff, welcher erhalten wird, wenn man Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff leitet, oder wenn man eine elektrische Hochspannungsflamme unter flüssiger Luft brennen läßt, kein Stickstoffhexoxyd ist, sondern vielmehr aus einem Gemenge von Stickoxyd, Stickstoffdi-, tri- und -tetroxyd besteht. Die grüne Substanz gibt beim Auswaschen mit flüssigem Stickstoff nach Müllers Erfahrungen keinen Sauerstoff ab und geht nicht in Isostickstofftetroxyd über.

Versetzt man eine Nitritlösung mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen und fügt dann Zinkstaub hinzu, so erhält man, wie Toelle und vom Hofe und Johann Kronen<sup>181)</sup> beobachteten, eine Lösung von Hydroxylammoniumnitrit. — Ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat durch Umsetzen von Natriumnitrat mit primärem Ammoniumcarbonat in wässriger Lösung haben Francis Arthur Freeth und Herbert Edwin Cocksedge<sup>182)</sup> ausgearbeitet. Das Verhältnis der reagierenden Substanzen und des Wassers wird so geregelt, daß beim Schluß der Reaktion kein ungelöstes Natriumnitrat zurückbleibt, und die durch die Umsetzung entstandene Lösung nach Entfernung des gefällten primären Natriumcarbonats bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Entstehung des letzteren durchgeführt worden war, mit primärem Ammonium- und Natriumcarbonat, sowie mit Ammoniumnitrat gesättigt ist. Die obere, praktisch anwendbare Temperaturgrenze liegt bei  $35-40^\circ$ , doch arbeitet man zweckmäßig bei einer Temperatur unter  $35^\circ$ . — Hier ist auch noch eine Mitteilung von M. Kläser<sup>183)</sup> über die Reduktion von Nitraten zu Nitriten und Ammoniak durch Bakterien zu erwähnen. Diese Arbeit gestattet leider keinen kurzen Auszug und muß daher im Original gelesen werden.

L. Verain<sup>184)</sup> bestimmte die Dielektrizitätskonstante des Schwefeldioxyds unter einem Drucke von 760 mm und fand folgende Werte:

Temp.	DE.	Temp.	DE.
$9^\circ$	$1,00861 \pm 0,00005$	$26^\circ$	$1,00784 \pm 0,00005$
$12^\circ$	850	$33^\circ$	756
$12^\circ$	851	$42^\circ$	720
$15^\circ$	840	$58^\circ$	670
$15,5^\circ$	840	$58,5^\circ$	665
$19,5^\circ$	820	—	—

Ein der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron<sup>185)</sup> patentiertes Verfahren zur Reduktion von schwefliger Säure oder ihren Salzen mittels Zinks ist durch die Verwendung von elektrolytisch gewonnenem, schwammförmigem, metallischem Zink gekennzeichnet. Außerdem wurde gefunden, daß man, von fertig gebildetem Alkalibisulfitformaldehyd oder Hydrosulfitformaldehyd ausgehend, ohne irgendwelche Zusätze leicht und in vorzüglicher Ausbeute zu Formaldehydsulfoxylaten gelangt dadurch, daß man die eben beschriebene Modifikation des metallischen Zinks als Reduktionsmittel zur Anwendung bringt. Die Ausbeute beträgt hierbei  $85-90\%$ . — Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik<sup>186)</sup> zeigt, daß man bei der elektrochemischen Herstellung von Hydrosulfit eine hohe Hydrosulfitkonzentration erreichen kann, wenn man nur die Konzentrationen an primärem Sulfit richtig wählt; hierbei empfiehlt sich die Einhaltung von niedrigen Temperaturen. Das wesentliche Merkmal des Verfahrens besteht darin, daß man nicht von neutralen konzentrierten Lösungen von primärem Sulfit ausgeht, sondern daß man schwache Lösungen verwendet, denen man beliebig viel neutrale Salze, z. B. Chloride oder Sulfate, zusetzen kann. In dem Maße nun, in welchem das primäre Sulfit durch die Elektrolyse verschwindet, setzt man neues in Form des festen oder gelösten Salzes nach in der Weise, daß seine Konzentration immer gering bleibt. Des weiteren läßt sich die Elektrolyse mit Vorteil ausführen, wenn man den Katalyten während der Elektrolyse in dem Maße, in welchem Alkali gebildet wird, freie Säure, insbesondere Schwefeldioxyd zuführt und jedenfalls bei Verwendung starker Lösungen von primärem Sulfit zweckmäßig aber auch bei Benutzung von schwächeren Lösungen bei niederen Temperaturen arbeitet. Man erzielt also auf diese Weise eine ununterbrochene Erzeugung von weiterem primärem Sulfit, das nach seiner Bildung der Elektrolyse unterliegt, und man kann infolgedessen von irgendeinem billigen Neutralsalze, z. B. Natriumchlorid, ausgehen und es auf diesem Wege in primäres Sulfit und Hydrosulfit verwandeln. — Weiter gibt hierzu die Badische Anilin- & Soda-Fabrik<sup>187)</sup> an, daß man behufs ununterbrochen verlaufender Darstellung der Hydrosulfite die das primäre Sulfit enthaltende Lauge von einem Vorratsgefäße aus einer beliebigen Anzahl von elektrolytischen Zellen zuführt und von diesen zu dem Vorratsgefäße in der Art zurückleitet, daß nach entsprechender Anreicherung an Hydrosulfit Krystallisation dieses Produktes eintritt. Hierauf wird die Mutterlauge nach Entfernung der auskrystallisierten Anteile in den Prozeß zurückgeführt, wobei das verbrauchte primäre Sulfit durch Einleitung von insbesondere Schwefeldioxyd während der Elektrolyse regeneriert wird. Dabei werden die Zellen zweckmäßig mit Bezug auf den elektrischen Strom parallel geschaltet, damit der Strom sich auf sie, parallel der Depolarisation, verteilt. Hervorzuheben ist eine besondere Ausführungsform des Verfahrens, welche darin besteht, daß man das primäre Sulfit während der Elektrolyse durch Ansäuern von Sulfitlösungen vorzugsweise mit schwefliger Säure, unmittelbar vor dem Eintritt in das Elektrolysiersystem erzeugt und das nicht verbrauchte primäre Sulfit sogleich nach dem Austritt aus dem System neutralisiert. Um einem Verluste an Sulfit und Hydrosulfit durch Abwandern von Ionen, welche auch den anodischen Prozeß ungünstig beeinflussen können, vorzubeugen, empfiehlt es sich, einen Flüssigkeitsstrom durch das Diaphragma

<sup>179)</sup> Angew. Chem. **20**, 702 [1907].

<sup>180)</sup> Z. anorg. Chem. **86**, 230 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1632; Angew. Chem. **27**, III, 43 [1914].

<sup>181)</sup> D. R. P. 273 762 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1863; Angew. Chem. **27**, II, 367 [1914].

<sup>182)</sup> D. R. P. 271 518 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1316; Angew. Chem. **27**, II, 260 [1914].

<sup>183)</sup> Ber. D. Botan. Ges. **32**, 58 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 341.

<sup>184)</sup> Ann. phys. [9] **1**, 244 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 379.

<sup>185)</sup> D. R. P. 276 984 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 595; Angew. Chem. **27**, II, 567 [1914].

<sup>186)</sup> D. R. P. 276 058 (1914); **276 059** (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 364 u. 365; Angew. Chem. **27**, II, 481 u. 526 [1914].

<sup>187)</sup> D. R. P. 278 588 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1010; Angew. Chem. **27**, II, 622 [1914].

in der Richtung nach der Kathode zu schicken; dieser Flüssigkeitsstrom muß so kräftig sein, daß er den elektrolytischen Überförungsprozeß überwiegt. Diese Maßnahme ist besonders dann von Wichtigkeit, wenn man neben dem Hydrosulfit gleichzeitig noch Chlor zu gewinnen beabsichtigt. Von Vorteil ist es hierbei, zwei oder mehr Diaphragmen zu verwenden und den Flüssigkeitsstrom diese Diaphragmen nacheinander passieren zu lassen. Der zwischen den einzelnen Diaphragmen vorhandene Zwischenraum bewirkt, daß die trotz des Flüssigkeitsstromes zugewanderten Katalysalze durch die Anodenlösung so stark verdünnt werden, daß nunmehr der weitere elektrolytische Transport nach der Anode durch die in der Überzahl vorhandenen Anolytsalze erfolgt. Gegebenenfalls kann man auch zwischen den Diaphragmen eine geeignete Salzlösung zirkulieren lassen, um sowohl eingedrungene Anolyt- wie Katalysalze restlos zu entfernen. — Um wasserfreie Hydrosulfite zu bereiten, verfährt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron<sup>188)</sup> so, daß wässrige Hydrosulfitlösung in Gegenwart von Anilin oder ähnlichen hochsiedenden organischen Basen unter beständigem, gründlichem Durchmischen in der Luftleere bis zur vollständigen Trockne eingedampft wird, und zwar mit der Maßgabe, daß man von Anbeginn die organische Base in einem solchen Überschuß anwendet, daß nach dem Verdampfen des Wassers immer noch freie Base vorhanden ist, die alsdann durch fortgesetzte Destillation entfernt wird. — Wie weiter in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron<sup>189)</sup> festgestellt wurde, kann man auch so verfahren, daß die letzten Anteile des zu entfernenden Wassers in Anwesenheit von Anilin oder anderer ähnlich wirkender organischer Basen bei Temperaturen von etwa 60–65° abdestilliert werden.

Als Kontaktsubstanzen bei der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid empfiehlt Alexander Classen<sup>190)</sup> Chrom oder solche Metallegierungen, wie Chromeisen, Vanadineisen, Molybdäneisen, Siliciummanganeisen, Siliciumaluminiummanganeisen oder Legierungen dieser Stoffe untereinander. Sie sind gegen die sog. Kontaktgifte sehr unempfindlich.

Die Versuche, welche Walther Hempel<sup>191)</sup> in Gemeinschaft mit Fr. Heymann, Johannes Richter und Hering über den Kammerprozeß der Schwefelsäure angestellt hat, lehren: 1. daß auch im normalen Betriebe der Schwefelsäurefabrikation in den Kammergasen geringe Mengen von Stickoxydulgase auftreten können; 2. daß die Bildung von Schwefelsäure etwas schneller unter Anwendung von Stickstofftrioxyd vor sich geht, als bei Anwendung von Stickstoffperoxyd, wodurch die Richtigkeit derjenigen Theorien gestützt wird, welche ein Zwischenprodukt annehmen; 3. daß die Bildung um so leichter vor sich geht, je mehr Wasser da ist; 4. daß bei Anwendung außerordentlich hochkonzentrierter nitroser Gase 70° die am meisten geeignete Temperatur ist; 5. daß die Bildung von Schwefelsäure um so schneller vor sich geht, je mehr nitrose Gase da sind, und 6. daß die nitrosen Gase möglichst gut zu zerteilen sind.

Zahlreiche Versuche über die Bildung von freier Schwefelsäure aus Schwefel haben W. Zänker und E. Färber<sup>192)</sup> angestellt. Danach ist auf Baumwolle befindlicher elementarer oder sehr lose gebundener Schwefel allein oder unter Mitwirkung einer Kontaktsubstanz, z. B. des porösen Fasermaterials, an der Bildung von freier Schwefelsäure beteiligt. Ferner wurde der bisher noch nicht allgemein bekannte geringe Gehalt der verschiedenen Schwefelarten an freier Schwefelsäure festgestellt. Die Versuche von Zänker und Färber

lehren, daß Schwefelblumen am meisten, Schwefelstangen viel weniger Schwefelsäure enthalten, und daß kolloider Schwefel nach dem Auswaschen noch fast so stark sauer bleibt, wie gewaschene Schwefelblumen.

Um von Stickoxyden freie Schwefelsäure zu bereiten, verfährt Ach. Gregoire<sup>193)</sup> so, daß er die Säure in einem Kjeldahlkolben mit dem gleichen Volumen verdünnt und bis zur Konzentration lebhaft kocht. Sollten nach einer solchen Behandlung noch Spuren nitroser Verbindungen in der Säure zurückgeblieben sein, so wird dieses Verfahren noch ein zweites Mal wiederholt.

Durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Ammoniak entstehen nach den Untersuchungen von Masataka Ogawa und Shinichi Aoyama<sup>194)</sup> zwei verschiedene Substanzen, nämlich die hellgelbe amidoschweflige Säure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ , und deren weißes Ammoniumsalz,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_4$ . Eine orangefarbige oder rote Substanz wird nur als Zersetzungsprodukt dieser beiden Stoffe gebildet. Es ist zu berücksichtigen, daß die Reaktionswärme selbst bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks genügend groß ist, um Zersetzung zu verursachen, wenn nicht besondere Vorichtsmaßregeln getroffen werden, um den Strom der reagierenden Gase zu regulieren und die Wärme abzuleiten.

Bei sehr gemäßigter Einwirkung von Schwefeltrioxyd — wenn man es nämlich aus rauchender Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt mit viel trockner Luft vermischt, im dampfförmigen Zustande reagieren läßt — auf wasserfreies Hydrazin, wird dieses, wie Wilhelm Traube und A. Vockerodt<sup>195)</sup> fanden, leidlich glatt in das Hydrazinsalz der Hydrazinmonosulfosäure,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ , übergeführt. Die Salze der Säure sind in alkalischen und neutralen Lösungen beständig, zerfallen aber in angesäuerter Lösung, schnell beim Kochen, unter vollständiger Spaltung in Schwefelsäure und Hydrazin. Die freie Hydrazinmonosulfosäure, welche Nadelchen bildet, reagiert mit Kaliumnitrit unter Bildung des Kaliumsalzes der Azidosulfonsäure (oder Stickstoffsulfonsäure),  $\text{K} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{N}_3$ , das beim trockenen Erhitzen mit scharfem Knall explodiert und beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung, schneller beim Erhitzen, unter Bildung von Schwefelsäure und Stickstoffwasserstoffsäure zersetzt wird.

Die Société Industrielle de Produits Chimiques<sup>196)</sup> hat ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniumsulfat durch Umsetzung von Ammoniumcarbonat mit Gips ausgearbeitet. Es besteht darin, daß man von einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat ausgeht, in die man gasförmiges Ammoniak und Kohlendioxyd in äquimolekularen Mengen einleitet. Man setzt das gebildete Ammoniumcarbonat mit Calciumsulfat um, bringt das entstandene Ammoniumsulfat durch Erhitzen auf höhere Temperatur vollends in Lösung und trennt es vom Calciumcarbonat. — Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik<sup>197)</sup> stellt Ammoniumsulfat durch Erhitzen von primärem Ammoniumsulfid, dessen Gemischen mit normalem Sulfit oder den betreffenden Bildungskomponenten in Wasser dar. Es hat sich gezeigt, daß man das Verfahren in sehr vorteilhafter Weise unter Gewinnung des gebildeten Ammoniumsulfats in fester Form ohne einen kostspieligen Eindampfungsprozeß ausführen kann, indem man nach erfolgter Ammoniumsulfatbildung zu der Lösung, gegebenenfalls nach Abtrennung des Schwefels, primäres Ammoniumsulfid, Gemische desselben mit Ammoniumsulfid oder die entsprechenden Bildungskomponenten zufügt, so daß sie mit dem primären Sulfit vollständig oder nahezu gesättigt wird. Dadurch

<sup>188)</sup> D. R. P. 267 872 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 198; Angew. Chem. 27, II, 50 [1914].

<sup>189)</sup> D. R. P. 279 389 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1133; Angew. Chem. 27, II, 711 [1914].

<sup>190)</sup> D. R. P. 274 345 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2077; Angew. Chem. 27, II, 397 [1914].

<sup>191)</sup> Angew. Chem. 27, I, 218 u. 407 (1914). Vgl. auch O. Wentzki, Angew. Chem. 27, I, 312 u. 512 [1914].

<sup>192)</sup> Färber-Ztg. 25, 343 u. 361 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1219; Angew. Chem. 27, II, 719 [1914].

<sup>193)</sup> Bll. Soc. chim. Belg. 28, 32 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1243.

<sup>194)</sup> The Science Reports of the Tôhoku Imperial University Sendai, Japan 2, 121 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1150.

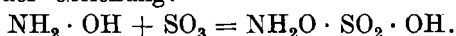
<sup>195)</sup> Ber. 47, 938 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1631.

<sup>196)</sup> D. R. P. 270 532 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 927; Angew. Chem. 27, II, 224 [1914].

<sup>197)</sup> D. R. P. 270 574 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 927; Angew. Chem. 27, II, 189 [1914].

wird eine reichliche Abscheidung von in der Lauge enthaltenem Ammoniumsulfat bewirkt. — Ein der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik<sup>198)</sup> patentiertes Verfahren zur Überführung von primärem Ammoniumsulfat in Ammoniumsulfat durch Erhitzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des primären Sulfites, das gegebenenfalls mit sekundärem Ammoniumsulfat vermischt sein kann, in Gegenwart von Katalysatoren vornimmt. Es genügt in diesem Falle schon eine niedrigere Temperatur von z. B. 120° und weniger, und auch bei Anwendung von höheren Temperaturen verläuft die Umwandlung ohne störende Heftigkeit. Als geeignete Katalysatoren sind in erster Linie Schwefel, weiterhin Selen, Tellur oder geeignete Verbindungen derselben, wie Ammoniumselenit usw., sowie Metallverbindungen, wie Eisensalze u. dgl., zu nennen. — In der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik<sup>199)</sup> wurde weiter gefunden, daß die Oxydation von Ammoniumsulfat zu Sulfat in Lösung bedeutend erleichtert und beschleunigt wird, wenn man die Lösung mit Sauerstoff bzw. Luft unter dauernder Aufrechterhaltung alkalischer bzw. ammoniakalischer Reaktion und in Gegenwart von Stoffen behandelt, welche physikalisch, chemisch oder sonstwie katalytisch Sauerstoff übertragend zu wirken vermögen. Als solche Stoffe kommen poröse Substanzen, wie Kohle, Bimsstein, Schamotte, ferner Eisenoxyd, Braunstein u. dgl., oder auch mit Aktivatoren, wie Platin, Mangan-, Eisen-, Cersalzen usw. versehene bzw. getränkte Überträger in Betracht. — Im Zusammenhang damit sei erwähnt, daß man in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik<sup>200)</sup> beobachtet hat, daß eine vollständige Oxydation des Sulfites besonders schnell dann erreicht wird, wenn man die Einwirkung von Sauerstoff bzw. Luft unter Druck, z. B. von einigen Atmosphären oder mehr, stattfinden läßt. Auf diese Weise wird selbst mit gewöhnlicher Luft leicht und schnell vollkommene Oxydation erreicht.

Fritz Sommer und Hans Georg Templin<sup>201)</sup> berichten über die Synthese der Hydroxylaminisomonosulfosäure (Aminosulfopersäure). Chlorsulfonsäure greift Hydrazinsalze bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, reagiert aber mit getrockneten und feinpulverisierten Hydroxylaminsalzen, z. B. mit dem Chlorid oder Sulfat, bereits bei gewöhnlicher Temperatur in heftigster Weise. Das rein weiße, mikrokristallinische und stark hygroskopische Reaktionsprodukt erweist sich als eine Hydroxylaminmonosulfosäure mit den Eigenschaften einer Persäure. Es handelt sich bei der gebildeten Sulfosäure zweifellos um die bisher noch nicht isolierte Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONH}_2$ , welche Raschig<sup>202)</sup> als Hydroxylaminisomonosulfosäure und Monoamid der Caroschen Säure bezeichnet hat, welche aber besser Aminosulfopersäure zu benennen ist. Die Bildung dieser Säure erfolgt analog der Bildung der Aminosulfosäure aus Hydroxylamin und schwefliger Säure im Sinne der Gleichung:



Tatsächlich gelingt es auch, bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Hydroxylaminsalze die Bildung von Aminosulfopersäure nachzuweisen.

In weiterer Verfolgung seiner im vorigen Jahresberichte besprochenen Studien hat E. Abel<sup>203)</sup> die Katalyse der Wasserstoffperoxyd-Natriumthiosulfat-Reaktion durch Cupriionen bei 25° untersucht und festgestellt, daß die Reaktion auch unter diesen Bedingungen ausschließlich zum Tetrathionat führt. Die katalysierte Reaktion ist in bezug auf Wasser-

stoffperoxyd erster, in bezug auf Natriumthiosulfat kleiner als erster, aber größer als nullter Ordnung. Die Beschleunigung ist der Cupriionenkonzentration proportional, aber von der Wasserstoffionenkonzentration nicht abhängig. Der Mechanismus der Katalyse besteht in einer der unkatalysierten Reaktion parallel geschalteten Reaktionsfolge, deren geschwindigkeitsbestimmende Stufe die durch Wasserstoffperoxyd bewirkte Oxydation des von Thiosulfat unmeßbar schnell durch Reduktion gebildeten Cuprosalzes zu Cuprisalz ist. Bei gleichzeitig erfolgendem Zusatz von Cupri- und Jodionen wirken beide Katalysatoren streng additiv. Wie besondere Versuche lehrten, läßt sich die Katalyse durch Steigerung der Temperatur inaktivieren, und zwar zeigt der Vorgang eine wenn auch vielleicht nur äußerliche Analogie zu dem Verhalten von Fermenten und Enzymen. Die Inaktivierung besteht in einer Art von „irreversibler Koagulation“ des molekular-(ion)dispersen Katalysators. Die Katalyse hängt ab von der Vorgeschichte des Systems und zeigt infolge Übereinanderlagerung des die Geschwindigkeit vergrößernden und des dieselbe verzögernden Einflusses der Temperaturerhöhung ein Optimum der Temperatur und ferner Alterungserscheinungen. Die katalytische Zwischenreaktion verläuft nur bei gewöhnlicher Temperatur homogen, während sie in der Hitze infolge der Bildung von Cuprosulfid heterogen wird. Je nach der Höhe der Temperatur oder der Dauer der Erhitzung wird der Katalysator, auf welchen Ausschluß oder Zurückdrängung von Wasserstoffionen schützend wirken, ganz oder nur teilweise zerstört, doch ist bei 25° seine Lebensdauer praktisch unbegrenzt. Die Inaktivierung ist an die Gegenwart von Thiosulfat geknüpft und schreitet auch in Anwesenheit von Säuren und selbst bei Siedetemperatur verhältnismäßig nur langsam fort.

Nach einer Mitteilung von W. D. Treadwell und Egon Fränkl<sup>204)</sup> geht die Herstellung von Selendioxyd durch Verbrennung von Selen vollständig vor sich, wenn man dafür sorgt, daß der schwere Selendampf mit der zur Oxydation dienenden Luft auf das innigste gemischt wird. Es genügt dazu, den Selendampf mit überschüssiger Luft durch eine indifferente, erhitzte Schicht hindurchzuleiten, in welcher die Gase gezwungen werden, sich möglichst homogen zu vermengen.

Nach R. Glauser<sup>205)</sup> wirkt Tellurdioxyd auf sonst nicht leicht angreifbare Stoffe kräftig oxydierend ein. So wurden Verbrennungen mit Tellurdioxyd durchgeführt bei Aluminiumnitrid zur Stickstoffbestimmung, bei Calciumcyanamid zur Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung, bei Ferrochrom und bei gewissen Hartstahlsorten zur Kohlenstoffbestimmung. Die beobachteten Ergebnisse stimmten gut mit denjenigen überein, welche nach bekannten Methoden erhalten wurden.

Zwecks Darstellung fluorsulfosauren Salze, insbesondere des fluorsulfosauren Natriums hat Otto Ruff<sup>206)</sup> eingehende Versuche angestellt, welche folgendes lehren. Die Bereitung von fluorsulfosaurem Natrium,  $\text{SO}_2\text{FONa}$ , gelingt aus Fluorsulfosäure in einfachster Weise dadurch, daß 50 g der Säure und 92,2 g feingepulvertes und geglühtes Natriumchlorid in einer Platinretorte vermischt werden, wobei sich die Mischung stark unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoffdämpfen erwärmt. Man erhitzt dann die Retorte am Rückflußkühler auf etwa 230° während etwa 1/2 Stunde, gießt die Masse in einen eisernen Mörser, kocht zur Entfernung von verunreinigendem Natriumchlorid mit der 3—4fachen Menge absolutem Alkohol auf, filtriert und fällt mit Äther.

Aus einer umfangreichen Untersuchung über Beständigkeit und Oxydationspotential der Hypochlorite, über welche K. A. Hofmann und Kurt Ritter<sup>207)</sup> berichtet haben, ist folgendes zu erwähnen. Chloridfreies Hypochlorit verhält sich vielfach anders als Präparate von der Art des Chlorkalks. Bei siebenstündigem Erhitzen im kohlenstofffreien und trockenen

<sup>198)</sup> D. R. P. 273 306 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1715; Angew. Chem. 27, II, 337 [1914].

<sup>199)</sup> D. R. P. 273 315 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1715; Angew. Chem. 27, II, 337 [1914].

<sup>200)</sup> D. R. P. 276 490 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 445; Angew. Chem. 27, II, 526 [1914].

<sup>201)</sup> Ber. 47, 1221 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1918.

<sup>202)</sup> Liebigs Ann. 241, 161 (1887).

<sup>203)</sup> Wiener Monatshefte 34, 1349 u. 1361 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 847.

<sup>204)</sup> D. R. P. 279 005 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1079; Angew. Chem. 27, II, 623 [1914].

<sup>205)</sup> Chem.-Ztg. 38, 187 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1015.

<sup>206)</sup> Ber. 47, 656 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1243.

<sup>207)</sup> Ber. 47, 2233 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 750.



Luftströme bleibt Hypochlorit fast unverändert, wogegen Chlorkalk bei der gleichen Behandlung merklich Chlor abgibt. Deutlicher wird der Unterschied noch, wenn man gleiche Mengen von Calciumhypochlorit und von Chlorkalk in flachen Schälchen ausbreitet und 8 Tage lang der Einwirkung der gewöhnlichen, also kohlensäurehaltigen und feuchten Zimmerluft aussetzt. Dann zeigt nämlich das Hypochlorit eine Gewichtszunahme von 29% und geht im Chlortiter von 76% auf 52% herab, gewinnt aber 2% Chlorsauerstoff, während der Chlorkalk um 42% an Gewicht zunimmt, seinen Chlortiter von 36% auf 18% vermindert und 0,46% Chlorsauerstoff gewinnt. Ein Gemisch beider Stoffe verhält sich dem Chlorkalk ähnlich. Ganz auffallend wird der Unterschied zwischen Hypochlorit und dessen Gemisch mit Chlorit einerseits und Chlorkalk andererseits dann, wenn man diese Präparate, flach ausgebreitet, 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur einer trockenen, fast gesättigten Atmosphäre von Kohlendioxyd aussetzt. Während Calciumhypochlorit und sein Gemisch mit Calciumchlorit einen großen Teil des wirksamen Chlors behält, verliert Chlorkalk sein wirksames Chlor vollkommen. Werden jedoch die Chlorprodukte durch einen Strom von feuchtem Kohlendioxyd fortgeführt, so verlieren alle Präparate ihren Wirkungswert; aus Chlorkalk und aus dem Gemisch entweicht nur Chlor, aus einem Hypochlorit entwickelt sich dagegen außer dem Chlor auch unterchlorige Säure. Aus wässrigen Lösungen von Calciumhypochlorit treibt ein langsamer Strom von Kohlendioxyd nur Chlor aus, da die zunächst entstehende unterchlorige Säure im Sinne der Gleichung:

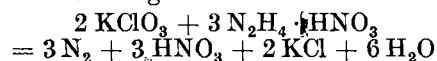


zerfällt. Daß Chlorkalklösungen beim Zuleiten von Kohlendioxyd verhältnismäßig mehr freies Chlor liefern als Lösungen von Calciumhypochlorit, hängt mit der Erhöhung des Säuregrades zusammen, den die Calcium- und Natriumchlorid enthaltenden Lösungen aufweisen, wenn sie mit Kohlendioxyd gesättigt werden. Ferner machten Hoffmann und Ritter noch Mitteilungen über das Oxydationspotential der Hypochlorite und seine elektromotorische Verwertung. Als inangreifbare Elektroden kommen Platin, Magnetit und Gold in Betracht, und auch Cadmium, Tellur, Antimon und Silber erweisen sich als sehr beständig. Dagegen werden Elektroden aus Bogenlampenkohle und aus Graphit angegriffen und zeigen infolgedessen ein zu niedriges Potential. Nach der Kompensationsmethode gab kalkalkalische Calciumhypochloritlösung an Platin das Potential von 0,603 Volt gegen die  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode, also 0,938 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode. Eine Veränderung in der Alkalität kalkhaltiger Lösungen wirkt so stark, daß schon die Kohlensäure der Luft ein Steigen des Oxydationspotentials nach sich zieht. Magnetitelektroden ergeben fast das gleiche Potential. Sodaalkalische Lösungen von Natriumhypochlorit liefern an Platinelektroden 0,697 bzw. 1,032 Volt, also höhere Werte, welche auf den verschiedenen Gehalt an Hydroxylion zurückzuführen sind. Weiter liefert z. B. eine in dem folgenden Sinne:

Platin - Natriumhypochlorit, sodaalkalisch	20%ige Lösung von Natriumchlorid	10%ige Natronlauge, Zinkoxyd, Zink
--	----------------------------------	------------------------------------

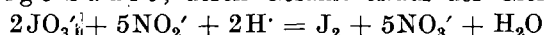
zusammengestellte Kette eine Spannung von 2,24 Volt bei einer Stromausbeute von 92,2% des verbrauchten Sauerstoffs. Eine auf dieser Grundlage nach der Art eines Meißinger elementes mit 50 proz. Kaliumcarbonatlösung als indifferentem Elektrolyten gebaute Zelle zeigte nach dauernder Stromentnahme immer wieder das Potential 2,1 Volt und verwertete den Hypochloritsauerstoff fast restlos stromgebend. Versuche, als Anode anstatt des Metalls Kohle zu verwenden, lehrten, daß sich bei Benutzung von Buchenholzkohle in Platindrahtnetz unter 2-n. Natronlauge gegen Platin in Natriumhypochlorit eine Spannung von ungefähr 0,8 Volt ergab; der elektromotorisch wirksame Sauerstoff ging hierbei fast vollständig in Kohlendioxyd über.

W. R. Hodgkinson<sup>208)</sup> teilt mit, daß Lösungen von Chloraten oder Bromaten und Jodaten mit Hydrazinsalzen, und zwar dem Nitrat, Chlorid, Sulfat und Oxalat, in jedem Verhältnisse gemischt und selbst 10 Stunden lang ohne Anzeigen irgendeiner Reaktion gekocht werden können. Wird zu dem Flüssigkeitsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur aber etwas Kupferdraht oder ein Kupfersalz oder auch Kupferoxyd hinzugefügt, so beginnt sogleich unter Entwicklung von Stickstoff eine Reaktion, welche beim Erwärmen der Lösungen sehr heftig werden kann. Bei Anwendung von äquimolekularen Lösungen findet eine vollständige Reduktion des Chlorates im Sinne der Gleichung:

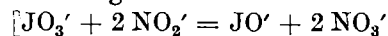


statt. Auch Eisen wirkt als Katalysator, und zwar beruht diese Wirkung beim Kupfer und Eisen auf dem leichten Übergange von Cupri- und Ferrioxyd in Cupro- und Ferroxyd. Dichromate, Arsenate, Persulfate und Osmiate werden zwar durch Hydrazin reduziert, aber nicht so weit, daß eine Einwirkung auf Chlorate möglich wäre. Wolframate und Tantaleate können die Reaktion nicht auslösen, wohl aber Molybdate und Vanadate; hier beruht die Einwirkung auf der Reduktion zu Oxyden von den Typen MO und MO<sub>2</sub>, welche in Berührung mit Chloraten zu MO<sub>3</sub> oxydiert werden. Überraschend ist die Beobachtung, daß man Ammoniumchlorat und Hydrazoniumnitrat miteinander schmelzen kann, ohne daß eine Zersetzung auftritt. Eine 20 proz. Lösung von Wasserstoffperoxyd wird von Hydrazoniumnitrat augenscheinlich nicht angegriffen; hier lösen Kupfer und Eisen sofort wieder eine Reaktion aus, während Alkalimolybdate und -vanadate nicht wirken.

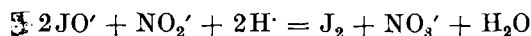
Nach den Versuchen von Albin Kurtenacker<sup>209)</sup> geht die Reduktion der Jodsäure durch salpetrige Säure, deren Gesamtverlauf der Gleichung:



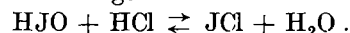
entspricht, in den folgenden beiden Stufen:



und:



vor sich. Chlor- und Bromion wirken auf die Reaktion sehr stark katalytisch beschleunigend, und zwar Bromion ungefähr 20 mal stärker als Chlorion. Diese katalytische Wirkung ist nur in einem beschränkten Konzentrationsgebiete der Halogenionenkonzentration proportional. In Gegenwart größerer Mengen von Halogenionen kommt es zwischen diesen und der primär gebildeten unterjodigen Säure zur Einstellung eines Gleichgewichts:



Da die gebildeten Jodhalogenverbindungen katalytisch unwirksam sind, wird die Reaktionsgeschwindigkeit um so mehr verringert, je mehr das Gleichgewicht von links nach rechts verschoben wird.

Mit einem komplizierten Phänomen, dessen Mechanismus bis heute nur unvollkommen aufgeklärt ist, nämlich mit dem die elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft haben sich Rudolf Schenk und E. Breuning<sup>210)</sup> in verdienstvoller Weise beschäftigt. Das bei der Einwirkung von Luft auf Phosphor entstehende Phosphoresesquioxid, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, bewirkt in besonders starkem Maße die Ionisierung der Atmosphäre. An sich sind die Dämpfe dieses Oxydes ohne Wirkung, und Leitfähigkeit tritt erst ein, wenn das Oxyd mit anderen Stoffen reagiert. Als Ergebnis der hierüber angestellten Untersuchungen ist zu verzeichnen, daß die Ionisierung der Luft durch Phosphoresesquioxid und die Umsetzung dieser Substanz mit Wasser im Zusammenhange miteinander stehen, denn man erhält die elektrische Leitfähigkeit auch in Atmosphären, welche von jeder Spur von Sauerstoff befreit sind, falls nur Feuchtigkeit

<sup>208)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **33**, 815 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1340; Angew. Chem. **27**, II, 526 [1914].

<sup>209)</sup> Wiener Monatshefte **35**, 407 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 455; Angew. Chem. **27**, II, 585 [1914].

<sup>210)</sup> Ber. **47**, 2601 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1220.

zugegen ist. Damit steht im Zusammenhang, daß Phosphorsesquioxyd nur dann den charakteristischen „Phosphorgeruch“ zeigt, wenn es mit Feuchtigkeit in Berührung gekommen ist; im trockenen Zustande besitzt es einen stechenden, an Phosphorpentachlorid oder an organische Säurechloride erinnernden Geruch. Die Umsetzung zwischen Phosphorsesquioxyd und Wasserdampf gehört zu den komplizierteren; es kann sich phosphorige Säure bilden, unter anderen Bedingungen aber auch Phosphorwasserstoff — bei diesen Versuchen entstand immer der feste Phosphorwasserstoff  $P_{12}H_6$  —, Phosphor und Phosphorsäure. Besondere Untersuchungen lehrten, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft sich alle diejenigen Produkte kondensieren, welche eine Ionisation der Atmosphäre bewirken, und daß die Ionisation bei  $-80^\circ$  wieder auftritt. Hieraus ist zu entnehmen, daß nicht die zwischen dem Phosphorsesquioxyd und Wasser sich abspielende Reaktion direkt der die Ionen liefernde Vorgang ist, sondern, daß sich zunächst ein Reaktionsprodukt bildet, welches in noch aufzuklärender Weise die Ionisation der Atmosphäre bewirkt. Dieses läßt sich bei  $-180^\circ$  vollständig kondensieren, besitzt aber bei  $-80^\circ$  schon einen merklichen Dampfdruck; Phosphorsesquioxyd und ebensowenig Eis ist bei dieser Temperatur nicht flüchtig. Das aktive Produkt — die hypothetische Phosphor-emanation — ist also eine verhältnismäßig flüchtige Substanz, welche sich bei  $-180^\circ$  verdichten und auf diese Weise anreichern läßt. Sie verdampft beim Erwärmen auf Zimmertemperatur sofort und bewirkt dann die intensive Entladung des Elektrometers.

Nach den von E. Orlow<sup>211)</sup> mitgeteilten Untersuchungen ist der Verlauf der Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Jod verschieden, je nachdem, ob die Menge Jod ungenügend für die Oxydation bis zur Phosphorsäure oder aber im Überschuß vorhanden ist. Im ersteren Falle verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B + x);$$

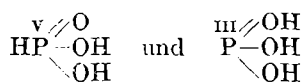
wobei mit steigender Jodkonzentration die B-Werte steigen und diejenigen von k fallen. Bei einem Überschuß von Jod verläuft die Reaktion in den ersten 300 Minuten nach der Gleichung:

$$k' = 1/t \log \frac{A}{A - x};$$

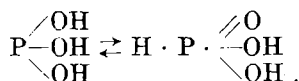
später beginnen die k-Werte zu fallen, und dann gilt die Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - mk).$$

Die phosphorige Säure wird selbst in Gegenwart eines Überschlusses an Jod nur langsam oxydiert, wobei die Reaktion nicht bis zur vollständigen Oxydation verläuft. Es ist anzunehmen, daß die phosphorige Säure die folgende Konstitution:

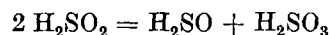


besitzen kann. Nur die Moleküle mit dreiwertigem Phosphor addieren das Jod und werden zu Phosphorsäure oxydiert; die Säure mit dreiwertigem Phosphor ist labil und bestrebt, in diejenige mit fünfwertigem Phosphor überzugehen, welche nur schwer oxydierbar ist. Orlow folgert aus seinen Versuchen, daß, wenn auch die Reaktion zwischen Jod und unterphosphoriger Säure eine nicht umkehrbare Reaktion darstellt, dieselbe jedoch unvollständig verläuft, und zwar infolge der Verschiebung des Gleichgewichts:



in der Lösung nach der Richtung der Säure mit fünfwertigem Phosphor. — Bei der Untersuchung der Reduktion der schwefligen Säure durch unterphos-

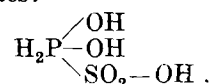
phorige Säure hat sich ergeben, daß 1. die Reaktion langsam verläuft, 2. die Reduktion unter Bildung von Zwischenformen erfolgt, von welchen die hydroschweflige Säure besonders zu beachten ist, und 3. der Schwefel erst verspätet ausgeschieden wird, wenn nämlich in der Flüssigkeit eine gewisse Menge von hydroschwefliger Säure auftritt, welche in saurer Lösung nach der Gleichung:



zerfällt, und das hypothetische Produkt  $\text{H}_2\text{SO}$  sich augenblicklich in Wasser und Schwefel zersetzt. Der Reaktionsverlauf der Reduktion erfolgt vom Augenblick des Auftretens einer Trübung an nach der Gleichung:

$$A k = \frac{x}{t(A - x)}.$$

Bis zum Auftreten der Trübung ist die Reduktionsgeschwindigkeit der schwefligen Säure größer infolge der Bildung eines Anlagerungsproduktes:



welches im späteren Verlaufe der Reaktion in seine Bestandteile zerfällt. Die Reduktion der schwefligen Säure durch unterphosphorige Säure erfolgt in den drei Stadien:

1.  $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_2;$
2.  $2 \text{H}_2\text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO} + \text{H}_2\text{SO}_3;$
3.  $\text{H}_2\text{SO} = \text{H}_2\text{O} + \text{S},$

von welchen nur die erste Reaktion langsam, d. h. meßbar verläuft.

Bei der Elektrolyse von sekundärem Natriumphosphat mit einem Wechselstrom von 0,4 Amp. und 47 Volt tritt, wie eingehende Versuche von P. Wenger und L. Heinen<sup>212)</sup> lehren, unter Benutzung sowohl von feststehenden, als auch von rotierenden Kupferelektroden immer, in einigen Fällen sogar in erheblichem Maße Reduktion zu Phosphit ein.

Kurz hingewiesen sei auf eine umfangreiche, einen Auszug leider nicht gestattende Untersuchung von Alfred Stock und Ernst Kuß<sup>213)</sup> über „ausgasförmigen Borwasserstoff und Basen entstehende Hypoborate,“ und dann sei mitgeteilt, daß Gustav Albert Hempel<sup>214)</sup> ein Verfahren zur Bereitung von Perboraten ausgearbeitet hat, welches darauf beruht, daß man Boratlösungen mit gasförmigem Wasserstoffperoxyd behandelt und das gebildete Perborat auf bekannte Weise isoliert. Das gasförmige Wasserstoffperoxyd kann durch Destillation seiner wässrigen Lösung unter Vakuum hergestellt werden oder dadurch, daß man aus Persulfaten oder anderen das Peroxyd liefernden Salzen Wasserstoffperoxyd mittels Säuren in Freiheit setzt und das Gas im Entstehungszustande unter Vakuum oder durch einen Luftstrom absaugt. Das einfachste und billigste Verfahren besteht darin, daß man Persäuren der Destillation unterwirft und das entbundene gasförmige Wasserstoffperoxyd direkt in die Boratlösung einleitet, bzw. durch diese Lösung hindurchsaugt. — Die von B. Bleyer und L. Paczusi<sup>215)</sup> angestellten Untersuchungen über die Berylliumborate ergeben betr. des Verhaltens von Boraxlösungen gegen Berylliumsalzlösungen, daß bei den Fällungen mit kalt gesättigten Lösungen von Borax die im Bodenkörper gebundene Borsäure mit abnehmender Konzentration mit der dadurch bedingten gesteigerten Hydrolyse und anwachsenden Löslichkeit des Berylliumborates abnimmt. Deshalb sind zur Erzielung guter Ergebnisse möglichst konz. Berylliumsalzlösungen anzuwenden. Bei Verwendung von heiß gesättigten Boraxlösungen und damit gesteigerter Konzentration der Polyborationen nimmt die Menge der im Bodenkörper

<sup>212)</sup> Ann. Chim. anal. et appl. **19**, 209 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 298.

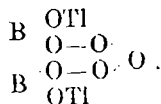
<sup>213)</sup> Ber. **47**, 810 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, I, 1544.

<sup>214)</sup> D. R. P. 274 347 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, I, 2078; Angew. Chem. **27**, II, 395 [1914].

<sup>215)</sup> Kolloid-Z. **14**, 295 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 298.

<sup>211)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 535 (1914); Chem. Zentralbl. **1914**, II, 375.

gebundenen Borsäure erheblich zu. Überschüsse der Fällungsmittel über die äquivalenten Mengen, sowohl von Borax, als auch von Berylliumsalz beeinträchtigen die Bildung von an Borsäure reichen Bodenkörpern. Als Fällungsmittel sind Borax und Borsäure und Ammoniak in äquivalenten Mengen bei gleicher, wenn auch nur kleiner Konzentration in bezug auf ihre Wirkung gleichwertig. Die an Borsäure reichsten Bodenkörper werden erhalten, wenn man möglichst große Mengen von Berylliumhydroxyd in äquivalentem Verhältnis mit Borax in möglichst konz. Form zur Anwendung bringt. — Ein Thalliumperborat von der Zusammensetzung  $\text{Ti}_2\text{B}_2\text{O}_7$  gewann Hans Buchta<sup>216</sup>) aus allen Thalliumboraten durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen in der Flamme explosionsartig, entwickelt beim Erhitzen mit Wasser 3 Atome Sauerstoff und hat offenbar die Konstitution:



Bei längerem Erhitzen färbt sich das nach der Abgabe von Sauerstoff hinterbleibende Borat ziegelrot, löst sich dann aber wieder farblos in Wasser und liefert bei der Krystallisation das Metaborat  $\text{Ti}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Otto Scheuer<sup>217</sup>) hat Gemische von reinem Kohlenoxyd und Wasserstoff unter einem Drucke von 1471 mm Quecksilber der Einwirkung der Radiumemanation unterworfen und gefunden, daß das Kohlenoxyd hierbei zuerst zu Formaldehyd reduziert wird, welcher seinerseits weiter in Methan, das Hauptprodukt der Reaktion, übergeht. Neben dem Methan scheint sich noch eine geringe Menge von anderen Kohlenwasserstoffen, z. B. Äthan zu bilden. Die intermediäre Entstehung von Methylalkohol konnte, obwohl sie wahrscheinlich ist, bei diesen Versuchen nicht festgestellt werden. Bei allen diesen Reaktionen entsteht gleichzeitig Wasser. — Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen hat A. Stoffel<sup>218</sup>) einige interessante Versuche angestellt. Die Bildung des Eisenpentacarbonyls verläuft schon bei Zimmertemperatur mit meßbarer Geschwindigkeit, während Dissoziation erst bei höheren Temperaturen auftritt; auch ist die Verringerung des Volumens sehr erheblich, weil aus 5 Mol. Kohlenoxyd 1 Mol. Eisencarbonyl entsteht. Es sollte also jedenfalls ein Gebiet von Temperatur und Druck bestehen müssen, innerhalb dessen das Zusammenbringen von Eisen und Kohlenoxyd leicht und schnell zu größeren Konzentrationen von Eisencarbonyl im Dampfe führt, und welches also für die Darstellung am meisten geeignet wäre. Das Ergebnis der in dieser Richtung sich bewegenden Versuche von A. Stoffel läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen wird durch das Reaktionsprodukt selbst gehemmt, da dieses durch Eisen absorbiert wird und somit eine für das Kohlenoxyd nahezu undurchdringbare Schicht bildet. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt erst eine Beschleunigung der Einwirkung bis ungefähr 60°, verursacht aber zu gleicher Zeit, daß eine Zersetzung auftritt, so daß bei Temperaturen von 60° und höher die Reaktion bald ganz aufhört; das Erreichen des wirklichen Gleichgewichts ist also äußerst schwierig. Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur ist derart, daß bei 100° und dem Drucke von 1 Atm. die Reaktion praktisch ganz aufgehört hat. Druckerhöhung hat zweierlei Einfluß: 1. ist die Geschwindigkeit der Aufnahme von Kohlenoxyd und damit die Bildungsgeschwindigkeit des Eisencarbonyls der zweiten Potenz des Druckes nahezu proportional, und 2. bewirkt Druckerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichts, so daß die Carbonylkonzentration zwar nicht mit der fünften, aber doch mit einer nur wenig niedrigeren Potenz des Kohlenoxyddruckes zunimmt.

L. Verain<sup>219</sup>) ermittelte die Dielektrizitäts-

konstante des Kohlendioxyds unter verschiedenen Drucken und Temperaturen mit den folgenden Ergebnissen:

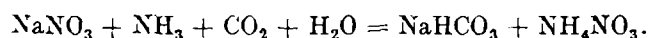
Temp.	Drucke in cm Hg				
	76	152	228	304	380
9°	1,00092	1,00186	1,00285	1,00388	1,00507
21°	91	181	278	377	499
30°	91	174	267	364	482
42°	86	169	258	350	462
54°	80	160	243	329	438
66°	76	150	231	317	423

Außerdem wurde die Dielektrizitätskonstante des flüssigen und des gasförmigen Kohlendioxydes zwischen —4° und der kritischen Temperatur 31,4°, und zwar für  $\lambda = 75$  cm bei Sättigungsdruck zu folgenden Werten bestimmt:

Temp.	CO <sub>2</sub> flüssig	CO <sub>2</sub> Gas	Temp.	CO <sub>2</sub> flüssig	CO <sub>2</sub> Gas
0°	1,58	1,04	20°	1,48	1,11
10°	1,54	1,07	30°	1,32	1,20

Im kritischen Punkte ändert sich die Dielektrizitätskonstante stetig. — Hier ist auch noch anzufügen, daß Franz Fischer mit Otto Prziza<sup>220</sup>) gründliche Versuche über die elektrolytische Reduktion von unter Druck gelöstem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd angestellt, und daß A. Thiel und E. Caspar<sup>221</sup>) eine Studie über die Temperatur von Kältebädern mit festem Kohlendioxyd mitgeteilt haben.

P. Fedotiew und J. Koltunow<sup>222</sup>) untersuchten die bereits von Colson vorgeschlagene Reaktion zur Darstellung von Soda nach dem Ammoniakverfahren. Sie beruht auf der Verwendung von Natriumnitrat und vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Es dürfte scheinen, daß der Ersatz des billigen Natriumchlorids durch das teurere Natriumnitrat unzweckmäßig ist, doch ergeben sich Gesichtspunkte, welche das Verfahren als rentabel erscheinen lassen. Bekanntlich gehen bei dem üblichen Ammoniaksoodaverfahren ungefähr 40% Natriumchlorid und das gesamte Halogen vollständig verloren, und außerdem ist die Entfernung ungeheurer Mengen von Mutterlauge, welche viel Calciumchlorid enthalten, mit großen Schwierigkeiten verbunden. Geht man aber vom Natriumnitrat aus, so resultiert nach der Entfernung der flüchtigen Anteile durch Erhitzen und nach der Austreibung des Ammoniaks aus dem Ammoniumnitrat mittels Kalk eine Lauge, welche Calciumnitrat und etwas Natriumnitrat enthält und daher nach dem Einengen direkt als Düngemittel angewendet werden kann. Es folgt also, daß, wenn der Natronsalpeter seines örtlich beschränkten Vorkommens halber mit Natriumchlorid nicht ernstlich konkurrieren kann, dennoch seine Anwendung unter gewissen Bedingungen für die Herstellung von Soda recht vorteilhaft sein kann, und zwar dann, wenn die gesamte Salpetersäure für Düngemittel oder für andere technische Zwecke Verwendung finden soll. Eingehende Untersuchungen über die Löslichkeit der in Betracht kommenden Salzpaare ergaben, daß in dem Temperaturintervall das Salzpaar  $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  stabil ist. Daher sind folgende mit drei Salzen gesättigte Lösungen möglich: 1. in der festen Phase:



und 2. in der festen Phase:



Von diesen ist die erste Lösung inkongruent, die zweite kongruent gesättigt. Alle übrigen Ergebnisse berechtigen zu der Schlußfolgerung, daß man bei der Verwendung von Natriumnitrat als Ausgangsmaterial, dieselbe Arbeitsweise wie beim gewöhnlichen Ammoniaksoodaverfahren vorausgesetzt, bei den an Natriumnitrat gesättigten Ammoniaklösungen fast

<sup>216</sup>) J. prakt. Chem. [2] 88, 771 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 610.

<sup>217</sup>) Compt. rend. 158, 1887 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 469.

<sup>218</sup>) Z. anorg. Chem. 84, 56 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 764.

<sup>219</sup>) Ann. phys. [9] 4, 244 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 379.

<sup>220</sup>) Ber. 47, 256 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 641.

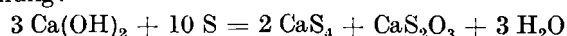
<sup>221</sup>) Z. physikal. Chem. 86, 257 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 943.

<sup>222</sup>) Z. anorg. Chem. 85, 247 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1712.

die gleichen Resultate wie bei dem gewöhnlichen Ammoniaksoßaprobe gewinnt.

Zur Darstellung von Kaliumtetroxyd,  $K_2O_4$ , erhitzte R. de Forcrand<sup>223</sup>) nach dem Verfahren von Vernon-Harcourt Kalium in einem Glaskolben zuerst in einem Strome von reinem, trockenem Stickstoff, welcher dann allmählich durch Luft und weiterhin durch reinen Sauerstoff ersetzt wurde, auf 180–200°. Das so entstehende Tetroxyd bildet schwefelgelbe, poröse Warzen, zu einem geringen Teile ein gelblichweißes, sehr feines und äußerst hygroskopisches Pulver. Wie R. de Forcrand<sup>224</sup>) weiter gefunden hat, gelingt es, reines Kaliumtrioxyd,  $K_2O_3$ , aus dem Tetroxyd darzustellen dadurch, daß man letzteres unter einem Drucke von 1 mm auf 480° erhitzt. Die Zersetzung ist innerhalb einiger Minuten beendet. Das reine Kaliumtrioxyd ist eine geschmolzene, deutlich krystallinische Masse, die in der Hitze braun, in der Kälte gelb gefärbt ist.

Um elektrolytisch gewonnenes Kaliumchlorat, welches meist ein wenig Bromat enthält, von dem Gehalte an diesem zu befreien, benutzt die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron<sup>225</sup>) Alkali- oder Erdalkalisulfide, welche in heißen wässrigen Lösungen Bromate ziemlich schnell, Chlorate aber so gut wie gar nicht zerstören. — Zur Bereitung von reinen und wasserfreien kaustischen Alkalien zerlegt Edgar Arthur Ashcroft<sup>226</sup>) geschmolzenes Alkaliamid durch Wasserdampf, z. B. in der Weise, daß er aus einer elektrochemisch hergestellten Legierung von Blei und Alkalimetall dieses letztere durch Einwirkung von Ammoniak in Amid überführt, das Amid durch Wasserdampf in Alkali und Ammoniak zerlegt und dieses zur weiteren Erzeugung von Amid verwendet. — W. Oerte<sup>227</sup>) berichtet über den Einfluß ultraviolettten Lichtes auf halogensauerstoffsaurer Alkalien wie folgt. In Quarzgefäßen befindliche Lösungen der Alkalichlorate, -bromate, -jodate bzw. -dijodate und -perjodate werden durch kräftige Bestrahlung mit dem durch die Quecksilberquarzlampe erzeugten ultravioletten Lichte weitgehend in Halogenid und Sauerstoff gespalten; die Zersetzung wird bei genügend langer Bestrahlung vollständig. Bei den Perchloraten wurde nur eine sehr geringe Spaltung festgestellt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei den Bromaten weit größer als bei den Jodaten und bei den letzteren wieder größer als bei den Chloraten. Die in gleichen Zeiten gebildeten Mengen der Reaktionsprodukte nehmen mit der Konzentration der belichteten Lösung zu, die Natur des Kations erweist sich ohne Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Eine Prüfung der festen Halogenate ergab, daß die Chlorate durch die ultravioletten Strahlen kräftig, die Bromate und Perchlorate schwächer und die Jodate unmerklich zerlegt werden. — Nach Herman V. Tartar<sup>228</sup>) findet die primäre Reaktion zwischen Calciumhydroxyd und Schwefel in erwärmter wässriger Lösung im Sinne der Gleichung:



statt. Wird Schwefel im Überschusse angewendet, so findet eine sekundäre Reaktion statt, bei welcher sich das gebildete Tetrasulfid mit Schwefel zum Pentasulfid verbindet.

Hier ist Gelegenheit, jener umfangreichen Mitteilung zu gedenken, welche G. Gallo<sup>229</sup>) über den Gips hat erscheinen lassen. Die Experimentaluntersuchungen Gallos beziehen sich zunächst auf die Vorgänge, die sich beim Brennen des Gipses abspielen, und lehren, daß reiner Gips in vollkommen wasserfreier Umgebung nach 40 stün-

digem Erwärmen auf 100° vollkommen entwässert ist, und daß dieses Produkt, mit Wasser angerührt, sich genau wie gewöhnlicher Gips verhält, also erhärtet. Um den in der Industrie gebräuchlichen Bedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde eine Probe von wasserhaltigem Gips an freier Luft 4 Stunden lang auf 145° erwärmt. Das hierbei entstehende Produkt besaß einen ziemlich konstanten Wassergehalt von etwa 0,3%, nahm aber an freier Luft schnell wieder Wasser auf, und zwar bis zu seinem Höchstgehalte, welcher denjenigen für das Halbhydrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  berechneten erheblich überstieg. Ziemlich ebenso verhielt sich eine Probe, welche 20 Minuten lang auf 200° erhitzt worden war. Dagegen war die Wasseraufnahme bei einer 15 Minuten lang auf 250° erhitzten Probe nur etwa halb so groß und bei einer 10 Minuten lang auf Rotglut erhitzten Probe noch viel geringer. Wird der Gips an der Luft schnell erwärmt, so findet bei etwa 120° eine schnell verlaufende Entwässerung statt, die bei ungefähr 145° fast vollständig wird. Das so gewonnene Material nimmt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder Wasser auf, und zwar erfolgt diese Wasseraufnahme bis zu demjenigen Wassergehalte, welcher mit 6,2% dem Halbhydrate entspricht, sehr schnell, von da ab langsamer und erreicht einen Höchstgehalt von etwa 8%, der jedoch je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre um etwa 1% schwanken kann. Der 6,2% übersteigende Wassergehalt ist also offenbar durch sogenanntes hygroskopisches Wasser bedingt; er läßt sich durch Aufbewahren der Präparate über konz. Schwefelsäure wieder entfernen. Ebenso verhalten sich Proben, welche man bei höheren Temperaturen — bis 200° — entwässert hat; nur ist bei diesen die Schnelligkeit, mit welcher Wasser bis zum Halbhydrat aufgenommen wird, größer. Man kann demnach annehmen, daß das bei etwa 180° gebrannte technische Material, so wie es aus dem Ofen kommt, zum allergrößten Teile aus dem löslichen Anhydrit nach van't Hoff<sup>230</sup>) besteht, das aber alsbald an der Luft wieder Wasser bis zu dem Höchstgehalte von 8% annimmt. Eine weitere Klärung der Frage konnte von dem kristallographischen Studium der in den einzelnen Phasen der Reaktion entstehenden Produkte erwartet werden, und hierbei wurde gefunden, daß der zuerst monokline Gips — das Dihydrat — sich bei 107°, dem Schmelzpunkte des Gipses nach van't Hoff, in die neue, wahrscheinlich hexagonale Form des Halbhydrats umwandelt, welches weiterhin durch allmählich vor sich gehende Entwässerung in eine Form von geringerer Symmetrie, das triklinische „lösliche Anhydrit“ nach van't Hoff, übergeht. Diese triklinische Form ist eine metastabile, auch ausgezeichnet durch geringes spezifisches Gewicht, und hat die Neigung, in eine Form von höherer Symmetrie, in die rhombische des natürlichen, unlöslichen Anhydrits, überzugehen; diese Umwandlung scheint schon oberhalb 200° eine merkliche Geschwindigkeit zu erreichen. Der oberhalb 210° erhaltene rhombische Gips besitzt keine hydraulischen Eigenschaften mehr; er ist totgebrannt. Das Abbinden des Gipses wurde an den thermischen Erscheinungen und durch direkte Beobachtung unter dem Mikroskope studiert, und die Ergebnisse der zahlreichen, von Gallo angestellten calorimetrischen Beobachtungen lehren, daß der gewöhnliche Gips, mit dem gleichen Gewichte Wasser angerührt, seine Hydratation langsam beginnt. In demselben Augenblicke, in welchem — nach 5 Minuten — die Masse dick wird, fängt die Temperatur an, schnell zu steigen, und erreicht nach durchschnittlich 22 Minuten ein Maximum, um darauf wieder langsam zu sinken. Den gleichen Temperaturgang zeigt auch der Gips, wenn man ihn bei einer Temperatur von 40° anrührt; die Hydratation schreitet mit ziemlich der gleichen Geschwindigkeit fort, und man beobachtet während des Erstarrens keine merklichen Haltepunkte in der Temperaturkurve. Das reine krystallisierte Halbhydrat zeigt eine bemerkenswerte Verzögerung sowohl bei der Hydratation wie auch beim Abbinden, und dieses letztere wird erst ungefähr 1 Stunde nach dem Anrühren

<sup>223</sup>) Compt. rend. 158, 843 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1633.

<sup>224</sup>) Compt. rend. 158, 991 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1918.

<sup>225</sup>) D. R. P. 274 471 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2078; Angew. Chem. 27, II, 398 [1914].

<sup>226</sup>) D. R. P. 268 826 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 505; Angew. Chem. 27, II, 124 [1914].

<sup>227</sup>) Biochem. Z. 60, 480 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1547.

<sup>228</sup>) J. Am. Chem. Soc. 36, 495 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1329.

<sup>229</sup>) Gazz. chim. ital. 44, I, 497 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1073.

<sup>230</sup>) Z. physikal. Chem. 45, 257 (1903); Chem. Zentralbl. 1903, II, 1197.

bemerkbar; wird der Versuch aber bei 40° angestellt, so erfolgt das Abbinden etwas früher. Sowohl bei dem gewöhnlichen Gips, als auch bei dem Halbhydrat ist die Erhärtung in allen untersuchten Fällen vollständig. Ganz anders verhält sich der lösliche Anhydrit. Sobald mit diesem das Wasser in Berührung kommt, wird plötzlich eine Steigerung der Temperatur — für den bei 180° entwässerten Anhydrit ungefähr 23° — bewirkt, sodann ein allmählich erfolgendes Abfallen während der Dauer von etwa 1 Stunde, ohne daß jedoch die ursprünglich vorhandene Temperatur wieder erreicht würde, beobachtet, darauf abermals ein schwacher Anstieg um etwa 2—3 Grade und zum Schlusse wiederum ein weiterer Abfall. Außerdem ist das Verhalten des bei 145° entwässerten Produktes verschieden von dem bei 180° erhaltenen Anhydrit insofern, als bei ersterem der anfänglich beobachtete Anstieg der Temperatur kleiner, der zweite, welcher sich nach Verlauf von ungefähr 1 Stunde bemerkbar macht, größer ist als bei dem letzteren. In beiden Fällen aber ist die abgebundene Masse bröcklich und zeigt keine Festigkeit. Findet das Abbinden des bei 180° entwässerten Anhydrits bei 40° statt, so beobachtet man nicht die anfänglich einsetzende starke Erhöhung der Temperatur, sondern nur ein leichtes und allmählich erfolgendes Ansteigen um einige Grade. Das steht in Übereinstimmung mit den Ableitungen von van't Hoff, nach welchen sich der lösliche Anhydrit nur bei etwa 36° — seinem Umwandlungspunkt — hydratieren kann. Ebenso verdient hervorgehoben zu werden, daß auch oberhalb des Umwandlungspunktes des Dihydrates in natürlichen Anhydrit — nach van't Hoff 63,5° — eine Hydratation des Gipses nicht erfolgt; eine teilweise vor sich gehende Hydratation findet nur in der Nähe dieser Temperatur statt, jedoch ist, eben wegen der Langsamkeit, mit welcher diese Hydratation erfolgt, das Abbinden des Gipses sehr schlecht. Die mikroskopische Untersuchung des mit einem ganz kleinen Tropfen Wasser in Berührung gebrachten reinen Halbhydrates läßt erkennen, daß alsbald die Krystalle in Lösung gehen und sofort die Abscheidung von Krystallen des Dihydrates einsetzt. Diese nehmen schnell zu und bilden ein Gewirr von verfilzten Krystallen, welchem die zahlreiche Ausbildung von Zwillingkrystallen noch eine besondere Festigkeit verleiht. Alles das spielt sich in einem Zeitraum von ungefähr 15 Minuten ab. Allmählich nehmen die an ihrer Doppelbrechung leicht erkennbaren Krystalle des Halbhydrates an Volumen ab und verschwinden endlich nach mehr oder weniger langer Zeit vollständig. Der gewöhnliche Gips erscheint unter dem Mikroskope als zum kleinen Teile bestehend aus den ursprünglichen, stark doppeltbrechenden Krystallen, welche an das Halbhydrat erinnern, besteht jedoch zum größten Teile aus einer faserigen, ebenfalls stark doppeltbrechenden Masse, welche in ihrem Aussehen und in ihrem optischen Verhalten sehr ähnlich dem Produkte ist, das durch Erhitzen des Dihydrates auf 145° und Stehenlassen an der Luft erhalten wird. Das Abbinden erfolgt jedoch in ganz anderer Weise als bei dem reinen Halbhydrat. Sobald nämlich das Wasser den Gips benetzt, erleidet die Masse eine beträchtliche Kontraktion, und man beobachtet im Innern viele kleine, von Wasser erfüllte Höhlungen, in welchen sich alsbald Krystalle des Dihydrates abzuschneiden beginnen und den vorher vom Wasser besetzten Raum sehr schnell einnehmen; das gedrängte Wasser sammelt sich in Form von kleinen Dampfbläschen am oberen Teile des Deckgläschens an. Sodann scheiden sich sowohl am Rande der prismatischen Krystalle wie im Innern der faserigen Masse die büschel- und sternförmig gruppierten nadelförmigen Krystalle des Dihydrates ab, welche allmählich die ganze Masse erfüllen, und gleichzeitig findet auch hier die oben beim Halbhydrat erwähnte Bildung von Zwillingkrystallen statt. Dieser Vorgang, die vollständige Umwandlung in Dihydrat, ist in ungefähr 15 Minuten beendet; im Gegensatz zum reinen Halbhydrat ist hier die Zeit des Abbindens von der zugesetzten Wassermenge unabhängig. Wird das reine Dihydrat auf 145° erhitzt, und läßt man das entstandene Produkt dann einige Zeit an der Luft stehen bis zur Bildung des Halbhydrates, so erhält man eine strahlige Masse, welche

sich beim Abbinden ganz genau so verhält wie der gewöhnliche Gips. Der Anhydrit, aus Dihydrat, Halbhydrat oder Gips bei 180° erhalten, unterscheidet sich von den vorhergehenden Proben durch die größere Wassermenge — 90 g Wasser auf 100 g Anhydrit —, welche er vermöge seiner größeren Porosität absorbiert. Es findet Kontraktion statt, und das Wasser wird schnell absorbiert. Als bald erscheinen, besonders in der strahligen Masse, große prismatische, aber wenig gut ausgebildete Krystalle. Das Wasser wird mechanisch in Form zahlreicher Tröpfchen festgehalten; die Krystalle durchdringen die poröse Masse, verlieren aber mit der Zeit immer mehr an bestimmter Form. Erst nach längerer Zeit, nämlich nach Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Stunden, erscheinen am Rande der Krystallgebilde die Büschel und Sternchen des Dihydrates, welche sich allmählich auch im Innern der Krystallgebilde zeigen und die Masse zuletzt ganz erfüllen. Bei den erhaltenen Krystallen überwiegt die Büschelform; sie unterscheiden sich jedoch im Aussehen scharf von den sonst beobachteten Krystallen des Dihydrates und sind mit in der Mitte zusammengebundenen Strohgarben zu vergleichen. Nach der vollständigen Beendigung des Abbindens sind die ursprünglichen fadenförmigen Krystalle gänzlich verschwunden, und die erhärtete Masse ist stark porös. Vergleicht man die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen mit denjenigen der calorimetrischen, so stellt sich der Vorgang des Abbindens mit großer Wahrscheinlichkeit etwa folgendermaßen dar: der Anhydrit verwandelt sich zuerst in Halbhydrat, dieses geht allmählich in Lösung, und an seiner Stelle scheidet sich krystallisiertes Dihydrat aus. Diese erste Periode ist calorimetrisch bedingt durch ein schnelles Ansteigen der Temperatur, mechanisch durch ein Starrwerden des Materials charakterisiert. Die zweite Periode, der vollständige Übergang des Halbhydrates in das Dihydrat, ist infolge der Starrheit des Mediums auf einzelne Punkte beschränkt, zieht sich infolgedessen über mehrere Stunden hin und gibt eine nur geringe Temperaturerhöhung. Diese ist die wahre Periode des Abbindens. Das Starrwerden in der ersten Periode hindert den Gipsbrei, sich beim Abbinden zusammenzuschließen; die Masse bleibt daher porös und zeigt wenig Festigkeit. Was den Vorgang des Abbindens anbelangt, so muß man annehmen, daß dabei die physische Struktur des Materials einen sehr großen Einfluß ausübt. Im Gegensatz zum Übergang eines Systems von niedriger Symmetrie in ein solches von höherer Symmetrie — trikliner Anhydrit in wahrscheinlich hexagonales Halbhydrat —, erfordert der Übergang des Halbhydrates in das monokline Dihydrat wegen der vollkommen anderen Anordnung eine vorhergehende vollständige Lösung des ersteren. Aus dieser Lösung kann dann erst das Dihydrat auskrystallisieren. Für das Erhärten des Gipses ist daher dieses Auskrystallisieren von besonderer Bedeutung. Für das Auskrystallisieren aus der übersättigten Lösung sind vornehmlich drei Ursachen zu nennen, welche bei der technischen Bearbeitung des Gipses wohl mehr oder weniger alle zusammenwirken werden: nämlich Krystallkeime des Dihydrates, Verdampfen einer geringen Menge von Flüssigkeit aus der übersättigten Lösung infolge der Temperaturerhöhung, wobei so die Keime geliefert werden, und Steigen der Temperatur oberhalb 37°, wobei die bis dahin negative Lösungswärme positiv wird. Schließlich könnte auch durch die mechanische Wirkung beim Rühren ein Auskrystallisieren des Dihydrates erfolgen. Zieht man die Schlüsse aus den bisherigen Beobachtungsergebnissen, so kann man den Vorgang des Abbindens etwa folgendermaßen deuten. Bald nach dem Verrühren kompensieren sich die beiden Vorgänge der Lösung des Halbhydrates und der Hydrierung desselben, so daß keine Erhöhung der Temperatur bemerkbar wird, so lange, bis die Sättigungsgrenze erreicht ist. Wird diese Grenze überschritten, und findet aus einer der soeben genannten Ursachen die Abscheidung der ersten Keime von Dihydrat statt, so muß nach der Phasenregel die Fällung des Dihydrates sehr schnell vorwärtsschreiten. Die nur an Dihydrat gesättigte Lösung ist imstande, wieder neue Mengen Halbhydrat aufzulösen und zu hydratieren, welche dann ebenfalls als Dihydrat wieder ausfallen. So schreiten beide Phänomene, die Fällung und die Hydratation,



nebeneinander sich ständig steigernd, fort, die Temperatur steigt, und damit verdampft auch ein Teil des zugesetzten Wassers, wodurch erneut Abscheidung des gelöst gewesenen Dihydrates erfolgt. Die Umwandlung schreitet durch die ganze Masse fort, bis das Maximum an Temperatur erreicht ist. Von da ab sinkt die Temperatur langsam wieder, und die weitere Umwandlung findet nur noch an einzelnen Punkten der nunmehr festen Masse statt. Das noch zurückgebliebene Wasser verdunstet, und an seiner Stelle scheiden sich Krystalle des Dihydrates ab, welche die letzten Hohlräume ausfüllen und die Masse dicht machen, so daß nunmehr nach 4—8 Tagen das Abbinden vollendet ist, und der Gips das Maximum seiner Festigkeit erreicht hat.

Aus einer von C. Gaudetroy<sup>231)</sup> ausgeführten Arbeit über die Entwässerung des Gipses folgt, daß diese in zwei Stufen verläuft. Zunächst bildet sich das Halbhydrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , und dann ein lösliches, von dem Anhydrit verschiedenes Anhydrid. Die Umwandlung des Halbhydrates in das lösliche Anhydrid ist umkehrbar, denn wenn man das letztere bei ungefähr 110° einer sehr feuchten Atmosphäre, z. B. Wasserdämpfen, aussetzt, nimmt es wieder 0,5 Mol. Wasser auf. Daraus folgt, daß das in Gegenwart von Anhydrit instabile Halbhydrat in Gegenwart von löslichem Anhydrit stabil ist. Bei der Dehydratation von Gips bilden sich Rosetten oder Nadeln. Beide Formen entsprechen nach Ansicht von Gaudetroy wohl dem Halbhydrat, so daß das lösliche Anhydrid nur intermediär aus dem Halbhydrat gebildet werden kann.

(Fortsetzung folgt.)

## Das Lebensalter der Arbeiter in der chemischen Industrie.

VON BADERMANN.

(Eingeg. 30.1. 1915.)

Seit mehreren Jahren sind Ermittlungen über das Lebensalter der Arbeiter, welche in der chemischen Industrie beschäftigt werden, angestellt worden, deren Ergebnisse, wenn auch noch nicht ganz vollständig, so doch zum größten Teile bereits vorliegen.

In 60 Unternehmungen der chemischen Industrie im Regierungsbezirk Potsdam beträgt die Zahl der Arbeiter zusammen 7231. Davon befanden sich im Alter unter 16 Jahren 106, im Alter von 16 bis 17 Jahren 114, von 18 bis 20 Jahren 459, von 21 bis 24 Jahren 798, von 25 bis 29 Jahren 1095, von 30 bis 34 Jahren 954, von 35 bis 39 Jahren 810, von 40 bis 44 Jahren 826, von 45 bis 49 Jahren 783, von 50 bis 54 Jahren 570, von 55 bis 59 Jahren 397, von 60 und mehr Jahren 319 Personen männlichen Geschlechts. Nach dieser Zusammenstellung erweist sich der Prozentsatz der Arbeiter im Alter von unter 21 Jahren mit 37,2, im Alter von 21 bis 39 Jahren mit 53,1 und im Alter von 40 und mehr Jahren mit 9,7%. Unter den 60 Anlagen der chemischen Industrie sind auch zwei fiskalische Betriebe; ein Vergleich der für die festgestellten Zahlen mit denen für die privaten Betriebe zeigt, daß in diesen im allgemeinen die Arbeiter viel schneller verbraucht, oder die älteren nicht mehr voll leistungsfähigen nach Möglichkeit abgestoßen werden. Während in den privaten Betrieben 35,6% der Arbeiter über 39 Jahre alt sind, stellte sich diese Zahl bei den staatlichen Betrieben auf 45,3%. Auch unter den Privatbetrieben zeichnen sich die, welche auf einige gute Altersversorgung ihrer Arbeiter Wert legen, durch eine verhältnismäßig hohe Zahl von älteren Arbeitern aus; so beträgt die Zahl der bei einer chemischen Fabrik in Niederschöne-weide tätigen über 49 Jahre alten Arbeiter 28,1%, während sich diese Zahl in anderen chemischen Fabriken auf 12,5 bzw. 12,3 und 9,3%, im Durchschnitt also auf 16,8% stellt.

Ebenso zeichnen sich in den Regierungsbezirken Stettin und Stralsund die chemische Industrie und die Industrie der Seifen und Fette durch eine ziemlich hohe Verhältniszahl älterer Arbeiter aus (im Durchschnitt 19,2 und 20,4%). Hervorgehoben zu werden verdienen die Arbeiterverhält-

nisse in einer Seifenfabrik. 39,7% der darin beschäftigten 63 erwachsenen männlichen Arbeiter haben bereits ein Lebensalter von mehr als 50 Jahren erreicht. Diese älteren Arbeiter sind alle länger als 20 Jahre, die meisten über 30 und 40, zwei sogar über 50 Jahre ununterbrochen bei der Firma tätig. Was nun speziell die chemische Industrie in diesen beiden Regierungsbezirken anlangt, so befinden sich in denselben 11 Betriebe mit insgesamt 1617 Arbeitern, von denen 310 oder 19,2% über 50 Jahre alt waren. Von diesen über 50 Jahre alten Arbeitern sind im Betriebe tätig länger als 10 bis zu 25 Jahren 138, länger als 25 Jahre 16 Arbeiter. Demnach sind also von den mehr als 50jährigen Arbeitern 49,7% länger als 10 Jahre und 5,2% länger als 25 Jahre in der chemischen Industrie tätig.

In den chemischen Fabriken des Regierungsbezirkes Breslau zeigt sich, daß die Gesamtzahl der Arbeiter in der Altersstufe von 21 bis 30 Jahren stärker als in den jüngeren Altersstufen steigt. Es waren Ermittlungen in 16 Unternehmungen angestellt worden, welche zusammen 2237 männliche und weibliche Arbeiter beschäftigten. Von den 1881 männlichen Arbeitern befanden sich im Alter von 14 bis 16 Jahren 23 oder 1,2%, im Alter von über 16 bis 21 Jahren 111 oder 5,9%, von über 21 bis 30 Jahren 428 oder 22,8%, über 30 bis 40 Jahren 567 oder 30,1%, über 40 bis 50 Jahren 450 oder 23,9%, über 50 bis 60 Jahren 208 oder 11,1%, über 60 Jahren 94 oder 5%. Wie hieraus ersichtlich, trifft man in den chemischen Fabriken verhältnismäßig viele Arbeiter über 50 Jahren an, und die Erfahrung lehrt, daß für manche Verrichtungen, die nicht sowohl körperliche Kraft und Gewandtheit, als Ruhe, Besonnenheit und Zuverlässigkeit erfordern, gerade die ältere Generation sehr geschätzt ist.

Nach den Feststellungen im Regierungsbezirk Magdeburg befinden sich in demselben 38 chemische Fabriken mit 4762 männlichen Arbeitern, von denen 149 unter 16 Jahre zählten, 403 im Alter von 16 bis 21 Jahren, 463 im Alter von 22 bis 25 Jahren standen. 726 zählten 26 bis 30 Jahre, 567 31 bis 35 Jahre, 617 36 bis 40 Jahre, 927 41 bis 50 Jahre, und 910 waren über 50 Jahre alt. Bemerkenswert ist auch hier der große Prozentsatz (über 38%) der Arbeiter über 40 Jahre in der chemischen Industrie, eine im ganzen Regierungsbezirk überall ziemlich gleichmäßig beobachtete Erscheinung. Eine allgemeine Erklärung hierfür ist jedoch schon wegen der großen Unterschiede in den Arbeitsbedingungen der verschiedenen Zweige dieser Industrie nicht ohne weiteres zu finden. Bei den Gesamtzahlen der Nachweisung fällt auf, daß die beiden Altersstufen zwischen 16 und 25 Jahren je nur etwas über 10% der Gesamtzahl stellen, während die Prozentzahlen der folgenden Altersstufen durchweg höher sind. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß ein großer Teil der Leute dieser Altersklassen durch den Militärdienst in Anspruch genommen wird. Im Regierungsbezirk Magdeburg ist eine stetige Zunahme der Arbeiter in der chemischen Industrie zu konstatieren. Das Lebensalter der männlichen Arbeiter in diesem wichtigen Gewerbegebiete des Bezirkes stellt sich wie folgt: In den 25 chemischen Fabriken, welche bei den angestellten Ermittlungen berücksichtigt worden waren, wurden 4959 Arbeiter beschäftigt. Davon waren unter 16 Jahren 82, 16 bis 20 Jahre alt 381, 21 bis 25 Jahre 578, 26 bis 30 Jahre 811, 31 bis 35 Jahre 758, 36 bis 40 Jahre 698, 41 bis 45 Jahre 515, 46 bis 50 Jahre 473, 51 bis 56 Jahre 331, 56 bis 60 Jahre 198, über 60 Jahre 137 Arbeiter. Die Zahl der Arbeiter im Lebensalter von 21 bis 40 Jahren betrug demnach 2845 oder 57,37%, im Alter von mehr als 40 Jahren 1641 oder 33,29%. Beschäftigt waren durch volle 10 bis 15 Jahre 594, 16 bis 20 Jahre 230, 21 bis 25 Jahre 47, 26 bis 30 Jahre 5 und über 30 Jahre 10 Arbeiter. Das entspricht insgesamt einer Zahl von 886 Arbeitern mit 10 und mehr Dienstjahren oder 17,87%. Wenn nun auch hier wieder in der chemischen Industrie verhältnismäßig viel ältere Leute beschäftigt werden, so darf hieraus geschlossen werden, daß die Arbeitsbedingungen im ganzen nicht so ungünstig sind, wie oft vorausgesetzt wird. Auch ist zu beachten, daß es sich hier hauptsächlich um Betriebe der Großindustrie handelt, die hinsichtlich ihrer Arbeiterfürsorge sehr hoch stehen. In diesen mit allen Hilfsmitteln der Technik ausgestatteten Großbe-

<sup>231)</sup> Compt. rend. 158, 2006 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 816.

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 113—128

Aufsatzteil

16. März 1915

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.

Von A. GUTBIER.

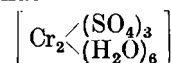
(Fortsetzung von S. 111.)

Wird Natronwasserglas mit Wasserstoffperoxyd gemischt, so verwandelt sich, wie A. K o m a r o w s k y<sup>232)</sup> fand, alles nach einigen Minuten in eine durchscheinende Gallerte. Beim Eindampfen von Kieselsäuregel mit einem kleinen Überschuß an Perhydrol auf dem Wasserbade bildet sich eine glasartige, amorphe Masse, welche beim Zerreiben ein weißes Pulver liefert, aus Salzsäure Chlor, aus Kaliumjodidlösung Jod freimacht, Kaliumpermanganatlösung entfärbt, die Reaktion auf Überchromsäure gibt, mit konz. Schwefelsäure Ozon entwickelt und allmählich und fortwährend ozonisierten Sauerstoff abspaltet. Der Analyse nach kann das Produkt entweder als Perkieselsäure oder als Perhydrolgel der Kieselsäure, d. h. als  $\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  oder als  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , aufgefaßt werden. Auch das Hydrosol der Kieselsäure reagiert mit Wasserstoffperoxyd, indem es gerinnt und im Exsiccator glasartige Schuppen zurückläßt, welche alle Reaktionen der Peroxyde zeigen. Über ähnliche Versuche berichtete auch Eduard Jordis<sup>233)</sup>, welcher beobachtete, daß Wasserstoffperoxyd von Kieselsäuregel und -sol reichlich aufgenommen und auch beim Trocknen zurückgehalten wird. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff in verschiedenen Präparaten schwankt mit der Konzentration des zur Darstellung verwandten Wasserstoffsperoxyds. Bei der Elektrolyse von Alkalisilicatlösungen wird anodisch Sauerstoff verbraucht. Die Erscheinung wird auch bei Schwefelsäurehydrosolen der Kieselsäure beobachtet bei Verdünnungen, in welchen die Bildung von Persulfat ausgeschlossen sein sollte. Das ist also eine Stütze für die Annahme von Persilicaten. Als solche kann ferner die folgende Beobachtung dienen: Läßt man Wasserglas oder Alkalisilicatlösungen genügender Konzentration einige Monate lose verschlossen oder offen an der Luft stehen und gibt dann Salzsäure hinzu, so entweicht neben Kohlendioxyd ganz deutlich Chlorgas. — Hier kann auch noch kurz erwähnt werden, daß man einer Beobachtung von Robert Marcus<sup>234)</sup> zufolge reine ab- und adsorptionsfähige Kieselsäure leicht dadurch gewinnt, daß man Lösungen von Wasserglas mit Aldehyden, wie z. B. Formaldehyd, oder mit Phenolen versetzt. Die Gallerte, welche auf diese Weise entsteht, braucht nur ausgewaschen und getrocknet zu werden.

Einer von Th. Dieckmann und O. Hauff<sup>235)</sup> ausgeführten Untersuchung zufolge läßt sich Chromoxyd,  $\text{CrO}$ , schnell aus Chromamalgam und verdünnter Salpetersäure bei gelindem Erwärmen bereiten. Das Oxyd ist in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure unlöslich und wird von verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff zu einer blaugrünen Lösung aufgenommen, welche nach Zugabe von Salpetersäure eine rein grüne Färbung annimmt. Beim Überleiten von Kohlenoxyd ist bei 400° keine Einwirkung wahrzunehmen, dagegen findet bei höheren Temperaturen, bei ungefähr 1000°, Bildung von Carbid statt. Möglicherweise entsteht hierbei ein Gemisch von dem Carbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und Chromioxyd, denn ein

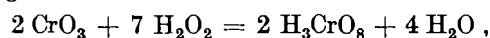
reines Carbid konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Beim Überleiten von Wasserstoff bei Temperaturen von etwa 1000° wird Chromoxyd zu Metall reduziert. — Mil. Z. Jowitschitsch<sup>236)</sup> hat beobachtet, daß chemisch reines Chromhydroxyd aus der Luft Kohlendioxyd anzieht. Nach Verlauf von 3—4 Wochen ist das Maximum der Kohlendioxydabsorption erreicht, wobei das Reaktionsprodukt alsdann der Zusammensetzung:  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_5]_2\text{CO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cr}_2(\text{OH})_5(\text{CO}_3)_{1/2} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Dieses Monocarbonat ist, soweit der Gehalt an Kohlendioxyd in Frage kommt, bei 100° beständig.

Wie André Kling, D. Florentin und P. Huchet<sup>237)</sup> feststellten, enthält die bei 0° bereitete grüne wässrige Lösung des sogenannten Recouraschen Chromsulfats in den ersten 24 Stunden keine durch die gewöhnlichen Reagenzien nachweisbare Schwefelsäure. Nach Ablauf dieser Zeit erscheinen in der Lösung nicht maskierte Schwefelsäureradikale, deren Menge mit dem Alter der Lösung zunimmt; gleichzeitig wächst die Gefrierpunktniedrigung und elektrische Leitfähigkeit dieser Lösung vor dem Eintritt des Erscheinens der Sulfationen sehr schnell, um dann nahezu konstant zu werden. Die Kurve zeigt in keinem Augenblicke die Bildung irgend eines Zwischenproduktes an. Die grünen Lösungen streben einem von der Temperatur und der Konzentration abhängigen Gleichgewichtszustande zu, welcher identisch ist mit demjenigen, welchem sich auch die violetten Lösungen von derselben Konzentration nähern. — Das violette Chromsulfat  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , über welches A. Sénechal<sup>238)</sup> eingehende Versuche angestellt hat, beginnt sich in der Luftleere bei 30°, unter gewöhnlichem Drucke zwischen 50 und 55° zu dehydratisieren, färbt sich dabei grün und besteht dann aus zwei Phasen; die eine wird von dem violetten ursprünglichen Sulfat, die andere von dem grünen, amorphen Sulfat



gebildet. Bei 80° dissoziiert dann dieses Salz an trockener Luft unter Bildung eines grünen Hydrats von der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , welches bei 150° grünlich-graue bis rötlichgraue Produkte und bei 400° das wasserfreie Sulfat in Form eines gelbbraunen Pulvers liefert.

Mit W. Mauhat E. H. Riesenfeld<sup>239)</sup> seine Untersuchungen über die höheren Oxydationsprodukte des Chroms fortgesetzt. Suspendiert man das rote Kaliumperchromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , oder das entsprechende Natriumsalz in wasserfreiem Äther und leitet unter Kühlung trockenes Chlor- oder Fluorwasserstoffgas ein, so erfolgt keinerlei Reaktion; beim Erwärmen findet Zersetzung zu Chromsalzen statt, ohne daß vorher Blaufärbung auftritt. Gibt man jedoch wenig Wasser hinzu, so beobachtet man Blaufärbung, woraus zu schließen ist, daß zur Entstehung der blauen Überchromsäure, welche übrigens etwa die Stärke der Essigsäure besitzt, eine gewisse Menge von Wasser nötig ist. Als geeignet zur Darstellung von Überchromsäure erwies sich die Umsetzung von Chromsäureanhydrid mit Wasserstoffperoxyd im Sinne der Gleichung:



wobei man in Methyläther von -30° arbeitet. Bei dieser Temperatur bildet die Überchromsäure eine tief dunkelblaue Krystallmasse, welche sich schon wenige Grade oberhalb

<sup>232)</sup> Chem.-Ztg. 38, 121 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 948.

<sup>233)</sup> Chem.-Ztg. 38, 221 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1155; Angew. Chem. 27, II, 270 (1914).

<sup>234)</sup> D. R. P. 279075 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1080; Angew. Chem. 27, II, 621 (1914).

<sup>235)</sup> Z. anorg. Chem. 86, 301 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1547.

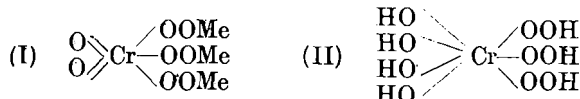
<sup>236)</sup> Compt. rend. 158, 872 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1635.

<sup>237)</sup> Compt. rend. 159, 60 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 860.

<sup>238)</sup> Compt. rend. 159, 243 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 861.

<sup>239)</sup> Ber. 47, 548 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1157.

dieser Temperatur zersetzt und der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{CrO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht. In dieser Formel ist das Wasser als Konstitutionswasser zu betrachten, da die blaue Färbung nur auftritt, wenn Perchromate, freie Säure und Wasser zugegen sind. Man wird daher die Perchromate als Anhydrosalze der blauen Überchromsäure bezeichnen müssen. Da man den roten Perchromaten die Formel I zuschreibt, wird die Konstitution der



blauen Überchromsäure am besten durch die Formel II ausgedrückt.

Versuche von Bertram James Smart und James T. Philpot<sup>240)</sup> lehren, daß beim Abdestillieren von arseniger Säure aus wässrigen, Salzsäure enthaltenden Lösungen Arsentrioxyd umso schneller übergeht, je höher die Konzentration der Salzsäure ist. Beträgt der Gehalt an Chlorwasserstoff 190 g im Liter und mehr, so nimmt bei dem Fraktionieren der Lösung die Konzentration des Arsens im Destillationsrückstande schnell ab. Beträgt der Gehalt an Chlorwasserstoff dagegen weniger als 180 g im Liter, so nimmt die Konzentration des Arsens im Destillationsrückstande zu, wenngleich auch etwas überdestilliert. Das Verhältnis zwischen Arsen und Chlorwasserstoff bleibt praktisch konstant, bis die Lösung etwa 185 g Chlorwasserstoff im Liter enthält, und bei weiterer Konzentrierung der Flüssigkeit steigt dann der Betrag des übergehenden Arsens schnell. — Wie Robert M. Chapin<sup>241)</sup> gefunden hat, wird Arsensäure durch ein Gemisch von Natriumthiosulfat und Mineralsäure schnell und vollständig zu arseniger Säure reduziert. Dabei bildet sich kein Arsenisulfid wie bei der Fällung des Arsens durch Natriumthiosulfat in siedender saurer Lösung. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Reaktion vor sich geht, ist hauptsächlich von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängig; organische Säuren, außer Oxalsäure, wirken träge. Die Natur der Reaktion wird wohl auch stark dadurch beeinflusst, ob Arsensäure oder Thioschwefelsäure im Überschuß vorhanden ist, ferner durch die Reihenfolge, in welcher Arsensäure, Thiosulfat und Mineralsäure miteinander vermischt werden.

V. Zotier<sup>242)</sup> berichtete über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf basische Bleisalze. Danach vollzieht sich die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und den basischen Bleiacetaten in zwei Phasen, indem sich zunächst kolloides Bleidioxyd bildet, welches in der zweiten Phase auf das Peroxyd reagiert. Nach Beendigung der Umsetzung enthält die Flüssigkeit immer gelöstes Bleidioxyd. Wird die Bleisalzlösung vorher mit einem Alkaliacetat oder -nitrat versetzt, so fällt das Bleidioxyd gemischt mit Bleioxyd aus. Die basischen Bleiformiate und -nitrate geben analoge Reaktionen, jedoch mit dem Unterschiede, daß die verdünnten Lösungen dieser Salze nur kolloides Bleidioxyd liefern. Bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen wird das Bleidioxyd gefällt, und zwar ist die Fällung das Werk des neutralen Salzes und nicht des basischen Bleioxydes. Die Menge des übrig bleibenden Bleidioxyses ist von der Wassermenge, der Basizität des Bleisalzes, der Temperatur und der Verdünnung der Flüssigkeit abhängig. Bei einem gegebenen Volumen der Lösung irgendeines basischen Bleiacetates nimmt die Menge an gebildetem Dioxyd mit der Menge an zugesetztem Peroxyd bis zu einer bestimmten Grenze zu, um dann konstant zu bleiben. Der Einfluß der Basizität des Salzes macht sich in einer Abnahme der Ausbeute an Bleidioxyd mit sinkender Basizität bemerkbar; mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an Bleidioxyd ab, und die Schnelligkeit der Kata-

lyse des Wasserstoffperoxyds zu. Dieser Einfluß macht sich vor allem zwischen 50 und 70° bemerkbar; oberhalb 70° bleibt die Ausbeute konstant. Mit zunehmender Verdünnung der Lösungen steigt die Ausbeute an Dioxyd bis zu einem Maximum und bleibt weiterhin konstant. Was die Eigenschaften der obenerwähnten Bleidioxydösungen anbetrifft, so sind diese Flüssigkeiten bemerkenswert beständig; sie setzen aus Jodiden Jod in Freiheit, geben mit dem Bichschen Reagens, m-Phenylendiamin und Guajacol-hämoglobin die gleichen Reaktionen wie Wasserstoffperoxyd und liefern ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches ein breites, dunkles, gegen das Rot zu sich abschwächendes, den am stärksten brechbaren Teil des sichtbaren Spektrums verdeckendes Band besitzt. Das gelöste Bleidioxyd — es befindet sich wahrscheinlich in Form einer Verbindung mit Bleioxyd, welche durch neutrales Acetat in Lösung gehalten wird — wird durch Formaldehyd, Glucose und Sulfit in der Hitze reduziert, durch Methyl- und Äthylalkohol dagegen nicht verändert.

Wie die Mitteilung von W. Reinders und L. Hamburger<sup>243)</sup> lehrt, ist bei den Oxyden, welche durch Sauerstoffentziehung aus Bleidioxyd entstehen, der Dissoziationsdruck sehr stark abhängig von der Zusammensetzung des Oxydes. Bildung von Mennige findet nicht statt, sondern es entstehen feste Lösungen, deren Zusammensetzung bei 361° von  $\text{PbO}_2$  bis  $\text{PbO}_{1,36}$ ; bei 381° bis  $\text{PbO}_{1,38}$  schwankt, und die gegenüber Mennige metastabil sind. Die auf nassem Wege bereiteten Bleioxyde mit aktivem Sauerstoffgehalt ändern bei der Erhitzung ihre Farbe und zeigen dieselben Dissoziationsdrucke wie die Dissoziationsprodukte des Bleidioxyses.

Die von Paul Sabatier und Leo Espil<sup>244)</sup> durchgeführte Untersuchung der Reduktion des Nickeloxides durch absolut trockenen Wasserstoff, bei welcher nicht der Gewichtsverlust des Oxydes, sondern die gebildete Wassermenge gemessen wurde, ergab, daß ein weiter reduzierbares Nickelsuboxyd von der Zusammensetzung  $\text{Ni}_4\text{O}$  entsteht, welches indessen weit langsamer reduziert wird als das Nickeloxyd. Es ist nicht möglich, die Reduktion so zu leiten, daß gerade dieses Suboxyd gebildet wird, vielmehr enthält das Suboxyd, weil es bei derselben Temperatur wie das Nickeloxyd reduziert wird, immer gewisse Mengen von metallischem Nickel, dem Endprodukte seiner Reduktion. Die weiteren, von Paul Sabatier und Leo Espil<sup>245)</sup> mitgeteilten Untersuchungen über den gleichen Gegenstand lehren, daß der verzögernde Einfluß der Feuchtigkeit des Wasserstoffstromes und der günstige Einfluß eines schnellen Gasstromes auf die Reduktion von Nickeloxyd unverkennbar ist. Immer entsteht bei der Reduktion ein Nickelsuboxyd, dessen Zusammensetzung zwischen derjenigen von Nickeloxyd und Nickel selbst liegt, und das immer mit metallischem Nickel verunreinigt ist. — Die Reduktion des durch gelindes Glühen von Kupfernitrat entstehenden Cuprioxydes durch trockenen Wasserstoff beginnt bei 120° und verläuft bei dieser Temperatur sehr langsam, aber ohne daß die Bildung eines niederen Oxydes beobachtet werden könnte. — Die Reduktion von Bleidioxyd durch trockenen Wasserstoff beginnt bei 150° und führt zunächst zum Bleioxyd, welches seinerseits bei 190° angegriffen wird und in ein graubraunes Bleisuboxyd von der Zusammensetzung  $\text{Pb}_2\text{O}$  übergeht; bei 240° verläuft die Bildung dieses Produktes wesentlich schneller. Das Bleisuboxyd wird durch Wasserstoff bei 250° sehr langsam, bei 300° schnell zu metallischem Blei reduziert. Mennige verwandelt sich bei 250° direkt, also ohne daß Bleioxyd als Zwischenprodukt entsteht, in ein kastanienbraunes Suboxyd, dem ebenfalls die Zusammensetzung  $\text{Pb}_2\text{O}$  zukommt, und das seinerseits bei dieser Temperatur sofort langsam weiter zu metallischem Blei reduziert wird. — E. Berger<sup>246)</sup> hat sich mit gleichen Untersuchungen beschäftigt und gefunden, daß die Reduktion des Nickel-

<sup>240)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **33**, 900 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1422.

<sup>241)</sup> J. Agric. Res. **1**, 515 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2032.

<sup>242)</sup> Bll. Soc. chim. [4] **15**, 402 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 15.

<sup>243)</sup> Z. anorg. Chem. **89**, 71 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1342.

<sup>244)</sup> Compt. rend. **158**, 668 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1484.

<sup>245)</sup> Compt. rend. **159**, 137 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 692.

<sup>246)</sup> Compt. rend. **158**, 1798 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 387.

oxydes durch Wasserstoff außerordentlich beschleunigt wird, wenn man das während der Reduktion entstehende Wasser durch Bariumoxyd absorbieren läßt. Der Reaktionsverlauf zeigt die Existenz einer Zwischenstufe, des Nickelsuboxydes  $\text{Ni}_2\text{O}$  deutlich an.

Ein Verfahren zur Herstellung von Nickelsauerstoffplatten aus körnigen Nickelverbindungen, z. B. Nickelcarbonat, durch Glühen in einer reduzierenden Gasatmosphäre, hat sich Paul Hoyer<sup>247)</sup> patentieren lassen. Die durch erstmaliges Glühen erhaltene körnige Nickelmasse wird angefeuchtet in die Hölungen eines geeigneten Trägers, z. B. aus gelochtem Nickelblech oder aus Nickeldrahtgewebe, mit mäßigem Druck eingestrichen, worauf man die so bereitete Platte nach dem Trocknen nochmals in einem reduzierend wirkenden Gase auf Rotglut erhitzt. Die Platte wird weiterhin als Anode in einer reichlich bemessenen Menge einer Lösung von Natrium- oder Kaliumcarbonat und schließlich in konz. Kalium- oder Natriumhydroxydlösung der Elektrolyse unterworfen.

Wie W. Meigen und G. Bartels<sup>248)</sup> auf Grund sorgfältiger Untersuchungen zeigen konnten, beruht die Annahme von Bedford und Erdmann, daß sich bei der Härtung von Fetten mit Nickeloxyd als Katalysator aus dem Oxyde Nickelsuboxyd und nicht Metall bildet, lediglich auf mangelhaften Beobachtungen und ist durch nichts gerechtfertigt. Im Gegenteil bildet sich hierbei metallisches Nickel, und die Fetthärtung geht bei Anwendung von Nickel viel schneller vor sich als mit Nickeloxyd; während man bei Anwendung von Nickeloxyd auf 250° erhitzen muß, genügt bei Benutzung von Nickel schon eine Temperatur von 180° zur Hydrogenisation. Metall-oxye, insbesondere Nickeloxye, sind demnach nur dann als Katalysatoren bei der Fetthärtung wirksam, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind.

Mischt man konz. Lösungen von Natriumhydrosulfit und Natriumnitrit im äquimolekularen Verhältnis, so tritt, wie L. Tschugajew und W. J. Chlostin<sup>249)</sup> berichten, eine lebhafte Wärmeentwicklung ein, und die Flüssigkeit gibt, allerdings nur für einige Minuten, mit Nickelsalzen der Zusammensetzung  $\text{NiX}_2$ , je nach der zugesetzten Menge, eine starke violette oder blaue Färbung. Der violette Stoff, der der Zusammensetzung  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{Ni})(\text{SO}_3\text{H}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  entspricht, ist leichter löslich als der blaue, indessen ließen sich beide noch nicht in völlig reiner Form gewinnen. Diese violette Substanz ist durch die folgenden Reaktionen charakterisiert: Ätzalkalien rufen in der Lösung unter gleichzeitig erfolgender Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Natriumsulfat einen blauen Niederschlag hervor, welcher von demjenigen des gewöhnlichen Niccolhydroxydes  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  verschieden ist. Kaliumcyanid verwandelt die violette Farbe in eine rote. Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin erzeugen eine tiefblaue Färbung, welche derjenigen der Cuproaminverbindungen ähnlich ist. Ammoniumsulfhydrat bewirkt die Abscheidung eines amorphen, schwarzen, in Kaliumcyanidlösung löslichen Niederschlags. Der durch Natronlauge aus der Lösung des violetten Stoffes ausgeschiedene blaue Niederschlag ist, wie sich herausstellte, nichts anderes als das vom einwertigen Nickel sich ableitende Hydroxyd  $\text{NiOH}$ , welches jedoch vom überschüssigen Wasser ohne gleichzeitig erfolgende Zersetzung nicht befreit werden kann. Dieses in einer Atmosphäre von Wasserstoff vollständig ausgewaschene Hydroxyd  $\text{NiOH}$  löst sich in Kaliumcyanidlösung mit roter Farbe zu der komplexen, bereits von Paparogli beschriebenen Verbindung  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_3$  auf. Andererseits gibt das Hydroxyd, mit Natriumsulfid behandelt, einen schwarzen Niederschlag von Nickelsubdisulfid,  $\text{Ni}_2\text{S}$ , welches durch Auswaschen unter Luftabschluß gereinigt, aber vorerst nur in feuchtem Zustande gewonnen werden konnte.

Nach den Mitteilungen von A. Metz<sup>250)</sup> entsteht ein

Kobaltperoxyd von der Zusammensetzung  $\text{CoO}_2$  bei der Oxydation von Kobaltsalzlösungen mit Jod und Alkali in Form eines braunen, beim Umrühren schwarz werdenden Niederschlags. Das gleiche Produkt bildet sich im Gemenge mit metallischem Silber, wenn man eine Kobaltsalzlösung mit überschüssigem Silbernitrat und Kalilauge behandelt. Der bei der Behandlung von Kobaltsalzlösungen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von primärem Alkalicarbonat sich bildende, im feuchten Zustande grüne Niederschlag, bildet ein Gemisch von Kobaltcarbonat und Kobaltioxyd von der Zusammensetzung  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und wird durch konz. Natronlauge beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Kobaltioxyd zerlegt.

Farbenerscheinungen einiger Kobaltsalze in Lösung beschreibt J. E. Marsh<sup>251)</sup>. Eine Lösung von Natriumchlorid und Kobaltochlorid in Wasser und Aceton, welche bei gewöhnlicher Temperatur fleischfarben ist, trennt sich beim Erwärmen in zwei Schichten, von denen die obere hellblau und die untere dunkelblau ist. Beim Abkühlen lassen sich die Lösungen wieder vermischen und nehmen wieder die ursprüngliche Farbe an. Kühlt man dagegen ab, ohne zu mischen, so entfärbt sich die obere Schicht, während die untere einen fleischfarbenen Ton annimmt; beim Erwärmen wird die obere Schicht wieder blau. Kobaltochlorid gibt auch ohne Zusatz von Natriumchlorid die gleiche Erscheinung, jedoch erst bei höherer Temperatur. Auch Natriumbromid und Kobaltobromid geben denselben Effekt. Lithiumchlorid und Kobaltochlorid bilden bei gewöhnlicher Temperatur eine blaue Lösung, in der sich beim Erwärmen hell- und dunkelblaue Schichten bilden; beim Abkühlen ohne Mischung behält die obere Schicht ihre Farbe, während die untere eine Rosafärbung annimmt. — Weiter zeigt J. E. Marsh<sup>252)</sup>, daß beim Durchgange des elektrischen Stromes durch die rote Lösung von Kobalto- und Natriumchlorid in Wasser und Aceton an der Anode eine blaue Schicht auftritt. Wird dagegen eine Lösung des Kobaltsalzes ohne Zusatz von Natriumchlorid in gleicher Weise behandelt, so findet keine derartige Trennung in zwei Schichten statt, sondern es wird nur metallisches Kobalt an der Kathode abgeschieden.

J. Arvid Hedvall<sup>253)</sup> hat über Kobaltmagnesiumrot gearbeitet. Diese Substanz wird in ähnlicher Weise wie Kinmans Grün erhalten, wenn man Kobaltperoxyd mit Magnesiumoxyd glüht, und ist seit Berzelius nicht mehr untersucht worden. Wie sich ergab, entsteht je nach dem Molverhältnis der beiden Oxyde beim Glühen ein Produkt von hell- und dunkelroter Farbe, welches einen Stich nach Braun bzw. Violett aufweist und reguläre Kristalle, wie die Komponenten selbst, nämlich Oktaeder und Würfeloktaeder, von hohem Brechungsindex enthält. Aus den eingehenden Untersuchungen ist als Haupttatsache abzuleiten, daß keine einheitliche Verbindung — etwa ein Kobaltit — sondern eine feste Lösung vorliegt. Dadurch ist es wahrscheinlich gemacht, daß zwischen den beiden Oxyden eine vollständige Mischbarkeit existiert.

Wie Ernest Berger<sup>254)</sup> berichtet, vollzieht sich die Oxydation von Kupfer durch trockenen Sauerstoff bei allen Temperaturen, wenigstens bis zu 15° herab. Die Geschwindigkeit verdreifacht sich nahezu in einem Temperaturintervalle von 10° und scheint von dem Drucke der auf der Oberfläche des Metalls kondensierten Gasschicht direkt abhängig zu sein. — Kupferoxydelektroden für Primär- und Sekundärelemente gewinnt man nach dem Verfahren von Felipe Saboia Bandeira de Mello<sup>255)</sup> vorteilhaft dadurch, daß man Kupfer durch Behandlung mit Schwefeldampf in Cuprosulfid verwandelt. Dieses wird in geeignete Träger, z. B. in Zylinder aus Drahtnetz, gebracht und zunächst in einer Lösung von Alkalihydroxyd elektrolytisch reduziert, worauf man das dadurch erhaltene, feinzerteilte Kupfer der Einwirkung der Luft aussetzt. — A. Goldmann und

<sup>247)</sup> D. R. P. 277 743 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 856; Angew. Chem. 27, II, 714 [1914].

<sup>248)</sup> J. prakt. Chem. [2] 89, 290 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2074; Angew. Chem. 27, II, 386 [1914].

<sup>249)</sup> Compt. rend. 159, 62 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 690.

<sup>250)</sup> Z. anorg. Chem. 86, 358 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2143.

<sup>251)</sup> Chem. News 109, 171 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1877.

<sup>252)</sup> Chem. News 109, 193 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 563.

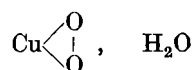
<sup>253)</sup> Z. anorg. Chem. 86, 296 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1878.

<sup>254)</sup> Compt. rend. 158, 1502 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 121.

<sup>255)</sup> D. R. P. 277 960 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 856.

J. Brodsky<sup>256)</sup> beschreiben lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten Kupferelektroden. Um möglichst einfache Verhältnisse bei dem Studium des Becquereleffekts — man versteht darunter bekanntlich diejenige elektromotorische Kraft, welche unter dem Einflusse der Belichtung an einer in eine Lösung tauchenden Elektrode auftritt — herzustellen, wurde nach dem folgenden Verfahren gearbeitet: Eine lichtempfindliche Kupferoxydelektrode wurde bis zu einem bestimmten Potential polarisiert, worauf man die Lichtquelle einschaltete und die polarisierende EMK so variierte, daß die Elektrode ihr Potential behielt. Dann ist die Änderung der Stromstärke ein Maß für den lichtelektrischen Strom. Bezeichnet man das Potential der Normalkalomelektrode als +0,56 Volt, so nimmt in einer Lösung von Natriumchlorid der lichtelektrische Strom mit abnehmendem Potential — zwischen 0,46 und 0,06 Volt — linear zu, erreicht jedoch dann bald von 0 Volt an ein Maximum (Sättigungsstrom). Diese Charakteristik ist unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten, ferner von seiner Natur in neutralen Lösungen von Alkali- und Erdalkalisalzen und von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, wie durch Zusatz von Methylalkohol zum Wasser festgestellt wurde. Unterhalb der Sättigung ist sie dagegen stark von einer Konzentration der Wasserstoffionen abhängig. Bei starker Belichtung tritt eine Art von Polarisation ein, welche durch starkes Rühren der Lösung beseitigt werden kann. Mit wachsender Beleuchtungsstärke nimmt der Strom nicht proportional zu, doch wird diese Proportionalität bei starker Rührung angenähert erreicht. Mißt man die Potentialänderung bei konstant gehaltenem Strome, so ergibt sich eine angenähert lineare Beziehung zwischen der Potentialänderung im Lichte und dem Anfangspotential der Elektrode. Diese Ergebnisse zeigen, wie A. Goldmann betont, einen deutlichen Parallelismus zwischen dem Becquereleffekte und dem lichtelektrischen Effekte an Metallen in der Luftleere. Der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß bei ersterem die Elektronen in ein leitendes Medium übertreten und hier Ionen bilden. Der lichtelektrische Strom wird in diesem Falle durch diejenigen Elektronen erzeugt, welche die an der Elektrode befindliche Doppelschicht zu überschreiten vermögen. — E. Berger<sup>257)</sup> hat sich mit der Reduktion des Kupferoxydes durch Wasserstoff beschäftigt und festgestellt, daß sie gleich jener des Nickeloxides außerordentlich beschleunigt wird dadurch, daß man das während der Reduktion entstehende Wasser durch Bariumoxyd absorbieren läßt. Der Reaktionsverlauf ist ein kontinuierlicher und führt ohne die Bildung einer Zwischenstufe zum Metall.

L. Moser<sup>258)</sup> zeigt, daß durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Kupfersalze in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Hydroxylionen oder auf Kupferhydroxyd in alkoholischer Suspension bei tiefen Temperaturen ein Kupferperoxyd von der Zusammensetzung  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, dem die Konstitutionsformel:



zukommt. Durch Behandlung von feinst zerriebenem blauem Kupferhydroxyd mit einer ätherischen Lösung von Wasserstoffperoxyd erhält man ebenfalls dieses Produkt, wobei die Temperatur nur nahe dem Nullpunkte gehalten zu werden braucht. Dieses Peroxyd, dessen echter Charakter sich dadurch nachweisen läßt, daß es gelingt, bei einer dem Nullpunkte sehr nahe liegenden Temperatur mit Hilfe sehr verdünnter Säuren fast den gesamten aktiven Sauerstoff in Form von Wasserstoffperoxyd abzuspalten, ist ein verhältnismäßig unbeständiger Stoff, welcher schon bei Zimmertemperatur die Neigung zeigt, ständig Sauerstoff abzugeben und sich in Kupferoxyd zu verwandeln. Durch Erwärmung, z. B. durch Berühren mit einem warmen

Glasstabe oder mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure, verliert das Produkt seinen Sauerstoff plötzlich, indem es unter Feuererscheinung und Zerstäuben in Kupferoxyd übergeht.

A. P. Laurie, W. F. P. McLintock und F. D. Miles<sup>259)</sup> berichten über Ägyptisches Blau. Nach Vitruvius stellten die Ägypter durch Zusammenschmelzen von Kupferfeilspänen, Sand und Soda im Schmelzofen einen schönen blauen Farbstoff her, welcher sich an einigen Stellen bis heute erhalten hat, und dem Fouquet<sup>260)</sup> die Zusammensetzung  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $4\text{SiO}_2$  zuschreibt. W. J. Russell hat dann diesen Farbstoff durch Zusammenschmelzen von Kupfercarbonat, Calciumcarbonat und Flußmitteln, wie Soda oder Pottasche, dargestellt. Unter dem Mikroskope zeigt das ägyptische Blau krystallinische Struktur und Doppelbrechung. Eine Untersuchung der Entstehungsbedingungen dieses Farbstoffes ergab, daß die günstigste Temperatur für die Schmelzen bei  $850^\circ$  liegt, also weit unterhalb der Schmelztemperatur der Komponenten. Die zu erhaltenden Mischungen bestanden aus 36 g feinem Quarzsande, 8,6 g Kupfercarbonat, 7,2 g Calciumcarbonat und 4 g Flußmittel, oder aus 15 g Sand, 3,6 g Calciumcarbonat, 4,3 g Kupfercarbonat und 6 g Flußmittel und wurden verschieden lange Zeit auf Temperaturen von  $760$ – $1400^\circ$  erhitzt. Aus den Versuchen geht hervor, daß das Flußmittel (Soda oder Pottasche) zur Bildung des Farbstoffes nicht unbedingt notwendig ist, aber seine Entstehung erleichtert. Die oben angeführte Formel dürfte richtig sein, doch scheint das Kupfer und das Calcium in geringer Menge durch etwas Alkali vertreten werden zu können. Der Brechungsindex des außerordentlichen Strahles des künstlichen Produktes ist 1,6053, der des ordentlichen Strahles 1,6354, identisch mit den von Fouquet an altem Material gefundenen Werten.

Die eingehenden Untersuchungen, welche Otto Ruff in Gemeinschaft mit Hermann Seiferheld und Oswald Bruschke<sup>261)</sup> ausgeführt hat, lehren, daß sich mit Zirkondioxyd als Grundmasse ziemlich dichte Tiegel herstellen lassen, welche in evakuierten Kohlerohr widerstandsöfen bis zu Temperaturen über  $2000^\circ$  brauchbar sind. Nützliche Zusätze sind trockene Stärke, da diese das Pressen erleichtert, und Magnesiumoxyd, welches die Schwindung bei niedriger Temperatur erhöht. Bei einer Temperatur über  $2000^\circ$  verschwindet das Magnesium allmählich wieder aus dem Tiegelcherben. Die Zirkontiegel, die vollständig dicht bis jetzt allerdings noch nicht erhalten werden konnten, haben Ruff und seinen Mitarbeitern bei der Aufnahme geschmolzener Wolframlegierungen und bei den Bestimmungen der Siedepunkte von reinem Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel gute Dienste geleistet. — In einer weiteren Abhandlung zeigen Otto Ruff und Georg Lausche<sup>262)</sup>, inwieweit die Vorgeschichte des Zirkonoxydes und das bei der Formgebung verwendete Verfahren für die Beschaffenheit der aus Zirkondioxyd gebrannten Gegenstände von Bedeutung sind, denn ihre Festigkeit, Schwindung und Porigkeit werden nicht nur durch die Brenntemperatur, sondern auch durch die Vorgeschichte des benutzten Oxydes sowie durch die Art der Formgebung bestimmt. Ein plastisches, bei niedriger Temperatur erzeugtes Zirkonoxyd veranlaßt eine stärkere Schwindung und geringere Porigkeit, als ein weniger plastisches, bei höherer Temperatur geglähtes, welches ohne Zugabe von Klebstoffen unbehindert zu verarbeitende Massen liefert und am besten von Hand verformt wird. Klebstoffe vergrößern die Porigkeit, und das Formen von Hand gibt gleichmäßigere, dichtere und festere Scherben, als das Formen in der Schlag- oder Rohrpresse. Von den Klebstoffen wirken Mehl und Rohrzucker ungünstiger als Stärke, und Stärkekleister ungünstiger als trockene Stärke. Je nach den Ansprüchen, welche an die Tiegel gestellt werden, wird man verschiedene

<sup>259)</sup> Proc. Roy. Soc. **89**, A, 418 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 706.

<sup>260)</sup> Compt. rend. **108**, 325 (1889).

<sup>261)</sup> Z. anorg. Chem. **86**, 389 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1787.

<sup>262)</sup> Z. anorg. Chem. **87**, 198 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 449.

<sup>256)</sup> Ann. der Physik [4] **44**, 849 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 523. Vgl. hierzu auch noch A. Goldmann, Ann. der Physik [4] **44**, 901 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 523.

<sup>257)</sup> Compt. rend. **158**, 1798 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 387.

<sup>258)</sup> Z. anorg. Chem. **86**, 380 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2147.



Oxyde brauchen können. So liefert z. B. ein aus hydratischem Oxyd durch zehnstündiges Glühen bei etwa 1400° erhaltenes Dioxid Tiegel von größerer Feuerbeständigkeit, ein bei nur 900—1000° geglühtes Tiegel mit geringerer Porigkeit. Bis etwa 1900° gut brauchbare Tiegel kann man auch aus rohem Zirkondioxyd bekommen, doch sind derartige Tiegel bei höheren Temperaturen nicht mehr brauchbar, da sie erweichen und blasig werden, und da aus ihnen die Kieselsäure verdampft. Für die Formgebung der weniger plastischen Oxyde ist es von Vorteil, wenn den Oxyden vor ihrer Verarbeitung 1% trockene Stärke hinzugefügt wird; dieser Zusatz erhöht aber die Porigkeit des Scherbens.

Von Untersuchungen allgemeinen Inhalts sind schließlich noch die folgenden zu besprechen.

Bekanntlich sinken fein verteilte Stoffe in stehenden Flüssigkeiten mit einer konstanten, von der Korngröße des Stoffes abhängigen Geschwindigkeit zu Boden. Diese Fallgeschwindigkeit ist bei Auslaugungen zu beachten, da die Geschwindigkeit der entgegenströmenden Flüssigkeiten nicht größer als diese Konstante sein darf. Man verdankt Berthold Block<sup>263</sup> die experimentelle Ermittlung derartigen Fallgeschwindigkeiten, von denen die folgenden erwähnt sein mögen:

	Fallgeschwindigkeit in mm pro Sekunde
Quarzkörner, 1 mm . . . . .	100
Quarzkörner, 2 mm . . . . .	140
Quarzkörner, 4 mm . . . . .	190
Cyannatriumkrystall, 7 mm Kantenlänge, Lauge 29° Bé., 30° . . . . .	30
Natriumchlorid in konz. Sole bei 20°, feinkörniges Vakuumsalz . . . . .	30—60
Ganze Wolken feinen Salzes . . . . .	75
Grobsalz, 3—5 mm Kantenlänge . . . . .	175
Chlorbariumsulfat in gesättigter Lauge bei 20°, feinkörnig, blättrig . . . . .	5—50

Will man also Kochsalz von der Sole durch Abziehen trennen, so muß man die Geschwindigkeit der aufsteigenden Flüssigkeit unter 30 mm in der Sekunde wählen. Bei 50 ccm Sole stündlich wäre dazu ein runder Behälter von mindestens 780 mm Durchmesser erforderlich. Bei Bariumchlorid würde schon ein Behälter von 1900 mm Durchmesser notwendig sein.

Was die Adsorptionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Sauerstoff durch Metallsalzlösungen anbetrifft, so erweisen sie sich nach den von John Eggert<sup>264</sup> mitgeteilten Versuchen als der Oberfläche des Platins und seiner Aufenthaltszeit im Gasraum proportional. Demnach ist für die Geschwindigkeit des Vorganges maßgebend die Geschwindigkeit, mit welcher das nicht gelöste Gas vom Platin okkludiert wird. Unter gleichen Bedingungen ist dann die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff konstant und von der Natur und Konzentration des gelösten Metallsalzes innerhalb gewisser Grenzen unabhängig. Gegen Ende der Reaktion nimmt die Geschwindigkeit allerdings ab, anscheinend nach einem Exponentialgesetz. In diesem Falle macht sich auch

ein spezifischer Einfluß des Metallsalzes bemerkbar, und in konz. Lösungen übt auch die Viscosität der Lösung einen spezifischen Einfluß aus. Ähnliche Verhältnisse, wie bei der Reduktion liegen auch bei der Autoxydation vor, doch treten hier die Materialeinflüsse stärker hervor. In alkoholischen Lösungen, welche durch den Zusatz von Tartrat homogen gehalten werden, steigt die Oxydationsgeschwindigkeit in der Reihenfolge V<sup>III</sup>, Mo<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, Sn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup> beträchtlich.

Interessante Mitteilungen über „Reaktionen durch Zerreiben“ verdankt man Leslie Henry Parker<sup>265</sup>. Er fand, daß beim Mischen von scharf getrocknetem Mercurichlorid und Kaliumjodid die rote Farbe langsamer auftritt, als bei den nicht getrockneten Salzen, und daß sie immer sogleich auftritt, wenn die Salze miteinander zusammengerieben werden. Jedenfalls muß der Dampfdruck des Kaliumjodids unmerklich sein; denn wenn man Kaliumjodid und Quecksilberchlorid getrennt nebeneinander in ein luftleer gepumptes Gefäß bringt, zeigt nur das Kaliumjodid eine rote Färbung. Die Farbe des Bleijodids erscheint nur beim Zusammenreiben von Bleinitrat und Kaliumjodid, dann aber auch nach dem schärfsten Trocknen, dagegen noch nicht beim losen Mischen. Auch Kaliumdichromat und Silbernitrat, sowie Kupfersulfat und Kaliumferrocyanid treten nach vollständiger Entfernung des Wassers beim Zusammenreiben in Reaktion. Daß die beim Zusammenreiben von Kaliumdichromat und krystallwasserhaltigem Bleiacetat unter fast vollständiger Verflüssigung des Gemisches erfolgende Entwicklung von Essigsäure nicht auf Bildung einer Lösung beruht, folgt daraus, daß beim Eintragen von Kaliumdichromat in gerade im Krystallwasser geschmolzenes Bleiacetat weder Essigsäure entwickelt, noch gelbes Bleichromat gebildet wird, während Kaliumjodid unter den gleichen Bedingungen Umsetzung und Bildung von Bleijodid hervorruft. Natriumcarbonat und Bariumsulfat können ebenfalls, wie übrigens schon von Spring gezeigt worden ist, durch dauerndes Zerreiben umgesetzt werden. Da nun bei diesen Versuchen Löslichkeit und Dampfdruck sicher auf ein Minimum gebracht worden sind, und da andererseits eine Ionisation beim Reiben mit Hilfe elektrischer Messungen nicht nachweisbar ist, so wird man, wenn man nicht Reaktionen zwischen festen Stoffen anzunehmen geneigt ist, die beobachteten Umsetzungen durch ein unter dem Drucke des Stempels erfolgendes lokales Schmelzen erklären müssen, was allerdings beim Kupfersulfat und Kaliumferrocyanid Schwierigkeiten machen würde insofern, als diese Salze sich vor dem Schmelzen zersetzen. Eine einfache Druckwirkung kann aber auch nicht vorliegen, da man dann erwarten müßte, daß die Produkte dichter sind als die Ausgangsmaterialien, was nicht immer zutrifft<sup>266</sup>. Ein Unterschied von reinen Druckwirkungen liegt ferner darin, daß bei den Reaktionen unter Zerreiben keine Nachwirkungen auftreten. Verliehen aber diese Reaktionen im festen Zustande, so müßte der mit der Hand ausgeübte Scherdruck einem Drucke von mehreren Tausend Atmosphären gleichwertig sein.

Oxyd	Verdampfungspunkt	Schmelzpunkt	Färbung und Aussehen der Schmelzen und Beschläge	Ofen
BeO . . . . .	—	2400° ± 100°	weiß; porzellanähnlich	Kathodenstrahlöfen
MgO . . . . .	ca. 2000° ×)	schmilzt nicht	—	Kurzschluß- und Kathodenstrahlöfen
CaO . . . . .	1690° ×)	—	—	Kathodenstrahlöfen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1750° ×)	1890° ×)	farblos; glasartig	„
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	ca. 2000° ×)	ca. 2000° ×)	gelbe, klare Schmelze	„
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	—	2430° ×)	weiße, undurchsichtige Schmelze	„
SnO <sub>2</sub> . . . . .	—	schmilzt nicht	—	„
SnO . . . . .	Rotglut	„	schwarzer Beschlag	„
CeO <sub>2</sub> . . . . .	1875° ×)	„	durchsichtiger Beschlag am Tiegel	„
ThO <sub>2</sub> . . . . .	ca. 2000° ×)	2000°	weißer, durchsichtiger Beschlag	„
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	verdampft nicht	schmilzt nicht	—	„
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Rotglut	„	blauschwarzer Beschlag	„
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	verdampft nicht	„	—	„
MnO . . . . .	„	1650° ×)	schwarz	„

<sup>263</sup>) Chem.-Ztg. 37, 1425 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 3.

<sup>264</sup>) Z. f. Elektrochem. 20, 370 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 455.

<sup>265</sup>) J. Chem. Soc. 105, 1504 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 749.

<sup>266</sup>) Vgl. hierzu auch Johnston und Adams, Z. anorg. Chem. 80, 281 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1563.

Versuche, welche Erich Tiede und Erich Birnbrauer<sup>267)</sup> über die Verdampfbarkeit, die Dissoziation und die Schmelzpunkte von Oxyden angestellt haben, lieferten die in der vorstehenden Tabelle (S. 117 unten) zusammengestellten Ergebnisse. Hierzu ist zu bemerken, daß  $\times$ ) schwarze Temperaturen bedeutet, und außerdem ist noch das Folgende hervorzuheben: Berylliumoxyd verdampfte vor dem Schmelzen; Magnesiumoxyd dissoziierte in die Elemente; die Schmelze des Aluminiumoxyds neigte zur Krystallisation; Lanthanoxyd dissoziierte in ein niederes Oxyd und Sauerstoff; Zirkondioxyd verdampfte kurz vor dem Schmelzen und dissoziierte in die Elemente; Zinndioxyd dissoziierte bei beginnender Rotglut in Zinnmonoxyd und Sauerstoff und verdampfte nicht als solches; Vanadiumpentoxyd dissoziiert bis wahrscheinlich zum Dioxyd, und beim Manganooxyd krystallisierte die Schmelze. — Bei den Gemischen von Oxyd und Kohlenstoff wurde unter Verwendung des Kurzschlußofens das Folgende festgestellt:

Oxyd + Kohlenstoff	Reduktions-temperaturen	Bemerkungen
BeO . . .	2400° $\times$ )	Carbid verdampft.
MgO . . .	—	Oxyd dissoziiert in die Elemente; das abgeschiedene Metall ist stark pyrophorisch.
CaO . . .	1540°	Carbid dissoziiert bei ungefähr 800°.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	1800° $\times$ )	Carbid verdampft.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	2400° $\times$ )	Carbid sublimiert in metallischen Bädern.
MnO . . .	1100° $\times$ )	Carbid dissoziiert bei ungefähr 1550°.
UO <sub>2</sub> . . .	1600° $\times$ )	Carbid verdampft.

C. W. Kanolt<sup>268)</sup> ermittelte die Schmelzpunkte einiger Oxyde und fand für

Magnesiumoxyd . . . . .	2800° $\pm$ 13°
Aluminiumoxyd . . . . .	2050° $\pm$ 4°
Calciumoxyd . . . . .	2572° $\pm$ 3°
Chromoxyd . . . . .	1990° $\pm$ 6°

Da eine einwandfreie experimentelle Entscheidung über die Frage, ob Salze in der Flamme unter Bildung von Metalldämpfen dissoziieren, bisher noch nicht vorliegt, haben Wilder D. Bancroft und Harry B. Weiser<sup>269)</sup> entsprechende Versuche in der Weise angestellt, daß sie die Substanzen mittels eines Platindrahtes in die Flamme eines Bunsenbrenners oder eines Knallgasgebläses brachten, während sich über dem Präparate ein glasiertes und mittels strömenden Wassers gekühltes Porzellanrohr befand, auf welchem sich die Dämpfe niederschlagen konnten. Auf solche Weise erhielten Bancroft und Weiser bei Benutzung eines Bunsenbrenners auf dem Porzellanrohre Metallspiegel von Kupfer, Cadmium, Zinn, Silber, Blei, Wismut, Zink, Arsen und Antimon sowie Quecksilber in Form von kleinen Tröpfchen. Mittels der Knallgasflamme wurden Spiegel von Molybdän und Wolfram gewonnen. Aus einer Wasserstoffflamme, welche Schwefeldioxyd enthält, und ebenso aus einer Bunsenflamme scheidet sich unter diesen Versuchsbedingungen Schwefel ab, während sich aus einer mit Phosphortrichlorid gespeisten Wasserstoffflamme roter Phosphor ausscheidet. Aus einer Knallgasflamme, welche mit Natrium- oder Kaliumchlorid gespeist wird, scheidet sich wahrscheinlich zuerst metallisches Natrium und Kalium ab, das sich aber sogleich weiter oxydiert. Die reduzierende Wirkung der Flammgase erweist sich als nicht wesentlich, obgleich sie gelegentlich die Zersetzung befördert. Wenn Phosphor langsam verbrennt, so ist die Flamme hierbei ebenso grün gefärbt, als wenn eine Phosphorverbindung zu einer gekühlten Bunsenflamme hinzugefügt wird.

Das Verglimmen der Oberfläche mancher Hydroxydgele erscheint nach L. Wöhler<sup>270)</sup> als letzte Etappe auf dem Wege freiwilligen Verlustes an Oberflächenenergie durch stetige Verdichtung bei Temperatursteigerung. Einschlägige

Versuche über diese Erscheinung haben K. Endell und R. Rieke<sup>271)</sup> angestellt, und es wurde beobachtet, daß Titansäuregel in der Kälte gefällt, dessen Wassergehalt vom 5.—28. Tage von 39% auf 16,9% sank, beim Erhitzen verglimmt, einen exothermen Effekt bei ungefähr 670° zeigt und dann ungefähr 1% Wasser enthält. Ein bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes Präparat mit 8,5% Wasser nach zweistündigem Trocknen bei 110° zeigte einen starken exothermen Effekt bei 400° und enthielt bei 650° noch 0,8% Wasser. Das Verglimmen bleibt hier aus, weil die Wärmeabgabe bei so niedrigerer Temperatur einsetzt, daß die Temperatursteigerung nicht bis in das Gebiet der sichtbaren Strahlung gelangt. In der Hitze gefälltes Eisenoxydgel verglimmt bei vorsichtigem Erwärmen deutlich, und bei ungefähr 450° setzt eine sehr starke Wärmetönung ein, welche eine Temperatursteigerung von ungefähr 80° hervorruft; der Wassergehalt sinkt durch das Verglimmen von 8% auf 0,5%. An bei gewöhnlicher Temperatur gefälltem Eisenoxydgel läßt sich weder ein Verglimmen, noch eine Wärmetönung erkennen. Heiß gefälltes Chromoxydgel weist eine bei 500° einsetzende und sich bis 610° hinziehende Wärmetönung und ein Verglimmen auf. Der Vorgang der Wärmeabgabe ist irreversibel und entspricht einer gewissen, mit der Abgabe von Oberflächenenergie verbundenen Vergrößerung des Kornes.

Bringt man in eine Lösung von Kupfersulfat zwischen die Platinelektroden eine Quecksilberlampe, welche nach Bedarf die eine oder die andere Elektrode bestrahlen kann, so wird, wie Alan Leighton<sup>272)</sup> gefunden hat, die Zersetzungsspannung des Kupfersulfates nicht beeinflusst, wenn die Anode bestrahlt wird; sie wächst aber bei Bestrahlung der Kathode. Zur Abscheidung des Kupfers ist demnach eine höhere Spannung nötig, wenn beide Elektroden belichtet werden, als wenn nur die Anode bestrahlt wird. Durch das absorbierte Licht wird das bestrahlte System instabiler, und zwar wird das abgeschiedene Kupfer stärker beeinflusst als die Kupfersulfatlösung, so daß die Zersetzungsspannung steigen muß. Belichtet man eine Platin-kathode nur teilweise, so kann die Zersetzungsspannung so reguliert werden, daß sich das Kupfer nur an der nicht-belichteten Stelle ausscheidet. Verwendet man Graphitelektroden, so wird von ihnen etwas Kupfersulfatlösung absorbiert, und zwar in Form eines Cuprosalzes, das dann anodisch zu polarisieren vermag. Dieser polarisierende Stoff kann durch elektrolytische Oxydation beseitigt werden. Infolge dieser Absorption kann die Zersetzungsspannung des Kupfersulfates zwischen einer Graphitanode und einer Platin-kathode zeitweilig bis auf 0,4 Volt herabgedrückt werden.

#### Nitride<sup>273)</sup>.

Behufs Darstellung von Alkalianid setzt die Chemische Fabrik von Heyden, A.-G.<sup>274)</sup> Alkalimetalllegierungen in fein verteiltem Zustande der Einwirkung von Ammoniak bei der als am günstigsten erkannten Temperatur von 340—360° aus. Man muß also zweckmäßig ein wesentlich tiefer schmelzendes Bleinatrium, also die elektrolytisch am billigsten zugänglichen niedrigprozentigen Alkalilegierungen, z. B. 6%iges Bleinatrium anwenden.

Nach F. W. Dafert und R. Miklauz<sup>275)</sup> beginnt beim Erhitzen von fein zerteiltem Calcium im Stickstoffstrom bei ungefähr 410° Reaktion, welche nach drei- bis

<sup>267)</sup> Z. anorg. Chem. **87**, 129 (1914); **88**, 364 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 606 u. 1422.

<sup>268)</sup> J. Franklin Inst. **176**, 587 (1913); Z. anorg. Chem. **85**, 1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 224 u. 855.

<sup>269)</sup> J. of Physical Chem. **18**, 213 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2086.

<sup>270)</sup> Kolloid-Z. **11**, 241 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 886.

<sup>271)</sup> Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1914, 246; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1991.

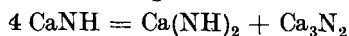
<sup>272)</sup> J. of Physical Chem. **17**, 695 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 101.

<sup>273)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von A. K. Ångström, Z. physikal. Chem. **86**, 525 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1154; Nikolaus Czako, J. f. Gasbel. **56**, 1300 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1380; C. Manuelli, Ann. Chimica appl. **1**, 110 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1713; Angew. Chem. **27**, II, 490 [1914]; George Francis Morrell und Peter Burgen, J. Chem. Soc. **105**, 576 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1743 und E. J. Pranke, J. Ind. Eng. Chem. **6**, 415 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 271.

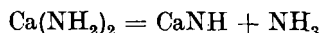
<sup>274)</sup> D. R. P. 273 256 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1715; Angew. Chem. **27**, II, 358 [1914].

<sup>275)</sup> Wiener Monatshefte **34**, 1685 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 612; Angew. Chem. **27**, II, 133 [1914].

vierstündigem Erhitzen auf ungefähr 500° beendet ist. Das Reaktionsprodukt ist Calciumnitrid,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . Es hat die Form der benutzten Metallsplitter, ist etwas gesintert und von dunkelbrauner, im gepulverten Zustande kastanienbrauner Farbe. Das Nitrid adsorbiert Wasserstoff schon bei 230–240°, bei ungefähr 550° lebhaft unter Erglühen und geht dabei in Tricalciumamid,  $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$ , ein schmutzig hellgelbes, sprödes und leicht pulverisierbares Produkt über, welches beim Erhitzen orange gelb bis braun beim Abkühlen wieder hellgelb wird. Die Verbindung oxydiert sich beim Erhitzen an trockener Luft nur langsam; beim Überleiten von Wasserstoff in der Hitze wird der Stickstoff nach und nach durch Wasserstoff ersetzt, wobei aber nur in sehr geringem Maße Bildung von Ammoniak erfolgt. Die Aufnahme von Wasserstoff durch Calciumnitrid erfolgt stufenweise; durch sechsstündiges Erhitzen auf 320–330° im Wasserstoffstrome entsteht z. B. eine hellgelbe Substanz mit einem Gehalte von 1,4% Stickstoff, vielleicht ein labiles Zwischenprodukt von der Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_2$ . Alle diese Stoffe sind lichtempfindlich, wenn auch nicht in so hohem Maße wie das Calciumimid. Zerstreutes Tageslicht verwandelt sie nach und nach, Sonnenlicht viel schneller, ohne daß Gewichtsveränderung auftritt, in dunkelgrünlichgraue Substanzen, welche beim Erwärmen wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen. Das reine Tricalciumamid ist vermutlich nicht lichtempfindlich; bei seiner Darstellung wird immer etwas Stickstoff abgespalten, welcher sich sofort wieder unter Bildung des lichtempfindlichen Imides anlagert. Die Überführung von Calciumhydrid in Nitrid durch Erhitzen im Stickstoffstrom gelingt erst bei einer Temperatur über 1000°, und selbst da nicht vollständig; arbeitet man bei tieferen Temperaturen und jeweils bis zum Aufhören der wahrnehmbaren Reaktion, so erhält man Substanzen von verschiedenster Zusammensetzung. Entgegen den Beobachtungen von Moissan reagiert Calciumhydrid mit Stickstoff schon unterhalb der dunklen Rotglut. Die Reaktion führt bei 700–800° hauptsächlich zur Bildung von Imid, wie aus der starken Lichtempfindlichkeit der erhaltenen Präparate, welche sich am Sonnenlichte nach wenigen Minuten dunkelbraun bis schwarz färben, folgt. Offenbar erfolgt dabei im Sinne der Gleichung:

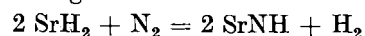


Zerfall in ungefärbtes Amid und dunkelbraunes Nitrid. Beim Erwärmen in der Luftleere nimmt die verfärbte Substanz wieder die ursprüngliche Farbe an, indem das Amid nach der Gleichung:



unter Abspaltung von Ammoniak in das Imid übergeht, und das Ammoniak vom Nitrid unter Rückbildung des Imides sofort wieder absorbiert wird. Verhältnismäßig reines, grauweißes, sehr lichtempfindliches Calciumimid entsteht durch Überleiten eines aus gleichen Volumina Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Gasgemenges über Calciumhydrid oder besser -nitrid bei 730–750°. Das Nitrid entnimmt dem Gasgemisch schon bei Temperaturen von unter 300° Wasserstoff unter Bildung von Tricalciumamid, aus welchem dann von 500° an vorwiegend das Imid entsteht. — Eine vollständige Umwandlung von metallischem Strontium in Strontiumnitrid,  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ , ist nur dann zu erreichen, wenn das Metall in kleinen Splittern vorliegt, und die Temperatur im Anfang langsam erhöht wird. Die Absorption des Stickstoffes beginnt bei 380°. Man erhitzt im Porzellanrohr langsam auf 460° und nach dem Abflauen der Reaktion noch bis zu ungefähr 750°. Das entstandene, matt schwarze Nitrid zeigt Gestalt und Struktur der Metallsplitter und ist sehr hygroskopisch. Die Absorption von Wasserstoff durch Strontiumnitrid beginnt bei 270–280° und wird bei ungefähr 450° lebhaft; man erhitzt dann noch langsam auf 600–700° bis zum Aufhören der Absorption. Das Reaktionsprodukt ist Tristrontiumamid,  $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{H}_4$ , eine hellgraue, fast weiße, manchmal schwach gelbstreifige Masse, welche sich am Lichte, vermutlich infolge eines geringen Gehaltes an Imid taubengrau färbt. Beim Erhitzen wird es gelb bis gelbbraun und nimmt beim Abkühlen langsam wieder den ursprünglichen Farbenton an. Strontiumhydrid beginnt bei ungefähr 500° mit Stick-

stoff zu reagieren. Die Abspaltung von Wasserstoff wird bei 540° deutlich wahrnehmbar, bei 850° lebhaft, indem im Sinne der Gleichung:



Strontiumimid entsteht, das indessen auch durch sehr langes Erhitzen nicht rein zu erhalten ist; das Reaktionsprodukt bildet eine etwas gesinterte, orangegelbe Masse, welche sich bei kurzer Einwirkung des Sonnenlichtes grünlichschwarz bis schwarz färbt. Steigert man bei der Darstellung die Temperatur, so verläuft der Prozeß unter langsam und teilweise erfolgreicher Umwandlung des Produktes in Nitrid, wobei Abspaltung von Wasserstoff zu beobachten ist, und Zwischenprodukte von verschieden abgestufter Färbung entstehen. Bildung von Ammoniak ließ sich in keinem Stadium der Zersetzung nachweisen. — Metallisches Barium beginnt bei ungefähr 260° Stickstoff zu absorbieren. Man erhitzt zum Schluß bis auf 600° und erhält das mattschwarze Bariumnitrid,  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ , in Form der Metallsstücke, welche zur Anwendung kamen. Es reagiert mit Wasserstoff von einer Temperatur von 300° ab, aber im Gegensatz zu den Nitriden des Calciums, Strontiums und Lithiums in der Weise, daß mit der Aufnahme des Wasserstoffes eine Entwicklung von Stickstoff Hand in Hand geht, auch wenn die Temperatur nicht wesentlich über 300° gesteigert wird; dabei erfolgt auch die Bildung von Ammoniak, welche allmählich abnimmt, während das Nitrid in eine hellgelbe, in kaum nennenswerter Weise lichtempfindliche Substanz übergeht. Das Reaktionsprodukt nimmt beim Überleiten von Stickstoff bei 700–750° dieses Gas unter Abspaltung von Wasserstoff — nicht von Ammoniak — auf und gibt ihn bei erneutem Überleiten von Wasserstoff bei 300–400° wieder teilweise in Form von Ammoniak ab; dieser Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen und stellt theoretisch eine weitere Möglichkeit der Überführung von Luftstickstoff in Ammoniak dar. Bariumhydrid bedeckt sich beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf ungefähr 500–550° mit einer dünnen, dunklen, wahrscheinlich aus Nitrid bestehenden Schicht; bei ungefähr 650° entsteht ein dunkelbraunes Produkt. Die Bereitung eines Imides gelang jedoch nicht. — Richard Brandt<sup>276)</sup> fand, daß metallisches Calcium nicht nur im fein verteilten Zustande, sondern auch in kompakter Form quantitativ in Nitrid übergeführt werden kann, wenn man es bei 400 bis 500° in einer Atmosphäre von Stickstoff erhitzt. Die in Nitrid überführten Stücke sind mit Hammer und Meißel leicht spaltbar und durch Verreiben in ein kastanienbraunes Pulver überzuführen. Sie zeigen an den Bruchflächen grobkristallinische Struktur. Nach Brandt ist die Geschwindigkeit der Stickstoffadsorption bis 300° gleich Null, erreicht bei 440° ihr Maximum, nimmt aber von 650–800° wieder einen Nullwert an, um oberhalb des Schmelzpunktes von metallischem Calcium (790–810°) von neuem zu beträchtlichen Werten anzusteigen.

An dieser Stelle mag auch der interessanten Untersuchung von G. Grube und P. Nitsche<sup>277)</sup> über die technischen Methoden zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstoff vom Standpunkte der chemischen Kinetik gedacht werden. Grube und Nitsche berichten über ein neues Verfahren zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen, bei welchem allein durch fraktionierte Neutralisation bzw. Ausfällung des in den Lösungen vorhandenen Kalkes dafür gesorgt wird, daß in der Lösung die Konzentration der  $\text{CNNH}$ -Ionen und diejenige des freien Cyanamides einander immer gleichbleiben und so die Bildung des Dicyanamides mit maximaler Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt wird. Aus den sehr eingehenden Untersuchungen ergibt sich, daß die Dicyandiamidbildung in neutralen Lösungen von Cyanamid bei Gegenwart des schwerlöslichen Zinkcyanamides als Bodenkörper eine heterogene Katalyse ist, bei welcher das Zinkcyanamid als Kata-

<sup>276)</sup> Angew. Chem. 27, I, 424 [1914].

<sup>277)</sup> Angew. Chem. 27, I, 368 [1914]. Vgl. hierzu auch noch G. Grube und Johannes Krüger, Z. physikal. Chem. 86, 65 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, II, 646; D. R. P. 279 133 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1134; Angew. Chem. 27, II, 622 [1914].

lysator dient. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser heterogenen Katalyse ist von der Rührgeschwindigkeit praktisch unabhängig, woraus folgt, daß also nicht die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern ein langsam verlaufender chemischer Vorgang für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmend ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieser Vorgang durch die Gleichung:



dargestellt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Dicyandiamides bei Gegenwart von Zinkcyanamid ist der Katalysatormenge nicht proportional, sondern steigt schneller als diese an. In kalkhaltigen Cyanamidlösungen wird die Dicyandiamidbildung durch Gegenwart von Calciumchlorid katalytisch beschleunigt.

Johannes Wolf<sup>278)</sup> hat die Möglichkeit erwiesen, direkt aus den Elementen nahezu chemische reines Aluminiumnitrid darzustellen. Das Nitrid sublimiert nicht ohne Zersetzung, sondern dissoziiert nahe bei 1850° unter Atmosphärendruck; sein Schmelzpunkt liegt nahe bei 2150–2200°. Wahrscheinlich existiert das Nitrid zwischen seiner Entstehungs- und Dissoziationstemperatur nur in kristalliner Modifikation.

Die Bildung des Eisennitrides,  $\text{Fe}_3\text{N}$ , durch Erhitzen von Eisenfeilspänen in einer Atmosphäre von Ammoniak verläuft, wie G. Charpy und S. Bonnerot<sup>279)</sup> mitteilten, am besten bei einer Temperatur zwischen 650 und 700°. Bei 600° sind zur vollständigen Umwandlung ungefähr 15 Stunden notwendig, während bei 500° innerhalb der gleichen Zeit nur 10% umgewandelt werden; der im Eisen etwa enthaltene Kohlenstoff verflüchtigt sich während der Reaktion in Form von Cyanverbindungen. Das Nitrid wird durch Wasserstoff unter Entwicklung von Ammoniak reduziert. Diese Reduktion beginnt bei 350°, nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu und wird zwischen 500 und 600° sehr lebhaft; bei 600° ist sie innerhalb 15 Minuten beendet. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickstoff unter gewöhnlichem Druck beginnt das Nitrid erst oberhalb 550° sich zu zersetzen, und eine vollständige Zerlegung wird erst bei Temperaturen über 600° erreicht. Aus dem Umstande, daß bei 600° und darunter selbst durch längeres Erhitzen im Stickstoffstrom eine vollständige Zersetzung des Nitrides nicht möglich ist, ziehen Charpy und Bonnerot den Schluß, daß vielleicht ein Nitrid von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_4\text{N}$  existiert, welches sich durch größere Beständigkeit auszeichnet. Durch einen Druck von 18 Atm. wird die Zersetzung des Nitrides unter Stickstoff zwischen 600 und 800° wohl verlangsamt, aber nicht aufgehoben; dagegen wird Stickstoff selbst von reduziertem Eisen bei 600–800° unter einem Drucke von 18 Atm. nicht absorbiert. Nach alledem scheint es also ausgeschlossen zu sein, daß das technische Eisen Nitrid enthält. Die geringen Mengen von Stickstoff, welche in diesen Produkten gefunden werden, dürften daher in Form von Stickstoffverbindungen anderer Metalle im Eisen enthalten sein.

Nach Beobachtungen von Julius Bekk<sup>280)</sup> vermag Silberazid ähnlich wie Silberchlorid und -bromid ein latentes, entwickelbares Lichtbild aufzunehmen. Es besitzt geringe Lichtempfindlichkeit, große Reduzierbarkeit und verhältnismäßig große Empfindlichkeit im ungereiften Zustande für rote Strahlen. Der Grund für die beiden ersten Eigenschaften liegt wahrscheinlich in der außerordentlichen Kleinheit der Körnung des Silberazides. Die Herstellung und Handhabung der Emulsion ist trotz der bekannten Explosivität der Azide gefahrlos. Die direkte Schwärzung der Silberazidkörner bei der Belichtung erfolgt vom Innern aus, und beim Schwärzungsprozeß tritt Stickstoff als Spaltungsprodukt auf; dabei übt das umgebende Medium einen großen Einfluß aus. Die Ähnlichkeit in dem Verhalten der Azide und der Halogenide findet in der Analogie des einwertigen Radikales  $\text{N}_3$  mit den Halogenatomen ihre Erklärung.

### Sulfide und Telluride<sup>281)</sup>.

Nach den Versuchen von N. D. Costeanu<sup>282)</sup> wirkt Kohlendioxyd auf die Nadeln des Borsulfids so ein, daß Borsäureanhydrid, Schwefel und Kohlenoxyd entstehen. Die Reaktion beginnt bei 300°, verläuft aber langsam, da sich das Sulfid mit einer schützenden Schicht von Borsäureanhydrid umgibt. Eine Verflüchtigung von Borsulfid findet nicht statt.

Zur Darstellung von schwefelwasserstofffreiem Kohlenoxysulfid empfiehlt L. Dede<sup>283)</sup> das folgende Verfahren. Ferrosulfid wird mit bei 100° getrocknetem Kaliumoxalat im einseitig geschlossenen Rohre erhitzt, und das aus Kohlenoxysulfid, Schwefeldampf und Kohlenoxyd bestehende Gasgemenge in eine gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol geleitet; dabei scheiden sich fein verfilzte Nadeln von Kaliumthiocarbamat ab. Um ganz reines Kohlenoxysulfid zu erhalten, genügt es, dieses Salz mit wasserfreier, alkoholischer Salzsäure zu zersetzen.

Selenschwefelkohlenstoff,  $\text{CSSe}$ , entsteht, wie Alfred Stock und Ernst Willfroth<sup>284)</sup> zeigen konnten, bei der elektrischen Verstäubung von Selen-graphitelektroden unter Schwefelkohlenstoff in Form der Schwefelkohlenstofflösung und läßt sich aus dieser isolieren. Die Verbindung bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine intensiv gelbe, luftbeständige, bei der Temperatur der flüssigen Luft weiße Flüssigkeit, die zwiebelartig stechend riecht und zu Tränen reizt. Sie wird durch Wasser nicht verändert, mischt sich mit Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen und löst sich in Alkohol begrenzt zu einer mercaptanähnlich riechenden Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen Selen abscheidet. Selenschwefelkohlenstoff zersetzt sich am Lichte, beim Erwärmen und bei längerem Aufbewahren auch bei gewöhnlicher Temperatur, indem es sich dunkler färbt, einen unlöslichen Stoff abscheidet und u. a. Schwefelkohlenstoff liefert. Im Sonnenlichte setzt er rote Flocken ab, und bei höherer Temperatur zerfällt er vollständig. Da bei der Zersetzung in keinem Falle eine flüchtige Substanz von niedrigerer Tension nachzuweisen ist, scheint Selenkohlenstoff,  $\text{CSe}_2$ , dabei nicht aufzutreten. — In analoger Weise wurde von Alfred Stock und Paul Praetorius<sup>285)</sup> der schwach stechend und knoblauchartig riechende Tellurschwefelkohlenstoff gewonnen, der bei –54° schmilzt. Die unterhalb dieser Temperatur beständigen, gelblichroten Krystalle schmelzen zu einer leuchtend roten Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, die bei Zimmertemperatur blutrot, dann schwarz wird und sich innerhalb kurzer Zeit vollständig zersetzt. Die Verbindung mischt sich mit Schwefelkohlenstoff und Benzol unverändert, reagiert mit Alkohol unter Zersetzung und Ausscheidung von schwarzen Niederschlägen und ist außerordentlich unbeständig. Gegen Licht sind Tellurschwefelkohlenstoff und seine Lösungen noch bei –50° außerordentlich empfindlich.

Die Versuche von Herman V. Tartar<sup>286)</sup> lehren,

<sup>281)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von A. Barbieri, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**, II, 8 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 816; E. Bindschedler, D. R. P. 267 870 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 198; Angew. Chem. **27**, II, 48 [1914]; Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 273 878 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1863; Angew. Chem. **27**, II, 367 [1914]; Courtaulds Limited, D. R. P. 279 310 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1133; Angew. Chem. **27**, II, 711 [1914]; E. Dempwolf, Metall u. Erz **11**, 619 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1423; Adolf Hallermann, Z. wiss. Photogr. **13**, 186 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, I, 940; Hugh Kelsea Moore, D. R. P. 279 010 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1133; Angew. Chem. **27**, II, 621 [1914]; L. Rolla, Gazz. chim. ital. **43**, II, 545 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 222; Alexander Rule und John Smeath Thomas, J. Chem. Soc. **105**, 177 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1058; Orlands Summer, D. R. P. 272 610 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1614; Angew. Chem. **27**, II, 304 [1914] und S. Wolodine und B. Penkiewitsch, Compt. rend. **158**, 498 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1158.

<sup>282)</sup> Compt. rend. **157**, 934 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 109.

<sup>283)</sup> Chem.-Ztg. **38**, 1073 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1121.

<sup>284)</sup> Ber. **47**, 144 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 766.

<sup>285)</sup> Ber. **47**, 131 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 764.

<sup>286)</sup> J. Am. Chem. Soc. **35**, 174 (1913); J. Ind. Eng. Chem. **6**, 488 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 222; II, 427.

<sup>278)</sup> Z. anorg. Chem. **87**, 120 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 457.

<sup>279)</sup> Compt. rend. **158**, 994 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1921.

<sup>280)</sup> Z. wiss. Photogr. **14**, 105 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1424.

daß bei der Einwirkung von Schwefel auf Kaliumhydroxyd in erhitzter wässriger Lösung primär eine Reaktion im Sinne der Gleichung:



vor sich geht. Ist Schwefel im Überschuß vorhanden, so erfolgt eine sekundäre Reaktion, durch welche das Kaliumtrisulfid bei genügenden Mengen von Schwefel in Kaliumpentasulfid übergeführt wird. Wahrscheinlich tritt dabei Kaliumtetrasulfid als Zwischenprodukt auf.

Nach E. Rengade und N. Costeanu<sup>287)</sup> bildet das wasserfreie Rubidiumsulfid gut ausgebildete, reguläre Krystalle, das im Metall schon merklich weniger gut lösliche Kaliumsulfid kleinere Krystalle von gleicher Form und das am leichtesten lösliche Cäsiumsulfid farblose Nadeln. Es herrscht also bei diesen Sulfiden kein Isomorphismus wie bei den entsprechenden wasserfreien Oxyden.

Die weiße Farbe des Calciumsulfides wird, wie José Rodriguez Mourelo<sup>288)</sup> nachweist, wohl definiert rosafarben und dann violettstichig, wenn man es dem direkten und intensiven Tageslicht mit oder ohne Insolation aussetzt. Diese Erscheinung tritt nach wenigen Augenblicken auf, und das Sulfid bekommt seine Farbe im diffusen Lichte wieder. Bei bestimmten Temperaturgrenzen verschwinden Phototropie und Phosphoreszenz; die Phototropie ist die überdauernde. Verdünnung, z. B. mit Strontiumsulfid, scheint keinen Einfluß auf die Phototropie zu haben; es lassen sich aber Sulfide mit verschiedener phototroper Intensität erhalten. In allen phototropen Proben von Calciumsulfid wurden Spuren von Mangan gefunden, welches zugleich eine phosphogene und phototrope Rolle zu spielen scheint. Diese Versuche lehren also, daß es anorganische Systeme mit reversibler und dauernder Phototropie gibt, welche, wie die Phosphoreszenz, durch violette Strahlen erregt und durch rote Strahlen zum Verschwinden gebracht wird.

Aus einer von A. Villiers<sup>289)</sup> über das Mangansulfid veröffentlichten Untersuchung ist zu entnehmen, daß das grüne, schwere Sulfid das am stärksten kondensierte ist, und daß seine Bildung durch Umwandlung des rosafarbenen Sulfides sich unter Austritt von Wasser und Wärmeentwicklung vollzieht; die umgekehrte Umwandlung des grünen Präparates in das rosafarbene ist unmöglich. Die am wenigsten kondensierte Varietät des rosafarbenen Sulfides neigt dazu, in das grüne Sulfid überzugehen, kann sich aber auch in ein rosafarbenes Sulfid von mittlerer Kondensation verwandeln, welches beständig ist und weder bei gewöhnlicher, noch bei Wasserbadtemperatur in die grüne Modifikation übergeht.

Das verschiedene Verhalten von Nickel- und Kobaltsulfid bei der Fällung und Auflösung hat bisher zu zwei Erklärungsmöglichkeiten Anlaß gegeben: 1. Die Sulfide sind an sich schwer löslich; dann ist die Schwerlöslichkeit der Niederschläge in Säuren selbstverständlich, und die Nichtfällbarkeit aus stärker sauren Lösungen beruht auf einer sehr hartnäckigen Übersättigung; 2. die beiden Sulfide fallen primär in leicht löslicher Form aus und wandeln sich nachträglich erst in eine schwerlösliche Form um. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse hat A. Thiel mit H. Geßner<sup>290)</sup> eingehende Versuche am Nickelsulfid angestellt, die zu den nachstehenden Ergebnissen führten. 1. Behandelt man frisch gefälltes Nickelsulfid unter Rühren an freier Luft mit mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen starker Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) in verschiedener Konzentration, so löst sich ein Teil des Niederschlages auf, und zwar ist der während 5 Minuten gelöste Anteil bei mäßigen Säurekonzentrationen oberhalb etwa 0,7-n. praktisch konstant. Säuren dieser Konzentration scheinen also zur Trennung des löslichen von dem „unlöslichen“ Anteile derartiger Niederschläge geeignet zu sein. 2. Der in mit Schwefelwasserstoff gesättigter 2-n. Salz-

säure gelöste Anteil erreicht bei fortgesetzter Einwirkung des Lösungsmittels einen oberen Grenzwert, der um so höher liegt, je kürzere Zeit das Sulfid nach der Fällung mit der Mutterlauge zusammen der Luft ausgesetzt worden war. Luftzutritt begünstigt also offenbar die Abnahme des Gehaltes an löslichem Sulfid, und zwar ist diese Abnahme bedeutender, wenn die Mutterlauge Nickelsalz im Überschuß enthielt, als wenn Sulfidüberschuß vorhanden war. Die Temperatur hat zwischen 0 und 25° keinen erkennbaren Einfluß. 3. Bei den in einer Atmosphäre von Stickstoff hergestellten Sulfiden enthält der lösliche Anteil Nickel und Sulfidschwefel im Atomverhältnis 1 : 1, ist also tatsächlich reines Sulfid. 4. Der schwerer lösliche Rückstand ist noch nicht einheitlich, sondern enthält einen in siedender 2-n. Salzsäure allmählich löslichen und einen darin praktisch unlöslichen Anteil. Bezeichnet man die Bestandteile der Nickelsulfidniederschläge der Reihe nach mit fallender Löslichkeit als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -NiS, so ergibt sich für ihr Verhalten 2-n. Salzsäure gegenüber das folgende Bild:  $\alpha$ -NiS ist schnell löslich in kalter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter 2-n. Salzsäure ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze;  $\beta$ -NiS ist in kalter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure in beschränktem Maße, nämlich im Mittel zu 0,0033 g auf je 100 ccm Lösungsmittel, löslich und löst sich langsam ohne erkennbare Löslichkeitsgrenze in siedender 2-n. Salzsäure;  $\gamma$ -NiS wird von kalter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter 2-n. Salzsäure nicht nachweislich, von der siedenden Säure beschränkt, und zwar im Mittel zu 0,0013 g auf je 100 ccm Lösungsmittel aufgenommen. 5. Auch  $\beta + \gamma$ -NiS und reines  $\gamma$ -NiS zeigen ebenso wie  $\alpha$ -NiS und Gemische aus allen drei Formen die atomare Zusammensetzung Ni : S gleich 1 : 1. 6. Was die Umwandlungserscheinungen anbetrifft, so wurde folgendes konstatiert: a) Präparate mit viel  $\alpha$ -NiS lassen sich bei Luftabschluß unter reinem Wasser lange Zeit ohne merkliche Abnahme des Gehaltes an  $\alpha$ -NiS aufbewahren. Dagegen erfolgt eine Umwandlung von  $\alpha$ -NiS in  $\beta + \gamma$ -NiS auch unter Luftabschluß durch gewisse schwach lösend wirkende Agenzien, wie kalte verd. Essigsäure und kaltes, wässriges Ammoniak. Es handelt sich aber dabei nicht etwa um eine relative Anreicherung der schwerer löslichen Anteile infolge einer Entfernung des leichter löslichen; vielmehr nimmt die Gesamtmenge des Schwerlöslichen absolut zu. Auch nimmt das Lösungsmittel, mit Ausnahme beim Ammoniak, keine nennenswerten Mengen gelösten Nickelsalzes auf. b)  $\beta$ -NiS wird durch mehrstündiges Kochen mit 2-n. Essigsäure in  $\gamma$ -NiS verwandelt, wobei zugesetztes Natriumacetat die Umwandlung etwas verzögert. c) Bei Luftzutritt wandelt sich  $\alpha$ -NiS in Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachweislich in  $\beta + \gamma$ -NiS um. So zeigte ein Präparat mit einem anfänglichen Gehalte an  $\alpha$ -NiS von 79% nach dreiviertelstündigem Rühren an der Luft unter gleichzeitiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff nur noch 31%  $\alpha$ -NiS. 7. Für die Darstellung der verschiedenen Formen gilt ganz allgemein, daß sich die löslicheren Formen niemals ganz frei von den schweren löslichen herstellen lassen. Die einzige Form, die man ganz rein gewinnen kann, ist  $\gamma$ -NiS. —  $\alpha$ -NiS wird vorwiegend erhalten, wenn verd. Lösungen von Alkalisulfid in der Kälte und bei Luftabschluß langsam mit verd. Nickelsalzlösungen vermischt werden. Die Präparate lassen sich durch Waschen reinigen, auch mit Alkohol usw. vom Wasser befreien und durch Erhitzen, selbst durch Glühen trocknen, ohne ihren Gehalt an  $\alpha$ -NiS vollständig einzubüßen. —  $\beta$ -NiS entsteht vorwiegend, neben wenig  $\gamma$ -NiS, aber frei von  $\alpha$ -NiS, wenn heiße, mit Essigsäure versetzte Nickelacetatlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ferner bei der Fällung essigsaurer, viel Alkaliacetat enthaltender Nickelsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte, sowie schließlich durch Umwandlung von  $\alpha$ -NiS mittels kalter Essigsäure. —  $\gamma$ -NiS bleibt als Rückstand, wenn Präparate, welche alle drei Formen enthalten, mit 2-n. Salzsäure erschöpfend ausgekocht werden. Es entsteht ferner bei der Fällung nicht zu stark mineral-saurer Nickelsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in der Hitze und endlich durch Umwandlung von  $\beta$ -NiS durch kochende Essigsäure. 8. Unter den Bedingungen der analytischen Praxis bilden sich zunächst alle drei Formen

<sup>287)</sup> Compt. rend. 158, 946 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1735.

<sup>288)</sup> Compt. rend. 158, 122 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 854.

<sup>289)</sup> Compt. rend. 159, 67 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 862.

<sup>290)</sup> Sitzungsber. mediz.-naturwiss. Ges. Münster i. W. 1913; Z. anorg. Chem. 86, 15 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 19 u. 1333.



nebeneinander, und der Gehalt an  $\alpha$ -NiS bzw. an  $\alpha$ - +  $\beta$ -NiS kann durch zweckmäßige Nachbehandlung beseitigt werden. Auch unter gewissen Bedingungen, unter welchen schließlich nur die schwerer löslichen Formen beständig sind, fällt  $\alpha$ -NiS mit aus. Das deutet darauf hin, daß die Bildung der beständigen Formen merklich Zeit braucht, während die Fällung des  $\alpha$ -NiS unvergleichlich viel schneller erfolgt. Bei ungenügender Armut an Nickel- und Schwefelion bleibt die Fällung von  $\alpha$ -NiS ganz aus, z. B. bei der Behandlung des Tartratkomplexes mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung oder bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf geeignete schwerlösliche Nickelverbindungen, wie z. B. Carbonat oder Hydroxyd. Diese Beobachtung erklärt die umwandelnde Wirkung der Luft: Hier wird offenbar primär durch Oxydation Schwefel und Nickelhydroxyd gebildet, welches letztere dann sekundär mit überschüssigem Schwefelwasserstoff  $\beta$ - +  $\gamma$ -NiS liefert. 9.  $\gamma$ -NiS ist mit Bestimmtheit krystallisiert beobachtet worden. Ebenso machen manche Präparate von  $\beta$ -NiS nach Farbe und sonstigen Eigenschaften den Eindruck krystallinischer Beschaffenheit, doch kommen aber möglicherweise beide Formen auch amorph vor.  $\alpha$ -NiS scheint amorph zu sein. Die Annahme, daß hier ein Hydrat vorliegt, ist nach dem Verhalten dieser Form bei der Entwässerung und Trocknung nicht aufrecht zu erhalten. Das etwas verschiedene Verhalten von frischem, feuchtem und getrocknetem bzw. geglühtem  $\alpha$ -NiS ist wohl durch die Oberflächenverkleinerung (Alterung) zu erklären. 10. Es kann sich bei den drei Modifikationen wohl nur um Verschiedenheiten chemischer Natur handeln. Die nächstliegende Annahme ist die, daß die Umwandlung des  $\alpha$ -NiS in  $\beta$ - und weiterhin in  $\gamma$ -NiS ein Polymerisationsvorgang ist. Dafür spricht auch die Langsamkeit, mit der sich die Bildung der schwerer löslichen Formen vollzieht, insbesondere bei ihrer Ausscheidung in  $\alpha$ -NiS-freiem Zustande aus homogenen Lösungen. 11. Der Widerspruch im Verhalten des Nickelsulfides gegen Säuren ist nur scheinbar, denn es ergibt sich, daß a) frischgefälltes Nickelsulfid in verd. Mineralsäuren keineswegs unlöslich, sondern teilweise, oft größtenteils, leichtlöslich ist; b) schwerlösliches Nickelsulfid auch aus sauren, ja sogar ziemlich stark mineral-sauren Lösungen, allerdings zum Teil sehr bedeutend verspätet, mit Schwefelwasserstoff ausfällt; c) Fällungen der letztgenannten Art identisch sind mit den Rückständen, welche bei der Behandlung von frischgefälltem Nickelsulfid mit Säuren entsprechender Konzentration übrig bleiben.

Mit M. Waehlert ermittelte K. Friedrich<sup>291)</sup> den Verlauf der Löslichkeitskurve für das System Kupfer — Cuprosulfid bis zu 1485°. Gefunden wurde, daß die Löslichkeitskurve in die Liquiduskurve bei 96 bis 97% Cuprosulfid einmündet, und daß der Scheitel oberhalb 1500° liegt. Zwischen flüssigem Cuprosulfid und Kupfer stellt sich das Gleichgewicht in verhältnismäßig kurzer Zeit ein.

K. Friedrich<sup>292)</sup> hat mit C. Mousset eingehende thermische, sowie thermisch- und optisch-metallographische Untersuchungen über die Grundlagen des Orfordprozesses ausgeführt. Bei dem Orfordprozeß werden unter Zuhilfenahme von Schwefelnatrium, welches aus Natriumsulfat und Kohle erzeugt wird, Nickel und Kupfer in Form der Sulfide voneinander getrennt. Hierbei vereinigt sich das Schwefelnatrium mit der Hauptmenge des Schwefelkupfers und bildet mit diesem eine leichte flüssige Schmelze, in welche auch ein Teil vom Schwefelnickel geht; der größere Teil des Schwefelnickels scheidet sich dagegen mit einem geringeren Teile von Schwefelkupfer zusammen aus und setzt sich infolge seines höheren spez. Gewichts zu Boden. Die geschmolzenen Massen, welche in einen Behälter abgestochen und der Abkühlung überlassen werden, trennen sich in zwei Schichten, und zwar in die sog. Deckschichten oder Köpfe (tops), und die Bodenschichten oder Böden (bottoms), welche nach dem Erstarren leicht für sich abgehoben werden können. Die durch einmaliges Schmelzen

erhaltenen Schichten erfahren nach gewissen Zwischenarbeiten dieselbe Behandlung mehrere Male, bis die Bodenschichten genügend arm an Kupfer und die Deckschichten genügend arm an Nickel geworden sind, so daß nunmehr deren weitere Verarbeitung auf Nickel, bzw. Kupfer erfolgen kann. Untersucht wurde zunächst das System Natrium — Schwefel, und es ergab sich, daß im flüssigen Zustande die beiden Elemente von Na<sub>2</sub>S bis zur Zusammensetzung Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in allen Verhältnissen vollkommen miteinander mischbar sind; jenseits von Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub> scheint Schichtenbildung einzusetzen. An dem Aufbau der aus dem Feuerfluß erstarrten Schwefelschmelzen sind von den bisher in der Literatur angegebenen und bei Anwendung von höheren Temperaturen erhaltenen Schwefelnatriumverbindungen sämtlich beteiligt: Na<sub>2</sub>S, Na<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, und als neu konnten die Verbindungen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Na<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, Na<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, Na<sub>4</sub>S<sub>9</sub> sowie wahrscheinlich auch Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub> nachgewiesen werden. Mischkrystallfelder in größerem Umfange sind nicht vorhanden. — Was weiter die Systeme Schwefelkupfer — Schwefelnickel, und zwar Cu<sub>2</sub>S — Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>S — Ni<sub>2</sub>S, anbetrifft, so sind die Komponenten im flüssigen Zustande vollkommen mischbar, während im festen Zustande praktisch vollkommene Nichtmischbarkeit herrscht. Verbindungen zwischen dem Cuprosulfid einerseits und den beiden Schwefel-Nickelverbindungen andererseits sind an dem Aufbau der erstarrten Mischungen nicht beteiligt. — In dem Systeme Natriumsulfid — Cuprosulfid zeigen die Schmelzen im flüssigen Zustande vollkommene Mischbarkeit. Im festen Zustande wurde die Existenz der Verbindung Na<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S nachgewiesen, welche primär bzw. sekundär — im Form eines Eutektikums — zusammen mit einer der beiden Komponenten am Aufbau erstarrter Natrium-Kupfersulfidschmelzen beteiligt ist; eine praktisch bedeutende Löslichkeit zwischen dieser Verbindung und den reinen Komponenten im festen Zustande ist nicht vorhanden. — Bei der Untersuchung des Systems Schwefelnatrium — Schwefelnickel, und zwar wiederum Na<sub>2</sub>S — Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>S — Ni<sub>2</sub>S, wurde festgestellt, daß die Schmelzen zwischen Natriumsulfid und den beiden Nickelsulfiden im flüssigen Zustande beschränkte Mischbarkeit zeigen, während im festen Zustande vollständige Nichtmischbarkeit besteht. Verbindungen der Sulfide untereinander sind am Aufbau erstarrter Schwefelnatrium-Schwefelnickelmischungen nicht beteiligt. Da in den erstarrten Natrium-Kupfersteinen die Existenz einer Verbindung, Na<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S nachgewiesen worden ist, so muß man damit rechnen, daß diese Verbindung auch schon im flüssigen Zustande beim Orfordprozeß eine Rolle spielt.

Erhitzt man Scandiumsulfat im trockenen Schwefelwasserstoffstrom, so geht es, wie Franz Wirth<sup>293)</sup> fand, in Scandiumsulfid über. Das Sulfid entspricht der Zusammensetzung Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ist bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb, in der Hitze gelb bis gelbbraun und an trockener Luft, selbst bei etwa 100°, ziemlich beständig. Beim Erhitzen an der Luft färbt es sich, offenbar infolge Abspaltung von Schwefel, intensiv gelb.

Über das elektro-motorische Verhalten von löslichen Sulfiden hat Roger C. Wells<sup>294)</sup> gearbeitet. Es ist bekannt, daß Schwefelionen ein beträchtliches Reduktionsvermögen besitzen, und dementsprechend ist auch anzunehmen, daß eine Platinelektrode, welche in die Lösung eines löslichen Sulfides taucht, ein Reduktionspotential zeigt. Zu dessen Ermittlung stellte Wells Ketten von der Form:

Kalomelektrode | Lösung des Sulfides | Platin

zusammen und fand, daß das Potential der Platinelektrode um so mehr nach der Zinkseite liegt, je größer die Konzentration der Schwefelionen ist. In sauren Lösungen, in welchen bei der Reduktion durch Schwefelionen die Bildung von festem Schwefel eintritt, gehorcht das Potential, bezogen auf den absoluten Nullpunkt des Potentials, der Formel:

$$\varepsilon = -0,26 - 0,029 \log (S'')$$

In alkalischen Lösungen bildet sich nicht fester Schwefel,

<sup>291)</sup> Metall u. Erz **10**, 976 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 747.

<sup>292)</sup> Metall u. Erz **11**, 79, 160 u. 196 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2072; Angew. Chem. **27**, II, 90, 443 u. 679 [1914].

<sup>293)</sup> Z. anorg. Chem. **87**, 1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 300.

<sup>294)</sup> J. of Physical Chem. **18**, 510 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 750.

sondern ein lösliches Polysulfid. In einem gewissen Konzentrationsbereiche von Natriumsulfidlösungen scheinen, wie die Potentialmessungen zeigen, die Ionen von Natriumsulfid und von Natriumtetrasulfid potentialbestimmend zu sein.

Mit Telluriden beschäftigten sich L. M. Dennis und R. P. Anderson<sup>295</sup>). Zinktellurid wurde als braunrote, leicht zersetzliche Masse und Eisentellurid in Form eines schwarzen Produktes gewonnen. Antimontellurid stellt eine zinnweiße, an der Luft, sowie in kalter verd. Salzsäure beständige Substanz dar. Das durch Zusammenschmelzen von Magnesium und Tellur bereitete Magnesiumtellurid wird als reinweiße Masse erhalten und durch feuchte Luft unter Bildung von Tellurwasserstoff zersetzt, welcher letzterer dann durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydiert wird. Mit Wasser bzw. verd. Salzsäure reagiert Magnesiumtellurid unter Bildung eines Gemenges von Tellurwasserstoff und Wasserstoff. Aluminiumtellurid endlich bildet sich beim Zusammenschmelzen von Aluminium und Tellur bei Rotglut unter heftig explosionsartig verlaufender Reaktion und stellt eine braune Masse dar, welche durch feuchte Luft leicht zersetzt wird. Sie erleidet unter dem Einfluß von Wasser oder verd. Salzsäure in heftig und unter Wärmeentwicklung verlaufender Reaktion Zersetzung, welche zur Bildung eines aus Wasserstoff und Tellurwasserstoff bestehenden Gasmischtes führt.

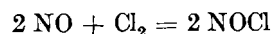
#### Halogenide<sup>296</sup>).

Max Trautz<sup>297</sup>) maß die Geschwindigkeit der Bildung von Nitroxylchlorid aus Stickoxyd und Chlor

<sup>295</sup>) J. Am. Chem. Soc. **36**, 882 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 116.

<sup>296</sup>) Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von J. Barlot und E. Chauvenet, Compt. rend. **157**, 1153 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 294; A. Bouzat und E. Chauvenet, Compt. rend. **158**, 40 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 859; H. Braune und F. Koref, Z. anorg. Chem. **87**, 175 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 522; J. N. Brönstedt, Z. f. Elektrochem. **20**, 554 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1423; E. Chauvenet, Compt. rend. **158**, 128 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 856; C. W. Cook, Am. J. science [Silliman] **4**, **38**, 142 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1422; Marcel Delépine, Compt. rend. **158**, 264 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 954; Demassieux, Compt. rend. **158**, 183 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 858; A. Dorochevski und S. Dworschanskich, J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 371 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2136; Fr. Fichter und Emil Müller, Chem.-Ztg. **38**, 693 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 658; Angew. Chem. **27**, II, 672 (1914); H. W. Foote und Blair Saxton, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1695 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1028; Hans Gernsky, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **36**, 513 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 519; A. Guntz und A. A. Guntz jun., Compt. rend. **157**, 977 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 175; W. Herz Z. anorg. Chem. **86**, 338 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1872; W. Herz und W. Paul, Z. anorg. Chem. **85**, 214 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 951; Adolf Heydweiller, Z. anorg. Chem. **88**, 103 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1095; Hoesch & Co., Sulfitecellulosefabrik, D. R. P. 279 998 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1291; Angew. Chem. **27**, II, 708 (1914); K. A. Hofmann und Kurt Höschke, Ber. **47**, 238 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 743; K. A. Hofmann, Fritz Quoss und Otto Schneider, Ber. **47**, 1991 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 562; Harry N. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **36**, 784 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 858; S. J. Kalandyk, Proc. Roy. Soc. **90**, A, 634 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1341; E. Korreng, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **37**, 51 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 610; Rudolf van der Leeden, D. R. P. 267 867 (1913); 278 259 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 197; II, 964; Angew. Chem. **27**, II, 48 u. 708 (1914); Th. Liebisch und E. Korreng, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914, 192; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1151; G. Rack, Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1914, 326; Chem. Zentralbl. 1914, II, 202; J. D. Riedel, D. R. P. 276 976 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 551; Angew. Chem. **27**, II, 529 (1914); L. Rotinjan und W. Suchodski, Z. physikal. Chem. **87**, 635 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 608; P. Sachs und L. Vannino, Z. anal. Chem. **53**, 154 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1159; Carlo Sandonnini, Gazz. chim. ital. **44**, I, 290 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1871; C. Sandonnini und G. Scarpa, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **5**, **22**, II, 517 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 615; G. Scandonnini, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **5**, **23**, I, 959 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 818; Walter Schaefer, N. Jahrb. f. Mineral. 1914, I, 15; Chem. Zentralbl. 1914, I, 741; K. A. the Sudhaus, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **37**,

bei Temperaturen zwischen 18 und 300° durch Bestimmung der Druckänderung bei konstantem Volumen und stellte fest, daß die Reaktion nach der dritten Ordnung, im Sinne der Gleichung:



verläuft. Die Geschwindigkeit steigt mit der Temperatur nur verhältnismäßig wenig; der Temperaturkoeffizient beträgt für 10° nur 1,2.

Zur Beantwortung der Frage, ob sich die Fluorsulfosäure zur Darstellung von Sulfuryl-, Chromyl- und Manganylfluorid verwenden lasse, hat Otto Ruff<sup>298</sup>) eingehende Versuche angestellt, welche zu den folgenden Ergebnissen führten: 1. Die Versuche zur Bereitung von Sulfurylfluorid aus Fluorsulfosäure zeigten, daß die Fluorsulfosäure im Gegensatz zu den Angaben von Thorpe und Kirmann<sup>299</sup>) eine außerordentlich temperaturbeständige Verbindung ist, welche selbst bei 900° noch keine Zerlegung erfährt, des weiteren aber auch, daß diese Verbindung durch Schwefel schon bei ihrer Siedetemperatur zu Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff zersetzt wird. 2. Nach älteren Literaturangaben entsteht ein Chromfluorid von der Zusammensetzung  $\text{CrO}_2\text{F}_2$  oder  $\text{CrF}_6$  als Gas oder als leicht siedende blutrote Flüssigkeit beim Erhitzen von Kaliumdichromat oder Bleichromat mit Calciumfluorid und Schwefelsäure. Bei der Nachprüfung dieser Angaben erhielt Ruff einen in fester Form roten, bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoff, welcher beim Austritt in die Luft hellrote, schneeige Flocken bildete, wobei gleichzeitig ein weißer, glasätzender Dampf auftrat. Die Ausbeute wurde besser, wenn statt des Flußspates und der Schwefelsäure Fluorsulfosäure angewandt wurde. Da diese mit Natriumchromat sehr heftig reagiert, und da durch die Wärmeentwicklung die unbekannte Verbindung offenbar zerstört wird, wurden Kaliumdichromat und Chromtrioxyd benutzt, die unter guter Kühlung in die in einer Platinretorte befindliche Fluorsulfosäure eingetragen wurden. Beim Erwärmen der Fluorsulfosäure entwickelte sich das chromhaltige Gas und destillierte zusammen mit Fluorwasserstoff in die Vorlage. Das durch Titanetetrachlorid vom Fluorwasserstoff befreite Kondensat enthielt einen leichter (unter 20°) flüchtigen und einen schwerer (gegen 20°) flüchtigen, chromfreien, farblosen, an der Luft weiße Dämpfe bildenden Bestandteil, dessen Menge mit der Zeit immer größer zu werden schien. Die Versuche lehren, daß die Spekulationen über die Zusammensetzung des roten Gases jeder analytischen Unterlage entbehren. 3. Beim Übergießen von Kaliumpermanganat mit Fluorsulfosäure und schwachem Erwärmen entweicht aus der Mischung ein prächtig violette Dämpfe bildendes Gas, welches sich, in die Luft austretend, unter Abscheidung brauner Flocken (wohl von Mangandioxyd) zersetzt. Das Gas explodiert bei der geringsten Erschütterung oder stärkeren Erwärmung, auch bei der Berührung mit oxydablen Substanzen, und konnte deshalb nicht einmal fraktioniert werden. Es ist darum ungewiß, ob es Fluor als wesentlichen Bestandteil enthält, nicht einmal unmöglich, daß man es hier einfach mit Manganheptoxyd zu tun hat.

In den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>300</sup>) ist gefunden worden, daß es ohne Anwendung starker Kühlung bei Temperaturen von 10–15° und ohne Anwendung erhöhten Druckes gelingt, Schwefelsäureanhydrid mit Schwefeldichlorid fast quantitativ zu Thio-

1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 615; Orlando Summer, D. R. P. 272 610 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1614; Angew. Chem. **27**, II, 304 (1914); C. Tubandt und Erich Lorenz, Z. physikal. Chem. **87**, 513 u. 543 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 913 u. 914; William Ernest Stephen Turner und Crellyn Colgrave Bissett, J. Chem. Soc. **103**, 1904 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 333; Erhard Vortisch, N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **38**, 185 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1027 und Lothar Wöhler, Z. anal. Chem. **53**, 375 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2144.

<sup>297</sup>) Z. anorg. Chem. **88**, 285 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1422.

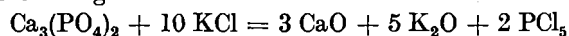
<sup>298</sup>) Ber. **47**, 656 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1243.

<sup>299</sup>) Z. anorg. Chem. **3**, 63 (1893).

<sup>300</sup>) D. R. P. 275 378 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 275; Angew. Chem. **27**, II, 433 (1914).

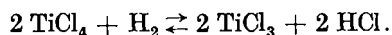
nylchlorid umzusetzen, wenn man die beiden Stoffe in Gegenwart geeigneter Katalysatoren — als solche eignen sich besonders Chloride, wie Antimontrichlorid, Quecksilberchlorid usw. — miteinander reagieren läßt. — Ebenfalls in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>301)</sup> wurde gefunden, daß man Thionylchlorid in einfacher Weise und mit guter Ausbeute erhalten kann dadurch, daß man Schwefel oder Schwefelmonochlorid mit Chlor und Chlorsulfonsäure oder Schwefeldichlorid mit dieser Säure behandelt. Die Bildung des Thionylchlorides unter diesen Bedingungen kann durch Zusatz eines geeigneten Katalysators, wie Antimon- oder Quecksilberchlorid, beschleunigt werden.

Zur Herstellung von Phosphorpentachlorid erhitzt Samuel Peacock<sup>302)</sup> tertiäres Calciumphosphat und Alkalichlorid in einem luftdicht geschlossenen Behälter. Bei dieser Arbeitsweise findet Umsetzung im Sinne der Gleichung:



bei einer Temperatur von 1100° mit großer Geschwindigkeit statt.

Über Reduktionen der flüssigen, wasserfreien Chloride der Gruppen 3–5 des periodischen Systems in der umgekehrten Chlorknallgasflamme haben Friedrich Meyer und Hans Kerstein<sup>303)</sup> gearbeitet und gefunden, daß sich in der Flamme entsprechend der Temperatur und der Konzentration an Chlorwasserstoff bzw. Wasserstoff Gleichgewichte zwischen den einzelnen Reduktionsstufen ausbilden. Bisweilen erhält man das einheitliche Reaktionsprodukt, wie beim Titantrichlorid und Arsentrichlorid, quantitativ; bei anderen Stoffen ergeben sich, trotzdem die Reduktion nicht vollständig verläuft, einheitliche Produkte, wenn das Ausgangsmaterial, wie das Titantrichlorid leicht flüchtig ist; bei den meisten anderen kann man die Produkte gegebenenfalls durch Nachbehandlung trennen. Von Einzelheiten der Ergebnisse seien die folgenden kurz hervorgehoben. 1. In einem Gemisch von Borchlorid und Wasserstoff bewirkt der elektrische Flammenbogen Reduktion zu elementarem Bor mit einer Ausbeute von etwa 40%. Bei der fast 2000° tiefer liegenden Temperatur der umgekehrten Flamme liegt das Gleichgewicht bereits derartig, daß eine Abscheidung von Bor nicht mehr erfolgt; das Borchlorid bleibt also unverändert. 2. Die Reduktion von Kohlenstofftetrachlorid in der umgekehrten Flamme erfolgt unter Abscheidung eines fein verteilten, sehr voluminösen Kohlenstoffes, welcher etwas Chlor und Wasserstoff enthält und auch bei 600° in der Luftleere nicht vollständig rein erhalten werden kann. Die Bindung der Kohlenstoffatome in diesem Reduktionsprodukt ist ringförmig, wie es die Oxydation durch rauchende Salpetersäure und die dadurch bedingte Bildung von Mellithsäure beweist. 3. Bei Siliciumtetrachlorid erfolgt keine Abscheidung eines festen Reduktionsproduktes. 4. Wasserstoff und Titantrichlorid reagieren bei Rotglut unter Bildung von violetter Titantrichlorid im Sinne der Gleichung:

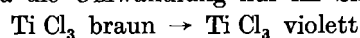


Die gleiche Reduktion gelingt unter den hier eingehaltenen Bedingungen schnell und leicht mit einer Ausbeute bis zu 70%. Die Reaktion wird durch die gewaltige Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes, welche bis zu 100 pro Sek. gesteigert wurde und das Reaktionsprodukt in Bruchteilen von  $\frac{1}{100}$  Sek. aus dem Bereiche der Flamme brachte, wo es sich dann infolge der hohen spezifischen Wärme des Wasserstoffes schnell abkühlte, begünstigt. 5. Die direkte Reduktion von Zinntetrachlorid verläuft quantitativ unter Bildung des Dichlorides. 6. Phosphortrichlorid verwandelt sich in Gegenwart von überschüssigem Chlor in Phosphorpentachlorid, und dieses liefert in der umgekehrten Flamme ein rotes, dem Schenkschen Phos-

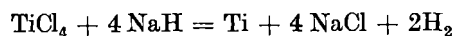
phor sehr ähnliches Produkt, welches zu 92–94% aus Phosphor besteht und wie jener auch noch etwas Phosphorchlorid enthält. 7. Bei Arsentrichlorid erhält man nahezu vollständig reines Arsen. 8. Antimonpentachlorid liefert in der umgekehrten Flamme ein grauschwarzes, lockeres Pulver, welches zu 93% aus schwarzem Antimon, zu 7% aus Antimontrichlorid besteht. 9. Vanadintetrachlorid ergibt ein violettes, außerordentlich voluminöses Pulver von der Farbe des Vanadintrichlorids; der Analyse nach liegt ein Gemisch aus 80% Di- und 20% Trichlorid vor. Wahrscheinlich geht die Reaktion primär bis zum Dichlorid, doch bildet sich in einer kälteren Zone der Flamme Trichlorid bzw. auch Tetrachlorid zurück, welches letzteres mit dem Dichlorid unter Bildung von Trichlorid reagiert.

Bei der Elektrolyse von Bariumchloridlösungen mit Quecksilberkathoden ist es nach Versuchen, welche J. Weizerauf Veranlassung von P. Fedotiew<sup>304)</sup> ausgeführt hat, am zweckmäßigsten, nach dem Schema von Kellner-Solvay zu arbeiten; die Zerlegung des Amalgams ist unter Erwärmen, z. B. auf 60° durchzuführen, worauf die so erhaltene Lösung beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur direkt Barytkristalle abscheidet. Die geringe Löslichkeit von Baryt bei gewöhnlicher Temperatur macht das Verfahren von Castner unter den angegebenen Bedingungen wenig geeignet, doch lassen sich nach dieser Methode bei 40–50° und bei ununterbrochener Zirkulation der Flüssigkeit durch die Kathodenkammern auch bei mäßiger Spannung Lösungen erhalten, aus welchen sich dann beim Abkühlen Krystalle von Bariumhydroxyd abscheiden. Bei den beiden Modifikationen des Verfahrens mit Quecksilberkathoden übt eine Erhöhung der Kathodenstromdichte einen günstigen Einfluß auf die Stromausbeute aus. Da das Bariumamalgam im Vergleich zu demjenigen der Alkalimetalle gegen Wasser beständiger ist, kann man bei dem Arbeiten mit Bariumchlorid die gleichen Ergebnisse erzielen bei Anwendung geringerer Stromdichten, als wie bei der Alkalichloridelektrolyse.

Das bei Einwirkung der dunklen Entladung auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantrichloriddampf sich kondensierende braune Produkt ist, wie eine von F. Böck und L. Moser<sup>305)</sup> veröffentlichte Untersuchung lehrt, eine energiereichere Form des Titantrichlorides. Sie steht, da die Umwandlung nur im Sinne:



möglich ist, im Verhältnis der Monotropie zum bekannten violetten Titantrichlorid. — Um die schwer schmelzbaren Metalle, wie Titan und Vanadium, in von Eisen, Silicium und Sauerstoff vollständig freiem Zustande zu erhalten, unterwirft Maurice Billy<sup>306)</sup> die Tetrachloride,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{VdCl}_4$ , bei 400 bis 420° der Reduktion durch Natriumhydrid, welche im Sinne der folgenden Gleichung:



verläuft. Das Natrium befindet sich in einem mit einer 10–15 mm hohen Schicht von geschmolzenem Natriumchlorid ausgekleideten Porzellanschiffchen, und die Umsetzung wird in einem ganz aus Glas bestehenden Apparate vorgenommen.

Bringt man sehr feinpulverisiertes Mangan in Gegenwart von wasserfreiem Äther mit der berechneten Menge von Brom zusammen und erhitzt das Ganze unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich, wie F. Duceiliez und A. Raynaud<sup>307)</sup> beobachteten, eine orangegelbe, halbflüssige Masse aus, welche sich beim Trocknen über Schwefelsäure in glänzende, durchsichtige Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{MnBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  verwandelt. Diese Verbindung raucht an

<sup>304)</sup> Z. anorg. Chem. **96**, 325 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1872.

<sup>305)</sup> Wiener Monatshefte **34**, 1825 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 953.

<sup>306)</sup> Compt. rend. **158**, 578 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1334.

<sup>307)</sup> Compt. rend. **158**, 576 u. 2002 (1914); Bl. Soc. chim. [4] **15**, 273 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1332; II, 609.

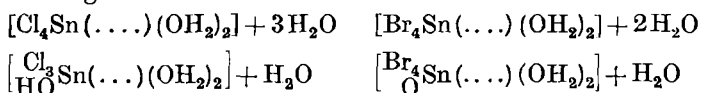
<sup>301)</sup> D. R. P. 279 076 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1133; Angew. Chem. **27**, II, 623 (1914).

<sup>302)</sup> D. R. P. 276 024 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 364; Angew. Chem. **27**, II, 364 (1914).

<sup>303)</sup> Ber. **47**, 1036 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1811.

der Luft, ist sehr zerfließlich und geht beim Erhitzen oder bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Laufe von 14 Tagen in das weiße, wasserfreie und pulverförmige Manganobromid,  $\text{MnBr}_2$ , über. Mangan und Brom vereinigen sich in wasserfreiem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch nicht in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Feinpulverisiertes Kobalt, welches mit Brom erst bei dessen Siedepunkte reagiert, bildet mit Brom in Gegenwart von Äther im Kältegemisch eine grüne, unbeständige Verbindung von butterartiger Konsistenz und von der Zusammensetzung  $\text{CoBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . In Gegenwart von Benzol oder analogen Kohlenwasserstoffen vollzieht sich die Reaktion weit langsamer, auch tritt sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch in der Wärme gleichzeitig eine Bromierung des Kohlenwasserstoffes ein. Bei 80–90° erfolgt die Bromierung des Kobalts und des Benzols auch im Verlaufe von 3 Stunden nur teilweise; das Kobalt entwickelt bei dieser Reaktion keine katalytischen Eigenschaften. — Die analoge Verbindung des Nickels,  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , ist hellgelb, beständiger als die Kobaltverbindung und zersetzt sich wie jene in der Hitze zu dem wasserfreien Bromid. Das wasserfreie, grüne Kobaltbromid erweist sich als sehr stark hygroskopisch.

Mit E. Müller und E. Pros arbeitete Paul Pfeiffer<sup>308</sup> über die Hydrolyse des Zinnchlorides und -bromides und beobachtete, daß sich hydrolytische Übergangsstufen zwischen Zinnhalogenidhydraten und der Zinnsäure isolieren lassen. Schüttelt man die frisch bereiteten, nicht zu sehr verdünnten wässrigen Lösungen der Zinnhalogenide mit Äther aus und läßt diesen dann verdunsten, so hinterbleiben krystallinische Krusten, die beim Lösen in Äther und Ausfällen mit Ligroin Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und  $\text{SnBr}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  liefern und beim Umkrystallisieren aus Wasser die ätherfreien basischen Salze  $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnBr}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ergeben. Die Leitfähigkeitsbestimmungen lehren, daß sich die Hydrate  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnBr}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in bezug auf die Größe der elektrolytischen Leitfähigkeit vollständig den Zinntetrahalogeniden anschließen. Auch die basischen Halogenide sind in wässriger Lösung keine normalen Elektrolyte, denn ihre molaren Leitfähigkeiten sind noch kleiner als die der entsprechenden Tetrahalogenide. Hiernach gehören die Verbindungen  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sowie  $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnBr}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nicht zu den Aquosalzen, sondern zu den reinen Anlagerungsverbindungen, und es ist anzunehmen, daß die freien Koordinationsstellen der Zinnatome in den Halogeniden  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{SnCl}_3\text{OH}$  und  $\text{SnBr}_3\text{OH}$  bei diesen Verbindungen durch Wassermoleküle besetzt sind. Wie aus der Zusammensetzung der Doppelsalze der Zinnreihe und der Verbindungen der Zinntetrahalogenide mit Äther, Alkylsulfiden, Estern usw. hervorgeht, besitzt Zinn die Koordinationszahl 6. Demnach sind den Hydraten die folgenden Formeln:



zuzuschreiben, und man muß annehmen, daß die überschüssigen Wassermoleküle von den Wasserstoffatomen des direkt am Zinn befindlichen Wassermoleküls gebunden werden, so daß Polywassermoleküle vorhanden sind. Erwärmt man Zinntetrachlorid oder -bromid mit Methyl- oder Äthylalkohol, so bilden sich nicht die unter Kühlung entstehenden Additionsprodukte, sondern es tritt Substitution ein. Diese Alkoholyseprodukte von der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{SnX}_3\text{OR}$ , ROH sind offenbar den oben angeführten primären Hydrolysenprodukten an die Seite zu stellen, so daß auch in diesem Falle angenommen werden muß, daß alle 3 Chloratome in direkter Bindung mit dem Zinnatom stehen. Die Alkoholyse des Zinntetrachlorides ist demnach ein Vorgang, bei welchem primär eine Addition von Alkohol und sekundär eine intramolekulare Abspaltung von Chlorwasserstoff stattfindet. Von der Alkoholyse der Zinnsalze

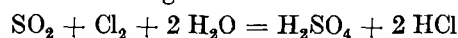
unterscheidet sich die Hydrolyse dieser Verbindungen im wesentlichen nur dadurch, daß bei letzterem Vorgange nach und nach sämtliche Halogenatome substituiert werden.

Nach den Untersuchungen von A. Schukarew<sup>309</sup> gibt ein reagierendes Gemisch von Eisenchlorid- und Kaliumjodidlösung mit zwei elektrochemisch identischen Platinplatten als Elektroden einen von der größeren zur kleineren Platinplatte fließenden Strom. Wird das galvanische Element in ein Magnetfeld gebracht, und zwar so, daß die Platten nicht symmetrisch zur Zentrallinie des Feldes stehen, so erhält man eine zusätzliche EMK. magnetischen Ursprungs.

In der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik<sup>310</sup> ist beobachtet worden, daß es in sehr einfacher Weise gelingt, bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalichloriden die Wanderung der Hydroxylionen selbst bei hoher kathodischer Alkalikonzentration in ausgezeichneter Weise zurückzudrängen dadurch, daß man ein System von zwei oder mehr Filterdiaphragmen verwendet, die räumlich voneinander getrennt sind, und die vom Elektrolyten sämtlich in gleicher Richtung von der Anodenseite her nach der Kathode zu durchspült werden. Es ist dabei nicht unbedingt erforderlich, daß die gesamte Elektrolytmenge, welche an der Kathode abgezogen wird, auch alle Filter durchströmt. Es genügt, wenn dies nur bei einem Filter der Fall ist; bei den anderen kann man ohne wesentliche Einbuße an Ausbeute bis auf ein Minimum an Strömung zurückgehen.

Von Untersuchungen allgemeinen Inhaltes sind schließlich noch die folgenden zu verzeichnen.

Ein von Otto Konrad Zwingenberger<sup>311</sup> ausgearbeitetes Verfahren zur Herstellung von Metallchloriden aus Metall und Chlorgas ist dadurch gekennzeichnet, daß man außer dem gasförmigen Chlor in das das Metall enthaltende Reaktionsgefäß noch solche Gase oder vergasbare Substanzen einleitet, welche entweder für sich allein oder mit Hilfe des Chlors eine Zerlegung des im Reaktionsgefäße vorhandenen Wassers unter Bildung von neuen Produkten verursachen. Man setzt z. B. dem Chlorgase eine solche Menge von gasförmigem Schwefeldioxyd hinzu, daß man am Ende der Oxydation einen mäßigen Überschuß an letzterem Gase in das Reaktionsgefäß eingeleitet hat, als zur Elimination des Wassers nach der Gleichung:



notwendig ist. Als vergasbare Substanzen kommen außer Schwefeldioxyd besonders die anorganischen und organischen Säurechloride und gewisse Säureanhydride in Betracht.

Die Einwirkung von Chloroform auf Metallsulfate bietet, wie Auguste Conduché<sup>312</sup> zeigen konnte, eine Möglichkeit zur Darstellung von wasserfreien Chloriden. Läßt man nämlich Dämpfe von Chloroform im Kohlensäurestrom auf getrocknete und im Kohlensäurestrom ihres Krystallwassers beraubte Sulfate einwirken, so werden dieselben unter Entwicklung von weißen Dämpfen in die entsprechenden Metallchloride verwandelt. Die Reaktion beginnt mit Kupfersulfat bei 250°, mit Nickel- und Ferrosulfat bei 300°, mit Mangan- und Bleisulfat bei 350°, mit Aluminiumsulfat bei 400°, mit Magnesiumsulfat bei 450°, mit Barium- und Calciumsulfat bei 500° und mit Natriumsulfat bei über 500°. Mit Cuprisulfat bildet sich bei 280–300° wasserfreies Cuprichlorid, von 400° ab daneben aber auch Cuprochlorid, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Die Bildung des Cuprochlorides ist nicht nur auf eine Dissoziation des Cuprichlorides, sondern auch auf die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Chloroform zu-

<sup>309</sup> Physikal. Ztschr. 15, 670 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1415.

<sup>310</sup> D. R. P. 268 816 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 435; Angew. Chem. 27, II, 123 [1914].

<sup>311</sup> D. R. P. 273 763 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1981; Angew. Chem. 27, II, 398 [1914].

<sup>312</sup> Compt. rend. 158, 1180 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 196.

<sup>308</sup> Z. anorg. Chem. 87, 235 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 16.

rückzuführen. Das Chloroform wirkt wie ein Gemenge von Chlor und Chlorwasserstoff und führt unter bestimmten Temperaturverhältnissen zu verschiedenen Chlorierungsstufen eines und desselben Metalles. So bildet sich, gleichviel ob man vom Ferro- oder vom Ferrisulfat ausgeht, immer ein Gemisch von Ferro- und Ferrichlorid, aus welchem das letztere leicht wegsublimiert werden kann.

Ein Verfahren zur Herstellung wasser- und oxydchloridfreier Chloride der seltenen Erden hat sich die Deutsche Gasglühlicht-Aktiengesellschaft (Auergesellschaft)<sup>313)</sup> patentieren lassen. Man verwendet für die Elektrolyse der seltenen Erdmetalle fast ausschließlich die wasserfreien Chloride, und diese müssen, um sich zur Elektrolyse zu eignen, möglichst frei von Oxychlorid sein. Wie durch das Patent gezeigt wird, kann man dem Gemenge von wasserfreiem Chlorid und Oxychlorid, das man beim Erhitzen der wasserhaltigen Chloride gewinnt, das Oxychlorid am bequemsten dadurch entziehen, daß man das Gemenge mit Alkohol, welcher jedoch nur sehr geringe Mengen von Wasser enthalten darf, behandelt. Der Alkohol nimmt die wasserfreien Chloride auf und kann nach der Trennung vom ungelösten Oxychlorid abgedunstet, also wiedergewonnen werden, wobei das wasserfreie Chlorid hinterbleibt, dessen Gehalt an Resten von organischer Substanz durch Überleiten von Luft unter Erhitzen entfernt werden kann.

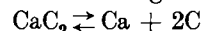
#### Phosphide, Boride und Carbide<sup>314)</sup>.

Durch Erhitzen von feinzerteiltem Chrom mit Phosphor im zugeschmolzenen Rohre stellten Th. Dieckmann und O. Hanf<sup>315)</sup> das Phosphid  $\text{Cr}_2\text{P}_3$  dar, aus welchem sich durch Abdestillieren des Metalloides weiter die Verbindung  $\text{CrP}$  bereiten ließ. — In weiterer Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Manganphosphide haben S. Hilpert und Th. Dieckmann mit O. Hanf<sup>316)</sup> ermittelt, daß die Verbindung mit dem höchsten Gehalte an Phosphor der Zusammensetzung  $\text{MnP}_2$  entspricht, und daß sich aus diesem Produkte durch Abdestillieren des Phosphors die Verbindung  $\text{MnP}$  erhalten läßt. Beide Phosphide sind schwarzgraue Pulver, welche gegen nichtoxydierend wirkende Säuren unempfindlich sind und auch von Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen werden. Sie verbrennen beim Erhitzen an der Luft ähnlich wie Phosphor zu tief schwarzem Pulvern, welche auffallenderweise stark ferromagnetisch sind. Es handelt sich hier nicht um Einschlüsse von unverändertem Phosphor, denn die Oxydationsprodukte sind stärker ferromagnetisch als die Phosphide selbst und besitzen einen niedrigeren Umwandlungspunkt als diese.

Erhitzt man sog. amorphes Bor mit Magnesium in einem Strome von Wasserstoff auf Rotglut, so erhält man nach den Versuchen von Rames Chandra Ray<sup>317)</sup> ein Gemisch, bestehend aus dem Magnesiumborid,  $\text{Mg}_3\text{B}_2$ , und Magnesiumoxyd. Ein anderes Borid entsteht unter diesen Versuchsbedingungen nicht. Beim Erhitzen verliert das Borid Magnesium, während das Bor größtenteils im kristallisierten Zustande zurückbleibt.

Daß sich Calciumcarbid bei starkem Erhitzen zersetzt, ist lange bekannt, doch war der Mechanismus dieser Zersetzung bisher experimentell noch nicht aufgeklärt worden. Durch eine von E. Briner und A. Kuhne<sup>318)</sup> ausgeführte diesbezügliche Untersuchung wird die früher von anderer Seite gelegentlich aufgestellte Hypothese,

nach welcher sich bei dieser Zersetzung ein Subcarbid bilden solle, widerlegt. Es ergab sich nämlich, daß das Erhitzungsprodukt mit Wasser und Säuren nur Acetylen entwickelt und auch keinen festen Kohlenwasserstoff hinterläßt, denn das unter der Einwirkung von Säuren zurückbleibende Pulver besteht aus reinem Kohlenstoff. Andererseits enthält das erhitzte Carbid aber auch kein metallisches Calcium, da es, mit Wasser behandelt, keine Spur von Wasserstoff entwickelt. Das abgeschiedene Calcium tritt nämlich entweder mit den Wandungen des Porzellangefäßes oder mit den Bestandteilen der Luft in Reaktion. Führt man die Erhitzung in einem luftleer gepumpten, geschlossenen Rohre aus, welches nur zu einem Teile erhitzt wird, so findet sich in dem kälteren Teile metallisches Calcium, welches überdestilliert ist. Es ist somit sichergestellt, daß bei dem Erhitzen von Calciumcarbid ausschließlich eine Reaktion im Sinne der Gleichung:



stattfindet. Diese Reaktion ist umkehrbar. Erhitzt man Calcium und Kohlenstoff unter Luftabschluß auf  $900^\circ$ , so erhält man nach einiger Zeit ein Produkt, welches unter der Einwirkung von Wasser reichlich Acetylen entwickelt. Da die Vereinigung der beiden Elemente, wenn auch schwach, exotherm verläuft, so muß die Dissoziation durch hohe Temperaturen begünstigt werden, was auch das Experiment bestätigt.

(Fortsetzung folgt.)

## Über den Wert der Zählung feinkörniger Substanzen.

Von CURT KÜHN, Pöchlarn.

(Eingeg. 7./I. 1915.)

Im folgenden möchte ich auf eine Methode hinweisen, die zwar schon lange in der Medizin und Physiologie angewandt wird, aber trotz ihrer vielfachen praktischen Verwendbarkeit in der Technik fast nicht benutzt wird. Ich meine die quantitative Zählung feiner Produkte mittels der Zeiss-Thomakammer für Blutkörperchenzählung.

Ich habe mittels dieser Methode in erster Linie Produkte der Strichfarbenfabrikation (Anstrich-, Druck-, Tapetenfarben usw.) untersucht. Will man die Zunahme der Dispersion oder der Krystallisation eines feinkörnigen Körpers mittels Mikroskop feststellen, so ist dies oft nicht möglich. Die Zerkleinerung sowohl wie das Wachsen der Kryställchen erfolgt nicht an allen Teilen gleichmäßig. Das mikroskopische Bild zeigt stets verschieden große Teilchen, die bei jeder entnommenen Probe andere sind. Eine Antwort auf solche Frage kann leicht die quantitative Feinheitsbestimmung des Durchschnitts des feinkörnigen Körpers geben, wozu die Zeiss-Thomakammer sehr geeignet ist.

Ich arbeitete meist folgendermaßen: 0,1–5 g der zu prüfenden Substanz — je nach spezifischem Gewicht und Feinheitsgrad — werden in einem 10 ccm-Meßzylinder mit dem entsprechenden Dispersionsmittel  $\frac{1}{4}$  Stunde geschüttelt. Sofort werden davon mit der Mikropipette 0,01 ccm entnommen, die meist mit dem gleichen Dispersionsmittel auf 1 ccm verdünnt und wiederum  $\frac{1}{4}$  Stunde geschüttelt werden. Nach dem Schütteln wird sofort ein Tropfen auf den Objektträger gebracht, mit dem Deckglas bedeckt und 1–12 Stunden gewartet, bis alle Teilchen sich auf dem Kammerboden abgesetzt haben, worauf jedesmal zu prüfen ist (siehe Vorschrift von Carl Zeiss: Thomakammer Mikro Nr. 111).

Bei geringer Übung ist die richtige Verdünnung bald zu treffen. Am geeignetsten fand ich, wenn 10–20 Teilchen pro 0,00025 cmm, d. h. 1 Feld vorhanden waren. Bei weniger als 3 Teilchen pro Feld ist die Zählung meist ungenau. Hauptsächlich ist vor der Zählung auf gleichmäßige Verteilung der Teilchen in der Kammer zu prüfen, was unerlässlich ist. Die gleichmäßige Verteilung ist durch das richtige Dispersionsmittel und die richtige Viscosität des Dispersionsmittels bedingt. Je nach dem spezifischen Gewicht und der Löslichkeit des zu untersuchenden Produktes

<sup>313)</sup> D. R. P. 268 827 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 435.

<sup>314)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von Erwin Achenbach, D. R. P. 276 354 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 446; F. G. Cottrell, J. of Physical Chem. 18, 85 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2034; H. Hanemann, Z. anorg. Chem. 84, 1 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1484; Henry M. Howe, Ferrum 11, 170 u. 193 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2142; Angew. Chem. 27, II, 45 [1914] und Otto Ruff, Z. anorg. Chem. 89, 39 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1341.

<sup>315)</sup> Z. anorg. Chem. 86, 291 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1547.

<sup>316)</sup> Ber. 47, 780 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1332.

<sup>317)</sup> J. Chem. Soc. 105, 2162 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1423.

<sup>318)</sup> J. Chim. phys. 12, 432 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 973.



kann, was für wissenschaftliche Untersuchungen als unumgänglich notwendig erscheint. Im übrigen wird auch im Fabrikationsbetriebe ja vielfach mit Drehkochern gearbeitet. Um solche Fabrikationsverfahren studieren zu können, war Drehbarkeit zum mindesten des für alkalische Aufschleißverfahren bestimmten Kochers vorzusehen.

Die Armaturen dieser Kocher gestatten ebenso wie bei den kleinen Autoklaven alle erdenklichen Versuchsanordnungen. So kann z. B. zur Messung der bei einer Sulfitzellstoffkochung zuweichenden Gasmenge ein fahrbarer Kühler nebst Vorlage angeschlossen werden.

Das Produkt dieser Kocher wird in einem Holländer von 40 l Inhalt weiter zerfasert. Der Holländer hat Bronzebemessung der Walzen und des Grundwerkes, damit er auch für Bleichzwecke benutzt werden kann.

Für Überprüfung der in den eben erwähnten Kochgefäßen durchgeführten Versuchsreihen dient eine dritte Größenstufe von Kochern. Es sind das zwei Kocher von 500 bzw. 600 l Inhalt. Einer der Kocher ist wiederum ausgemauert, mit Bronzedeckel und Bronzearmaturen versehen und für die Sulfitzkochung zum Studium saurer Aufschleißverfahren bestimmt. Die Heizung kann, wie bei den beschriebenen 30 l-Kochern, direkt und indirekt geschehen. Die Kocher sind ebenso wie diejenigen der vorigen Größenstufe drehbar angeordnet, damit bei den Versuchen völlige Durchmischung der Lauge bei der Probeentnahme dauernd gewährleistet ist. (Abb. 2.)

Alle Kocher, die mit Dampfheizung ausgerüstet sind, also vier von den vorhandenen sechs Kochgefäßen, haben eine starke Isolierschicht erhalten, um bei direkter Heizung die Bildung von Kondenswasser auszuschließen, dessen Vermeidung, wie die Erfahrung lehrt, besonders beim Betriebe von kleinen Versuchskochern Schwierigkeiten zu machen pflegt.

Der Dampf für die Heizung der vier zuletzt erwähnten Kocher wird in einem Lilienthalschen explosions sicheren Röhrenkessel erzeugt, der 6 qm Heizfläche besitzt und wie alle vier Kocher für 15 Atm. Betriebsdruck gebaut ist. Die Heizung geschieht mit Gas, um rasche Inbetriebsetzung und rasches Abstellen zu ermöglichen. Zum Röhrendampfkessel gehört natürlich auch eine Wasserreinigung zur Enthärtung des erforderlichen Speisewassers.

Die Beschickung der Kocher mit Kochflüssigkeit geschieht von einem über dem Maschinenlaboratorium liegenden Raum aus. Dort ist ein großer etwa 700 l fassender Rührbottich aufgestellt. Das Rührwerk hat Elektromotoren betrieb. Bei der Bereitung von saurer Kochflüssigkeit, z. B. der viel gebrauchten Calciumbisulfatlauge kann durch ein gelochtes Bleirohr im Boden des Bottichs Schwefligsäuregas aus einer Bombe mit flüssiger schwefliger Säure zugeleitet werden.

Das Kochgut der großen 500 Literkocher wird in einem Holländer für 11 kg Eintrag aufgeschlagen. Auch dieser Holländer besitzt wiederum Bronzearmatur, kann also auch zu Bleichversuchen dienen. Er ist mit Waschtrommel ausgerüstet, so daß die Wäsche des Stoffes, die schon im Kocher begonnen und etwa in der darunterliegenden Grube fortgesetzt wurde, hier in diesem Holländer in ausgiebigster Weise vollendet werden kann.

Um ein Bild über den Grad des Aufschlusses zu gewinnen, ist noch ein Sortierer aufgestellt. Er soll die schlecht aufgeschlossenen Faserbündel aussondern, so daß man annähernd in Prozenten angeben kann, wieviel wohl aufgeschlossener Stoff aus einer bestimmten Menge Rohfaser erhalten worden ist. Die in diesem Sortierer ausgesonderten Splitter können in einem kleinen Kollergang zerkleinert und zur Analyse durchgemischt werden. Der Kollergang kann natürlich auch mit Vorteil für Bleich- und Färbeversuche und anderes mehr Verwendung finden.

Zum Betriebe der vorstehend erwähnten Apparate sind zwei Elektromotoren von je etwa 2 PS. vorhanden.

Die Versuchstation besitzt endlich noch eine Bleichanlage, die von der Firma Siemens & Halske leihweise zur Verfügung gestellt worden ist. Mittels Kohleelektroden kann mit Kochsalzlösung Natriumhypochlorit erzeugt werden. Eine Billiterzelle gestattet ferner die getrennte Erzeugung von Chlor und Alkali aus Kochsalz, so daß also auch

die neueste Entwicklungsstufe der Bleichmittelgewinnung bei Experimentalarbeiten herangezogen werden kann. Für diese Bleichanlage wird der elektrische Strom des städtischen Elektrizitätsnetzes durch einen Transformator nebst angebautem Motor umgeformt.

Die Kocher von 500–600 l Inhalt vermögen 50–60 kg Zellstoff in einem Arbeitsgange zu liefern. Mit der Arbeit einer Woche ist es daher möglich, 200 kg Zellstoff zu erzeugen, eine Menge, die ausreicht, um auf einer der üblichen Papiermaschinen der Papierfabriken einen Versuch anzustellen, der über die Verarbeitbarkeit des erkochten Materials unter den Arbeitsbedingungen der Praxis Auskunft gibt. Das Kochgut wird deshalb nach dem „Aufschlagen“ und allenfalls dem Sortieren in einem Siebbottich gesammelt, in Preßtücher geschlagen und unter einer Presse zu Preßkuchen geformt. Diese werden zwecks Vornahme genauer Ausbeutebestimmung zerbröckelt, gut gemischt und nach der Probenahme und Wägung in Säcke gefüllt. Der Zellstoff gelangt in dieser Brockenform zur Ablieferung an Papierfabriken, die sich etwa für die betreffenden Aufschleißversuche interessieren und sich bereit erklärt haben, den erzeugten Stoff auf die Verarbeitbarkeit zu prüfen.

[A. 10.]

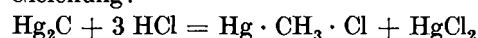
## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.

Von A. GUTBIER.

(Fortsetzung von S. 126.)

F. G. Cottrell<sup>319)</sup> zeigt, daß flüssiges Acetylen mit metallischem Magnesium bis zu Temperaturen über 37° nicht reagiert. Hingegen liefern Mischungen von flüssigem Acetylen und Ammoniak mit Magnesiumspänen in ziemlich lebhaft verlaufender Reaktion neben Acetylen und etwas Äthan eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{MgC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ , wobei das Magnesium nur dann glatt in Reaktion tritt, wenn es vorher durch kräftiges Erhitzen in hoher Luftleere vollständig von Gasen usw. befreit worden ist. Diese Verbindung ist bis zu +2° beständig und verliert bei dieser Temperatur 1,5 Mol. Ammoniak, indem sich eine zweite Verbindung  $(\text{MgC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2)_2 \cdot 7\text{NH}_3$  bildet, welche beim Abkühlen auf 0° wieder Ammoniak absorbiert. Das letztgenannte Produkt ist bis zu 60° beständig und spaltet bei höherer Temperatur, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, wechselnde Mengen von Acetylen und Ammoniak ab. Hierbei bleibt ein in der Hauptsache aus Magnesiumamid und -nitrid und etwas Magnesiumcarbid bestehendes Gemisch zurück, welches sich, und zwar wahrscheinlich infolge einer Zersetzung des Carbides in seine Elemente, bei ungefähr 425° zu schwärzen beginnt. Andererseits läßt sich aus der ursprünglichen kristallinen Verbindung ein ziemlich reines Magnesiumcarbid gewinnen, wenn man vor dem Erhitzen das Ammoniak möglichst vollständig durch hohes Vakuum unter 0° entfernt.

Nach den Beobachtungen von Siegfried Hilpert und Martin Dittmar<sup>320)</sup> entsteht beim Eintragen von Aluminiumcarbid in eine salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid Quecksilbermethylchlorid, in neutraler oder schwach saurer Lösung Quecksilberdimethyl. Analog lassen sich das schwer zugängliche Wismuttrimethyl und die Methylverbindungen des Zinns synthetisieren. Was den Reaktionsmechanismus anlangt, so ist es am wahrscheinlichsten, daß Chlor an Aluminium tritt, während der einwertige Rest  $\text{HgCl}$  mit 3 von der Salzsäure oder dem Wasser herrührenden Wasserstoffatomen an den Kohlenstoff wandert. Möglicherweise entsteht aber auch ein sich vom Methan ableitendes Quecksilbercarbid, welches sich dann nach der Gleichung:



weiter zersetzt.

Die Carbide des Wolframs sind Gegenstand

<sup>319)</sup> J. of Physical. Chem. 18, 85 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2034.

<sup>320)</sup> Ber. 46, 3738 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 122.

einer gründlichen Experimentaluntersuchung gewesen, mit welcher sich Otto Ruff und Rudolf Wunsch<sup>321)</sup> beschäftigt haben, und welche zu den folgenden Ergebnissen führte: Wolfram-Kohlenstofflegierungen eignen sich zur Festlegung von Normaltemperaturen in Öfen mit reduzierender Atmosphäre nicht, weil ihre Schmelztemperaturen von der Geschwindigkeit des Erhitzens und von der Beschaffenheit der Ofenatmosphäre zu stark abhängig sind. Die Legierungen nehmen während des Erhitzens, noch in fester Form, Kohlenstoff aus der Ofenatmosphäre auf, und zwar um so mehr, je weniger sie davon zuvor enthielten, je größer die Kohlenstoffkonzentration der Ofenatmosphäre ist, und je langsamer erhitzt wird. Sie umkleiden sich mit einer an Kohlenstoff reicheren Hülle, welche immer schwerer schmilzt, als einzelne tieferliegende Schichten. Das Schmelzen beginnt deshalb in deren Innerem und führt hier zu einem mehr oder minder vollständigen Ausgleich des Kohlenstoffgehalts, ehe das „sichtbare Schmelzen“ der Hülle einsetzt. Die Anreicherung der festen Legierungen an Kohlenstoff während des Erhitzens vermag selbst in schwachkohlender Atmosphäre denjenigen Betrag zu überschreiten, welchen geschmolzenes, an Kohlenstoff gesättigtes Wolfram in Lösung zu halten vermag, nämlich etwa 3,8%, und erreicht in kohlender Atmosphäre, z. B. in Leuchtgas, unter Bildung von Monowolframcarbid und unter Abscheidung von Graphit Beträge bis zu 7,68%. Die Geschwindigkeit des Erhitzens ist deshalb für die Temperatur des sichtbaren Schmelzens der Legierung in zweifacher Richtung maßgebend: sie beeinflusst die Höhe des Kohlenstoffgehaltes in deren Mantel und die Vollständigkeit eines Ausgleiches dieses Gehaltes während des Schmelzens in deren Innenraum. — Das erste, aus Wolfram und Kohlenstoff entstehende Carbid, dessen Auftreten die Eigenschaften kohlenstoffhaltigen Wolframs bestimmt, ist das Triwolframcarbid,  $W_3C$ . Es ist metallographisch eindeutig nachgewiesen worden, nachdem seine Existenz durch die Untersuchung der im Lichtbogen erschmolzenen Wolfram-Kohlenstoffschmelzen schon wahrscheinlich gemacht worden war. Es schmilzt oberhalb 2700° und zwar, wie aus dem Fehlen von Eutektika in den Schläffen der reinen Verbindung hervorgeht, ohne sich in irgend erheblichem Betrage zu zersetzen. Seine Löslichkeit in festem Wolfram ist schon bei einem Kohlenstoffgehalte von 0,12% überschritten. — Die Existenz eines Diwolframcarbids,  $W_2C$ , war mit Sicherheit nicht nachzuweisen. Die metallographische Untersuchung wies zwar auf die Gegenwart noch eines dritten Gefügebestandteiles zwischen dem Tri- und Monowolframcarbid hin, ergab aber für die Existenz gerade des Diwolframcarbides nur eine Wahrscheinlichkeit. — Ein weit wichtigerer Bestandteil ist das Monowolframcarbid,  $WC$ . Es ist schon in Legierungen mit 2,5% Kohlenstoff gefunden worden, wenig hinter dem ersten nach dem Triwolframcarbid auftretenden Eutektikum. Es scheint aber, daß es aus Schmelzen mit so geringem Gehalte an Kohlenstoff — wohl infolge einer besonders geringen Löslichkeit und großen Krystallisationsgeschwindigkeit — metastabil ausgeschieden wird; denn bei erneutem Erhitzen oder langsamerer Abkühlung vermindert sich seine Menge, und unter Umständen beobachtet man dabei selbst das Wachstum eines dritten Gefügebestandteiles ( $W_3C$ ) auf seine Kosten. Das Monowolframcarbid schmilzt nicht ohne Zersetzung, zerfällt hierbei vielmehr teilweise, unter Ausscheidung von Graphit und Bildung von wahrscheinlich Tri- und Diwolframcarbid, derartig, daß die Gleichgewichtskonzentration seiner Lösung gegen 2685° nahe an 3,8% Kohlenstoff liegt. Bei einer Erhöhung der Temperatur nimmt die Schmelze wieder Kohlenstoff auf, bis bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens ein Betrag von nahezu 6,12% erreicht ist, d. h. ein solcher, wie er der Schmelze eines nahezu reinen Monowolframcarbides entsprechen würde. Da der Gehalt der Legierungen an Monowolframcarbid bei größerer Geschwindigkeit der Abkühlung größer ist, als bei kleinerer, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Bildung dieses Carbides die Ursache für die Zunahme der Löslich-

keit des Kohlenstoffs ist. Es scheint also im Schmelzflusse mit steigender Temperatur zunächst wieder beständiger zu werden. Erhitzt man solche Schmelzen aber längere Zeit im elektrischen Lichtbogen, steigert die Temperatur also noch weiter, so nimmt ihr Gehalt an Kohlenstoff wieder ab. — In fester Form hält sich das Monowolframcarbid bis nahe an die Temperatur seines sichtbaren Schmelzens hin unzersetzt. Die Folge hiervon ist, daß sich das Wolfram in fester Form in Leuchtgas wesentlich höher, anscheinend bis zum Monowolframcarbid, aufzukohlen vermag, als nachher im geschmolzenen Zustande, und daß die Temperatur des sichtbaren Schmelzens von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig wird. — Eutektika wurden 3 beobachtet: das erste, mit etwa 1,4%, besteht aus Wolfram und Triwolframcarbid und schmilzt gegen 2690°. Ein zweites, wahrscheinlich metastabil ternäres, mit etwa 2,4% Kohlenstoff wird aus Tri-, Mono- und einem dritten Wolframcarbid gebildet und schmilzt gegen 2660°. Ein drittes endlich, mit ungefähr 3,5% Kohlenstoff, besteht aus Mono- und wohl Diwolframcarbid und schmilzt bei etwa 2580°. — Das System Wolfram-Kohlenstoff zeigt mancherlei Parallelen zu den Systemen des Kohlenstoffs mit Eisen, Nickel und Mangan. Man findet bei diesen Systemen durchweg Carbide von der Zusammensetzung  $M_3C$ , und diese sind, wo sie neben anderen, an Kohlenstoff reicheren Formen auftreten, die bei niedriger Temperatur stabileren Formen. — Wie im Eisen- und Nickelsystem die Trimetallocarbide, so erscheint im Wolframsystem das Monowolframcarbid, wenigstens bei seiner Schmelztemperatur, metastabil. Die Aufnahmefähigkeit für Kohlenstoff wächst mit steigender Temperatur in allen Fällen nicht unbegrenzt, sondern sie führt beim Wolfram, wie beim Eisen und Nickel bis zu einem Maximum, dessen Zusammensetzung durch ein einfaches stöchiometrisches Zahlenverhältnis ausgezeichnet ist. Jenseits dieses Maximums wird die Löslichkeit des Kohlenstoffs wieder kleiner.

Mit Walter Bormann und mit F. Keilig berichtete Otto Ruff<sup>322)</sup> über die Systeme Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Eisen-Kohlenstoff. Der Beginn des Siedens der an Kohlenstoff gesättigten Manganschmelze wurde bei 1526° und starkes Spritzen bei 1580° unter 30 mm Druck beobachtet. Der Kohlenstoffgehalt betrug 7,12%, und derjenige des Dampfes bei 1525° 1,94%, im Rückstand hinterbleibt Graphit. Der Kohlenstoff ist im Dampfe als Carbid enthalten, und wahrscheinlich enthalten die Schmelzen von Mangan und Kohlenstoff neben dem Carbid  $Mn_3C$  noch ein an Kohlenstoff reicheres. Daß der ungebundene Kohlenstoff in Mangan sehr wenig löslich ist, ergibt sich aus dem Umstande, daß sich alle untersuchten Manganschmelzen, wenn sie hinreichend energisch abgeschreckt worden waren, in Salzsäure ohne Abscheidung von Kohlenstoff auflösten. Die Tatsache, daß die Gegenwart von verdampfendem Mangan in den Graphitöfen die Graphitierung von amorphem Kohlenstoff begünstigt, findet ihre Erklärung in einer intermediär vor sich gehenden Bildung von Mangancarbiden. Die geringe Siedepunkterhöhung, welche durch Mangancarbide veranlaßt wird — für reines Mangan wurde der Beginn des Siedens unter 30 mm Druck bei 1510° festgestellt — legt den Schluß nahe, daß der Partialdampfdruck dieser Carbide von demjenigen des Mangans bei ähnlichen Temperaturen nicht beträchtlich abweichen kann. — Beginnendes Sieden einer an Kohlenstoff gesättigten Nickellösung wurde bei 30 mm Druck bei 2490° beobachtet, wobei der Kohlenstoffgehalt der Schmelze 6,3% und derjenige des Dampfes 0,28—0,017% betrug; auch hier ist der Kohlenstoff im Dampfe wahrscheinlich in Form des Carbides enthalten. Eine Haltezeit konnte mit Sicherheit noch bei einem Kohlenstoffgehalte von 0,5% festgestellt werden. — Bei Kobalt und Kohlenstoff ist von 1500—2739° der Gehalt aller Legierungen an Kohlenstoff sehr klein und schwankt zwischen 0,1 und 0,3%. Gegen 2100° zeigt die Löslichkeitskurve eine auffällige Inflexion; sie liegt nahe an dem Punkte, an welchem die Schmelze die Zusammensetzung eines Trikobaltcarbides hat, und er-

<sup>321)</sup> Z. anorg. Chem. 85, 292 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1160.

<sup>322)</sup> Z. anorg. Chem. 88, 365, 386, 397 u. 410 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1093 u. 1094.

innert an die noch schärfer ausgesprochene Inflexion im Eisen- und Nickel-Kohlenstoffsystem. Die Metall-Kohlenstoffschmelzen enthalten im Falle dieser ausgesprochenen knickartigen Inflexion praktisch nur eine einzige Molekularart, und zwar das Carbid mit der Zusammensetzung der Schmelze bei der Inflexion; ist diese letztere weniger ausgesprochen, so ist die Möglichkeit dieser Schlußfolge geringer. Im vorliegenden Falle weist die Inflexion auf ein Carbid mit etwa 6% Kohlenstoff hin. Die weitere Zunahme des Kohlenstoffgehaltes jenseits der Inflexion wird wohl durch die Bildung eines an Kohlenstoff reicheren Carbides veranlaßt. Die Bruchfläche der Reguli mit etwa 2,5% Kohlenstoff ist grau und feinkristallinisch; mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes wird die Bruchfläche dunkler und poröser, und bei einem Kohlenstoffgehalte von mehr als 5% ist der Graphit mit bloßem Auge zu erkennen. Das in den Schmelzen vorhandene Trikobaltocarbide zerfällt beim Erkalten sehr schnell in Kobalt und Graphit. Gegen 2400° beginnt unter einem Drucke von 30 mm ein leichtes Aufstoßen des an Kohlenstoff gesättigten Kobalts und gegen 2500° ein stoßweises Aufwallen der ganzen Schmelze. Der Dampf der unter 30 mm siedenden, an Kohlenstoff gesättigten Kobaltlösung enthält  $2,0 \pm 0,6\%$  Kohlenstoff. — An Kohlenstoff gesättigtes Eisen beginnt unter 30 mm Druck bei 2652° zu siedend. Der Kohlenstoffgehalt dieser Schmelze beträgt 7,4% und derjenige des Dampfes der unter ungefähr 36 mm Druck siedenden, an Kohlenstoff gesättigten Eisenschmelze  $0,92 \pm 0,04\%$ .

A. Portevin<sup>323</sup>) hat sich mit den Kohlungsgleichgewichten von Stählen in geschmolzenen Mischungen von Kaliumchlorid und Kaliumcyanid beschäftigt. Die in der Industrie häufig gebrauchten Alkalichloridbäder, die zum Erhitzen von Stahl auf bestimmte Temperaturen dienen, haben die Eigenschaft, dem Stahle Kohlenstoff zu entziehen und dadurch seine Eigenschaften nachteilig zu verändern, während ein Zusatz von Kaliumcyanid oder von komplexen Eisencyaniden zu der Chloridschmelze andererseits bewirkt, daß Kohlenstoff in das Eisen hineinwandert. Die mit Kaliumchloridschmelzen verschiedenen Gehaltes an Kaliumcyanid angestellte Untersuchung deutet darauf hin, daß sich zwischen dem Kohlenstoffgehalte der Schmelze und des Stahles ein Gleichgewicht herstellt, welches von der Dauer des Erhitzens unabhängig ist. So enthielt die in Betracht kommende Oberflächenschicht eines 0,78% Kohlenstoff enthaltenen Stahles nach längerem Erhitzen in einem Chloridbade, dessen Cyanidgehalt zwischen 25 und 75% variierte, 0,25% Kohlenstoff, während ein kohlenstofffreies Eisen nach dieser Zeit in demselben Bade 0,26% Kohlenstoff enthielt. Durch die Dauer des Erhitzens wird nur die Dicke der carburierten oder decarburieren Oberflächenschicht geändert. Unter dem Mikroskope läßt sich die Änderung des Kohlenstoffgehaltes leicht verfolgen.

Nach Charles E. Fawcitt und Charles W. R. Powell<sup>324</sup>) wirkt konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Stahl und auf einige Arten von Gußeisen ein, wobei als Reaktionsprodukte Ferrosulfat und Wasserstoff, sowie daneben geringe Mengen von Schwefeldioxyd entstehen. Die Reaktion verläuft bei erhöhter Temperatur schneller, und zwar für 10° Temperatursteigerung dreimal so schnell. Bei 180° sind die entstehenden Gase Schwefeldioxyd und daneben geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, während Wasserstoff fehlt. Die Stärke der Reaktion hängt auch von der Konzentration der Säure ab, doch bleibt bei geringen Verdünnungen das Verhältnis von Schwefeldioxyd zu Wasserstoff nahezu unverändert. Obgleich die Stärke der Reaktion schließlich bis zu einem gewissen Grade auch von der Zusammensetzung der Eisenprobe abhängig ist, wie man z. B. durch erhebliche Unterschiede bei Stahldraht und bei Roheisen ersieht, so scheint doch ein für jede Art Eisen wichtiger Faktor die Beschaffenheit der Oberfläche zu sein.

Joh. Driesen<sup>325</sup>) bestimmte die Ausdehnungskoeffizienten ausgeglühter und abgeschreckter Kohlenstoffstähle mit einem Gehalte von 0,05–3,80% Kohlenstoff bei der Erhitzung und bei der Abkühlung, sowie ihre Lösungsgeschwindigkeit in verdünnter Schwefelsäure. Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind die folgenden: Die ausgeglühten Stähle zeigen in den Längenänderungskurven bei ungefähr 180° Unregelmäßigkeiten, welche auf eine Umwandlung des Zementits zurückzuführen sind. Der unterhalb 180° stabile  $\alpha$ -Zementit besitzt einen kleineren, der oberhalb 180° stabile  $\beta$ -Zementit angenähert den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie der Ferrit. Ferner lassen sich aus den Längenänderungskurven die Umwandlungstemperaturen der Eisen-Kohlenstofflegierungen bestimmen. Die Temperaturen der  $\beta\gamma$ -,  $\alpha\gamma$ -Umwandlung stimmen mit den von anderen Autoren nach der pyrometrischen Methode erhaltenen Angaben gut überein; nur die Perlitumwandlung wurde beim Erhitzen 10–20° höher, nämlich zu 739°, gefunden, während sie sich bei normaler Abkühlung im Mittel zu 707°, bei stark verlangsamter Abkühlung etwas höher ergab. Im Widerspruch zu den Angaben von Le Chatelier und in Übereinstimmung mit Charpy und Grenet wurde der Ausdehnungskoeffizient für 0,85% Kohlenstoff enthaltendes Eisen oberhalb der Haltepunkte als konstant gefunden. Die Ausdehnungskoeffizienten zwischen 900 und 1000°, 20 und 1000° bzw. 700 und 1000° in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalte oberhalb 0,85% zeigen bei etwa 1,7% ein Maximum, wahrscheinlich infolge Lösung von Carbid in Mischkristallen. Im Umwandlungsgebiete tritt ein Maximum der Längenänderung bei 0,33% Kohlenstoff auf. Abgeschreckte Kohlenstoffstähle bis herab zu den Stählen mit den kleinsten untersuchten Gehalten an Kohlenstoff zeigen eine Kontraktion zwischen 275 und 340°, bis 0,6% Kohlenstoff auch zwischen 100 und 150°. Beim Anlassen, sowohl zwischen 20 und 200° wie zwischen 200 und 500°, erfahren sie dauernde Verkürzungen, deren Maxima bei 0,9% Kohlenstoff liegen. Die Lösungsgeschwindigkeit abgeschreckter und dann angelassener Stähle in verdünnter Schwefelsäure zeigt zwischen 350 und 420° ein Maximum, zwischen 100 und 200° ein Minimum. In Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalte zeigen die Kurven der Lösungsgeschwindigkeit bei gleicher Anlaßtemperatur bei ungefähr 0,9% Kohlenstoff einen Knick.

Bei ihren Versuchen über den Verdampfungspunkt von Carbiden beobachteten Erich Tiede und Erich Birnbräuer<sup>326</sup>), daß das Calciumcarbide bei ungefähr 800° dissoziiert. Siliciumcarbide verdampft bei 1650° und zerfällt dabei in seine Elemente. Urancarbide schmilzt und verdampft bei 2260° und liefert dabei eine weiße, metallische Schmelze mit pyrophorischen Eigenschaften.

#### Legierungen.

Über Legierungen ist im Berichtsjahre ganz außerordentlich viel gearbeitet worden. Es ist hier natürlich nicht möglich, eine vollständige Übersicht über den Fortschritt auf diesem Gebiete geben zu können, sondern ich muß mich darauf beschränken, nur einige wenige von den einschlägigen Untersuchungen<sup>327</sup>) ganz kurz zu besprechen.

<sup>325</sup>) Ferrum **11**, 129 u. 161 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1859; Angew. Chem. **27**, II, 423 [1914].

<sup>326</sup>) Z. anorg. Chem. **87**, 129 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 607.

<sup>327</sup>) Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von L. H. Adams, J. Am. Chem. Soc. **36**, 65 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 939; Herbert Brereton Baker und Leslie Henry Parker, J. Chem. Soc. **103**, 2060 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 520; Thomas Abraham Bayliss und Byron George Clark, D. R. P. 272 492 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1474; Angew. Chem. **27**, II, 302 [1914]; Clément Berger, Rev. génér. Chim. pure et appl. **17**, 1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 855; Angew. Chem. **27**, II, 677 [1914]; Ottavio Bonazzi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**, I, 427 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1882; Wilhelm Borchers und Rolf Borchers, D. R. P. 268 516 (1913); 278 902 (1914); 278 903 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 321; II, 1083; Angew. Chem. **27**, II, 46 u. 635 (1914); J. Canac und E. Tassilly, Compt. rend. **158**, 119 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 922;

<sup>323</sup>) Compt. rend. **158**, 1025 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1977.

<sup>324</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **33**, 234 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2018; Angew. Chem. **27**, II, 478 [1914].

Aus einer Mitteilung von Bernhard Neumann und Einar Bergve<sup>328</sup>) über die Elektrolyse von Gemischen geschmolzener Kalium- und Natriumsalze ist zu entnehmen, daß sich bei Verwendung der gemischten Hydroxyde oder Carbonate im Verlaufe der Schmelzelektrolyse im Nickeltiegel mit Nickel-elektroden immer Legierungen der beiden Metalle abscheiden. Im eutektischen Gemische steigt die Ausbeute an Kalium mit wachsender Stromstärke.

Die Aufnahme des thermischen Diagrammes der Alu-

P. Chevenard, *Compt. rend.* **159**, 53 u. 175 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 549 u. 1211; John Coup und Eli Allbaugh, *D. R. P.* 273 978 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 2022; *Angew. Chem.* **27**, II, 423 (1914); Ernst Dippel, *Ann. der Physik* [4] **42**, 889 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 458; Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Company, *D. R. P.* 272 763 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1618; Arnold Lockhart Fletcher, *J. Chem. Soc.* **103**, 2097 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 701; J. de Freudenreich, *Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [4] **38**, 36 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 819; Grohmann & Co., *D. R. P.* 277 855 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 812; *Angew. Chem.* **27**, II, 590 (1914); W. Guertler, *Stahl u. Eisen* **34**, 520 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1978; Léon Guillet, *Compt. rend.* **158**, 412 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1230; A. Hänig, *Elektrochem. Z.* **20**, 189 u. 211 (1913); *Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw.* **62**, 215, 230, 243 u. 257 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 195; II, 515; Max Helbig, *D. R. P.* 275 047 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 180; *Angew. Chem.* **27**, II, 431 (1914); Fr. Heusler, *Z. anorg. Chem.* **88**, 185 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 1259; C. T. Heycock und F. H. Neville, *Proc. Roy. Soc.* **90**, A, 560 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 1426; Karl Kaiser, *D. R. P.* 272 451 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1475; *Angew. Chem.* **27**, II, 302 (1914); William Arthur Knight, *J. Chem. Soc.* **105**, 639 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1636; William Arthur Knight und Reginald Arthur Joyner, *J. Chem. Soc.* **103**, 2247 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 747; N. Kurnakow und A. Nikitinski, *J. russ. phys.-chem. Ges.* **46**, 360 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 2140; N. Kurnakow, S. Shemtschushny und V. Tararin, *Z. anorg. Chem.* **83**, 280 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 223; F. E. E. Lamplough und J. T. Scott, *Proc. Roy. Soc.* **90**, A, 600 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 1386; M. Levin und K. Dornhecker, *Ferrum* **11**, 321 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 1222; *Angew. Chem.* **27**, II, 704 (1914); Charles Lind, *Chem.-Ztg.* **37**, 1372 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 74; *Angew. Chem.* **27**, II, 82 (1914); Robert Marc, *Z. anorg. Chem.* **85**, 65 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 2031; Alfons Mauser, *D. R. P.* 274 137 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 2022; *Angew. Chem.* **27**, II, 366 (1914); Joseph Grenville Mellen, William Francis Mellen und Joseph Veit, *D. R. P.* 267 477 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 207; Margot B. Moir, *Philos. Magazine* [6] **27**, 830 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 361; A. B. Norton und H. W. Gillett, *J. of Physical Chem.* **18**, 70 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 2145; Wilhelmine d'Or, *D. R. P.* 277 121 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 599; *Angew. Chem.* **27**, II, 558 (1914); Harry Ormiston Ormiston, *D. R. P.* 272 996 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1618; *Angew. Chem.* **27**, II, 302 (1914); Leslie Harry Parker, *J. Chem. Soc.* **103**, 2071 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 521; Charles E. Pellew, *J. Soc. Chem. Ind.* **33**, 774 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 1368; A. Portevin, *Compt. rend.* **158**, 1174 (1914); **159**, 1 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 122 u. 522; U. Raydt und G. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **83**, 257 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 616; Oskar Richter, *Ann. der Physik* [4] **42**, 779 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 217; Luigi Rolla, *Atti R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] **23**, I, 616 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 19; Albert Sauveur, *J. Franklin Inst.* **177**, 501 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 175; *Angew. Chem.* **27**, II, 557 (1914); A. P. Schleicher und W. Guertler, *Z. f. Elektrochem.* **20**, 237 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1882; *Angew. Chem.* **27**, II, 558 (1914); Peter Schumacher, *D. R. P.* 276 715 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 518; M. von Schwarz, *Ferrum* **11**, 80 u. 112 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1123; *Angew. Chem.* **27**, II, 336 (1914); F. Taboury, *Compt. rend.* **159**, 241 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 817; Gustav Tammann, *D. R. P.* 270 750 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 930; The British Cyanides Company Limited, *D. R. P.* 275 205 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 283; *Angew. Chem.* **27**, II, 442 (1914); The Carborundum Company, *D. R. P.* 276 980 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 553; H. v. Wartenberg, *Z. f. Elektrochem.* **20**, 443 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 610; *Angew. Chem.* **27**, III, 528 (1914) und A. Wassiljew, *J. russ. phys.-chem. Ges.* **46**, 223 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 2149.

<sup>328</sup>) *Z. f. Elektrochem.* **20**, 271 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 297.

minium-Siliciumlegierungen führte Charles Edward Roberts<sup>329</sup>) zu dem schon von Fränkel<sup>330</sup>) erhaltenen Ergebnissen. Daß keine Verbindung der beiden Elemente entsteht, wird auch durch das Ausbleiben einer Entwicklung von Wasserstoff bei der Einwirkung von Säuren auf die Legierungen und durch das Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung der Struktur der Legierungen bestätigt.

Durch Erhitzen von feinverteiltem Chrom mit Arsen im zugeschmolzenen Rohre gewannen Th. Dieckmann und O. Hanf<sup>331</sup>) das Arsenid  $\text{Cr}_2\text{As}_3$ , aus welchem durch Abdestillieren des Metalloides die weitere Verbindung  $\text{CrAs}$  dargestellt werden konnte.

Die thermoelektrische Untersuchung der Selen-Antimonlegierungen, welche H. Pélabon<sup>332</sup>) ausgeführt hat, bestätigte, daß zwischen Selen und Antimon nur eine Verbindung, und zwar  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  existiert, und aus den von H. Pélabon<sup>333</sup>) ausgeführten Messungen der thermoelektrischen Kraft von Zinn-Selenmischungen gegen Platin geht die Existenz der Verbindung  $\text{SnSe}$  hervor, während für die auf anderen Wegen festgestellte Verbindung  $\text{SnSe}_2$  kein Anhalt gefunden werden konnte.

Richard Lorenz und D. Plumbidge<sup>334</sup>) untersuchten die Systeme Zinn—Zinn, Zinn—Cadmium, Zinn—Cadmium und Aluminium—Zinn mit den folgenden Ergebnissen: Zinn und Zink kristallisieren miteinander eutektisch bei  $199^\circ$  und 13,5% Zink praktisch ohne merkliche Bildung von Mischkristallen. Im System Zinn—Cadmium konnte die eutektische Horizontale auf der Zinnseite bis 1% Zinn, auf der Cadmiumseite dagegen nur bis 3% Cadmium verfolgt werden. Zinn scheint daher Mischkristalle bis zu ungefähr 2% Cadmium zu bilden. Betreffend der übrigen Systeme wurden die Angaben von Bruni, Sandonini und Quercigh<sup>335</sup>), sowie von Gwyer<sup>336</sup>) bestätigt.

J. Lamort<sup>337</sup>) konstatierte, daß die Schmelzkurven des Systems Eisen—Titan einen eutektischen Punkt bei  $1298^\circ$  und etwa 13,2% Titan haben. Aus an Eisen reicheren Schmelzen scheiden sich Mischkristalle von Eisen und Titan, aus an Titan reicheren Kristalle von bisher unbekannter Zusammensetzung aus. Die kleinste Konzentration, bei welcher nach den Abkühlungskurven noch ein eutektischer Haltepunkt beobachtet werden konnte, betrug 6,3%, die größte 19,9%.

Über den Einfluß des Siliciums auf die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen haben Georges Charpy und André Cornu<sup>338</sup>) gearbeitet. Es wurden verschiedene Proben von Ferro-silicium, deren Gehalte an Silicium zwischen 2,23 und 6,77% lagen, und deren Gehalt an Kohlenstoff ungefähr 2% betrug, 3 Stunden auf  $1000^\circ$  erhitzt und dann sehr langsam abgekühlt, so daß der vorhandene Kohlenstoff sich in Graphit umwandeln konnte. Dieselben Proben wurden dann nochmals auf bestimmte, höhere Temperaturen erhitzt und nun plötzlich abgeschreckt, so daß der gesamte Kohlenstoff als solcher erhalten blieb. Die Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoff und der Graphitmenge entspricht dann dem gelösten Kohlenstoff. In der folgenden Tabelle sind die gelösten Kohlenstoffmengen in ihrer Abhängigkeit vom Siliciumgehalte und von der Temperatur angegeben:

<sup>329</sup>) *J. Chem. Soc.* **105**, 1383 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 457.

<sup>330</sup>) *Z. anorg. Chem.* **58**, 154 (1908); *Chem. Zentralbl.* 1908, II, 143.

<sup>331</sup>) *Z. anorg. Chem.* **86**, 291 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 1547.

<sup>332</sup>) *Compt. rend.* **158**, 1669 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 197.

<sup>333</sup>) *Compt. rend.* **158**, 1897 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 458.

<sup>334</sup>) *Z. anorg. Chem.* **83**, 228 u. 243 (1913); **85**, 435 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 20, 21 u. 1167.

<sup>335</sup>) *Z. anorg. Chem.* **68**, 75 (1910); *Chem. Zentralbl.* 1910, II, 1364.

<sup>336</sup>) *Z. anorg. Chem.* **49**, 311 (1906); *Chem. Zentralbl.* 1906, II, 222.

<sup>337</sup>) *Ferrum* **11**, 225 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 18; *Angew. Chem.* **27**, II, 447 (1914).

<sup>338</sup>) *Compt. rend.* **157**, 190 (1913); *Chem. Zentralbl.* 1914, I, 112.

Temp.	600°	700°	800°	900°	1000°
2,23% Si	—	—	0,6	0,8	1,1
3,16% Si	—	—	—	0,7	0,9
4,22% Si	—	—	—	0,2	0,7
5,84% Si	—	—	—	—	0,3
6,77% Si	—	—	—	—	0,2

Demnach vermindert das Silicium die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen. Bei einem Gehalte von Silicium an 4% wird die Löslichkeit bei 900° praktisch gleich Null, bei 7% Silicium gegen 1000°. — Eugène L. Dupuy und A. Portevin<sup>339)</sup> stellten die Wirkung von Mangan, Silicium, Aluminium, Chrom, Wolfram und Molybdän auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Eisenlegierungen fest. Nach der Form der Kurven lassen sich die Metalle in zwei Gruppen teilen: 1. Metalle, wie Chrom, Silicium und Aluminium, welche eine kontinuierliche Kurve von U-Form geben, von der häufig nur der erste Teil erhalten werden kann, welcher immer sehr steil herabfällt. Aus der Form dieser Kurven, die übrigens früher schon bei den irreversiblen Nickelstählen beobachtet wurde, geht hervor, daß das hinzugefügte Metall mit den beiden anderen Stoffen eine feste Lösung bildet. 2. Metalle, wie Chrom, Wolfram und Molybdän, bei denen die Konzentrationskurve der thermoelektrischen Kraft zuerst ebenfalls steil herabfällt, sich aber dann gleich wieder nach oben umbiegt und eine S-förmliche Form annimmt. Es bildet sich demnach zuerst ebenfalls eine feste Lösung, die aber bald gesättigt ist. — F. Wüst und K. Kettenbach<sup>340)</sup> studierten den Einfluß von Kohlenstoff und Silicium auf die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens. Untersucht wurden Gußeisenproben mit 2–4% Gesamtkohlenstoff und 0,5–3,2% Silicium. Es ergab sich, daß für die mechanischen Eigenschaften Graphitmenge und -form ausschlaggebend sind, wobei außer der chemischen Zusammensetzung die Art der Abkühlung wesentlich von Einfluß ist. Biegezugfestigkeit, Zugfestigkeit und Härte nehmen im allgemeinen mit steigendem Gehalte an Graphit ab. Ein hoher Graphitgehalt begünstigt die Erreichung guter Durchbiegung, solange die Biegezugfestigkeit nicht wesentlich vermindert wird. Bei hoher Biegezugfestigkeit und guter Durchbiegung ist auch die Schlagfestigkeit gut. Mit steigendem Gehalte an Gesamtkohlenstoff und Silicium nimmt die Festigkeit infolge Vergrößerung der Graphitform im allgemeinen ab. Stäbe mit besonders guter Festigkeit haben einen großen Teil ihres Graphits in Form von Temperkohle abgeschieden. — In gleicher Weise untersuchte F. Wüst mit H. Meißner<sup>341)</sup> an Gußeisenproben mit einem Gehalte von 2,5–4,1% Gesamtkohlenstoff, 1,3–1,9% Silicium und 0,09–2,5% Mangan den Einfluß von Mangan auf die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens, und zwar mit den folgenden Ergebnissen: Mangan erhöht bis zu einem bestimmten, in der Nähe von 1% liegenden Gehalte die Zug- und Biegezugfestigkeit und vermindert sie dann bei weiterer Zunahme des Gehaltes. Die Durchbiegung und spezifische Schlagarbeit nehmen mit zunehmendem Gehalte an Mangan ab, und zwar um so mehr, je niedriger der Gesamtkohlenstoffgehalt ist. Die Härte nimmt mit steigendem Mangangehalte stetig zu, bleibt aber für geringe Gehalte infolge der gesteigerten Graphitabscheidung ziemlich konstant. Geringe Mangannengen, bis zu 0,3%, erhöhen bei Grauguß mit etwa 1,5% Silicium die Graphitbildung, während dann weiterer Zusatz in dieser Beziehung ohne Einwirkung bleibt.

U. Raydt und G. Tammann<sup>342)</sup> teilten Untersuchungen über die Legierungen von Molybdän und Kobalt mit. Die Elemente bilden eine nicht magnetisierbare Verbindung CoMo, welche sich bei 1488° unter Bildung

einer Schmelze mit ungefähr 57% Molybdän zersetzt, und Mischkrystalle von 0–28% Molybdän. Das Eutektikum [MoCo + Mischkrystall] liegt bei 37% Molybdän und 1338°. Die Legierungen mit 0–60% Molybdän, welche Mischkrystalle enthalten, sind magnetisch; die Temperatur der magnetischen Umwandlung sinkt mit dem Gehalte an Molybdän von 1134° auf ungefähr 770°. Legierungen mit mehr als 65% Molybdän können durch Erhitzen auf 1800° nicht vollständig verflüssigt werden. — Nach den Untersuchungen von Karl Hiege<sup>343)</sup> bilden Mangan und Kobalt eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 1160° und 30% Kobalt. — Rudolf Rueter und Kiosuke Kaneko<sup>344)</sup> haben das System Eisen – Kobalt mit den folgenden Ergebnissen untersucht. Eisen und Kobalt bilden Mischkrystalle mit einem Minimum in der Schmelzkurve bei 35% und 1477°. Das Eisen zeigt eine  $\delta\gamma$ -Umwandlung bei 1420°, deren Temperatur- und Wärmetönung durch Zusatz von Kobalt erhöht wird. Die Umwandlungskurve schneidet die Schmelzkurve derart, daß Legierungen von 15,5–22% Kobalt zunächst  $\delta$ -Eisennischkrystalle ausscheiden, welche sich bei 1493° noch vor beendeter Erstarrung in  $\gamma$ -Mischkrystalle umwandeln. Die bei 875 bzw. 767° eintretende  $\gamma\beta$ - und  $\beta\alpha$ -Umwandlung des Eisens wird durch Kobaltzusatz ebenfalls erhöht, und zwar die  $\beta\alpha$ -Umwandlung stärker als die andere, so daß beide schließlich bei 85% Eisen und 920° zusammenfallen. Die magnetische und die thermische  $\beta\alpha$ - bzw.  $\gamma\alpha$ -Umwandlung erfolgen vollständig gleichzeitig, was besonders deutlich für Legierungen mit 40–60% Eisen ist. Der Umwandlungspunkt des Kobalts wird durch einen Zusatz von Eisen erniedrigt; diese Umwandlungskurve muß die  $\gamma\alpha$ -Umwandlungskurve unterhalb 870° zwischen 30 und 25% Eisen schneiden.

K. Friedrich<sup>345)</sup> hat mit M. Wählert für das System Kupfer – Kupfersulfür in einer Atmosphäre von Stickstoff den Verlauf der Löslichkeitskurve bis zu 1485° ermittelt und gefunden, daß diese Löslichkeitskurve bei 96–97% Kupfersulfür in die Liquiduskurve mündet. Der Scheitel liegt oberhalb 1500°. Zwischen flüssigem Kupfersulfür und Kupfer stellt sich nach einstündigem Rühren das Gleichgewicht in verhältnismäßig kurzer Zeit, ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde, ein. — Nach einem Patente von Eduard Daniel Gleason<sup>346)</sup> gewinnt man bei der Einwirkung von Borfluorid auf geschmolzenes Kupfer ein Metall, das das Bor nach dem Gießen fein verteilt enthält, so daß solches Borkupfer dazu benutzt werden kann, um es in Mischung mit gewöhnlichem Kupfer und anderen Metallen zu legieren. Solches Borkupfer kann z. B. Legierungen von Kupfer und Blei oder Legierungen von Kupfer, Blei und Zinn zugesetzt werden, um eine innige Mischung dieser Metalle mit dem Bor zu erzielen und hierdurch Legierungen von einem gegebenen Gehalte an Kupfer verschiedene Härtegrade zu erteilen, je nach dem Gehalte an Borkupfer, den man den betreffenden Legierungen zusetzt. — Friedrich Otto Bense<sup>347)</sup> teilte Versuche über den Einfluß kleiner Mengen von Titan auf die mechanischen und chemischen Eigenschaften von Kupfer und einiger Kupferlegierungen mit. Mehr als 1% Titan kann nicht zugesetzt werden, da durch diesen Zusatz die Dickflüssigkeit der Schmelze so stark gesteigert wird, daß Schwierigkeiten bei dem Gießen entstehen. Die mechanischen Eigenschaften des Kupfers und der Zinnbronze (Kupfermangan) werden verschlechtert, die chemischen bei geringen Zusätzen an Titan verbessert. Bei Kupfer-Nickellegierungen wird durch Hinzufügen von Titan die absolute Festigkeit bedeutend erhöht, wobei aber die Dehnung die praktisch zulässige Grenze nicht unterschreitet, während die Beständigkeit gegen Säuren etwas erniedrigt wird. — Versuche von

<sup>339)</sup> Compt. rend. **157**, 776 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 15.

<sup>340)</sup> Ferrum **11**, 51 u. 65 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1028; Angew. Chem. **27**, II, 335 [1914].

<sup>341)</sup> Ferrum **11**, 97 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1124; Angew. Chem. **27**, II, 335 [1914].

<sup>342)</sup> Z. anorg. Chem. **83**, 246 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 616.

<sup>343)</sup> Z. anorg. Chem. **83**, 253 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 617.

<sup>344)</sup> Ferrum **11**, 33 (1914); Physikal. Ztschr. **15**, 17 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 950; Angew. Chem. **27**, II, 93 [1914].

<sup>345)</sup> Metall u. Erz **10**, 976 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 747.

<sup>346)</sup> D. R. P. 277 294 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 743; Angew. Chem. **27**, II, 588 [1914].

<sup>347)</sup> Metall u. Erz **11**, 10 u. 46 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1401; Angew. Chem. **27**, II, 443 [1914].



J. H. Stansbie<sup>348</sup>) über das Verhalten von Kupfer-Zinklegierungen gegen Salpetersäure lehren, daß die Legierungen mit einem höheren Gehalte als 48% Kupfer sich als Ganzes lösen, denn der größte Teil ist von praktisch genau gleicher Zusammensetzung wie die ursprüngliche Legierung. Bei einem Gehalte von weniger als 48% Kupfer macht sich die Gegenwart des Zinks bemerkbar. Es löst sich entweder im Verhältnis schneller als das Kupfer oder fällt dieses aus der Lösung aus. Letztere Annahme scheint die richtigere zu sein, denn es wird augenscheinlich weniger Kupfer gelöst, wenn die Legierung ruht, als wenn sie rotiert. Dies scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß die gebildeten Salze beim Rotieren länger mit der metallischen Oberfläche in Berührung sein können, und daß somit die ausfallende Wirkung des Zinks mehr zur Geltung kommt. Der Gehalt der Säurelösung an salpetriger Säure nimmt in dem Maße ab, in welchem der Gehalt der Legierung an Zink zunimmt. — Zur Aufklärung von Widersprüchen in der Literatur untersuchte Rudolf Ruer in Gemeinschaft mit Karl Fick<sup>349</sup>) das System Eisen — Kupfer. Auf Grund ihrer Versuche ist im Gegensatz zu Sahmen<sup>350</sup>) anzunehmen, daß Eisen und Kupfer im flüssigen Zustande zwischen 74 und 29% Eisen nicht mischbar sind; die beiden flüssigen Schichten setzen sich aber bei reinen Materialien infolge Bildung von Emulsionen nicht ab. Bei Zusatz von kohlehaltigem Eisen (schwedischem Holzkohlerohreisen) findet dagegen, und zwar schon bei einem Kohlenstoffgehalte von 0,08% in Legierungen mit 50% Eisen, deutliche Schichtenbildung statt. Die Wirkung des zugesetzten Kohlenstoffs beruht wahrscheinlich in einer Verhinderung der Oxydation, wodurch eine das Entstehen der Emulsion fördernde Bildung von Oxydhäutchen vermieden wird. Der Schmelzpunkt des Eisens (1524°) wird durch Zusatz von Kupfer bis 1440° bei 74% Eisen erniedrigt, während die  $\delta\gamma$ -Umwandlung des Eisens bis 1475° bei 95% Eisen (Schnittpunkt mit der Soliduskurve) steigt und bis etwa 1475° und 87% Eisen, wo die Liquiduskurve geschnitten wird, konstant bleibt. Die  $\beta\gamma$ -Umwandlung (875°) wird durch Zusatz von Kupfer auf 810° bei 4% Kupfer, die magnetische  $\beta\alpha$ -Umwandlung (767°) auf 758° bei ungefähr 1% Kupfer erniedrigt. Der Schmelzpunkt des Kupfers (1084°) steigt durch Zusatz von Eisen auf 1094° bei ungefähr 2,5% Eisen. Die Mischungslücke im festen Zustande reicht bei 1094° von ungefähr 3—91% Eisen, bei Zimmertemperatur von etwa 1,5—99% Eisen.

Wie James Otis Handy<sup>351</sup>) mitteilt, kann Kupfer mit Stahl durch Legieren und durch Schweißen vereinigt werden. Im ersten Falle wird das Kupfer geschmolzen, im letzteren dagegen nur so weit erhitzt, daß es plastisch wird. Beim Schweißprozeß — die beste Schweißtemperatur ist 950° — behält das Kupfer seine volle Leitfähigkeit, welche in den Legierungen vermindert ist, und seine Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse. Durch eine 25 proz. wässrige Lösung von Cyanwasserstoff kann das Kupfer herausgelöst werden, so daß das Eisen frei daliegt.

Die Härte und der Elastizitätsmodul von Kupfer-Nickellegierungen ist von N. Kurnakow und J. Rapke<sup>352</sup>) ermittelt worden. Bei einem Durchmesser der Kugeln von 9,52 mm, einer Belastung von 485 kg und für Legierungen, welche 16 Stunden lang auf 650—700° erhitzt worden waren, ergaben sich folgende Werte für die Härte (nach Brinell):

Gewichtspro-	0	10	20	30	39,7	45,6	59,0	72,0	80	89,4	100
zente Nickel											
Härte kg/qcm	32,4	43,8	54,1	66,1	72,1	81,3	77,3	65,2	74,8	62,3	62,8

Die Härte weist also ein Maximum auf. Der Ela-

<sup>348</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **32**, 1135 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 747; Angew. Chem. **27**, II, 558 [1914].

<sup>349</sup>) Ferrum **11**, 39 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 950; Angew. Chem. **27**, II, 92 [1914].

<sup>350</sup>) Z. anorg. Chem. **57**, 9 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, I, 805.

<sup>351</sup>) J. Ind. Eng. Chem. **5**, 884 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 84; Angew. Chem. **27**, II, 160 [1914].

<sup>352</sup>) J. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 380 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2145.

stizitätsmodul wurde nach W. Lermantow mit folgenden Ergebnissen bestimmt:

Gewichtsprocente Nickel	0	10	20	30	39,7	45,6
Elastizitätsmodul kg/qcm	11 110	11 948	12 590	13 492	14 569	14 855
Gewichtsprocente Nickel	59	72	80	89,4	100	
Elastizitätsmodul kg/qcm	16 710	17 150	18 849	18 182	20 100	

Léon Guillet<sup>353</sup>) untersuchte den Einfluß einer steigenden Aluminiummenge auf die Eigenschaften der Kupfer-Nickellegierungen und stellte fest, daß ein geringer Zusatz von Aluminium die Eigenschaften dieser Legierungen erheblich verbessert; vielleicht wirkt in diesen Fällen das Aluminium nur deshalb gut, weil es die vorhandenen Metalloxyde reduziert. Härte und Bruchfestigkeit nehmen mit wachsendem Gehalte an Aluminium zunächst stark zu, gehen durch ein Maximum, welches um so größer ist, je weniger die Legierungen Kupfer enthalten, und fallen dann wieder. Bei einem Gehalte von mehr als 14—16% Aluminium aber sind die Legierungen nicht mehr zu verwenden. — K. Bornemann und K. Wagenmann<sup>354</sup>) studierten die elektrische Leitfähigkeit der flüssigen Systeme Kupfer — Blei, Kupfer — Cuprosulfid, Schwefeleisen — Cuprosulfid, Kupfer — Zinn, Kupfer — Zink, Kupfer — Cadmium, Kupfer — Aluminium, Kupfer — Silber, Zinn — Kupfer — Cuproxid, Kupfer — Silber und Eisen — Kohlenstoff. Im allgemeinen lehren diese Versuche, daß stärkere Richtungsänderungen, sowie Maxima und Minima in den Leitfähigkeits- bzw. Temperaturkoeffizienten-Konzentrationskurven besonders bei niedrigen Konzentrationen auch dann auftreten können, wenn sie nicht nachweislich einer Verbindung entsprechen. Ferner wurde bestätigt, daß bei Zusatz von geringen Mengen eines anderen Stoffes zu einem flüssigen Metalle die Leitfähigkeit des letzteren sowohl erhöht wie erniedrigt werden kann; die Neigung zur Erniedrigung tritt im allgemeinen um so mehr hervor, je stärker die Neigung der beiden Stoffe ist, miteinander Verbindungen zu bilden. Die vielfach beobachtete angenäherte Parallelität zwischen den Leitfähigkeits- und Temperaturkoeffizienten-Konzentrationskurven konnte wiederum als ziemlich allgemeine Erscheinung bei den konzentrierteren, nicht aber bei den verdünnteren flüssigen metallischen Legierungen festgestellt werden. Der Temperaturkoeffizient ist bei Eisen und Aluminium ebenfalls sehr klein, während Silber in dieser Hinsicht einen Übergang zu den durch einen hohen Temperaturkoeffizienten ausgezeichneten Alkalimetallen bildet.

Aus einer Mitteilung von Crellyn Colgrave Bissett<sup>355</sup>) über das System Silber — Silbersulfid ist zu entnehmen, daß die silberreichen Legierungen durch Eintragen von Stücken von Silbersulfid in geschmolzenes Silber und die an Silbersulfid reichen Legierungen durch Hinzufügen von Silber zum geschmolzenen Silbersulfid sich leicht gewinnen lassen. Nach der Erstarrungskurve bilden Silber und Silbersulfid ein Eutektikum, welches ungefähr 99% Sulfid enthält und den Schmelzpunkt 804° zeigt, während Silbersulfid bei 815° schmilzt. Die Kurve gibt kein Anzeichen für die Existenz eines anderen Sulfides, z. B. der in der Literatur erwähnten Verbindung  $\text{Ag}_4\text{S}$ . Es wurden zwei Haltepunkte beobachtet, der erste bei einem Gehalt von etwa 17% Silbersulfid und der zweite bei etwa 99% Sulfid, also bei der eutektischen Zusammensetzung. In einem kurzen Intervall, nämlich bei einem Gehalte zwischen 1 und 2% Silbersulfid, scheinen feste Lösungen zu bestehen.

A. P. Schleicher<sup>356</sup>) stellte durch Zusammenschmelzen von 10—15 g Gold mit 50—60 g Arsen und Ausgießen in Wasser eine Legierung mit einem Gehalte von 88,5% Gold dar. Das ist die an Arsen reichste Legierung,

<sup>353</sup>) Compt. rend. **158**, 704 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1402.

<sup>354</sup>) Ferrum **11**, 276 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1223; Angew. Chem. **27**, II, 707 [1914].

<sup>355</sup>) J. Chem. Soc. **105**, 1223 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 610.

<sup>356</sup>) Intern. Z. f. Metallographie **6**, 18 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1637.

denn für gewöhnlich erhält man Produkte mit 91–92% Gold. Die Legierungen besitzen eine graue Bruchfläche, zeigen keine Steigerungserscheinungen und sind sehr spröde. Nach dem Zustandsdiagramm, das aber nur bis 19,24% Arsen verfolgt werden kann, liegt der eutektische Punkt bei 665° und 46–47% Arsen. Verbindungen treten bis hierher nicht auf. Möglicherweise löst Gold etwas Arsen im festen Zustande auf.

Über die spezifische elektrische Leitfähigkeit und Dichte von Palladium-Wasserstofflegierungen hat Georg Wolf<sup>357)</sup> gearbeitet. Es ist bekannt, daß die Leitfähigkeit des Palladiums bei der Okklusion von Wasserstoff abnimmt; da aber gleichzeitig die Dichte abnimmt, so kann man nicht ohne weiteres auf eine Änderung der spezifischen Leitfähigkeit schließen. Um diese Frage zu entscheiden, hat Wolf Messungen an einem Palladiumdrahte angestellt, dessen Längen- und Dickenänderung während der Okklusion des Wasserstoffs sehr genau bestimmt werden konnte. Um die Okklusion zu erleichtern, erwies es sich als notwendig, den Draht vorher mehrfach anodisch und kathodisch zu polarisieren und dadurch seine Oberfläche aufzulockern. Die Leitfähigkeitsbestimmungen lieferten dann unter Berücksichtigung der Dichteänderungen das folgende Ergebnis: Bei einem Gehalte von 0–40 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Palladium nimmt die Leitfähigkeit linear ab; dies ist dasjenige Gebiet, in welchem sich der Wasserstoff in dem Palladium auflöst. Zwischen 40 und 600 Vol. Wasserstoff nimmt die Leitfähigkeit asymptotisch ab, während sich die Verbindung  $\text{Pd}_2\text{H}$  bildet. Oberhalb eines Gehaltes von 600 Vol. Wasserstoff nimmt die Leitfähigkeit wieder proportional dem Wasserstoffgehalte ab, da sich hier nunmehr der Wasserstoff in der Verbindung  $\text{PdH}_2$  auflöst. — Fritz Heinrich<sup>358)</sup> hat sich mit den Legierungen von Palladium und Nickel beschäftigt. Aus seinen Untersuchungen ergibt sich, daß die beiden Metalle eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 1267° zwischen 40 und 60% Palladium miteinander bilden. Die magnetische Umwandlungstemperatur des Nickels wird durch Zusatz von Palladium, anfangs bis zu ungefähr 40%, nur wenig, bis 68° bei 83% Palladium herabgesetzt. Die Legierungen lassen sich schmieden, und ihre Härte nimmt mit dem Gehalte an Palladium etwas zu.

Wie man bei Siemens & Halske<sup>359)</sup> gefunden hat, ist es möglich, die Eigenschaften von metallischem Nickel durch einen Zusatz von Tantal, insbesondere durch einen verhältnismäßig geringen Zusatz von diesem Elemente, in so erheblichem Maße zu beeinflussen, daß dadurch ein neues, eigenartiges Produkt entsteht. Eine Legierung von Nickel mit 5–10% Tantal zeigt schon hervorragende Eigenschaften, vor allem hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen Säuren und ihrer Duktilität. Eine Legierung mit 30% Tantal kann in Königswasser und anderen Säuren beliebig lange gekocht werden, ohne irgendwelche Veränderungen zu erleiden. Dabei ist diese Legierung sehr zähe, läßt sich leicht walzen, hämmern und weist eine Bruchfestigkeit auf, welche derjenigen des allerbesten Stahles gleichsteht oder sie noch wesentlich übertrifft.

Bei der Reduktion von Cerfluorid mit Calcium unter Anwendung von 10% Überschuß an Reduktionsmaterial gewann Max Moldenhauer<sup>360)</sup> Cer-Calciumlegierungen mit einem Gehalte von ungefähr 12% Calcium und 86% Cer, wobei die Ausbeute durch Arbeiten unter Luftabschluß verbessert werden konnte. Die Legierungen stehen in bezug auf die Eigenschaft des Funkenprühens dem Cereisen nicht nach. — Über die Legierungen des Cers mit Silicium und Wismut hat Rudolf Vogel<sup>361)</sup> gearbeitet und folgendes be-

obachtet. Cer vereinigt sich mit Silicium bei hoher Temperatur unter heftiger Wärmeentwicklung und gibt mindestens eine Verbindung, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung  $\text{CeSi}$  zukommt. Wegen der erforderlichen hohen Temperatur und der heftigen Reaktion gelang die Reindarstellung der Verbindung, sowie überhaupt von Legierungen mit mehr als 70% Cer nicht, da bei Verwendung von Kohlegefäßen sich Cercarbid bildet, und Porzellan- oder Quarzgefäße zerstört werden. Das Eutektikum der Verbindung mit Silicium wurde bei 1240° und 47% Silicium ermittelt. Auch die Bereitung von Legierungen des Cers mit Wismut ist mit Schwierigkeiten verknüpft, doch gelang hier die vollständige Aufnahme des Zustandsdiagrammes. Es bilden sich vier Verbindungen, denen die Zusammensetzung  $\text{BiCe}_3$ ,  $\text{Bi}_3\text{Ce}_4$ ,  $\text{BiCe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Ce}$  zukommt, und die sich an der Luft oberflächlich oxydieren und mit Wasser zersetzen. Die Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Ce}_4$  schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur (1630°) und ohne Zersetzung zu erleiden, während die übrigen Verbindungen ein verdecktes Schmelzmaximum zeigen, also beim Schmelzen zersetzt werden. Die Verbindung  $\text{BiCe}_3$  zerfällt bei 1400° in  $\text{Bi}_3\text{Ce}_4$  und eine Schmelze, welche ein wenig reicher an Cer ist als  $\text{BiCe}_3$ . Die Verbindung  $\text{BiCe}$  zerfällt bei 1525° in  $\text{Bi}_3\text{Ce}_4$  und eine Schmelze mit ungefähr 65% Wismut. Die Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Ce}$  zerfällt bei 882° in  $\text{BiCe}$  und in eine Schmelze mit etwa 82% Wismut. Das Eutektikum [ $\text{Cer} + \text{BiCe}_3$ ] liegt bei 757° und ungefähr 3% Wismut, das [Wismut +  $\text{Bi}_2\text{Ce}$ ] fällt nahe mit dem Schmelzpunkte von Wismut bei 262° zusammen.

An dieser Stelle kann nun auch auf die interessanten Untersuchungen aufmerksam gemacht werden, welche R. Kremann mit seinen Schülern ausgeführt hat. — Über die bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen berichtet R. Kremann in Gemeinschaft mit C. Th. Suchy und R. Maas<sup>362)</sup>. Für die Aufgabe, zwei verschiedene Metalle durch den elektrischen Strom abzuscheiden, kommt in Betracht, 1. daß durch die Wahl geeigneter Komplexionen bildender Zusätze die Einzelpotentiale der beiden Metalle einander genähert werden müssen; 2. daß die Metalle in Form einer Legierung oder einer Verbindung eine geringere Lösungstension haben, als in reinem Zustande, d. h. edler erscheinen, und 3. daß bei ungenügender Durchmischung des Elektrolyten periodische Erscheinungen auftreten. Versuche, Nickel-Eisenlegierungen aus gemischten Ferrinickelsalzlösungen herzustellen, ergaben, daß der größte Teil der Stromarbeit nutzlos für die Reduktion von durch Luft-sauerstoff oder anodisch reoxydierten Ferroionen verbraucht wird, eine Erscheinung, die noch stärker bei der Elektrolyse von Ferriammoniumsulfat hervortritt. Die periodischen Stromschwankungen treten nur bei den gemischten Lösungen auf. Aus gemischten, neutralen Nickelsulfat-Ferrosalzlösungen werden spröde Nickel-Eisenlegierungen abgeschieden, in welchen das Verhältnis Nickel : Eisen mit demjenigen in der Badflüssigkeit allmählich ansteigt, aber immer beträchtlich kleiner als in der Badflüssigkeit ist. Die Zusammensetzung der Legierung ist auch von der Form der Abscheidung — baumartige Abscheidungen sind an Nickel ärmer als plattenförmige, und auf der Rückseite der Platten sind die Abscheidungen an Nickel reicher — und dem Kathodenmaterial — Abscheidungen auf Kohle sind an Nickel reicher, glatter und fester haftend als auf Eisen — abhängig. Anodische und kathodische Stromausbeuten sind befriedigend; bei Verwendung einer Nickel-Eisenanode geht vornehmlich Eisen in Lösung. Auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung hat die Stromdichte kaum einen Einfluß, doch wird die Abscheidung bei Anwendung von Eisenkathoden bei Verminderung der Stromdichte glatter und haftet fester. Setzt man der Nickelsulfat-Ferrosalzlösung Kaliumoxalat hinzu, so werden an Nickel reichere Legierungen als ohne diesen Zusatz erzielt. Die Herstellung festhaftender Überzüge von Eisen-Nickellegierungen auf Eisen gelingt am besten bei vorheriger Ver-

<sup>357)</sup> Z. physikal. Chem. **87**, 575 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 610.

<sup>358)</sup> Z. anorg. Chem. **83**, 322 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 618.

<sup>359)</sup> D. R. P. 277 242 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 599; Angew. Chem. **27**, II, 557 [1914].

<sup>360)</sup> Chem.-Ztg. **38**, 147 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1122; Angew. Chem. **27**, II, 448 [1914].

<sup>361)</sup> Z. anorg. Chem. **84**, 323 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1810.

<sup>362)</sup> Wiener Monatshefte **34**, 1757 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1400; Angew. Chem. **27**, II, 447 [1914].

kupferung oder Verzinnung des Eisens, während eine Verzinkung sich als weniger günstig erweist. Die praktische Verwendung dieses Verfahrens scheitert an der Schwierigkeit, gleichmäßig zusammengesetzte Produkte zu erzielen und die Schlammabildung zu verhindern, an der durch einen Gehalt an Wasserstoff bedingten Brüchigkeit der Legierungen und an dem schlechten Festhaften an der Kathode. Zusatz von wenig Schwefelsäure verhindert die Schlammabildung nicht, während ein größerer Zusatz die Ausbeute verschlechtert. Zugesezte Citronensäure wird im Verlaufe der Elektrolyse ziemlich verbraucht, doch wird die Nickel-Eisenlegierung kohlenstoffhaltig. Die Schlammabildung wird wohl aufgehoben, doch gelingt es infolge des Abblätterns auch unter diesen Bedingungen nicht, auf Eisen dicke Eisen-Nickelplatten zu erhalten. Die elektrolytisch abgeschiedenen Legierungen können, besonders aus sauren Lösungen, die gleichen Strukturen zeigen, wie die thermisch hergestellten. Meist zeigen sich zentrische Schichtungen — Sphärolithen —, in einzelnen Fällen Strukturen, welche an meteorische erinnern. In den kohlenstoffhaltigen Legierungen ist die Kohle nicht gleichmäßig verteilt und vermutlich nach Art der Temperakohle abgeschieden. Ferner zeigte sich eine lamellare Anordnung in der Stromrichtung; sie verschwindet jedoch beim Anlassen auf Weißglut. Die Ritzhärte solcher Legierungen entspricht nicht der Mischungsregel. Die Härte der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle ist nicht auf den Gehalt an Wasserstoff, welcher nur eine Sprödigkeit hervorruft, zurückzuführen, sondern durch eine besondere strukturelle Anordnung bedingt. Da feinkörniges Gefüge die Härte erhöht, nimmt sie mit zunehmender Dicke ab. Die Stellen mit Meteoritstruktur sind weicher. — Mit Th. Suchy, J. Lorber und R. Maas berichtete R. Kremann<sup>363</sup> weiter über Versuche zur Abscheidung von Kupfer-Zinnbronzen und fand, daß für deren schöne Abscheidung in Blechform ein hoher Gehalt des Bades an freiem Alkali nötig ist. Dabei werden jedoch die Kupferanoden passiv und die Bäder zersetzt, wodurch sich ihre Lebensdauer auf wenige Tage beschränkt. Die aus Kaliumcyanid enthaltenden Bäder entstehenden Bronzen sind bedeutend einheitlicher als die aus weinsauren Bädern. — Robert Kremann und Josef Lorber<sup>364</sup> konnten aus wässrigen Lösungen Eisen-Magnesiumlegierungen mit einem Gehalte an Magnesium bis zu 3% elektrolytisch abscheiden. Bei hohem Gehalte an Magnesium enthalten die Legierungen auch etwas Ferrohdroxyd und vielleicht auch etwas Magnesiumhydroxyd und zeigen, besonders beim Erwärmen auf 200–300°, pyrophore Eigenschaften. Bei einer Stromdichte von etwa 1,25 Amp. ist der Gehalt an Magnesium am größten, und ebenso geht bei einem bestimmten Verhältnisse zwischen Magnesiumchlorid und Ferrosulfat in der Lösung sowohl der Gehalt an Magnesium, wie auch jener der kathodischen Abscheidung an Ferrohdroxyd durch ein Maximum. Ein Zusatz von Kaliumchlorid wirkt ungünstig. Die Eisen-Magnesiumlegierungen weisen ein bedeutendes Reduktionsvermögen auf; verdünnte Schwefelsäure wird heiß zu schwefliger Säure, in der Kälte zu Schwefelwasserstoff und Schwefel, Salpetersäure zu Ammoniak reduziert; mit heißem Wasser entwickeln sie Wasserstoff in Abhängigkeit von ihrem Magnesiumgehalt. Frische Eisen-Magnesiumlegierungen zeigen ein unedleres Potential als passives Eisen, aber ein bedeutend edleres als reines Magnesium; beim Liegen in einer Lösung von Ferrosulfat und Magnesiumchlorid nähert sich der Wert demjenigen des passiven Eisens, während er beim Liegen der Legierungen an der Luft wie bei reinen Eisenkathoden zunächst edler als bei gewöhnlichem passiven Eisen ist. Die metallographische Untersuchung und die Ritzhärtebestimmung führen ebenfalls zu der Annahme, daß bei der Elektrolyse von wässrigen Eisen-Magnesiumlösungen feste Lösungen von Eisen-Magnesium abgeschieden werden. — In Gemeinschaft mit Rudolf Maas beschäftigte sich

Robert Kremann<sup>365</sup> auch noch mit den bei höherer Temperatur aus Sulfatbädern elektrolytisch abgeschiedenen Nickel-Eisenlegierungen. Wie diese Versuche lehren, beeinflußt das Kathodenmaterial nur die Form, aber nicht die Zusammensetzung der Abscheidung. Die Konsistenz der Abscheidungen wird durch die höhere Temperatur nicht wesentlich verbessert, und die Schlammabildung scheint sich, besonders bei Zusatz von Kaliumoxalat, mit Erhöhung der Temperatur zu verstärken. Mit höherem Gehalt an Nickel, besonders bei Zusatz von Citronensäure, nimmt die Konsistenz der Legierungen zu. Bezüglich der Abhängigkeit der Zusammensetzung der Legierungen von der Zusammensetzung des Bades herrschen die gleichen Verhältnisse wie bei gewöhnlicher Temperatur, nur nimmt mit steigender Temperatur der Nickelgehalt enorm zu. Die Härte der so bereiteten Legierungen ist größer als bei den bei Zimmertemperatur abgeschiedenen, obwohl der Gehalt an Wasserstoff geringer ist. Die Struktur zeigt häufiger zentrische Schichtungen, sowie Hohlräume als wie bei den bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Legierungen. Die Abscheidung scheint in wellenförmigen Schichten um Blasen von Wasserstoff herum zu erfolgen. Das elektrolytisch abgeschiedene Nickeleisen zeigt elektromotorisch sofort beim Eintauchen ein abnorm edles Verhalten, besonders aus neutralen Bädern; das Potential steigt nach einiger Zeit zu dem normalen Werte an. Nach Ansicht von Kremann und Maas wird die Passivität dadurch veranlaßt, daß sich in der Nähe der Abscheidung eine lokale Alkalität einstellt. — Versuche zur elektrolytischen Darstellung von Zirkon-Aluminium-, Antimon- und Chrombronzen gelangen R. Kremann, Josef Lorber und Rudolf Maas<sup>366</sup> nicht. — Im Anschluß hieran mag noch kurz darauf hingewiesen werden, daß man, wie C. W. Bennett und A. W. Davison<sup>367</sup> beobachteten, Messing an einer rotierenden Elektrode aus einer Cyanidlösung kathodisch fällen kann. Die mechanischen Eigenschaften dieses Niederschlages sind jedoch nicht befriedigend, anscheinend infolge des Einschlusses irgendeiner Verunreinigung, welche aus dem Cyanid stammt, und die Zusammensetzung des abgeschiedenen Messings ändert sich mit der Zusammensetzung der Cyanidlösung und der Geschwindigkeit, mit welcher die Elektrode rotiert.

Die Anwendung von Calciumcarbid bei der Darstellung von Legierungen hat W. R. Hodgkinson<sup>368</sup> empfohlen. So gelingt z. B. die Reduktion der seltenen Metalle, wie Cer, Zirkonium u. a. und die Darstellung von Legierungen dieser Metalle mittels Calciumcarbids bei Verwendung der entsprechenden Metallchloride, für deren Bereitung vorteilhaft ein Gemisch des Metalloxyds mit einem geringen Überschuß von Ammoniumchlorid allmählich in einen zur Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen wird. Das aus dem Carbid im Laufe der Reduktion entstehende Calciumchlorid erweist sich als ein gutes Flußmittel, und die Abtrennung der Kohle gelingt leicht durch Zusätze von Natrium- oder Bariumchlorid oder Borax, die keine Einwirkung auf das Carbid zeigen. Versuche mit Cerchlorid, Carbid und metallischem Kupfer lieferten eine Cer-Kupferlegierung mit einem Gehalte an Cer von 6% und mehr. Zur Darstellung der Legierungen kann man entweder den Hauptbestandteil — hier also Kupfer — schmelzen und dann das Gemisch des Carbides mit dem Chloride des zu legierenden Metalls in die Schmelze eintragen, oder besser die Metalle in Form ihrer Chloride mit der berechneten Menge des Carbides mischen und hierauf dieses Gemenge schmelzen. Für Metalle mit niedrigem Schmelzpunkte empfiehlt sich der Zusatz eines Flußmittels, wie Borax oder Salz, für hochschmelzende Metalle, wie Nickel und Mangan, genügt das Carbid allein. Die Metallchloride und -fluoride reagieren mit Carbid energisch, sofern nur die Anfangstemperatur hoch

<sup>363</sup>) Wiener Monatshefte **35**, 219 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 16; Angew. Chem. **27**, II, 635 [1914].

<sup>364</sup>) Wiener Monatshefte **35**, 603 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1092; Angew. Chem. **27**, II, 635 [1914].

<sup>365</sup>) Wiener Monatshefte **35**, 731 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1093; Angew. Chem. **27**, II, 707 [1914].

<sup>366</sup>) Wiener Monatshefte **35**, 581 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1033; Angew. Chem. **27**, II, 558 [1914].

<sup>367</sup>) J. of Physical Chem. **18**, 488 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 756.

<sup>368</sup>) J. Soc. Chem. Ind. **33**, 445 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 271.

genug ist; deshalb ist auch zu empfehlen, das zu legierende Gemisch in einen heißen Tiegel allmählich einzutragen, statt das ganze Gemenge allmählich anzuhetzen. Auch Metalle, wie Tantal, Titan, Zirkonium u. a., welche Salze der allgemeinen Formel  $K_2TaF_5$  bilden, können reduziert und mit Kupfer legiert werden. Eine Legierung, welche über 20% Tantal enthielt, schied dieses Metall beim Abkühlen zumeist aus; beim Auflösen der Legierung in verdünnten Säuren hinterblieb es als feines metallisches Pulver. Mit Manganchlorid und metallischem Zinn, Wismut, Antimon und Blei wurden Legierungen erhalten, von denen diejenige mit Blei 5,6% Mangan enthielt; benutzte man Bleichlorid, so wurden höhere Gehalte der Legierung an Mangan erreicht. Die Legierungen von Mangan mit Zinn und Wismut zeigten, wenn sie einen höheren Mangangehalt als 10% aufwiesen, entschieden magnetische Eigenschaften. Die Erfahrungen lehren, daß sich diese Reduktion mittels Carbid besonders zur Darstellung von eisen- und aluminiumfreien Legierungen eignet. Bei den Legierungen von Mangan mit Nickel, Kobalt und Eisen scheint etwas Kohlenstoff aufgenommen zu werden, denn eine Mangan-Kobaltlegierung enthielt z. B. 38% Mangan, 59% Kobalt und 3% Graphit.

Bei der Untersuchung des ternären Systems Zinn—Zinn—Cadmium beobachteten Richard Lorenz und D. Plumbridge<sup>369</sup>, daß die drei Elemente eutektisch bei 163° und 71 Atomprozent Zinn, 25 Atomprozent Cadmium und 4 Atomprozent Zinn kristallisieren. Nach vollständiger Erstarrung tritt bei 120° ein Haltepunkt auf; die Lage des Minimums desselben stimmt gut mit der Verbindung  $Sn_4Cd$  überein. — Sonst ist von den Untersuchungen über ternäre Legierungen zu erwähnen, daß das System Eisen—Kohlenstoff—Phosphor von J. E. Stead<sup>370</sup>, das System Nickel—Silber—Gold von P. de Cesaris<sup>371</sup>, das System Kupfer—Nickel—Aluminium von Leon Guillet<sup>372</sup>, das System Kupfer—Nickel—Kobalt von M. Waehler<sup>373</sup>, die Systeme Nickel—Kupfer—Silber und Nickel—Kupfer—Gold von P. de Cesaris<sup>374</sup> studiert worden sind, und daß B. Bogitch<sup>375</sup> Untersuchungen über das System Silber—Blei—Zinn mitgeteilt hat. Arbeiten dieser Art gestatten leider keinen kurzen, für einen Jahresbericht geeigneten Auszug.

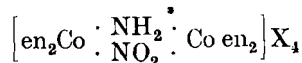
Über quaternäre Legierungen ist im vergangenen Jahre von keiner Seite berichtet worden.

### Verbindungen höherer Ordnung.

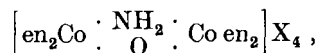
Unsere Kenntnis von den komplexen Verbindungen<sup>376</sup> ist auch in diesem Berichtsjahre in ganz hervorragender

Weise, am meisten natürlich abermals durch die staunenerregenden Experimentaluntersuchungen Alfred Werners gefördert worden.

In seiner Arbeit: „Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms, IX“, beschreibt Alfred Werner<sup>377</sup> eine Verbindungsreihe, welche zwei strukturell gleich gebaute asymmetrische Kobaltatome enthält und deshalb ähnliche Isomerieverhältnisse aufweist wie organische Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Weinsäure). Die Salze dieser Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminonitrodikobaltreihe:



entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxokobaltkobaltosalze:



und zwar wird das Bromid der I-Reihe mit d-bromcamphersulfosaurem Silber umgesetzt und das Reaktionsprodukt der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Dabei entstehen drei verschiedene d-Bromcamphersulfonate, deren Trennung auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser gelingt. Das am leichtesten lösliche d-Bromcamphersulfonat kristallisiert mit 8 Mol. Wasser und zeigt in 1/4%iger Lösung  $[\alpha] = 0$ ; das in bezug auf seine Löslichkeit in der Mitte stehende kristallisiert mit 7 Mol. Wasser und weist in 1/4%iger Lösung  $[\alpha] = +72^\circ$  auf; das am schwersten lösliche d-Bromcamphersulfonat schließlich kristallisiert mit 6 Mol. Wasser und zeigt  $[\alpha] = +160^\circ$  in 1/4%iger Lösung. Durch Einwirkung von Alkohol auf die konzentrierten Lösungen der Bromcamphersulfonate entstehen die Bromide, und zwar liefert das erstgenannte Sulfonat ein linksdrehendes, das zweite ein inaktives und das dritte ein rechtsdrehendes Bromid, von denen das erste und dritte Salz gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen ( $[\alpha] = \pm 164^\circ$  für weißes Licht) besitzen. Durch Vermischen der Salze der d- und l-Reihe lassen sich racemische Salze gewinnen, welche wie die aktiven Salze zusammengesetzt sind. Die Racemate sind in Wasser leichter löslich als die Salze der nicht spaltbaren Reihe und lassen sich mit Hilfe der Bromcamphersulfonate wieder in die aktiven Salze zerlegen. Das Bromcamphersulfonat der inaktiven Reihe konnte nicht in aktive Komponenten gespalten werden. Bei den Spaltungsversuchen wurde immer zu wenig d-Bromcamphersulfonat der d-Reihe erhalten, eine Erscheinung, die darin ihre Erklärung findet, daß sich die aktiven Salze beim längeren Kochen ihrer wässrigen Lösungen in die intramolekular inaktiven Salze umwandeln. Theoretisch lassen sich diese Befunde nur erklären, wenn die beiden asymmetrischen Kobaltatome in den  $\mu$ -Aminonitroverbindungen strukturell gleich sind. Die nicht spaltbare Reihe entspricht somit dem intramolekular inaktiven Typus, welcher bei Kohlenstoffverbindungen auftritt, wenn das Molekül zwei gleiche asymmetrische Kohlen-

36, 912 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 131; Raphael McKenzie, Am. Chem. J. 50, 308 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 350; J. Lifschütz, Z. physikal. Chem. 87, 562 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 607; A. Mazzucchelli und C. Ranucci, Gaz. chim. ital. 44, II, 116 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1425; J. A. Muller, Bll. Soc. Chim. [4] 15, 491 u. 494 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 869; Oskar Olsson, Z. anorg. Chem. 88, 49 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 693; A. Recoura, Compt. rend. 157, 1525 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 455; A. Reyckler, Bll. Soc. Chim. Belg. 28, 198, 215, 222 u. 227 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 303, 1089 u. 1090; Haridas Saha und Kunud Nath Choudhury, Z. anorg. Chem. 86, 225 u. 239 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1636; G. Scagliarini und G. B. Rossi, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, II, 506 (1913); Gaz. chim. ital. 44, I, 479 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 860; II, 862; G. Spacu, Ann. scient. Univ. Jassy 8, 24 u. 162 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2141; II, 608; D. Strömholm, Z. anorg. Chem. 84, 208 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 768; L. Tschugajew, Compt. rend. 159, 188 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 694 und Hanikichi Yanagawa, Biochem. Z. 61, 256 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2060.

<sup>377</sup> Ber. 46, 3674 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 16.

<sup>369</sup> Z. anorg. Chem. 83, 228 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 20.  
<sup>370</sup> J. Soc. Chem. Ind. 33, 173 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1811.

<sup>371</sup> Gaz. chim. ital. 43, II, 609 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 229.

<sup>372</sup> Compt. rend. 158, 704 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1402.

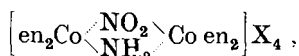
<sup>373</sup> Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 62, 341, 357, 374, 392 u. 406 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 919; Angew. Chem. 27, II, 707 [1914].

<sup>374</sup> Gaz. chim. ital. 43, II, 365 (1913); 44, I, 27 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 119 u. 1064.

<sup>375</sup> Compt. rend. 159, 178 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1186.

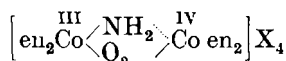
<sup>376</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von G. A. Barbieri, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23, I, 334 u. 805 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1738; II, 199; J. Bellucci, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, II, 579 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 949; Wilhelm Biltz, Z. physikal. Chem. 85, 639 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 453; C. Blomberg, Chemisch Weekblad 11, 458 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 130; N. Costăchescu, Ann. scient. Univ. Jassy 8, 16 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1241; Marcel Delépine, Compt. rend. 158, 1276 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2149; Nilratan Dhar, Z. anorg. Chem. 84, 224 (1913); 85, 44 (1914); 86, 196 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 952, 1061 u. 1483; Fritz Ephraim, Z. physikal. Chem. 86, 506 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1889; Fritz Ephraim und Richard Linn, Ber. 46, 3742 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 224; Oskar v. Fraenkel, Wiener Monatshefte 35, 119 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1549; C. Gaudefroy, Compt. rend. 158, 722 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1417; Ewald George Justinian Hartley, J. Chem. Soc. 105, 521 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1635; Nathaniel Herz, J. Am. Chem. Soc.

stoffatome enthält; sie ist deshalb auch als meso- oder anti-Form zu bezeichnen. Man ersieht aus der Formel:



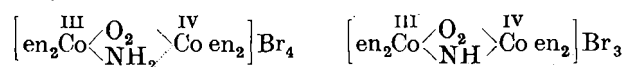
daß die beiden Kobaltatome vom rein valenzchemischen Standpunkte aus nicht vollständig gleich gekettet sind. Bei Annahme eines Unterschiedes zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen sind die beiden Kobaltatome nicht als strukturidentisch zu bezeichnen. Da aber wegen des optischen Verhaltens an der Strukturidentität der beiden Molekülhälften nicht zu zweifeln ist, so kann ein Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen nicht bestehen. Beim Übergang der  $\mu$ -Aminoperoxoreihe in die  $\mu$ -Aminonitroreihe erfolgt ein Wechsel in der Drehrichtung.

In der Abhandlung: „Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms, X.“ berichtet A. Werner<sup>378)</sup> über die folgenden Ergebnisse einer mit Unterstützung durch H. Kuh und P. Wüst ausgeführten Untersuchung. In den Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxokobaltkobaltosalzen:



befinden sich die zwischen den beiden Kobaltatomen als Bindeglieder wirkenden Gruppen ( $\text{NH}_2$  und  $\text{O}_2$ ) nach dem Oktaederschema in Nachbarstellung. Demnach müssen die beiden Radikale ( $\text{Co}^{\text{III}}\text{en}_2$ ) und ( $\text{Co}^{\text{IV}}\text{en}_2$ ) so gebaut sein, daß sie mit ihren Spiegelbildern nicht deckbar sind. Je nach der Konfiguration dieser beiden komplexen Radikale (+A, -A, +B, -B) sollten folgende vier aktive Formen dieser Salze möglich sein: 1. (+A, +B), 2. (-A, -B), 3. (+A, -B) und 4. (-A, +B), die paarweise (1 und 2) und (3 und 4) je eine racemische Reihe geben. Bisher gelang es nur, eine racemische Reihe (1 und 2) und die dazu gehörigen zwei optisch entgegengesetzten aktiven Reihen darzustellen. Als Ausgangsmaterial diente das durch Einwirkung von Äthylendiamin auf Octamin- $\mu$ -aminoperoxokobaltkobaltenitrat gewonnene Nitrat der racemischen Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxokobaltkobaltoreihe. Für die Spaltungsversuche wurde das Bromid dieser Reihe mit den aktiven bromcamphersulfosauren Silbersalzen umgesetzt, und aus dem ausfallenden Gemische von Silberbromid und Bromcamphersulfonaten wurden letztere mit heißem Wasser fraktioniert ausgezogen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes von d-bromcamphersulfosaurem Silber und racemischem Bromid konnten zwei Bromcamphersulfonate isoliert werden, ein in Wasser leichter lösliches, in dunkelgrünen Blättchen krystallisierendes Salz der d-Reihe und ein in lauchgrünen Nadeln krystallisierendes Salz der l-Reihe; arbeitet man mit l-Bromcamphersulfosäure, so gehören die dunkelgrünen Blättchen der l-Reihe, die lauchgrünen Nadeln der d-Reihe an. Das außergewöhnlich große Drehungsvermögen der Bromide ( $[\alpha] = \pm 840^\circ$ ) erreicht wohl das Maximum der bei rein dargestellten organischen Verbindungen bis jetzt beobachteten optischen Aktivität. Jedenfalls spielt bei der Erzeugung dieses hohen Drehungsvermögens das vierwertige Kobaltatom eine wichtige Rolle; dreiwertiges Kobalt zeigt eine viel geringere Aktivität. In wässriger Lösungen sind die aktiven Tetraäthylendiaminkobaltkobaltosalze ziemlich beständig, denn die Aktivität ist erst nach mehrwöchentlichem Stehen der Lösungen — diese zerfallen sich beim Eindampfen vollständig — vollkommen verschwunden, wobei wahrscheinlich eine tiefgehende Zersetzung stattfindet. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die aktiven Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxosalze entsteht die aktive Tetraäthylendiamin- $\mu$ -iminoperoxokobaltoreihe. Hierbei zeigt sich, daß aus der d- $\mu$ -Aminoperoxoreihe die l- $\mu$ -Iminoperoxoreihe erhalten wird, während umgekehrt aus der l- $\mu$ -Aminoperoxoreihe die d- $\mu$ -Iminoperoxoreihe entsteht. Das Drehungsvermögen der Iminoreihe ist bedeutend kleiner als dasjenige der Aminoreihe. Auch die Salze der ersten Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxoreihe zeigen immer das entgegengesetzte Drehungsvermögen der grünen  $\mu$ -Aminoperoxosalze, aus welchen sie sich bilden, und denen sie in der Konfiguration entsprechen. Die Dithionate zeigen:

$[\alpha] = \pm 192^\circ$ ,  $[M] = \pm 1625^\circ$ ; das Bromid der d-Reihe weist auf:  $[\alpha] = +208^\circ$ ,  $[M] = +1510^\circ$ . Es bestehen also zwischen den sich konfiguratativ entsprechenden Valenzisomeren die folgenden Beziehungen:



(grün);  $[M] = -6854^\circ$   $\text{HBr}$  [rot];  $[M] = +1510^\circ$ .

Beim Übergange der roten Reihe in die grüne, welcher in Form des Nitrats leicht erfolgt, tritt somit eine Änderung der molekularen Drehung um  $8364^\circ$  ein. Hier zeigt es sich, daß sich die Verschiebungen von Haupt- und Nebenvalenzbindungen in der Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl in ausgeprägter Weise bemerkbar machen, wenn damit Konstitutionsänderungen verbunden sind. Durch Reduktionsmittel kann man die aktiven  $\mu$ -Aminoperoxosalze in  $\mu$ -Aminodikobaltisalze überführen, wobei gleichfalls ein Wechsel in der Drehrichtung erfolgt. Das Drehungsvermögen ist etwas geringer als dasjenige der  $\mu$ -Iminoperoxoreihe; demnach übt der Übergang des vierwertigen Kobalts in dreiwertiges einen großen Einfluß auf das Drehungsvermögen aus. Salpetrige Säure führt, und zwar ebenfalls unter Umkehrung der Drehungsrichtung, die aktiven  $\mu$ -Aminoperoxoreihen in  $\mu$ -Aminonitroverbindungen über, und in gleicher Weise gelangt man durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd zur aktiven  $\mu$ -Aminosulfatoreihe. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß jegliche Änderung, welche an einer der  $\mu$ -ständigen Gruppen vorgenommen wird, einen Wechsel der Drehungsrichtung hervorbringt.

Die elfte Mitteilung A. Werners<sup>379)</sup> über das asymmetrische Kobaltatom bringt einen Bericht über Oxalodiäthylendiaminkobaltisalze und eine neue Spaltungsmethode für racemische anorganische Verbindungen, an deren Studium J. Boßhart sich mitbeteiligt hat. Es hat sich gezeigt, daß bei dem Bromide der racemischen Oxalodiäthylendiaminreihe eine Spaltung in die optisch aktiven Komponenten durch Krystallisation, also auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten, möglich ist. Das aktive Bromid ist viel schwerer löslich als das racemische; 100 g Wasser lösen bei  $17^\circ$  von dem d-Bromide 1,05 g, von dem racemischen dagegen 1,85 g. Durch Krystallisation konnte ganz reines aktives Bromid erhalten werden, das dann als Ausgangsmaterial für die Darstellung der anderen Verbindungen diente. Die Drehung der reinen aktiven Salze ist sehr groß und in merkwürdiger Weise von der verwendeten Lichtart abhängig. Die Abscheidung des aktiven Salzes, z. B. des d-Salzes, gelingt auch, wenn die Lösung einen Überschuß davon enthält, recht gut durch Zusatz von Alkohol bzw. von Alkohol und Äther. Untersucht man dann die Mutterlauge, so zeigt sie das entgegengesetzte Drehungsvermögen und scheidet bei weiterem Hinzufügen von Alkohol bzw. von Alkohol und Äther l-Salz ab, das durch nochmaliges Umfällen rein gewonnen wird. Ganz allgemein ergab sich folgendes: Mischt man die racemische Verbindung mit d- bzw. mit l-Salz in  $\frac{1}{10}$  der Gewichtsmenge und fällt die Lösung mit Alkohol und Äther, so wird zuerst d- bzw. l-Salz erhalten und darauf bei weiter fortgesetztem Ausfällen aus den Mutterlauge das Salz mit dem entgegengesetzten Drehungsvermögen abgeschieden. Es läßt sich also durch einfache Fällung eines Gemisches von Racemat und aktiver Verbindung eine Spaltung des racemischen Gemisches erreichen. Genau wie Oxalodiäthylendiaminkobaltibromid verhält sich Dinitrodiäthylendiaminkobaltchlorid. Auch hier gewinnt man zuerst aktives Salz von der Drehungsrichtung des dem racemischen zugesetzten aktiven Salzes und aus der Mutterlauge dann die entgegengesetzte Form. Die Erscheinung ist somit allgemein, wenn das Salz der aktiven Form schwerer löslich ist als das entsprechende Salz der racemischen Form. Ist dies nicht der Fall, so bleibt die erwähnte Spaltung aus. Weiter ergab sich, daß bei Zusatz von d-Oxalodiäthylendiaminkobaltchlorid zur Lösung von racemischem Dinitrodiäthylendiaminkobaltchlorid zuerst ein Gemisch von d-

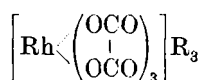
<sup>378)</sup> Ber. 47, 1961 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 526.

<sup>379)</sup> Ber. 47, 2171 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 688.



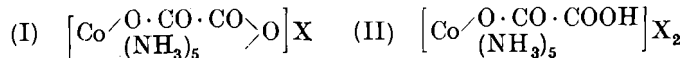
Dinitrochlorid und d-Oxalochlorid ausfällt, während die Mutterlauge l-Dinitrochlorid liefert. Hiernach kann die neue Trennungsmethode auch in der Weise ausgebildet werden, daß man der Lösung des racemischen Salzes als aktives Impfmateriel ein aktives Salz einer anderen Verbindungsreihe zusetzt. Nach diesem Verfahren gelingt es sogar, racemische Verbindungen zu spalten, deren Metall von demjenigen des aktiven Impfmateriels verschieden ist. So erzielt man die Spaltung des racemischen Oxalodiäthylendiaminchrombromides durch Versetzen der wässerigen Lösung mit etwa  $\frac{1}{10}$  des Gewichtes von aktivem d-Oxalodiäthylendiaminkobaltbromid und Fällen mit Alkohol und Äther. Zuerst scheidet sich rechtsdrehendes Salzgemisch aus, während man aus der Mutterlauge durch einmaliges Umfällen reines l-Chromsalz gewinnt. Das d-Chromsalz läßt sich, da die Kobaltverbindung schwerer löslich ist, durch Ausziehen des rechtsdrehenden Gemisches mit Wasser und Fällen mit Alkohol und Äther leicht isolieren.

Auch zur Spiegelbildisomerie bei Rhodiumverbindungen hat A. Werner, und zwar gemeinschaftlich mit J. Poupardin<sup>380</sup>, einen neuen, höchst wertvollen Beitrag geliefert. Die Salze der komplexen Rhodiumoxalsäure entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Salzen der blauen Chromoxalsäure, z. B.  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ . Hiernach konnten diese Substanzen innere Komplexsalze von der Konstitution:

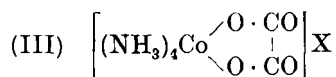


sein und mußten in zwei optisch entgegengesetzt aktiven Isomeren bestehen, was sich in der Tat hat nachweisen lassen. Die Trennung konnte mit Hilfe der Strychninsalze, welche einen erheblichen Löslichkeitsunterschied zeigen, durchgeführt werden. Es ergab sich, daß das Drehungsvermögen der rhodiumoxalsäuren Salze kleiner ist als dasjenige der chromoxalsäuren Salze; während sich aber letztere in Wasser sehr schnell racemisieren, sind die rhodiumoxalsäuren Salze beständig, und ihre wässerigen Lösungen können sogar erwärmt werden. Auffallend ist die große Rotationsdispersion der Salze, welche noch besonders dadurch charakterisiert ist, daß bei der D-Linie eine Umkehrung der Drehungsrichtung stattfindet. Die Salze weisen also gleichzeitig ausgesprochene anomale Rotationsdispersion auf; das Kaliumsalz der d-Säure zeigt z. B.  $[\alpha]_c = -26,4^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 0^\circ$  und  $[\alpha]_E = +114,4^\circ$ . Unter bestimmten Bedingungen krystallisieren die aktiven Rhodiumoxalsäureverbindungen aus den Lösungen des Racemats nebeneinander in hemiedrischen Krystallen. Demnach ist auch bei diesen anorganischen Verbindungen eine Trennung durch spontane Spaltung möglich.

In einer umfangreichen Abhandlung bringt A. Werner<sup>381</sup> die erste Mitteilung über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure und berichtet über Monooxalverbindungen, die er in Gemeinschaft mit H. Surber, H. Schwarz, E. Bindeschiedler und Ch. Sackur studiert hat. Das Oxalsäurerest ist ein ausgeprägt komplexbildendes Radikal, und daher ist die Zahl der komplexen, als „Oxalosalze“ zu bezeichnenden Oxalsäureverbindungen sehr groß. Die Verbindungen vom Typus der Oxalopentammin- und der Oxalotetramminsalze ähneln sich, zeigen aber in ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren einen tiefgreifenden Unterschied darin, daß die ersteren saure Salze bilden, die letzteren nicht. Demnach ist die Konstitution der Pentamminsalze durch (I) und die ihrer sauren Salze durch (II) auszudrücken; in den

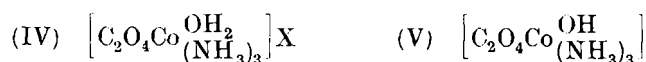


Oxalotetramminsalzen (III) ist dagegen der Oxalsäurerest vollkommen symmetrisch gekettet. Es war noch fraglich, ob

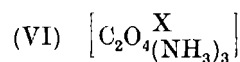


der Oxalsäurerest am Zentralatom zwei beliebige Koordi-

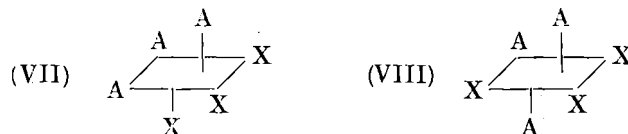
nationsstellen oder aber nur zwei in cis-Stellung befindliche besetzen kann. Aus den bisherigen Beobachtungen folgt, daß das letztere der Fall sein muß, da nur eine Reihe von Verbindungen  $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{MeA}_4]\text{X}$  besteht, d. h., es tritt keine Stereoisomerie wie bei den Verbindungen auf, in welchen die beiden intraradikalen X unabhängig voneinander sind. Daß in dieser Reihe der Oxalrest in cis-Stellung eingreift, ergibt sich aus der Möglichkeit, die Oxalodiäthylendiamminmetallverbindungen, z. B. die Reihe  $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co en}_2]\text{X}$  in optisch-aktiven Isomeren herzustellen, was bei Besetzung von zwei trans-Stellen durch die Oxalogruppe nicht möglich sein würde. Der Oxalsäurerest ist an Kobalt beständiger gebunden als an Chrom, denn die Kobaltverbindungen werden beim Aufkochen mit Salzsäure nicht verändert. Außerdem sind die Oxaloaquotriamminkobaltisalze (IV) eingehend un-



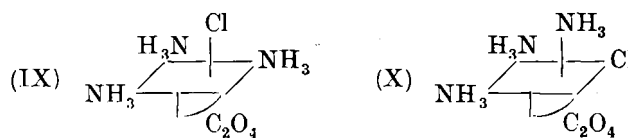
tersucht worden, und dabei konnte festgestellt werden, daß diese Verbindungen durch Ammoniak glatt in die Hydroxosalze übergehen, welche mit Säuren leicht die Aqueosalze zurückbilden. Bei der Einwirkung von konzentrierten Säuren oder von bestimmten Salzen verwandeln sich diese Aqueosalze unter Austritt des intraradikalen Wassermoleküls in Oxaloacidotriamminsalze (VI). Bei diesen Verbindungen



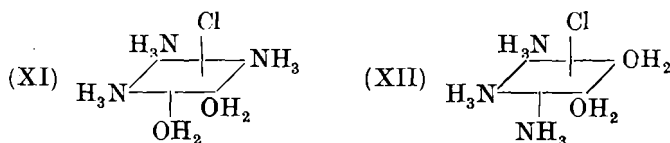
war es möglich, die von der Theorie vorausgesehene geometrische Isomerie der Salze  $\text{Me}(\text{A}_3)(\text{X}_3)$  nachzuweisen, welche den Oktaederformeln (VII) und (VIII) entspricht;



erstere kann als cis-Form, die zweite als trans-Form bezeichnet werden. Aus Dichloro-aquotriamminkobaltchlorid und Oxalsäure entsteht ein indigoblaues Chlorooxalotriamminkobalt. Verwandelt man dieses in Aquonitrat und stellt daraus wieder Chlorosalz her, so entsteht ein anderes rotviolettetes Salz. Die beiden isomeren, durch die verschiedene Farbe charakterisierten Chlorooxalotriamminkobaltverbindungen entsprechen den Konfigurationsformeln (IX) und (X), und zwar muß ihrer Bildung nach die indigoblaue Form der Formel (IX), die rotviolette der Formel (X) entsprechen.



Beim Übergang der Oxalochlorotriamminreihe in die Oxaloaquotriamminreihe tritt somit Stellungswechsel eines Ammoniakmoleküles ein. Dies Ergebnis stimmt auch damit überein, daß bei der Einwirkung von Wasser auf Dichloro-aquotriamminkobaltsulfat zunächst ein graublaues Chlorodiaquotriamminsulfat (XI) entsteht, welches sich beim Stehen in wässriger Lösung in eine isomere violette Verbindung (XII) umwandelt. Eine ganz ähnliche Isomerieerscheinung

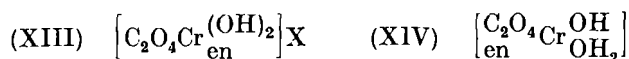


wie bei dem Chlorooxalotriamminkobalt ist beim Nitrooxalotriamminkobalt aufgefunden worden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxaloaquotriamminkobaltisalze entsteht das schon bekannte Nitrooxalotriamminkobalt von hellziegelroter Farbe, das nach seiner Bildung die cis-Form darstellen muß. Durch Einwirkung von Oxalsäure auf Trinitrotri- amminkobalt wurde nun auch die iso-

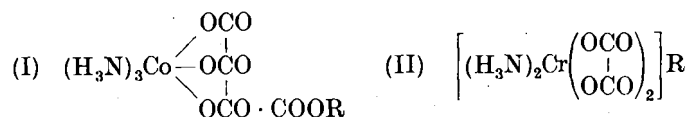
<sup>380</sup>) Per. 47 1951 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 525.

<sup>381</sup>) Liebigs Ann. 405, 212 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 392.

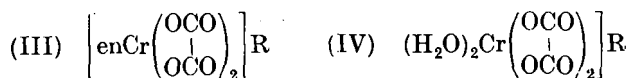
mere, intensiv blaurote trans-Form gewonnen. Schließlich wurden noch die Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalz (XIII) untersucht, welche unter der Einwirkung von Ammoniak Oxalohydroxoquoäthylendiaminchrom (XIV) liefern.



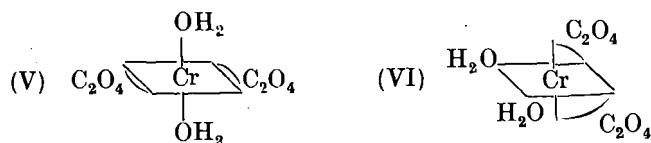
— Bei der gemeinschaftlich mit W. J. Bowis, A. Hoblik, H. Schwarz und H. Surber durchgeführten Fortsetzung dieser Untersuchung stellte A. Werner<sup>382)</sup> fest, daß die bis jetzt studierten Dioxaloverbindungen in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Bei den Verbindungen der ersten Gruppe, den Dioxalotriamminkobaltiaten, (I) besetzt der eine Oxalsäurerest eine, der andere zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms. Bei den Verbindungen der zweiten



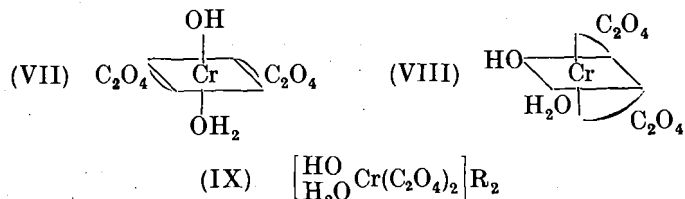
Gruppe, den Dioxalodiamminchromiaten (II), den Dioxaloäthylendiaminchromiaten (III) und den Dioxalodiaquochromiaten (IV) besetzt jeder Oxalsäurerest zwei Koordinations-



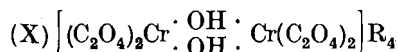
stellen. Die Dioxalotriamminkobaltiate werden nach zwei Verfahren erhalten, nämlich durch Einwirkung von Oxalsäure auf das indigoblaue Chloroxalotriamminkobalt und durch Einwirkung von Oxalsäure auf Hydroxoalotriamminkobalt. Sie müssen daher konfigurativ den Acidooxalotriamminkobaltverbindungen entsprechen, enthalten also die drei Ammoniakgruppen in den Ecken einer Oktaedrofläche, d. h. sie gehören der cis-Reihe an. Die Dioxalodiamminchromiate und die Dioxaloäthylendiamminchromiate entsprechen konstitutionell den sog. roten, chromoxalsäuren Salzen, für welche die Formel (IV) bewiesen werden konnte. Zunächst wurde festgestellt, daß es zwei Reihen von roten, chromoxalsäuren Salzen gibt, eine rosarote und eine mehr violette Reihe, deren Anionen im Sinne der Formelbilder (V) und (VI) stereoisomer sind. Sie liefern mit Ammoniak



zwei verschiedene Reihen, nämlich eine braune bzw. eine grüne Reihe von isomeren zweibasischen Salzen der allgemeinen Formel (IX), deren Anionen den Formelbildern (VII) bzw. (VIII) entsprechen. Die eine Reihe dieser basisch rea-

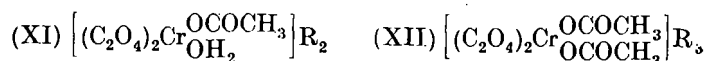


gierenden, zweibasischen Hydroxoquoäthylendiaminchromiate, und zwar die grüne, geht durch Austritt des komplex gebundenen Wassers leicht in neutral reagierende Verbindungen über. Dies entspricht dem Übergange von Hydroxoquoäthylendiaminchromiaten in Diolverbindungen. Die entstehenden Tetraoxalodichromiate entsprechen der Formel (X). Die grünen

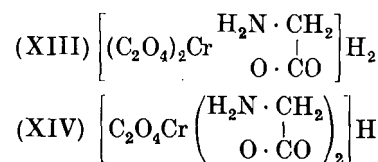


zweibasischen Salze und die violetten Dioxalodiaquochromiate müssen also die Hydroxylgruppe und das Wassermolekül bzw. die beiden Wassermoleküle in cis-Stellung ent-

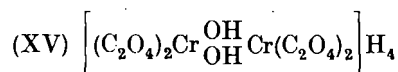
halten und daher den Formeln (VIII) bzw. (VI) entsprechen. In den beiden Reihen von Dioxalodiaquochromiaten verhalten sich die beiden Wassermoleküle gleich, indem je eines ihrer Wasserstoffatome durch positive einwertige Gruppen ersetzt werden kann. Sie liefern also mit Alkalien zwei Reihen von Dihydroxodioxalochromiaten,  $[(HO)_2Cr(C_2O_4)_2]R_3$ . Die beiden Reihen von Hydroxoquo- und Dihydroxoalochromiaten liefern je zwei Reihen von Oxaloacetatochromiaten (XI) und (XII). Die beiden Wassermoleküle der Dioxalodiaquochromiate,  $[(C_2O_4)_2Cr(OH_2)_2]R$ , lassen sich auch durch koordinativ zweiwertige Gruppen ersetzen, z. B.



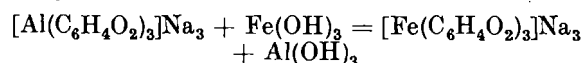
durch Oxalsäure unter Bildung von Salzen der blauen Chromoxalsäure  $[Cr(C_2O_4)_3]R_3$ . Auch Glykokoll ließ sich einführen, und es wurden Derivate der Dioxaloglykokollchromisäure (XIII) und der Oxaloglykokollchromisäure (XIV) erhalten.



Die von Durrant<sup>383)</sup> beschriebenen basischen Oxalokobaltiate, denen dieser die Zusammensetzung  $[R_2(C_2O_4)_2CoH_2O]_2$  zuerteilt, wurden als Dioxalohydroxoquoäthylkobaltiate von der Formel (XV) erkannt.



Man ist seit Jahren gewohnt, durch R. F. Weinland mit besonders interessanten und wertvollen Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie der Komplexverbindungen überrascht zu werden. Erfreulicherweise ist das auch wieder in diesem Berichtsjahre der Fall gewesen. In Gemeinschaft mit Wilhelm Denzel konstatierte R. F. Weinland<sup>384)</sup>, daß ebenso wie Eisen auch das Aluminium durch Brenzcatechin gegen Ammoniak maskiert wird. Aus den betreffenden Lösungen konnten Salze einer dreibasischen, der Tribrenzcatechinferrisäure analogen Tribrenzcatechinaluminiumsäure,  $[Al(C_6H_4O_2)_3]H_3$ , isoliert werden. Man erhält die so gebildeten Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze aus wässrigen Lösungen von Aluminiumchlorid, Brenzcatechin und Alkali in bestimmtem Verhältnis in Form sehr gut krystallisierender Produkte, die, frisch dargestellt, farblos sind, sich aber allmählich bräunlich bzw. grünlich färben und in wässriger Lösung alkalisch reagieren. Auch die Lösung des Ammoniumsalzes kann mit und ohne Zusatz von Ammoniak beliebig lange gekocht werden, ohne Aluminiumhydroxyd abzuscheiden. Da auch Natriumphosphat keine Fällung hervorruft, ist somit das komplexe Anion in wässrig-alkalischer Lösung sehr beständig. Dagegen wird es selbst durch verdünnte Säuren so gleich vollständig zersetzt; man kann dann der Lösung das Brenzcatechin durch Äther entziehen. Aber auch in alkalischer Lösung läßt sich, und zwar durch Ferrichlorid, der Komplex zerlegen, indem alsdann bald die rote Farbe der Tribrenzcatechinferrisäure auftritt, die durch Erwärmen noch verstärkt wird. Es tritt also Umsetzung im Sinne der Gleichung:

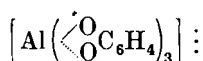


ein. Das Anion der Säure ist demjenigen der Tribrenzcatechinferrisäure analog gebaut und gehört, wie dieses, in diejenige Gruppe der komplexen Anionen, in welcher dreiwertige Elemente mit zweibasischen Säuren zusammentreten. In diesem Anion besitzt das Aluminium die Koordinationszahl 6; jeder der drei Brenzcatechinreste ist nach der Formel:

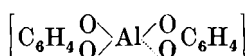
<sup>383)</sup> J. Chem. Soc. 87, II, 1781 (1905); Chem. Zentralbl. 1906, I, 226 u. 448.

<sup>384)</sup> Ber. 47, 737 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1420.

<sup>382)</sup> Liebigs Ann. 406, 261 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1427.

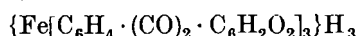


mit einer Haupt- und einer Nebenvaleanz an das Aluminium gebunden. Das Wasser, welches die Salze enthalten, muß wie bei allen zu dieser Klasse gehörenden Verbindungen zum Kation gerechnet werden. — Während die Salze dieser Reihe sich immer bilden, wenn Aluminiumsalze mit Brenzcatechin und überschüssigem Alkali zusammengebracht werden, treten die Salze einer neuen Säure auf, wenn die Menge des Alkali stark vermindert wird. Diese neue Säure ist die einbasische Dibrenzcatechinaluminiumsäure, welche vollständig der violetten Dibrenzcatechinferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$ , entspricht. Im Gegensatz zu den Salzen der Ferrisäure wird aus den Lösungen der Dibrenzcatechinaluminiumsäure durch Ammoniak auch in der Hitze kein Aluminiumhydroxyd gefällt; ebensowenig erzeugt Natriumphosphat einen Niederschlag. Im komplexen Anion dieser Säure zeigt das Aluminium die Koordinationszahl 4; ein Brenzcatechinrest ist nach der Formel:

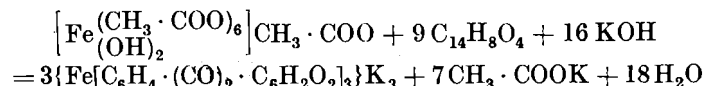


mit beiden Hauptvalenzen, der andere mit einer Haupt- und einer Nebenvaleanz an das Aluminium gebunden. Das Wasser, welches diese Salze enthalten, muß zum Metallatom des Kations gehören.

Weiterhin berichtete R. F. Weinland mit Karl Binder<sup>385)</sup> über Salze einer Alizarinferrisäure. Diese Säure entspricht der roten Tribrenzcatechinferrisäure, enthält auf 1 Eisen 3 Alizarin und ist daher wie jene dreibasisch, so daß ihr die Konstitutionsformel:



zugeschrieben werden muß. Es gelang, das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz krystallisiert dadurch zu gewinnen, daß zu einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat und Alizarin eine ebenfalls alkoholische Lösung der betreffenden Hydroxyde hinzugefügt wurde, so daß sich die Umsetzung im Sinne der Gleichung:

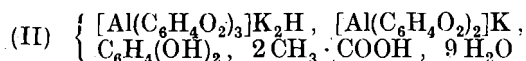
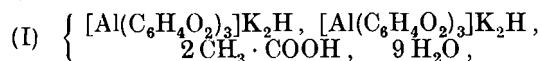


vollziehen konnte. Die Salze bilden dunkelschwarzrote, krystallinische Pulver, welche je nach Größe der Krystalle mehr oder weniger bronzeglänzend sind. Ihre violettrote, wässrige Lösung wird bei mäßiger Verdünnung mißfarbig und bei sehr starker Verdünnung entfärbt. Die alkoholische Lösung ist tiefviolett mit einem Stich ins Rote und ändert die Farbe beim Verdünnen mit Alkohol nicht. Die rote Farbe der wässrigen Lösung der sauren Alkalizarate verschwindet schon bei mäßiger Verdünnung der Lösung, indem unter Abscheidung von Alizarin vollständige Hydrolyse und Entfärbung eintritt. Lösungen von Alizarin in überschüssigen Alkalien sind purpurviolett. Aus den wässrigen Lösungen fallen Alkalien kein Eisenhydroxyd; das komplexe Anion ist also in alkalischer Lösung ganz beständig. Dagegen wirken auch verdünnte Säuren —  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und  $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure — schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich völlig zersetzend, und die Lösung wird unter Abscheidung von Alizarin entfärbt.

Mit F. Engraber arbeitete R. F. Weinland<sup>386)</sup> über Salze von Phosphato-, Sulfato- und Perchloratoferrisäuren. In den farblosen bzw. schwach blaßrötlichen Lösungen, welche durch Zusatz von Phosphorsäure zu Eisenchloridlösungen entstehen, finden sich Komplexe saurer Natur. Die von Erlenmeyer<sup>387)</sup> aus diesen Lösungen dargestellten krystallisierten sog. „sauren Ferriphosphate“, das rosarote  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und das blaßrosarote  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  sind als Diphosphatoferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_3$ , bzw. als Triphosphatoferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]\text{H}_6$  anzusehen. Es gelang

Weinland und Engraber, verschiedene Salze dieser Säure darzustellen, welche sämtlich in Wasser schwerlöslich sind, sich beim Kochen mit Wasser ganz langsam zersetzen, durch Alkalihydroxyde und -carbonate aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Ferrihydroxyd und -phosphat zerlegt werden. Die Salze lösen sich in verdünnter Salzsäure leicht mit der Farbe des Ferrichlorides, in verdünnter Salpetersäure langsam, auch beim Erhitzen nicht leichter, unter Bildung farbloser Flüssigkeiten und ebenso in 25%iger Phosphorsäurelösung farblos auf. Das Krystallwasser ist in den Salzen ziemlich fest gebunden, wird über konz. Schwefelsäure nicht abgegeben und entweicht auch beim Erhitzen der Präparate auf 120° nur in geringem Maße. Die Salze von Sulfatoferrisäuren lassen sich nach Analogie der Phosphatoferrisalze bereiten. Während die Eisenalaune sich in kaltem Wasser schnell und leicht lösen, sind die Alkalisulfatoferriate, z. B.  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\text{NH}_4$  nur im Laufe von Tagen in Wasser löslich, wobei sich Alaunlösungen bilden, welche beim Erhitzen ziemlich schnell Ferrihydroxyd ausscheiden. Von der Perchloratoferrisäure wurde aus einer wässrigen Lösung von Überchlorsäure, Ferrioxyd und Natriumperchlorat das Natriumsalz  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_4]\text{Na} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  krystallisiert erhalten. Den durch Fällung mit sekundärem (und primärem) Alkaliphosphat entstehenden, in Mineralsäuren leichtlöslichen gelblichgrünlichweißen Ferriphosphaten wird gewöhnlich die Zusammensetzung  $\text{FePO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  zugeschrieben. Nach den Untersuchungen von Weinland und Engraber wechseln sie in der Zusammensetzung. Sie sind meist alkalihaltig und phosphorsäurereicher als das normale Phosphat und stellen vielleicht Phosphate von Aquoferribasen vor. Die Eisenalaune sind aufzufassen als Sulfate von Hexaquobasen mit Doppelmolekülen Wasser, und das gewöhnliche Ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dürfte als Sulfat einer Aquoferribase und nicht als Ferrisalz einer Ferrisulfatosaure anzusprechen sein.

Wie R. F. Weinland und Wilhelm Denzel<sup>388)</sup> berichten, entsteht aus einer Lösung von Aluminiumacetat, Brenzcatechin und Kaliumacetat eine Aluminium-Kalium-Brenzcatechinverbindung, welche auch Essigsäure enthält. Es handelt sich hier um eine Doppelverbindung, und zwar entweder um 2 Mol. Tribrenzcatechinaluminiumsäure (I) oder von je 1 Mol. Tri- und Dibrenzcatechinaluminiumsäure (II). Da das Salz sich aus essigsaurer Lösung ausscheidet und



in dieser die Tribrenzcatechinaluminiumsäure teilweise in Dibrenzcatechinaluminiumsäure übergeht, ist die zweite Formel die wahrscheinlichere. Bemerkenswert ist, daß die Alkalimetallatome, welche das Kation dieser komplexen Metallsäure bilden, sich mit Essigsäure zu vereinigen vermögen. — Auch Magnesium ist befähigt, mit Brenzcatechin in alkalischer Lösung komplexe Anionen zu bilden. Aus einer Lösung von Magnesiumchlorid, Brenzcatechin und Ammoniak in bestimmten Verhältnissen erhält man ein Ammoniumsalz mit komplexem Magnesium-Brenzcatechinanion, nämlich das Salz  $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}_2$ , 1,5  $\text{NH}_3$  einer Magnesium-Brenzcatechinsäure. Es ist, frisch bereitet, farblos, färbt sich aber, wie manche Abkömmlinge der Aluminium-Brenzcatechinsäuren, an der Luft schnell grün. Brenzcatechin maskiert Magnesium gegen Kalilauge, aber die so entstehenden alkalischen Lösungen färben sich an der Luft bald dunkelgrün bis schwarz. Zur Maskierung genügen 2 Mol. Brenzcatechin auf 1 Mol. Magnesiumchlorid; nimmt man weniger, so scheidet sich vorüber Magnesiumhydroxyd aus. Fügt man zu den mehr als 2 Mol. Brenzcatechin auf 1 Mol. Magnesiumchlorid enthaltenden Lösungen viel Natron- oder Kalilauge hinzu, so entsteht kein Niederschlag; setzt man dagegen weniger Lauge hinzu, und zwar auf 1 Mol. Magnesiumchlorid etwa 0,5—3 Mol. Natron- oder Kalilauge oder Ammoniak, so beobachtet man die Abscheidung eines farblosen, schweren und sandigen Niederschlags, welcher das saure Magnesiumsalz des Brenzcatechins (III) oder vielleicht die dem obigen kom-

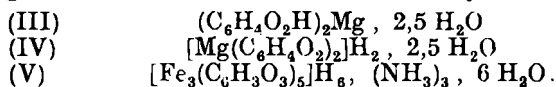
<sup>385)</sup> Ber. 47, 977 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1660.

<sup>386)</sup> Z. anorg. Chem. 84, 340 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1875.

<sup>387)</sup> Liebigs Ann. 194, 187 (1878).

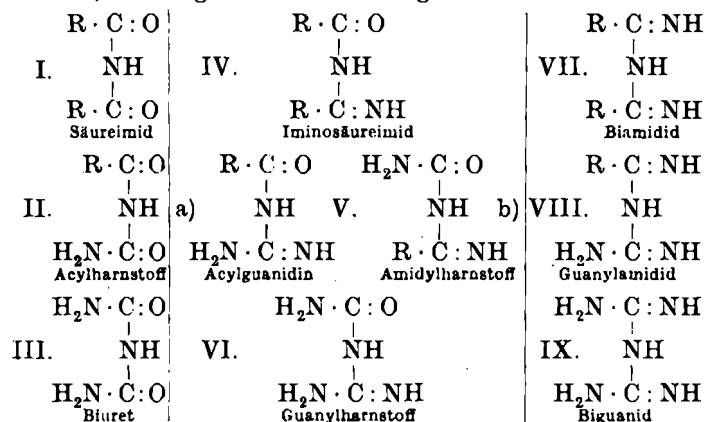
<sup>388)</sup> Ber. 47, 2753 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1309.

plexen Ammoniumsalz zugrunde liegende Säure (IV) vorstellt. — Aus einer wässrigen Lösung von Ferriacetat, Pyrogallol und Ammoniak erhält man ein krystallisiertes, braun-

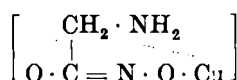


schwarzes Ammoniumsalz einer Pyrogallolferrisäure (V). Außer diesem Komplex existiert auch noch ein tieferer, sowie ein blauer, welche beide aus Ferrisalz, Pyrogallol und Alkali je nach deren Mengenverhältnissen entstehen.

Aus einer interessanten Mitteilung von H. Ley und F. Werner<sup>389</sup> über Salz- und Komplexsalzbildung bei Imidverbindungen ist das Folgende hervorzuheben: Imidverbindungen leiten sich von den Säureimiden dadurch ab, daß die Alkyle oder Aryle bzw. die Sauerstoffatome durch Amino- bzw. Iminogruppen ersetzt werden, wie folgendes Schema zeigt:

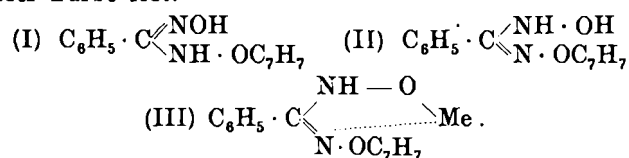


Ausgehend von den Säureimiden, welche deutlich saure Eigenschaften besitzen, gelangt man so schließlich zu dem stark basischen Biguanidin. Die Verbindungen der 2. und 3. Vertikalreihe sind befähigt, mit gewissen Schwermetallen beständige, typische innere Komplexsalze darstellende Verbindungen zu bilden. Von den normalen Salzen der Säureimide sind die Mercurisalze am meisten beständig, während die anderen Schwermetallsalze, z. B. von Kobalt, Nickel und Kupfer, leicht hydrolysiert sind. Ähnliche Verhältnisse bestehen auch bei der Cyanursäure, aus welcher man unter der Einwirkung von Kupferacetat ein anionisch-komplexes Salz von violetter Farbe erhält. Die Farbe der komplexen Alkali-Kupfersalze der Säureimide erinnert lebhaft an die Farbe der Biuretreaktion. Das Kupferatom vermag erst dann Wasserstoffatome des Biurets zu ersetzen, wenn gleichzeitig Alkalimetall in das gleiche Biuretmolekül eingetreten ist. So resultieren Verbindungen, welche den Schwermetallalkalikomplexen der Amino- und Oxyacethydroximsäuren zu vergleichen sind und zweckmäßig als „innere Komplexsalze höherer Ordnung“ bezeichnet werden können. Die Beobachtung, daß auch Aminoacethydroximsäuren die Biuretreaktion geben, läßt gewisse Rückschlüsse auf die Konstitution der Biuretkomplexsalze zu. Für das Anion der Kupfer- und Nickel-Alkalikomplexe der Aminoacethydroximsäure kommt wahrscheinlich die Konstitution:



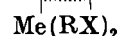
in Betracht. Dibenzamid bildet ein leicht hydrolysiertes Cuprisalz von normaler, d. h. blauer Farbe. Wird ein Atom Sauerstoff durch die Iminogruppe ersetzt, so resultiert eine im Gegensatz zum Dibenzamid mit deutlich basischen Eigenschaften ausgestattete Verbindung, und diese vermag trotz der sicher sehr bedeutenden Verminderung der sauren Eigenschaften, im Gegensatz zu Dibenzamid, äußerst beständige Salze von abnormer Farbe zu bilden. — In Fortsetzung dieser Untersuchungen zeigten H. Ley und M. Ulrich<sup>390</sup>, daß von den Schwermetallsalzen der Oxyamidoxime die durch rotbraune bis dunkelbraune Farbe aus-

gezeichneten Cuprisalze am meisten charakteristisch sind. Da die Oxyamide analoge Cuprisalze bilden, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Metall in die primäre Hydroxylaminogruppe eingetreten und mit der Isonitrosogruppe durch Nebenvalenzen verbunden ist. Die abnorme Farbe der Cuprisalze wird lediglich durch die Wirkung der Nebenvalenzen bedingt. Wieland<sup>391</sup> stellte für das Cuprisalz des Acetoxamidoxims die Formel:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO})\text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{OCu}$ ,  $2 \text{ H}_2\text{O}$  auf, doch zeigte es sich, daß das Salz die normale Zusammensetzung  $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{O}]_2\text{Cu}$  besitzt. Auch die in der 3-Stellung substituierten Oxyamidoxime bilden abnorm farbige, innere Komplexsalze. Es wurde das 2-Phenyl-3-benzyloxyamidoxim untersucht, dessen Kupfersalz rotbraune Nadeln liefert und sich in indifferenten Medien mit dieser Farbe löst.

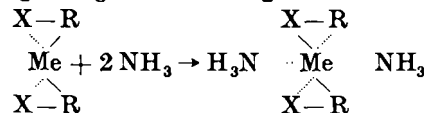


Gleichfalls ein abnorm farbiges Cuprisalz bildet das in der 4-Stellung am Sauerstoff substituierte Oxyamidoxim, das 2-Phenyl-4-benzyloxyamidoxim; dieses ist jedoch weniger beständig. Wahrscheinlich ist das Metall nicht in die Oximinogruppe eingetreten, sondern bei der Salzbildung dürfte das Oxyamidoxim (I) im Sinne der tautomeren Nebenform (II) reagiert haben, so daß dem inneren Komplexsalze dann eine Konstitution im Sinne des Formelbildes (III) zuzuteilen sein würde. — Daß auch substituierte Oxyguanidine typische innere Komplexsalze zu liefern imstande sind, bewiesen H. Ley und H. Winkler<sup>392</sup> für 1, 2, 3, 4-Tetraphenylxyguanidin, für 1, 2, 3-Triphenyl-4-p-tolyloxyguanidin, für 1, 2, 3-Triphenyl-4-benzyloxyguanidin und für einige andere Verbindungen dieser Reihe. Die Schwermetallsalze dieser Acetylhydroxylamine sind durch abnorme Farbe und durch alle anderen Eigenschaften ausgezeichnet, welche den inneren Komplexsalzen zukommen.

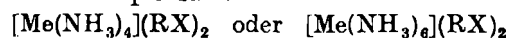
Im Anschluß an diese Mitteilungen legte H. Ley<sup>393</sup> in interessanter Art seine Ansichten über die Restaffinität bei inneren Komplexsalzen nieder. Zwischen eigentlichen Salzen und typischen inneren Komplexsalzen müssen Übergänge vorhanden sein. Um angenäherte zahlenmäßige Belege zu gewinnen, wieweit eine Restaffinität bei inneren Komplexsalzen noch bestehe, wurden verschiedene Vertreter dieser Verbindungsklasse auf ihr Vermögen, Ammoniak zu addieren, untersucht, und es wurden auch Versuche zur Messung der Ammoniaktionen über den festen Ammoniakaten der inneren Komplexsalze angestellt. Die Addition von Ammoniak an ein festes, inneres Komplexsalz, z. B.



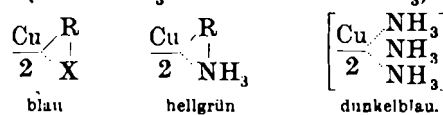
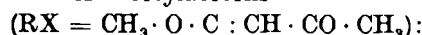
verläuft wahrscheinlich häufig so, daß in erster Phase eine koordinativ gesättigte Verbindung im Sinne des Schemas:



gebildet wird. In zweiter Phase werden dann die Bindungen  $\text{Me} \dots \text{H}$  gelöst und durch  $\text{Me} \dots \text{NH}_3$  ersetzt, wodurch ein gewöhnliches Komplexsalz:



entsteht. Bisweilen läßt sich die stufenweise vor sich gehende Addition durch die Farbänderung verfolgen, wie z. B. beim Cuprisalz des Acetylacetons



(Fortsetzung folgt.)

<sup>389</sup>) Ber. 46, 4040 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 348.

<sup>390</sup>) Ber. 47, 2938 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1343.

<sup>391</sup>) Liebigs Ann. 353, 86 (1907).

<sup>392</sup>) Ber. 47, 2945 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1344.

<sup>393</sup>) Ber. 47, 2948 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1345.

# Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.

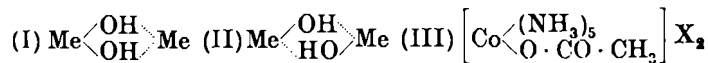
Von A. GUTBIER.

(Fortsetzung von S. 141.)

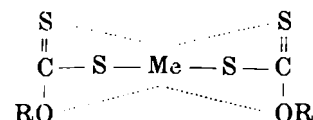
Ähnliches wurde auch beim Cupribenzoylacetone, beim Kupferacetessigester und beim Glycinkupfer beobachtet. — Hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Ammoniak zu addieren, verhalten sich die inneren Komplexsalze sehr verschieden. Bei vielen dieser Salze sind mehr oder weniger große Beträge von Restaffinität disponibel; bei anderen wiederum, z. B. bei den Cuprisalzen der Oxyamide und verwandter Verbindungen, gelingt es nicht, Ammoniak zu addieren. Diese Unterschiede werden nur verständlich, wenn man neben der Zahl auch noch die Stärke der Bindungen in Betracht zieht. Beim Oxyamidkupfer ist das Metall durch 2 Haupt- und 2 Nebenvalenzen in Anspruch genommen, bei dem ebenfalls gesättigten Glycinkupferammoniakat durch eine größere Zahl von Nebenvalenzen; daraus muß geschlossen werden, daß es sich im ersteren Falle um wesentlich stärkere Haupt- und Nebenvalenzen handelt. Für die Organometallverbindungen ist folgendes anzunehmen: Die Stärke der Bindung durch Haupt- und Nebenvalenzen ist in summa für ein Metallatom konstant, was natürlich bedeutet, daß zwischen Haupt- und Nebenvalenzen kein eigentlicher Unterschied besteht. Entspricht die Summe dem konstanten Maximalwerte, so zeigt das Salz keine weitere Valenzäußerung und verhält sich wie eine gesättigte Verbindung. Ist die Nebenvalenzbindung schwächer, so hat das Salz Neigung zur Addition. Ein extremer Fall schließlich ist der, daß die Bindung durch Hauptvalenzen einen so großen Wert erreicht, daß annähernd der gesamte Valenzbetrag dadurch verbraucht wird. Dieser Fall dürfte im Quecksilberdiphenyl und ähnlichen Verbindungen verwirklicht sein, welche sich als vollständig gesättigte Verbindung verhalten. Somit dürften sich die gesättigten inneren Komplexsalze zwischen folgenden beiden Extremen einordnen lassen: den hauptvalenzgesättigten Verbindungen (gewissen Organometallen) und den nebenvalenzgesättigten (z. B. den Komplexen mit 6 Mol. Ammoniak). In der Regel werden noch gewisse Valenzbeträge disponibel sein. Zu den Komplexsalzen, welche auch bei niedriger Temperatur keine Affinität gegen Ammoniak verraten, gehören die Kupfer- und Nickelsalze der Vertreter der Biguanidklasse, das gelbe Iminodibenzamidnickel, das blaßviolette Kupfersalz des Guanylharnstoffs, das rote Allylbiquanidkupfer und das rosenrote Biguanidkupfer. Als äußerst gesättigt erweisen sich schließlich auch noch die Kobaltsalze der Isonitrosoketone und der Aminosäuren.

J. V. Dubsky<sup>394</sup>) hat die Frage der Valenzisomerie bei den Papaverinsalzen geprüft und festgestellt, daß Verbindungen wie die einerseits aus Papaveroniumchlorid und Cadmiumbromid und die andererseits aus Papaveroniumbromid und Cadmiumchlorid entstehenden Salze miteinander identisch sind. Er folgert daraus, daß die Nichtexistenz dieser Valenzisomeren bestätigt, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen bestehen kann. Dann wurde die Beanspruchung der Affinität des Zentralatoms durch die koordinierten Gruppen und die Abhängigkeit von der Natur derselben bei den verschiedenen Hydroxometallammoniumsalzen studiert, und zwar insbesondere die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Hydroxosalze. Die Konstitution der Olsalze konnte klargelegt werden 1. durch die Synthese der Diolsalze aus den Hydroxaquosalzen durch Entwässern, und 2. durch die Spaltung der Diolsalze mit konzentrierten Säuren, welche quantitativ zu cis-Diaquo- und cis-Dihalogenosalzen führt. Aus der letzteren Reaktion folgt für die Diolsalze das unsymmetrische Konstitutionsbild (I), aus der ersteren die symmetrische Formel (II), doch werden sich solche Unterschiede kaum stabilisieren lassen, wie aus den Untersuchungen über die Valenzisomerie bei den heterogenen Halogenverbindungen hervorgeht. Bei den wasserfreien Sulfaten bzw. Dithionaten der einzelnen Olsalzreihen konnte festgestellt werden,

daß dieselben gegen siedendes Essigsäureanhydrid beständig sind. Dieser Beweis wurde auch indirekt durch eine neue Synthese der Diolsalze erbracht. Hydroxopentamminkobaltsalze lassen sich nämlich mit Essigsäureanhydrid leicht in die entsprechende Acetatreihe (III) überführen, weshalb

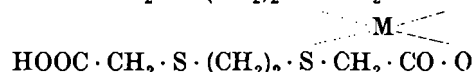
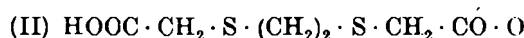
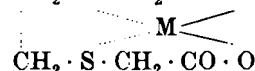
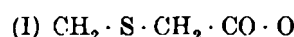


die einzelnen Hydroxosalze, im besonderen die Hydroxaquosalze untersucht wurden. Merkwürdigerweise geben die cis-Hydroxaquotetramminkobalti- und -chromisalze mit Essigsäureanhydrid keine Acetatosalze, sondern unter Austritt von Wasser quantitativ die entsprechenden Diolsalze. Diese neue Synthese ist besonders für die beiden Chromreihen nicht unwichtig. Ferner ist bemerkenswert, daß das 1,6-Hydroxaquodiäthylendiaminkobaltdithionat mit Essigsäureanhydrid dasselbe Diolsalz liefert wie das cis-Salz. Dagegen gibt das 1,6-Hydroxaquodiäthylendiamindithionat kein Diolsalz, während das cis-Salz sehr schnell in Olsalz umgewandelt wird. Die charakteristische Eigenschaft der Carbonsäuren, als Komplexbildner aufzutreten, war schließlich noch die Veranlassung, daß dreiwertige Metallsalze der Xanthogensäure, der Benzolsulfo- und der Benzolsulfinsäure untersucht wurden. Hierbei wurde das von Hlasiwetz als Kobalttoxanthogenat beschriebene Salz als Kobaltverbindung erkannt, und es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die dreiwertigen Metallsalze der Xanthogensäure anscheinend innere Komplexsalze sind, welchen das Formelbild:



zuzuerteilen ist.

Über komplexe Verbindungen der Äthylenthioglykolsäure berichten Ludwig Ramberg und Ake Tiberg<sup>395</sup>). Nach Beobachtungen von Ramberg einerseits und von Tschugajew andererseits war zu erwarten, daß von einer zweibasischen Disulfidsäure, in welcher die beiden Schwefelatome in  $\alpha$ -Stellung zu je einer Carboxylgruppe gebunden und zugleich durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind, sehr beständige Komplexverbindungen verschiedener Typen sich ableiten lassen, unter denen die inneren Komplexsalze vom Typus (I), wo M ein zweiwertiges Metall mit der Koordinationszahl 4 ist, besonderes Interesse beanspruchen. Die einfachste Säure dieser Art, die Äthylenthioglykolsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ , hat diese Erwartungen bezüglich der Komplexbildungsfähigkeit erfüllt. Bei der Einwirkung dieser Säure auf Kaliumplatochlorid entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{Pt}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Pt}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ , 2 HCl, die beide zweibasische Säuren sind. Die erstere entspricht offenbar der analog zusammengesetzten Verbindung der Thiodiglykolsäure und hat somit wahrscheinlich die Formel (II); sie ist zugleich Säure und inneres

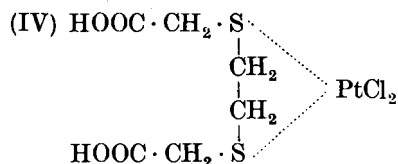
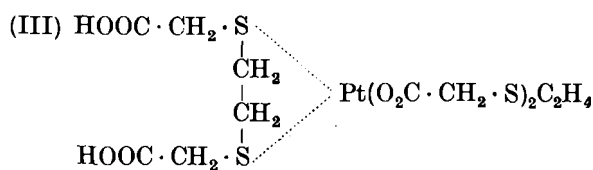


Komplexsalz und als Bisäthylenthioglykolatoplatosäure zu bezeichnen, für welche allerdings auch die Konstitutionsformel (III) möglich sein würde. Die Konstitution der zweiten Verbindung dürfte der Formel (IV) einer Dichloräthylenthioglykolatoplatosäure entsprechen, die in die cis-Reihe gehören muß und eine isomere Form nicht erwarten läßt. Wenn diese letztere Verbindung mit Silberacetat oder

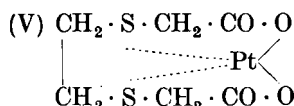
<sup>394</sup>) J. prakt. Chem. [2] 90, 61 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 643.

<sup>395</sup>) Ber. 47, 730 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1413.

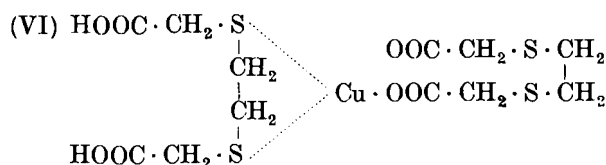




(ines ihrer Salze mit Silbernitrat gekocht wird, entsteht das eypische innere Komplexsalz Äthylthioglykolatoplatin tV), welches in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel un-



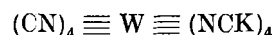
verändert löslich ist. Eine stark verdünnte wässrige Lösung der Äthylthioglykolsäure nimmt Cuprooxyd beim Kochen glatt auf und liefert damit die Verbindung (VI), welche auch



an feuchter Luft sehr beständig ist und ein sehr charakteristisches Derivat der Äthylthioglykolsäure darstellt.

In einer in experimenteller und in theoretischer Hinsicht gleich wertvollen Abhandlung berichten Arthur Rosenheim und Eitel Dehn<sup>396</sup> über die Cyanide des Wolframs. Sie prüften, ob ein der Molybdänverbindung  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  analoges Wolframderivat existiert, welches ebenso wie das des Molybdäns durch die acht dem Zentralatom des komplexen Anions koordinierten Cyangruppen eine Sonderstellung unter allen bisher bekannten Anionen einnehmen würde. Um konzentrierte, reduzierbare Lösungen von Wolframsäure zu erhalten, wurden die Lösungen stark komplexer Heteropolysäuren des Wolframs — am besten der 12-Wolframsäurekieselsäure Marignacs,  $\text{H}_2[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)]$ , 28  $\text{H}_2\text{O}$  — in konzentrierter Salzsäure elektrolytisch reduziert. Die Lösung nimmt sofort ultramarinblaue, dann hellgrüne, braune und schließlich gelbgrüne Färbung an, und die vollständige Reduktion, welche bis zum dreiwertigen Wolfram fortschreitet, ist nach ungefähr zehnstündiger Elektrolyse eingetreten. Durch Einwirkung von Kaliumcyanid erhält man eine stark alkalische Lauge von tief braungelber Färbung. Die Flüssigkeit, die man übrigens auch durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf die konzentrierte, wässrige Lösung des Salzes  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}$  gewinnen kann, enthält niedrige Wertigkeitsstufen des Wolframs und scheidet beim Versetzen mit konz. Cadmiumsulfatlösung, Ansäuern mit Essigsäure und Digerieren auf dem Wasserbade einen mikrokristallinen, schmutzgelben Niederschlag ab, welcher unter der Einwirkung von Ammoniak goldgelbe Nadeln des Cadmiumtriamminsalzes des Wolframcyanidions,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]_2$ ,  $[\text{W}(\text{CN})]_4$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ , ausscheidet. Das Wolframcyanidion,  $[\text{W}(\text{CN})]_4^{4-}$ , hat hiernach eine ganz analoge Zusammensetzung wie das Molybdäncyanidion; es ist mithin der zweite, sehr beständige Komplex, welcher acht dem Zentralatom koordinierte Radikale enthält. Die oxydimetrische Titration mit Permanganat zeigt einwandfrei, daß das Wolfram hier entgegen den Forderungen der Formel als fünfwertiges Element reagiert. Aus der Triaminverbindung ließ sich das Diamminderivat,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{W}(\text{CN})]_4$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  und das ammoniakfreie Cadmiumsalz,  $\text{Cd}_2[\text{W}(\text{CN})]_4$ , 8  $\text{H}_2\text{O}$  gewinnen, welches der Molybdänverbindung vollständig analog ist. Mit Kaliumcarbonat

gekocht, setzt es sich um zum hellgelben, krystallinischen Kaliumsalz,  $\text{K}_2[\text{W}(\text{CN})]_4$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ , und aus diesem lassen sich leicht andere Salze des Wolframcyanidkomplexes, sowie die freie Säure selbst gewinnen. Es zeigt sich, wie bei den Molybdänverbindungen, daß der Wassergehalt der Salze auf die Struktur des komplexen Anions keinen Einfluß hat. Da sich nun die bei den Molybdäncyaniden beobachtete Abweichung von der Valenzregel bei den Wolframcyaniden wiedergefunden hat, darf sie als erwiesen gelten. Die Fortentwicklung der Anschauungen Alfred Werners führt logisch zu der Möglichkeit, daß unter gegebenen Verhältnissen die Affinitätsbeträge einer größeren Anzahl von Nebervalenzen sich summieren und dieselbe Wirkung ausüben können, wie eine Hauptvalenz. Dieser Fall wird nur dann eintreten können, wenn die Träger der Nebervalenzen außerordentlich fest gebunden sind, und wenn weder durch Hydrolyse, noch durch elektrolytische Dissoziation eine Abspaltung erfolgen kann, d. h. in außerordentlich stark komplexen Ionen. Solche ungewöhnlich beständigen Komplexe liegen sowohl im Molybdän- als auch im Wolframcyanidion vor. Sie erscheinen ihrem chemischen Verhalten nach wesentlich stabiler als die Anionen der Eisencyanverbindungen, und demnach wäre die Annahme wohl berechtigt, daß in dem Salze



die Summierung der Affinitätsbeträge der vier durch Nebervalenzen gebundenen Cyanide die Anlagerung eines weiteren Elektrons am Zentralatom außer den vier schon durch Hauptvalenzen geketteten bewirkte, so daß dieses fünfwertig statt vierwertig reagierte. — Auch Oskar Olsson<sup>397</sup>, welcher die gleichen Verbindungen untersucht hat, kommt zunächst auf Grund der titrimetrischen Bestimmungen zu der Erkenntnis, daß die Ergebnisse exakt auf fünfwertiges Wolfram stimmen, d. h. daß zwei Atome Wolfram ein Atom Sauerstoff aufnehmen. Da das Vorhandensein von fünfwertigem Wolfram sich mit der analytisch sichergestellten Formel  $\text{Me}_4[\text{W}(\text{CN})_6]$  nicht in Einklang bringen ließ, wurde versucht, die Oxydationsstufe des Wolframs durch 10—12stündiges Erhitzen auf 140—160° im Einschlußrohr mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und durch Bestimmung der ausgeschiedenen Silbermengen festzustellen. Obwohl diese Versuche keine gute Übereinstimmung zeigten, sind sie nach Ansicht Olssons doch entscheidend dafür, daß diese komplexen Wolframcyanide als Derivate des vierwertigen Wolframs aufzufassen sind. Die Ursache, daß bei der Titration mit Kaliumpermanganat nur die Hälfte derjenigen Menge an Sauerstoff aufgefunden wurde, welche gefunden worden sein mußte, wenn Wolfram durch das Kaliumpermanganat in Wolframsäure übergeführt würde, liegt nach Olsson wahrscheinlich darin, daß Wolfram nicht zu Wolframsäure, sondern zu einer stark komplexen Verbindung des fünfwertigen Wolframs oxydiert wird, welche dann von Kaliumpermanganat nicht weiter angegriffen wird. Ebenso wären dann die Molybdänverbindungen  $\text{Me}_4[\text{Mo}(\text{CN})]_4$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$  im Einklang mit den Forderungen der Valenztheorie ebenfalls als Abkömmlinge des vierwertigen Molybdäns aufzufassen.

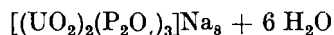
Aus einer Arbeit über komplexe Uransalze, die Paul Pascal<sup>398</sup> eingehend studiert hat, ist das Folgende zu erwähnen. Löst man Uranylphosphat in einer Lösung von Natriumpyrophosphat auf, so steigt der Gefrierpunkt und erreicht sein Maximum, wenn die beiden Salze in einem Verhältnis von 3  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  :  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  zugegen sind, um dann wieder zu fallen und bei einem Verhältnis von 2  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  :  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  sein Minimum zu erreichen. Bis zu diesem Augenblicke zeigt die Lösung keine Reaktion der Uranylsalze, während bei einem Verhältnis von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  :  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  die Lösung die Reaktionen eines Uranylsalzes in stark verdünntem Zustande gibt. Der intermediär entstehende Komplex muß also als ein normales Uranylphosphat von der Wernerschen Formel:  $[(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7]_4\text{Na}_4$  aufgefaßt werden. Beim Eindampfen hinterläßt die Lösung eine gelbe, gummiartige Masse, welche bei der Behandlung

<sup>397</sup> Ber. 47, 917 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1737.

<sup>398</sup> Compt. rend. 157, 932 (1913); Bll. Soc. Chim. [4] 13, 1089 (1913); 15, 11 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 113, 456 u. 520.

<sup>396</sup> Ber. 47, 392 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 952.

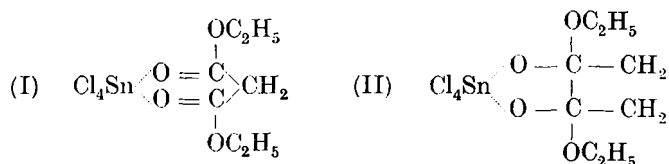
mit Methylalkohol in ein hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver von der Zusammensetzung:



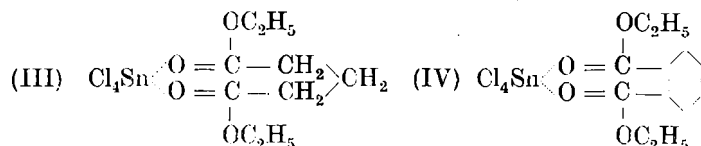
übergeht. Die gesättigte Lösung des Uranylpyrophosphats enthält das Uranylnatriumsalz der vorhergehenden Säure,  $[(\text{UO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3](\text{UO}_2)\text{Na}_4 + n \text{H}_2\text{O}$ , welches durch Alkohol oder Natriumchlorid als gelbes, in Wasser ziemlich leichtlösliches, beständiges Pulver gefällt wird und schnell, vor allem in der Hitze, in das isomere, in Wasser unlösliche Doppelsalz  $\text{P}_2\text{O}_5(\text{UO}_2)\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$  übergeht. In Lösung dissoziieren diese Komplexe beim Erhitzen sämtlich, dagegen können bei 0° andere komplexe, alkalifreie Salze durch Umsetzung erhalten werden. — Beim Vermischen der alkoholhaltigen Lösungen von Kaliumcyanat und Uranylnitrat scheidet sich ein mikrokristallinischer, gelber, grünlich fluoreszierender Niederschlag eines komplexen Salzes von der Zusammensetzung  $[\text{UO}_2(\text{CNO})_4]\text{K}_2$  ab, welches in Wasser mit orangegelber Farbe leicht löslich ist und sich in der Lösung langsam unter Abscheidung des wasserfreien, orangegelben Doppelsalzes  $2 \text{UO}_2(\text{CNO}) + \text{KCNO}$  zersetzt. Auf Zusatz eines Überschusses an Alkalicyanat zu der vorhergehenden Lösung scheidet sich das goldgelbe Doppelsalz  $\text{UO}_2(\text{CNO})_2 + \text{KCNO}$  ab, während ein beträchtlicher Überschuss an Uranylsalz in der alkoholhaltigen Lösung einen goldgelben Niederschlag von wasserfreiem Uranylcyanat,  $\text{UO}_2(\text{CNO})_2$ , erzeugt. Ein sehr großer Überschuss an Alkalicyanat stabilisiert indessen den Komplex einige Augenblicke und kann selbst das Uranyl seinen gewöhnlichen Reagenzien gegenüber maskieren; die Lösung besitzt alsdann dieselben physikalischen Eigenschaften, als ob sie ein Gemisch von Cyanat und nichtdissoziiertem Uranylcyanat enthielte, doch kann die Existenz eines Komplexes  $[\text{UO}_2(\text{CNO})_4]\text{K}_4$  hier nicht angenommen werden. Diese beiden Beispiele sind nicht die einzigen. Je nach dem Säureradikal, welches man einführt, nehmen die anorganischen Komplexe des Uranyls eine der beiden Konstitutionen:  $(\text{UO}_2\text{X}_6)\text{M}_4$  oder  $(\text{UO}_2\text{X}_4)\text{M}_2$  an. Der erstere Typus ist sehr beständig, widersteht der Hydrolyse, und das Uran ist in ihm vollständig maskiert, während der zweite Typus sich in verdünnten Lösungen wie ein Doppelsalz verhält und zur Aufhebung der Dissoziation häufig einer außerordentlich großen Menge des korrespondierenden Alkalisalzes bedarf.

Aus einer von P. Pfeiffer und O. Halperin<sup>399)</sup> über die wechselnde Affinität der Nebervalenzen des Zinns veröffentlichten Untersuchung sind die folgenden wichtigen Ergebnisse hervorzuheben. Untersuchungen über das Verhalten der Zinnhalogenide gegen Ester, Äther, Acetonitril und Wasser haben gezeigt, daß von allen Zinnhalogeniden das Zinntetrachlorid das stärkste Additionsvermögen besitzt. Beim Übergange vom Zinntetrachlorid zum Zinntetrabromid stellt man deutlich eine Abnahme der Additionsfähigkeit fest; die Verbindungen des Zinntetrabromids sind weniger beständig, und mehrere Ester geben mit diesem Halogenid überhaupt keine festen Additionsprodukte mehr. Noch geringer ist die Additionsfähigkeit beim Zinntetrajodid, welches sich mit keinem der untersuchten Ester verband. Verhältnismäßig gering ist auch die Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen bei den alkylhaltigen Zinnhalogeniden. Ersetzt man in dem stark ungesättigten Zinntetrachlorid ein Chloratom durch eine Methylgruppe, so gelangt man zu einem Zinnhalogenid, welches sich gegen die meisten Ester und auch gegen Äther und Wasser indifferent verhält und von dem nur eine Verbindung mit Zinnsäureester isoliert werden konnte; ein weiterer Ersatz von Chlor durch Äthyl bringt auch diese Additionsfähigkeit zum Verschwinden. Das Monomethylzinnbromid verhält sich gegen Ester, Äther und Wasser ganz indifferent. Ferner wurde das Verhalten der Zinnverbindungen gegen Salze und Amine berücksichtigt, und es ergab sich, daß die drei Tetrahalogenide, wie auch die Monoalkyltrihalogenide und die Dialkyldihalogenide mit Alkalisalzen bzw. verwandten Verbindungen charakteristische Doppelsalze liefern, während die Trialkylzinnhalogenide und die

Tetraalkylzinnverbindungen sich in dieser Beziehung indifferent verhalten. Pyridin wird ebenfalls nur von den Verbindungen der Formeln  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{R}_3\text{SnX}$  und  $\text{R}_2\text{SnX}_2$ , nicht aber von  $\text{R}_3\text{SnX}$  und von  $\text{R}_4\text{Sn}$  addiert. Dagegen erstreckt sich die Neigung, Ammoniak zu binden, bis zu den Monohalogeniden  $\text{R}_3\text{SnX}$ , und nur die Tetraalkylzinnverbindungen lagern kein Ammoniak an. Diphenylzinnchlorid gibt mit Pyridin ein beständiges, Triphenylzinnchlorid nur ein labiles, Tetraphenylzinn überhaupt kein Additionsprodukt. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Additionsfähigkeit der Zinnverbindungen einerseits bei dem Ersatze von Chlor durch Brom und von Brom durch Jod, andererseits beim Ersatze der Halogenatome durch Alkyl- bzw. Phenylreste ständig sinkt. Man muß daher annehmen, daß die Affinität der Nebervalenzen des Zinns von Fall zu Fall wechselt, daß also der größte Affinitätsbetrag den Nebervalenzen des Zinns im Zinntetrachlorid zukommt und beim Zinntetrajodid und den Tetraalkyl- und Tetraphenylverbindungen einen Minimalwert erreicht. Nach den Bildungswärmen und den Beständigkeitsverhältnissen zu schließen, nimmt aber die Festigkeit der Bindung der Halogenatome an Zinn gemäß dem Schema  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$  ab, so daß sich das Resultat ergibt, daß die Affinität der Nebervalenzen von der Stärke der Absättigung der Hauptvalenzen abhängt, und zwar so, daß die Nebervalenzaffinität um so größer ist, je stärker die Hauptvalenzen beansprucht werden. Für die Dicarbonsäureesterverbindungen, Malonsäureesterzinntetrachlorid (I),



Bernsteinsäureäthylesterzinntetrachlorid (II), Glutarsäurezinntetrachlorid (III) und Phthalsäureesterzinntetrachlorid (IV) ist ringförmige Konstitution im Sinne der nebenstehenden Formeln anzunehmen.

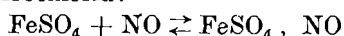


Über die Verbindungen des Stickoxydes mit Ferro- und Cuprisalzen hat W. Manchot<sup>400)</sup> unter Mitwirkung von E. Merry weiter gearbeitet. Beim Zusatze von Ätzalkalien, Alkaliphosphaten, Kaliumferrocyanid usw. zu der braunen Lösung von Ferrosulfatstickoxyd entstehen dunkle, Stickoxyd enthaltende Niederschläge, welche meist unbeständig sind. Da in den braunen Lösungen nur ungefähr 80% des vorhandenen Ferrosulfates an Stickoxyd gebunden sind, und da ferner die Ferrosalze durch die meisten verwendeten Fällungsagenzien für sich allein schon gefällt werden, so enthalten die Ferrostickoxydniederschläge Beimengungen, welche von Stickoxyd frei sind. Bei Verwendung alkoholischer Ferrosalzlösungen läßt sich die gesamte, 1 Stickoxyd pro Atom Eisen entsprechende Menge binden, doch sind die Fällungsagenzien meist in Alkohol schwer löslich. Wird eine Lösung von Ferrochlorid in Alkohol bei 0° mit Stickoxyd gesättigt und in einer Stickoxydatmosphäre mit einer alkoholischen oder wässrigen Lösung des Fällungsmittels vermischt, so ergeben sich die brauchbarsten Resultate mit sekundärem Ammoniumphosphat. Das ohne Volumänderung des abresperierten Stickoxydes ausfallende schwarzbraune, dicke Öl erstarrt beim Abkühlen auf — 15° schnell zu einer Phosphorsäure enthaltenden kristallinen Masse, welche konz. Schwefelsäure tiefrot färbt. Sie oxydiert sich an der Luft oder in Wasser nicht sehr schnell, selbst wenn man mit Sauerstoff schüttelt, und wird bei dieser Oxydation weiß. Dies ist sehr charakteristisch, denn man bekommt hier aus weißem Ferrophosphat ein dunkles Ferrostickoxydphosphat, welches bei der Oxydation

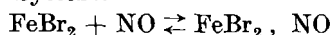
<sup>399)</sup> Z. anorg. Chem. **87**, 335 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 523.

<sup>400)</sup> Ber. **47**, 1601 u. 1614 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 11 u. 14.

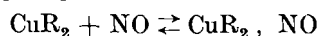
fast farblos wird. Auch fertig bereitetes Ferrophosphat nimmt Stickoxyd auf. Durch quantitative Versuche konnte festgestellt werden, daß bei der Fällung mit Ammoniumphosphat keine Abspaltung von Stickoxyd eintritt, und daß in dem braunen Niederschlage Ferrostickoxydphosphat vorliegt, das der Zusammensetzung  $[\text{FeNO}]\text{HPO}_4$  entspricht. Es zeigte sich, daß die Substanz ziemlich beständig ist; sie bildet braune, plattige Krystalle, welche ziemlich scharf bei  $+16^\circ$  schmelzen. Damit ist zum ersten Male eine Ferrostickoxydverbindung der braunen Reihe in festem, krystallisiertem Zustande gewonnen worden, welche ein ganzes Molekül Stickoxyd auf ein Atom Eisen enthält, denn solche Verbindungen konnten bisher nur in der roten Reihe gewonnen werden. Die Menge des in dem Gleichgewichte von Ferrosulfat bzw. Ferrochlorid:



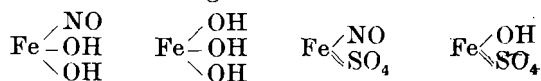
gebundenen Stickoxydes wird durch nach und nach erfolgenden Zusatz von Schwefelsäure bzw. Salzsäure zuerst herabgedrückt, steigt aber dann wieder an und erreicht schließlich den Grenzwert von 1 Mol. Stickoxyd auf 1 Atom Eisen. In dem System:



wird die Bindung von Stickoxyd durch verdünnte Bromwasserstoffsäure zunächst, und zwar noch stärker als durch Salzsäure und Schwefelsäure, zurückgedrängt. Mit zunehmender Konzentration an Bromwasserstoff nimmt sie aber wieder zu und erreicht schließlich ebenfalls den Wert von 1 Mol. Stickoxyd auf 1 Atom Eisen. Die entsprechende Cuprobromid-Stickoxydverbindung ist gegen Wasser sehr empfindlich. Auch hier stellt der Betrag von 1 Mol. Stickoxyd auf 1 Mol. Cuprobromid den Grenzwert der Stickoxydbindung dar, doch überwiegt der Einfluß des Wassers immer. Sehr deutlich wird die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von dem Partialdrucke, wenn man einen Wasserstoffstrom durch die Reaktionsflüssigkeit hindurchschickt, wodurch das Stickoxyd sehr schnell vollständig ausgetrieben wird. Die Farbe der Lösung ist ein tintenartiges Blauschwarzviolett. Die Fähigkeit, Stickoxyd zu addieren, ist beim Kupfer auf das Sulfat, Chlorid und Bromid beschränkt, welche sich in quantitativer Beziehung gleich verhalten, indem sie in umkehrbarer Reaktion:

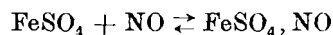


ein Mol. Stickoxyd binden. Die enorme Gegenwirkung des Wassers gegen die Addition von Stickoxyd macht es wahrscheinlich, daß hierbei die Anlagerung von Wasser an das Molekül des Metallsalzes mit der Anlagerung von Stickoxyd in Konkurrenz tritt. Die braunen Verbindungen sind gewissermaßen als Analoga des Ferrihydroxyds und der basischen Ferrosalze im folgenden Sinne:

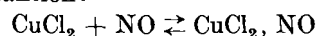


zu betrachten und enthalten in den Lösungen das Kation  $(\text{FeNO})^+$ ; diese Auffassung entspricht auch den Beobachtungen bei Überführungsversuchen, und damit dürfte die Konstitution der braunen Stickoxydverbindungen festgestellt sein. Die grünen Ferrostickoxydsalze enthalten dagegen den Überführungsversuchen zufolge ein stickoxydhaltiges Ferroanion. Bezüglich der roten Lösung von Stickoxydferrosulfat in konz. Schwefelsäure lieferten die Überführungsversuche ein vollständig negatives Ergebnis. Beim Kupfer fehlt die dem braunen Typus der Ferrostickoxydverbindungen entsprechende Verbindungsart. Die Bindung von Stickoxyd ist eine charakteristische Eigenschaft der normalen Ferroverbindungen, wogegen z. B. Kaliumferrocyanid in Wasser kein Stickoxyd bindet. Besonders charakteristisch in dieser Beziehung ist das Verhalten der Tri- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dipyridylferrosalze,  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{FeR}_2$ . Setzt man zu einer mit Stickoxyd gesättigten Lösung von Ferrosulfat  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dipyridyl hinzu, so wird das vorher gebundene Stickoxyd wieder abgespalten, während in der Lösung das intensiv rote Ferrotipyridylsulfat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{FeSO}_4$  entstanden ist. In den Salzen des Ferropentacyanammins  $\text{Me}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3$  dagegen wird das Ammoniak durch das Stickoxyd verdrängt. Daraus folgt, daß Eisenverbindungen mit komplexem Eisen-

anion also kein Stickoxyd addieren, außer wenn wenigstens ein Bestandteil des Komplexes locker gebunden ist; dieser wird dann durch Stickoxyd verdrängt. Nebenher scheinen Anlagerungsverbindungen aufzutreten. Bei den komplexen Ferrosalzen erfolgt Addition von Stickoxyd nur so weit, als durch Komplexbildung die Gesamtaffinität des Moleküls noch nicht abgesättigt ist; Eisen- und Stickoxyd sind im Anion enthalten. Primär dürfte die Anlagerung des Stickoxydes allerdings nicht an das Ion erfolgen, sondern an das ganze Molekül. Wahrscheinlich handelt es sich bei den braunen Verbindungen um einen Grenzfall, in welchem Anlagerung an das eisenhaltige Molekül und Absättigung einer Hauptvalenz des Eisenatoms identische Vorgänge sind. — Die leicht ausführbaren Versuche können gleichzeitig zur Erklärung des bekannten Nachweises der Salpetersäure dienen und bieten auch Gelegenheit, das Prinzip des chemischen Gleichgewichtes und die Erscheinungen einer umkehrbaren Reaktion zu erläutern. Es läßt sich z. B. zeigen, daß das Gleichgewicht:

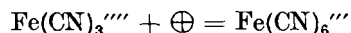


durch Vermehrung der Eisenkonzentration sich praktisch vollständig nach rechts verschieben läßt, und auch die Umkehrbarkeit der Reaktion läßt sich demonstrieren. Gibt man in eine Flasche Ferroammoniumsulfat in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, verdrängt die Luft durch Wasserstoff und leitet Stickoxyd ein, so wird die Lösung alsbald intensiv schwarzbraun. Beim weiter folgenden Durchleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes wird das Stickoxyd wieder ausgetrieben, und die Flüssigkeit ist in 3–4 Minuten wieder wasserhell. In gleicher Weise kann man die rote Farbe zeigen, welche eine Lösung von Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure innerhalb  $\frac{1}{2}$  Minute unter dem Einflusse von Stickoxyd annimmt; hier geht die Entfärbung durch Wasserstoff nur langsam vorstatten. Ebenso verhält sich Kupfersulfat in konz. Schwefelsäure. Dagegen verläuft die Reaktion:



sehr leicht und schnell, und die tintenblaue Färbung sowie die Entfärbung lassen sich beliebig oft wiederholen.

Bei der älteren Darstellungsmethode des Kaliumferri-cyanides aus Kaliumferrocyanid mittels Chlor entsteht immer eine äquivalente Menge von Kaliumchlorid. Dieser Übelstand wird bei der direkten elektrochemischen Oxydation vermieden, welche daher auch in neuerer Zeit in großem Maßstabe ausgeführt wird. G. Grube<sup>401)</sup> hat diesen Vorgang zum Gegenstand einer ausführlichen, mit großem Geschicke durchgeführten, experimentellen Untersuchung gemacht und ist hierbei zu den folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen gelangt: die Stromausbeute ist bei guter Rührung des Anodenraumes, bei Verwendung eines Diaphragmas befriedigend und vom Anodenmaterial — untersucht wurden Nickel, Platin, Kupfer, Eisen und Bleidioxyd — unabhängig, da die Reaktion:



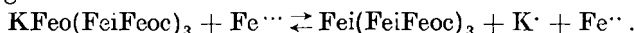
praktisch unendlich schnell verläuft. Die günstigste Temperatur beträgt  $50^\circ$ ; bei höheren Temperaturen tritt Verseifung des Kaliumferri-cyanides unter Ausscheidung von Eisenoxyd ein. Hält man die Anodenflüssigkeit dauernd an Kaliumferrocyanid gesättigt, so scheidet sich das Ferri-cyanid feinkristallinisch und in sehr reinem Zustande aus. — Nach den ebenfalls von G. Grube<sup>402)</sup> mitgeteilten Untersuchungen nimmt die Geschwindigkeit der Reduktion alkalischer Lösungen von Kaliumferri-cyanid mit der Zeit zu. Der Vorgang verläuft wie eine Autokatalyse, und bei der Reaktion wird ein kleiner Teil der Eisencyanionen verseift, während daneben reichlich Reduktion des Ferri-cyanids zu Ferrocyanid stattfindet. Die die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmende Reaktion besteht in einer Oxydation der durch sekundäre Dissoziation von Ferro- und Ferri-cyanionen in der Lösung vorhandenen Cyanionen zu Cyanationen durch überschüssiges Ferri-cyanid. Der die Geschwindigkeit des Gesamtvor-

<sup>401)</sup> Z. f. Elektrochem. **20**, 334 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 397; Angew. Chem. **27**, III, 468 [1914].

<sup>402)</sup> Z. anorg. Chem. **84**, 190 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 768.

ganges steigende Autokatalysator ist das während der Reaktion auftretende Ferrocyanid, indem dieses, da es stärker sekundär dissoziiert ist, als Ferricyanid, die Konzentration der Cyanionen in der Lösung und damit auch ihre Oxydationsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht. Ein Zusatz von Ferrocyanid zu einer alkalischen Ferricyanidlösung steigert daher deren Zersetzungsgeschwindigkeit ganz erheblich.

Gegenüber Woringer<sup>403)</sup> und besonders Eibner und Gerstacker<sup>404)</sup> betont Erich Müller<sup>405)</sup> an der Hand des reichen Tatsachenmaterials, das seine eigenen Arbeiten ergeben, nochmals sehr eindringlich, daß man weder von einem Berlinerblau, noch von einem Turnbullsblau schlechthin als von Stoffen konstanter Zusammensetzung reden kann, sondern daß es sich hier um eine mit dem Mischungsverhältnisse sich kontinuierlich ändernde Reihe der verschiedenartigsten zusammengesetzten Niederschläge handelt. Die Frage, ob Berlinerblau und Turnbullsblau identisch sind, beantwortet sich dahin, daß annähernd gleich zusammengesetzte Niederschläge erhalten werden, wenn Ferrichlorid mit Kaliumferrocyanid einerseits und Ferrochlorid mit Kaliumferricyanid andererseits in äquimolekularen Mengen zur Einwirkung gelangen; anderenfalls sind sie immer verschieden. Nicht haltbar ist es jedenfalls, das eine Blau als Ferrocyanid, das andere als Ferricyanid anzusprechen, und falsch ist die Annahme, daß das unlösliche Turnbullsblau durch intramolekulare Umlagerung in das unlösliche Berlinerblau übergeht. — Im Anschluß an diese Mitteilung zeigte Erich Müller<sup>406)</sup> wenig später, daß beim längeren Schütteln von Berlinerblau mit Ferrochlorid in Gegenwart von Kaliumchlorid und Salzsäure das Ferrochlorid aus der Lösung verschwindet, und dafür Ferrichlorid in die Flüssigkeit übergeht; die Mengen sind aber viel geringer, als sie sich aus der Gleichung berechnen lassen. Es handelt sich also um eine umkehrbare Reaktion in dem folgenden Sinne:

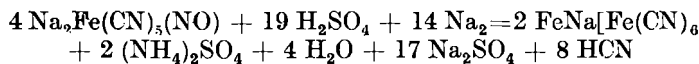


Der soeben erwähnte Verlauf der Reaktion von rechts nach links bleibt auch bei einem großen Überschusse von Ferrochlorid unvollständig, während der Verlauf von links nach rechts — d. h. also die Überführung von Turnbullsblau in Berlinerblau durch Ferrichlorid — bei einem starken Überschusse an Ferrichlorid vollständig wird. Daß die Reaktion bei der Umwandlung von Berlinerblau in Turnbullsblau offenbar durch das entstehende Ferrion verzögert wird, wird dadurch bestätigt, daß bei dem Zusatz von Kaliumsulfid die Umsetzung weiter vor sich geht, indem das Ferrion durch Reduktion beseitigt wird. Beim Schütteln mit Kaliumsulfid allein findet ebenfalls eine Umwandlung von Berlinerblau in Turnbullsblau statt; weiter geht die Reduktion auch bei einem beträchtlichen Überschusse an Sulfid nicht. Diese gegenseitige Umwandlung von Berlinerblau in Turnbullsblau ist ein weiterer Beweis für die Verschiedenheit der beiden Verbindungen. In einer besonderen Versuchsreihe zeigt Erich Müller ferner, daß Berlinerblau durch Kalium- und Wasserstoffionen allein nicht unter Bildung von Ferrichlorid zerlegt wird. Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen das Berlinerblau erst bei ziemlich hoher Konzentration unter Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure. Mit Kaliumfluorid behandelt bildet Berlinerblau das schwerlösliche, farblose Salz  $K_3FeF_6$ . Schließlich wurde auch die Bildung von Berlinerblau aus Natriumferrocyanid und Ferrichlorid von neuem untersucht und hierbei als Ergebnis festgestellt, daß die Verhältnisse hier, wenigstens qualitativ, genau so liegen wie bei den Kaliumsalzen; eine Bildung von basischen Salzen in den Niederschlägen findet nicht statt. Die Frage, ob in dem Niederschläge sich an

Chlor gebundenes Eisen vorfindet, harrt noch der endgültigen Entscheidung.

Aus einer von Erich Müller<sup>407)</sup> mitgeteilten Untersuchung über das Potential der Ferricyanid-Ferrocyanidelektrode, welches der Theorie gemäß in verdünnter Lösung nur von dem Verhältnis der Ferricyan-Ferrocyankonzentrationen abhängen sollte, geht hervor, daß die Verhältnisse kompliziert liegen. Das Potential einer solchen Elektrode hängt nämlich auch von den Gesamtkonzentrationen und ferner von einem Gehalte der Lösung an Kaliumsalzen und von Säuren ab. Die Ursache für diese Erscheinung liegt in den mangelhaften Dissoziationsverhältnissen der beiden Salze.

Kshitibhusan Bhaduri<sup>408)</sup> veröffentlichte eine Studie über die Nitroprusside, aus der folgendes zu entnehmen ist. Wenn ein Nitroprussid mit Natriumamalgam reduziert wird, so entwickelt sich Ammoniak, und es wird wieder ein Ferrocyanid gebildet. Wenn die Reduktion aber in neutraler Lösung stattfindet, wenn man z. B. mit dem Zink-Kupferpaar reduziert, so erhält man nicht Ammoniak, sondern Stickstoff; die in Freiheit gesetzte Cyanwasserstoffsäure reagiert mit Zink unter Bildung von Zinkcyanid. Erfolgt die Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung, z. B. in Gegenwart von Schwefelsäure, so geht nach der Gleichung:



ein Teil des Cyans in Cyanwasserstoffsäure über. Die gleichzeitig beobachtete Bildung von Berlinerblau ist auf eine sekundäre Reaktion zurückzuführen, indem das entstehende Ferrocyanid auf das Eisensalz einwirkt. Bei sehr langem Erhitzen sehr verdünnter Nitroprussidlösungen mit Salzsäure wird eine große Menge von Cyanwasserstoff entwickelt, und ein Niederschlag von Eisennitroprussid gebildet. Starke Schwefelsäure wirkt unter Entwicklung nitroser Dämpfe und Bildung von Cyanwasserstoff, Kohlenoxyd und etwas Schwefeldioxyd ein. Bei der Behandlung eines Nitroprussids mit einem Gemische von Äthylalkohol und Schwefelsäure erhält man Aldehyd, Cyanwasserstoff, Ferrocyanid, Ammoniumsulfat und Methyleyanid.

Über das komplexe Kaliumnickelcyanid  $K_4[Ni(CN)_6]$  berichten J. Bellucci und R. Corelli<sup>409)</sup>. Wird die durch Reduktion von gelöstem  $K_2[Ni(CN)_4]$  mittels 3%igen Kaliumamalgams in einer Atmosphäre von Wasserstoff gewonnene dunkelrote, möglichst konz. Lösung mit einem starken Überschusse von Alkohol versetzt, so scheidet sich die neue Verbindung als sehr unbeständige, ölige, dunkelrote Substanz ab, welche nach den Analysen das Nickel in einwertiger Form enthalten muß. Die Verbindung wird in Berührung mit der Luft äußerst schnell unter Farbenveränderung zersetzt und in wässriger Lösung an der Luft unter Abscheidung von wasserhaltigem Nickelhydroxyd entfärbt. Beim Ansäuern entsteht ein flockiger, orangeroter Niederschlag, welcher als NiCN formuliert werden muß und sich langsam durch den Sauerstoff der Luft, schneller durch Oxydationsmittel innerhalb der Flüssigkeit in das grüne Cyanid  $Ni(CN)_2$  umwandelt.

Wird ein Cuprisalz mit einem Alkalithiosulfat titriert und dabei die Leitfähigkeitskurve aufgenommen, so weist diese Leitfähigkeitskonzentrationskurve einen scharfen Wendepunkt auf, welcher das Ende einer Reaktion bedeutet, aber keinem ganzzahligen Verhältnis zwischen den Cupri- und Thiosulfatmolekülen entspricht. Die Niederschläge von Cuproalkalithiosulfat, welche bei dieser Reaktion auftreten, haben nach den Untersuchungen von Rosenheim und Steinhäuser, Jul. Meyer und Eggeling u. a. eine zwischen  $9 Cu_2S_2O_3$ ,  $5 Na_2S_2O_3$  und  $Cu_2S_2O_3$ ,  $4 Na_2S_2O_3$  liegende Zusammensetzung. Um die sich hier abspielenden Vorgänge aufzuklären, hat Pierre Dutoit<sup>410)</sup> Leitfähigkeitstitrations an gestellt, bei denen

<sup>407)</sup> Z. physikal. Chem. 88, 46 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 680.

<sup>408)</sup> Z. anorg. Chem. 84, 95 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 767.

<sup>409)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, II, 485 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 857.

<sup>410)</sup> J. Chim. phys. 11, 650 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 116.

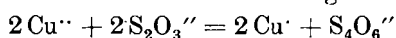
<sup>403)</sup> Chem.-Ztg. 36, 78 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, I, 897.

<sup>404)</sup> Chem.-Ztg. 37, 178 u. 195 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, I, 1241.

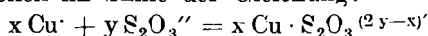
<sup>405)</sup> Chem.-Ztg. 38, 281 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1381; Angew. Chem. 27, II, 643 [1914]. Vgl. hierzu auch noch P. Woringer, J. prakt. Chem. [2] 89, 51 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 871; Angew. Chem. 27, II, 242 [1914] und Erich Müller, J. prakt. Chem. [2] 89, 68 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 872; Angew. Chem. 27, II, 242 [1914].

<sup>406)</sup> J. prakt. Chem. [2] 90, 119 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 665.

Natriumthiosulfatlösungen bekannten Gehalts zu Lösungen von Kupfersulfat und -nitrat und -acetat hinzugefügt wurden. Ein Minimum der Leitfähigkeit wurde immer bei dem Verhältnis:  $0,9 \text{ CuSO}_4 : 2 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  beobachtet. Eine Bestimmung der Konzentration der Cuprionen in der Lösung mittels einer Kupferelektrode ergab dasselbe Resultat, d. h. nach Zusatz von 2 Mol. Thiosulfat auf 0,9 Mol. Cuprisalz sind sämtliche Cuprionen verschwunden, und die Festlegung der Gefrierpunktskurve während der Titration führte mit etwas geringerer Genauigkeit zu demselben Ergebnisse. Fügt man umgekehrt Natriumthiosulfatlösung zu den Kupferlösungen hinzu, so beobachtet man ähnliche Resultate. Auch bei der Anwendung von Kalium- oder Calciumthiosulfatlösungen werden immer 2,2 Mol. Thiosulfat auf 1 Mol. Cuprisalz verbraucht. Die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Doppelsalze ändert sich mit der Konzentration der Lösung, selbst wenn das ursprüngliche Verhältnis von Kupfersalz und Thiosulfat das gleiche war. Die Einwirkung besteht zuerst in einer nach der Gleichung:

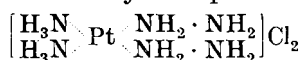


verlaufenden Reduktion, und dann dürfte als zweite Reaktionsphase eine Komplexbildung zwischen den Cupro- und Thiosulfationen im Sinne der Gleichung:

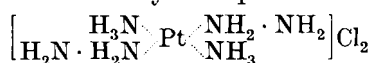


folgen. Um den Überschuß an verbrauchtem Thiosulfat erklären zu können, kann man annehmen, daß sich nach Bildung des Cuprosalzes sogleich ein an Thiosulfat reiches Cuprothiosulfatdoppelsalz bildet, welches nur allmählich mit dem übrigen Cuprisalze reagiert. Bei sehr langsamer Titration werden dann auch Ergebnisse erhalten, die dem Verhältnis:  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2$  sehr viel näher liegen, als bei der üblichen Titration. Wahrscheinlich entstehen zuerst die komplexen Salze  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $9 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $5 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Je ärmer an Thiosulfat diese komplexen Verbindungen sind, desto langsamer setzen sie sich mit dem Überschuß des Cuprisalzes um, aber die letzten Mengen des gebundenen Thiosulfates werden nur sehr langsam verbraucht. Zu bemerken ist, daß auch die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  noch Thiosulfat verlieren kann, daß diese komplexen Salze um so besser mit dem überschüssigen Cuprisalze zu reagieren vermögen, je leichter löslich sie sind, und daß sie um so schwerer löslich werden, je mehr Cuprothiosulfat sie enthalten. Dem schwerstlöslichen dieser Salze dürfte in Übereinstimmung mit den Befunden von Bhaduri die Zusammensetzung:  $4 \text{ Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $9 \text{ H}_2\text{O}$  zukommen.

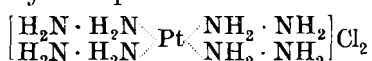
Hydrazinhaltige Platinkomplexe lassen sich, wie L. Tschugajew und M. Grigorjew<sup>411)</sup> gefunden haben, gewinnen, wenn man bei der Darstellung solcher Verbindungen die Gegenwart von Wasser möglichst ausschließt. Die Produkte entsprechen ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach dem Ammoniak- und Aminverbindungen des zweiwertigen Platins vollkommen. Das  $\alpha$ - oder cis-Diamindihydrazinplatochlorid:



bildet sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Peyronnesche Chlorid  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  und liefert dieses beim Kochen mit überschüssiger verd. Salzsäure zurück. Hier liegt also ein Fall vor, in welchem man von einer Platomminverbindung durch Abspaltung von zwei Amin (Hydrazin)-molekülen zu einer cis-Verbindung gelangt. Das  $\beta$ - oder trans-Diamindihydrazinplatochlorid:



entsteht in ähnlicher Weise wie die isomere cis-Verbindung aus dem zweiten Reisetischen Chlorid und Hydrazinhydrat, und das Tetrahydrazinplatochlorid



bildet sich unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine Lösung von Tripropylammoniumtetrachloroplatat in

Chloroform. In diesen Verbindungen ist jedes Hydrazinmolekül unter Vermittlung von nur je einem Stickstoffatom an das Platinatom gebunden und nimmt mithin nur je eine Koordinationsstelle im Sinne der Wernerschen Theorie ein.

Wie Delépine<sup>412)</sup> zeigt, ist das Kaliumiridotrioxalat racemisch und läßt sich mit Hilfe von Strychninsulfat in seine optischen Antipoden zerlegen. Man erhält die beiden optisch-aktiven Strychninsalze von erschiedenem Wassergehalte. Sie entsprechen im wasserfreien Zustande der Zusammensetzung  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{H}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_3$  und weisen  $[\alpha] = +11^\circ 8'$  bzw.  $-56^\circ 4'$  ( $M$ )  $= +172^\circ$  bzw.  $-854^\circ$  auf, woraus sich für das Iridiooxalsäureion  $[M] = 513^\circ$  berechnet. Die durch die Zersetzung der optisch-aktiven Strychninsalze gewonnenen optisch-aktiven Kaliumsalze,  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ ,  $2 \text{ H}_2\text{O}$ , zeigen  $[\alpha] = +82^\circ$ , entsprechend  $[M] = +501^\circ$ . Die optisch-aktiven Bariumsalze  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\text{Ba}_3$ ,  $15 \text{ H}_2\text{O}$ , weisen  $[\alpha] = +62^\circ 5'$ , entsprechend  $[M] = +499^\circ$  auf. Die optisch-aktiven Salze sind bei  $125^\circ$  noch beständig, und ebenso verhalten sich ihre wässrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, nicht aber in der Siedehitze. Sie haben anormale Rotationsdispersion.

Noch sind einige Arbeiten zu erwähnen, die einen für den Jahresbericht geeigneten Auszug nicht gestatten. Ludwig Ramberg<sup>413)</sup> berichtete über die Konfiguration der beiden isomeren Platoäthylthioglykolate, A. Quartaroli<sup>414)</sup> teilte Untersuchungen über die Einwirkung der Salze des Magnesiums auf die Komplexverbindungen des Aluminiums, Eisens und Wismuts mit organischen Substanzen mit, A. Gutbier arbeitete mit F. Krauss und L. von Müller<sup>415)</sup> über Halogenosalze des Platins, mit J. Huber<sup>416)</sup> über komplexe Verbindungen des Goldes und mit F. Flury und V. Weinzierl<sup>417)</sup> über Hexahalogenotellureate, L. Tschugajew und P. Teearu<sup>418)</sup> veröffentlichten eine Untersuchung über Platinverbindungen der Isonitrile, und L. Tschugajew und W. Chlopkin<sup>419)</sup> endlich berichteten über die Platinverbindungen der organischen Sulfide, welche den Salzen der ersten Base von Reiset analog sind.

In Fortsetzung früherer Versuche<sup>420)</sup> über das Verhalten einiger Metalloxyde und -hydroxyde zu Äthylendiaminlösungen hat Wilhelm Traube<sup>421)</sup> jetzt in Gemeinschaft mit Bernhard Loewe feststellen können, daß das Triäthylendiamminnickelhydroxydul durch einfaches Eindampfen seiner Lösung in der Luftleere in reiner krystallisierter Form erhalten werden kann und die Zusammensetzung:  $[\text{Ni}_2] (\text{OH})_2$ ,  $8 \text{ H}_2\text{O}$  besitzt. Es erweist sich als die dem A. Wernerschen Salze  $[\text{Ni}_2] \text{SO}_4$  zugrunde liegende Base und gehört somit zu den sehr wenig zahlreichen Metallammoniak- bzw. Metallaminhydroxyden, welche in reinem krystallisierten Zustande gewonnen werden können. Außer dieser Verbindung ließ sich kein anderes derartiges Hydroxydul im festen Zustande gewinnen, da beim Eindampfen Zersetzung eintritt. So besteht z. B. die schwarze Substanz, welche Diäthylendiaminkupferhydroxydul beim Eindampfen hinterläßt, aus einem in seinen Amidgruppen vollständig durch Kupfer substituierten Äthylendiamin,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NCu})_2$ , dem Kupferoxyd beigemischt ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt

<sup>412)</sup> Compt. rend. **159**, 239 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 821.

<sup>413)</sup> Ber. **46**, 3886 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 228.

<sup>414)</sup> Gaz. chim. ital. **44**, I, 418 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 864.

<sup>415)</sup> Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. zu Erlangen **45**, 25 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1162.

<sup>416)</sup> Z. anorg. Chem. **85**, 353 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1162.

<sup>417)</sup> Z. anorg. Chem. **86**, 169 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1637.

<sup>418)</sup> Ber. **47**, 568 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1176.

<sup>419)</sup> Z. anorg. Chem. **86**, 241 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1880.

<sup>420)</sup> Ber. **44**, 3319 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 212.

<sup>421)</sup> Ber. **47**, 1908 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 206.

<sup>411)</sup> Ber. **47**, 2446 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1032.



das Silberäthylendiaminhydroxyd, welches ein Gemenge von zweifach substituiertem Äthylendiamin,  $C_2H_4(NHAg)_2$  und Silberoxyd bzw. Silber liefert. In seinem Verhalten zu Quecksilberoxyd unterscheidet sich das Äthylendiamin von Ammoniak dadurch, daß es dieses Metalloxyd leicht auflöst; ein bestimmtes molekulares Verhältnis zwischen den Komponenten stellt sich nicht ein. Ebenso verhält sich Cadmiumhydroxyd.

Auf dem Gebiete der komplexen Säuren ist es im vergangenen Jahre recht still gewesen. Hier ist nur der von Arthur Rosenheim, Walter Weinberg und Jacob Pinsker<sup>422)</sup> veröffentlichten Untersuchung über Molybdänsäurephosphite, -hypophosphite und -subphosphate zu gedenken.

### Kolloide.

Mit einem ganz kurzen Hinweise auf die wichtigsten Ergebnisse<sup>423)</sup> experimenteller Forschung, welche auf diesem

<sup>422)</sup> Z. anorg. Chem. **84**, 217 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1063.

<sup>423)</sup> Außer den im Texte erwähnten Untersuchungen vgl. noch besonders die Mitteilungen von K. Bechhold und J. Ziegler, Biochem. Ztschr. **64**, 471 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 583; Robert Bender, Kolloid-Z. **14**, 255 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 287; L. Berczeller, Intern. Z. Biol. **1**, 124 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1019; P. L. J. de Bloeme, S. P. Swart und A. J. L. Terwen, Biochem. Z. **65**, 345 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1204; E. H. Büchner, Kolloid-Z. **14**, 2 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2027; René Constantin, Compt. rend. **158**, 134 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 860; Henry Crookes, Chem. News **109**, 217 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 287; P. W. Danckwortt, Ar. d. Pharmacie **252**, 69 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2122; Angew. Chem. **27**, II, 611 [1914]; Eugen Deiss, Kolloid-Z. **14**, 139 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1877; Pierre Delbet und Armand Beauvy, Compt. rend. **159**, 278 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1059; W. P. Dreaper, Kolloid-Z. **14**, 163 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 103; E. Ebler und W. Bender, Z. anorg. Chem. **84**, 77 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 746; Alexander Findlay und Owen Rhys Howell, J. Chem. Soc. **105**, 291 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1482; Alexander Findlay und George King, J. Chem. Soc. **105**, 1297 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 469; H. Freundlich und N. Ishizaka, Z. physikal. Chem. **85**, 398 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 5; H. Freundlich und H. Pape, Z. physikal. Chem. **86**, 458 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1912; E. Friedberger und Ryoze Tsuneka, Z. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. **20**, 405 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 481; R. Gans, Zentralbl. f. Min. u. Geol. **1914**, 273, 299 u. 365; Chem. Zentralbl. 1914, I, 2200; II, 431; Tadeuz Godlewski, Philos. Magazine [6] **27**, 618 (1914); Kolloid-Z. **14**, 229 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1878; II, 387; Julius Gröh, Z. physikal. Chem. **88**, 414 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1295; Gummi Foreign Limited, D. R. P. 273 362 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1905; Angew. Chem. **27**, II, 376 [1914]; A. Gutbier und R. Emslander, Ber. **47**, 466 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1055; Emil Hatschek, Kolloid-Z. **14**, 115 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1866; E. Hekma, Biochem. Z. **64**, 86 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 576; Masaenichi Kimura, Mem. Coll. science Engin. Kyoto Imp. Univ. **5**, 175 u. 201 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 96 u. 97; F. Lehmann, Ar. d. Pharmacie **252**, 9 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2121; Angew. Chem. **27**, II, 611 (1914); O. Lehmann, Kolloid-Z. **15**, 65 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 969; H. Ley und F. Werner, Ber. **46**, 4040 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 348; A. Lichtwitz und A. Renner, Z. physikal. Chem. **92**, 113 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 970; Raphael Ed. Liesegang, Biochem. Z. **58**, 213 (1914); Z. physikal. Chem. **88**, 1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1957; II, 457; Lüppe-Cramer, Kolloid-Z. **14**, 34 u. 186 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2029; II, 112; R. Marc, Kolloid-Z. **13**, 281 (1913); **14**, 181 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 839; II, 172; Angew. Chem. **27**, II, 470 [1914]; R. Marc und K. Sack, Kolloid.-Beihfte **5**, 375 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1849; Angew. Chem. **27**, II, 411 [1914]; A. Mazzucchelli, Gaz. chim. ital. **43**, II, 404 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 98; Werner Mecklenburg, Kolloid-Z. **14**, 172 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 104; Otto Meyerhof, Pflügers Arch. d. Physiologie **157**, 307 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2008; G. R. Mines, Kolloid-Z. **14**, 167 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 109; E. Navassart, Kolloid.-Beihfte **5**, 299 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1828; C. J. van Nieuwenburg, Chemisch Weekblad **11**, 602 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 919; E. Paternò und M. Cingolani, Gaz. chim. ital. **44**, I, 36 (1914); Kolloid-Z. **14**, 74 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1050; Wolfgang Pauli und Max Hirschfeld, Biochem. Z. **62**, 245 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 49; A. Rakowski, J. russ.-phys.-chem.

sich mächtig weiter ausdehnenden Gebiete der anorganischen Chemie im vergangenen Jahre bekannt geworden sind, soll auch diesmal wieder der Jahresbericht geschlossen werden. Welch glänzende Fortschritte die Kolloidchemie zu verzeichnen hat, erkennt man aus dem interessanten Vortrage, den The Svedberg<sup>424)</sup> vor der deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat.

Untersuchungen von M. Raffo und G. Rossi<sup>425)</sup> lehren, daß der Zusatz eines fällenden Elektrolyten zu einer nur wenige Krystalloide enthaltenden kolloiden Lösung von Schwefel bei entsprechender Temperatur keine Störung des elektrischen Gleichgewichts zwischen Kolloid und Krystalloid bewirkt, indem auf Kosten des fällenden Krystalloids ebensoviel Ladungen gebunden werden, als das ausgefallte Kolloid an die von vornherein in der Lösung vorhandenen Krystalloide abgegeben hatte. Der Zusatz eines fällenden Krystalloids zu der nicht dialysierten und daher im Verhältnis zum Schwefel an Natriumsulfat und Schwefelsäure sehr reichen kolloiden Schwefellösung verursachte eine riesige Änderung des bestehenden elektrischen Gleichgewichts, da dadurch ein weiterer Übergang von elektrischen Ladungen von den anwesenden Krystalloiden an den dispersen Schwefel begünstigt wird. Der kolloide Schwefel übt danach eine mächtige Wirkung auf die anwesenden Krystalloide aus, insbesondere, was den speziellen elektrischen Zustand anbetrifft, in welchem sich dieselben bei Gegenwart des Dispersoidschwefels befinden. Die Fällung ist tatsächlich ein elektrisches Phänomen. Wenn sie in Lösungen erfolgt, welche wenig Schwefelsäure und Natriumsulfat enthalten, gehorcht sie einer einfachen Beziehung, welche leichten Änderungen unterworfen, bei einer bestimmten Temperatur aber genau erfüllt ist. Ebensoviel Ladungen, wie von dem aus dem gelösten in den ungelösten Zustand übergegangenen Schwefel abgegeben werden, ebensoviel werden von dem Schwefel auf Kosten des fällenden Krystalloides gebunden. Wenn sich der Niederschlag in Lösungen bildet, welche viel Schwefelsäure und Natriumsulfat enthalten, gilt der Satz: Fügt man zu einer kolloiden Lösung von Schwefel ein fällendes Krystalloid hinzu, so gibt dieses Ladungen an den dispersen Schwefel ab und begünstigt gleichzeitig den Übergang von Ladungen der Krystalloide Schwefelsäure und Natriumsulfat an diesen gleichen Schwefel. — Nach den Befunden von Antonio Fagioli<sup>426)</sup> entfaltet kolloider Schwefel eine kräftige beschleunigende Wirkung auf die Leberautolyse; bei stärkerem Zusatz nimmt die Wirkung wieder ab. Auch ist kolloider Schwefel imstande, die Autolyse von Geschwulstgewebe (menschliches Lebercarcinom und Rattensarkom) zu aktivieren, und zwar in noch deutlicher ausgesprochenem Maße, als dies für die Leberautolyse der Fall ist. — Wie L. Sabbatani<sup>427)</sup> berichtet, erleidet der kolloide Schwefel beim Einführen in den Organismus eine Umwandlung seines physikalischen Zustandes und gleichzeitig eine chemische Umbildung unter Entstehung von Schwefelwasserstoff. Wenn infolge der Versuchsbedingungen die Schnellig-

Ges. **46**, 246 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2146; Richter & Richter, D. R. P. 270 061 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 711; Angew. Chem. **27**, II, 186 [1914]; W. Ruhland, Biochem. Z. **54**, 59 (1913); Kolloid-Z. **14**, 48 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 555 u. 2059; J. D. Ruijs, Chemisch Weekblad **11**, 599 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 951; Max Samec, Kolloid.-Beihfte **6**, 23 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 719; R. E. Slade und W. G. Polack, Elektrochem. Z. **21**, 31 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 11; N. L. Söhngen, Chemisch Weekblad **11**, 42 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 691; Angew. Chem. **27**, II, 71 [1914]; E. O. Sommerhoff, Collegium **1913**, 635; Chem. Zentralbl. 1914, I, 709; Angew. Chem. **27**, II, 248 [1914]; Walter Strube, Z. f. Naturw. (Halle) **85**, 127 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1987; J. Traube und N. Onodera, Int. Z. f. Biol. **1**, 35 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1060; Georg Stanley Walpole, Biochem. J. **8**, 170 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1018 und Georg Wiegner, Zentralbl. f. Min. u. Geol. **1914**, 262; Chem. Zentralbl. 1914, I, 220; Angew. Chem. **27**, II, 489 [1914].

<sup>424)</sup> Ber. **47**, 12 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1394.

<sup>425)</sup> Gaz. chim. ital. **44**, I, 76 (1914); Kolloid-Z. **13**, 289 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 946.

<sup>426)</sup> Biochem. Z. **56**, 291 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 44.

<sup>427)</sup> Biochem. Z. **59**, 378 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2063.

keit der physikalischen Veränderung geringer ist, als die der chemischen, so erweist sich das Kolloid als höchst giftig. Wenn hingegen die physikalische Veränderung schneller vor sich geht, so wird es in sehr beträchtlicher Menge gut vertragen, und um so besser, je weiter der Zeitpunkt der Einverleibung des kolloiden Schwefels zurückliegt. Bei intravenös eingeführtem kolloiden Schwefel genügen 0,0066 g, um ein 1 kg schweres Kaninchen sofort zu töten, während auf gastrischem Wege ungefähr 0,2500 g erst nach einigen Stunden den Tod des Tieres herbeiführen. Von Hunden werden kleine Dosen, die in den Magen gelangen, ohne Schädigung vertragen; bei sehr hohen Dosen wird Erbrechen hervorgerufen, wodurch das Tier sich von allen weiteren toxischen Erscheinungen befreit. Die Wirkung steht im direkten Verhältnis zur Feinheit der Präparate, wodurch bedingt wird, daß der Giftwert bei den verschiedenen Arten des kolloiden Schwefels mit dem Dispersitätsgrade steigt.

Piero Fenaroli<sup>428)</sup> teilt mit, daß Selen dem Glase außer der kastanienbraunen auch eine rein rote Färbung zu erteilen vermag, und daß das Pigment in diesem Falle aus elementarem kolloiden Selen besteht. Die roten kolloiden Selengläser verändern bei langsamer Abkühlung ihre Farbe und neigen zur Trübung, wahrscheinlich infolge Bildung von Seleniten und Seleniden auf Kosten des bei höherer Temperatur dissoziierten Selens. Die roten, kolloiden Selen aufweisenden Gläser enthalten ganz kleine, sehr nahe gelegene Submikronen von weniger als 40  $\mu$  Kantenlänge, so daß ihre Unterscheidung ziemlich schwierig ist. Die allgemeinen Eigenschaften dieser kolloiden Lösungen entsprechen genau denen der anderen Selensole.

Nach weiteren Untersuchungen von Piero Fenaroli<sup>429)</sup> erhält man keine gefärbten Gläser, wenn man Tellur ohne gleichzeitig erfolgende Reduktion zu einer verglasbaren Masse hinzufügt. Dagegen gewinnt man bei gleichzeitiger Reduktion verschieden gefärbte Gläser, von denen einige kolloide Lösungen von elementarem Tellur, andere Polytelluride sind. Die kolloiden Tellur enthaltenden Gläser entsprechen vollkommen den von A. Gutbier entdeckten Tellurhydrosolen und sind in den von ihm beschriebenen beiden Grundformen, blau und braun, erhalten worden. Die blauen Gläser, welche vor allem im Innern der durch Polytelluride roten Glasmassen erhalten werden, enthalten größere kolloide Partikelchen als die braunen Gläser. Die rote Polytelluride enthaltenden Gläser weisen ein Absorptionsspektrum auf, welches vollkommen demjenigen der wässrigen Polytelluridlösungen entspricht, und sie zeigen, wie letztere, eine Absorption, welche vom Grün bis zum ganzen Violett mit einem deutlichen und charakteristischen, zwischen 480 und 490  $\mu$  liegenden Maximum geht.

Zur Gewinnung von kolloider Kohle schüttelt L. Sabatani<sup>430)</sup> 2 g pulverisierten Zucker mit 20 ccm konz. Schwefelsäure wenigstens 2 Stunden lang und läßt das Gemisch dann stehen. Der Zucker löst sich allmählich auf, und die Säure wird schon nach wenigen Minuten gelb, dann orange, braun und schließlich tiefschwarz. Man gießt nach Verlauf von 24 Stunden die dicke, aber sonst ganz klare und in dünnen Schichten durchscheinende Flüssigkeit langsam in 80 ccm Wasser, filtriert und dialysiert bis zum Verschwinden der Reaktion auf Schwefelsäure. Die Kohle befindet sich in diesem, übrigens sehr beständigen System in Form von außerordentlich feinen, im Ultramikroskop als kleine, glänzende und sehr bewegliche Sternchen wahrnehmbaren Körnchen, welche sowohl in neutraler, als auch in saurer oder alkalischer Flüssigkeit elektronegativ sind. Läßt man 2 g Zucker in 20 ccm Schwefelsäure nach zweistündigem Schütteln 3–4 Tage stehen und stellt die schwarze Flüssigkeit unter eine Glasglocke neben eine Schale mit destilliertem Wasser, so findet man nach dem Verlaufe von 7–9 Tagen die Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse erstarrt vor, welche sich mit Wasser abwaschen läßt, ohne die Form zu verlieren. Sie trocknet an der Luft zu einer äußerst harten, schwarzen, glänzenden Masse von muscheligen Bruch ein,

welche in Wasser ein wenig aufquillt und sich in Alkalien unter Bildung von kolloider Kohle sehr schwer löst. — Nach den Versuchen, über welche G. Izar und C. Patané<sup>431)</sup> berichtet haben, ist Mellogenlösung, d. h. eine alkalisch reagierende Lösung von durch Zerstäubung von Kohlenelektroden in verd. Schwefelsäure entstehendem kolloiden Kohlenstoff, ohne Einfluß auf die Gesamtautolyse der Leber. Sie fördert dagegen kräftig die Harnsäurebildung in autolisierendem Rindermilz- oder Leberbrei und hemmt die Uricolyse im Brei von Rindernieren oder gewaschener Hundeleber. Intravenöse Injektion von Mellogen in größeren Mengen verursacht bei Kaninchen, weißen Ratten, Tauben und Sperlingen starke Dyspnoe; nur eine kleine Anzahl der Tiere geht mit bulbären Erscheinungen zugrunde. Bei Kaninchen bewirkt die intravenöse Zufuhr keine wesentliche Änderung der Körpertemperatur. Die Messung der Kohlensäureausscheidung ergibt eine sehr starke Zunahme des ausgeatmeten Kohlendioxides nach Mellogeninjektionen, welche bis zu einem gewissen Grade der Menge des injizierten Mellogens proportional ist. — Auch L. Sabatani<sup>432)</sup> kommt auf Grund von Versuchen an Kaninchen zu dem Schlusse, daß die auf chemischem Wege dargestellte kolloide Kohle nicht giftig sei. Wie beim kolloiden Schwefel werden auch hier beim Übergange aus der festen in die höchst disperse Phase, wobei die wesentlichen chemischen Eigenschaften der Hauptsache nach dieselben bleiben, auch die biologischen Eigenschaften beibehalten. Bei der Kohle sind sie unverändert, beim Schwefel nur in ihrer Intensität modifiziert. Die größten vegetabilischen oder tierischen Kohlenpulver, oder die feinsten, wie Lampenruß, die stabilen Kohlensuspensionen, die Tusche bis zu wirklichen kolloiden Kohlenstofflösungen, alle diese Formen zeigen sich so ungiftig, daß man sie sogar, wenn man von einigen mechanischen Reizerscheinungen absieht, als inaktiv bezeichnen kann.

A. Gutbier<sup>433)</sup> berichtete mit R. Astfalk über kolloides Silicium, das aus den durch Reduktion von Siliciumdioxid mit Magnesiumpulver, Kalium und Natrium bereiteten Reaktionsprodukten durch mechanisch-chemische Dispersion in Form gelber bis dunkelbrauner, meist ziemlich unbeständiger Systeme gewonnen wurde.

In Gemeinschaft mit E. Weingärtner arbeitete A. Gutbier<sup>434)</sup> über die Stärke-Silber- und Stärke-Goldsole. Die ausführlichen Abhandlungen lassen keinen Auszug für einen Jahresbericht zu. — S. H. Long<sup>435)</sup> beschrieb einige Eigenschaften von auf elektrischem Wege hergestelltem kolloiden Silber. Das Kolloid wurde nach einer neuen Methode mittels Lichtbogen von hoher Frequenz hergestellt, und zwar waren die elektrischen Versuchsbedingungen 15 Amp. bei einem Lichtbogen von 4080 Volt. Die Frequenz betrug 223 700 pro Sek., die Länge des Bogens war etwa 2 mm und wurde während des Versuches möglichst konstant erhalten. Dabei ergab sich für eine bestimmte elektrische Arbeitsbedingung jeweils ein bestimmtes Kolloid. In Wasser als Dispersionsmittel erhält man auf diese Weise zwei Reihen von Silberkolloiden, von welchen das eine im elektrischen Felde zur Anode, das andere zur Kathode wandert. Wenn die kolloiden Teilchen sich in einem sehr feinen Zustande befinden, ist die Flüssigkeit gegen die Einwirkung von Licht sehr empfindlich. Die Farbe der Silberkolloide hängt von der Größe der Teilchen ab, und zwar sind diese am kleinsten in den gelben, am größten in den blauen Lösungen. Beim Anwachsen der Teilchengröße durchläuft die kolloide Lösung die Farbenstufen Gelb-Rot-Grün-Blau. Wenn die Systeme sich dem Koagulationspunkte nähern, findet eine stetige Zunahme der Leitfähigkeit statt, deren Maximum beim Koagulationspunkte selbst liegt. —

(Schluß folgt.)

<sup>431)</sup> Biochem. Z. 56, 307 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 50.

<sup>432)</sup> Biochem. Z. 59, 408 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2063. Vgl. hierzu auch noch G. Izar, Biochem. Z. 61, 332 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2063 und A. Fagioli, Biochem. Z. 61, 336 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2064.

<sup>433)</sup> Kolloid-Z. 15, 23 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 685; Angew. Chem. 27, II, 710 [1914].

<sup>434)</sup> Kolloid.-Beihefte 5, 211 u. 244 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1333.

<sup>435)</sup> Kolloid-Z. 14, 136 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1811.

<sup>428)</sup> Chem.-Ztg. 38, 177 (1914); Sprechsaal 47, 183 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1123; Angew. Chem. 27, II, 381 [1914].

<sup>429)</sup> Chem.-Ztg. 38, 873 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 663; Angew. Chem. 27, II, 712 [1914].

<sup>430)</sup> Kolloid-Z. 14, 29 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2033.

Zur Erzeugung ganz heller, reiner Töne empfiehlt es sich, gebleichtes Horn zu verwenden. Gebleichtes Büffelhorn gibt beispielsweise mit Flavophosphin-Bleinitrat und Salzsäureentwicklung Orange, mit Ponceau 3R-Bleinitrat-Salzsäure Scharlachrot, mit Säureanthracenbraun-Bleinitrat-Salzsäure Goldgelb mit golddrahtähnlichen Einlagerungen. [A. 19.]

## Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1914.

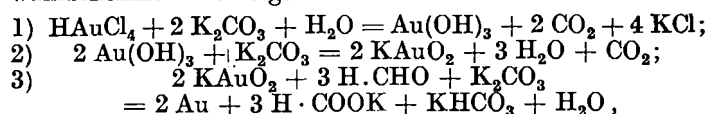
VON A. GUTBIER.

(Schluß von S. 160)

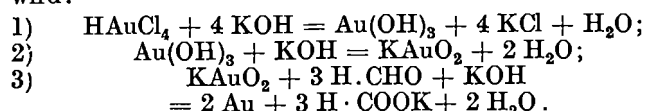
Mit der Verteilung und dem Schicksal des kolloiden Silbers im Säugetierkörper hat sich J. Voigt<sup>436)</sup> beschäftigt. Es zeigte sich, daß bei einmaliger intravenöser Injektion der prozentuale Gehalt der Organe von Kaninchen, auf Trockensubstanz berechnet, von der Menge des injizierten Silbers wenig abhängig ist. Hinsichtlich der absoluten Mengen des gespeicherten Silbers nimmt die Leber bei weitem die erste Stelle ein; dann folgen Milz, Knochenmark, Lunge und Nieren, mit kleinen Veränderungsmöglichkeiten in der Reihenfolge. Sehr gering sind die Mengen im Magendarmkanal, und sowohl das Gehirn als auch das Blut sind ganz frei von Silber, wenn die Tiere 4 Stunden nach der Injektion getötet werden. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn das kolloide Silber in drei Dosen an drei Tagen injiziert wird, und das Tier am vierten Tage zur Sektion kommt. Dann sind die in den Organen, besonders auch im Darm gefundenen Silbermengen verhältnismäßig hoch, und vor allem enthält unter diesen Bedingungen auch das Blut Silber. In keinem Falle konnte im Harn oder in den Faeces Silber nachgewiesen werden.

Chemische und physikalisch-chemische Beobachtungen bei der Herstellung von kolloidem Gold haben Walter Halle und Ernst Pribram<sup>437)</sup> mitgeteilt. Läßt man nach J. Donau eine Wasserstoffflamme über die Oberfläche einer wässrigen Goldsalzlösung streichen, deren Konzentration 1 : 50 000 bis 1 : 100 000 beträgt, so bildet sich von der Berührungsstelle aus rotes, kolloides Gold, und die Flüssigkeit ist nach dem Verlaufe einiger Minuten vollkommen einheitlich rot bis rotviolett. Die Lösungen sind nicht gleichmäßig beständig, vielmehr erhöht länger fortgesetzte Behandlung mit der Wasserstoffflamme ihre Beständigkeit. Diese Flüssigkeiten setzen aus Jodiden Jod in Freiheit, eine Eigenschaft, welche auch bereits das mit der Wasserstoffflamme behandelte Wasser besitzt, und die, wie nachgewiesen werden konnte, auf gebildete salpetrige Säure zurückzuführen ist. Daß durch wenig so behandeltes Wasser eine große Menge von Jod abgeschieden wird, findet seine Erklärung darin, daß in dem Prozeß Stickoxyd die Rolle eines Katalysators zu spielen scheint. Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist die starke Reduktion der Wasserstoffflamme nur ein Teil der Ursache für die Bildung des roten Goldes; zum Teil ist sie eine Folge der stark reduzierenden Wirkung der bei der Verbrennung von Wasserstoff entstehenden Stickoxyde. Wird eine wässrige, verd. Goldsalzlösung mit wechselnden Konzentrationen salpetriger Säure behandelt, so ergeben sich je nach der Konzentration rote, violette und blaue Lösungen. Hierbei ist es wichtig, daß auf das Material der Gefäße geachtet wird, in welchen sich die Reaktion vollzieht, weil Gläser, welche Spuren von Alkali an das Wasser abgeben, immer blau oder blaugraue Flüssigkeiten liefern. Die kolloiden Lösungen sind so empfindlich, daß Umschläge nach Blau zuweilen in Gläsern beobachtet wurden, welche die Farbe von Methylrot innerhalb 24 Stunden ungeändert ließen. Die vorliegende Methode hat den Nachteil, daß Spuren von Elektrolyten in der Lösung sind; sie weist aber den großen Vorteil auf, daß man mit Sicherheit Systeme mit gleich großen Goldteilchen herstellen kann. — Aus der Mitteilung von W. Naumow<sup>438)</sup> über die Reaktion bei der Darstellung kolloi-

der Goldlösungen nach der Formaldehyd-methode und über den Einfluß von Kohlensäure auf die Bildung dieser Lösungen ist das Folgende hervorzuheben: Aus den Beobachtungen von Zsigmondy<sup>439)</sup> und von Menz<sup>440)</sup> geht hervor, daß die Bildung hochroter Goldteilchen durch Kohlendioxyd ungünstig beeinflusst wird. Wird die Bereitung kolloider Goldlösungen aus Wasserstoffaurichlorid in Wasser bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in der Weise bewerkstelligt, daß das Kohlendioxyd vor dem Hinzufügen des Reduktionsmittels entfernt wird, so gelangt man zu hochroten Lösungen; im anderen Falle erhält man violette und trübe Flüssigkeiten von geringerer Haltbarkeit. Was die Theorie der hier sich abspielenden Vorgänge anbetrifft, so finden wahrscheinlich die folgenden Reaktionen statt:



bzw., wenn statt des Carbonates das Hydroxyd verwendet wird:



Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, daß das Kohlendioxyd, falls es in genügender Menge vorhanden ist, die Bildung kolloider Lösungen von Gold vollständig zu hemmen vermag, und daß sich dieser Einfluß besonders dann bemerkbar macht, wenn die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird. Im Zusammenhang damit steht die Beobachtung, daß man nach dem Verfahren von Menz hochrote Lösungen nur dann überhaupt gewinnen kann, wenn man das Kohlendioxyd vor der Reduktion entfernt. — Zur Prüfung des Nernst-Brunnerschen Gesetzes, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen der entwickelten Oberfläche proportional ist, untersuchte Stephan Rusznyák<sup>441)</sup> die Mischung von gleich konzentrierten, aber verschieden dispersen Goldsolen auf Wasserstoffperoxyd. Sole mit geringerem Dispersitätsgrade entfalten aber unerwarteter Weise ausnahmslos eine stärkere katalytische Wirkung als solche mit hohem, so daß anzunehmen ist, daß bei hoher Dispersion bisher noch unbekannte Faktoren der Oberflächenwirkung hervortreten.

Organosole von Metallen der Platin-gruppe unter Verwendung von Wollfett als Schutzkolloid hat Conrad Amberger<sup>442)</sup> dargestellt. Zur Bereitung von Palladiumorganosol löst man 1,7 Teile Palladochlorid in eine Mischung von 1 Teil rauchender Salzsäure und 2,5 Teilen heißen Wassers, verreibt die Lösung innig mit 9 Teilen von durch Erwärmen erweichtem Wollfett, fügt zu der entstehenden rotbraunen Masse unter ständigem Verreiben eine Lösung von 2 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat in 4 Teilen Wasser zu, läßt einige Stunden unter öfter wiederholtem Verreiben in gelinder Wärme stehen und reduziert die dunkelbraunrote Masse durch Verreiben mit Hydrazinhydrat in gelinder Wärme, wobei die Masse fast sofort schwarz wird. Die so gebildete Masse ist in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äther, Petroläther, flüssigem Paraffin und fetten Ölen sehr leicht löslich und läßt sich durch Lösen in Petroläther und Abdunsten leicht reinigen und durch Ausfällen mit Alkohol aus der Lösung konzentrieren. Das mit Alkohol ausgefallene Produkt kann durch Auswaschen mit Wasser weiter gereinigt werden und zeigt starke katalytische Wirkungen. In analoger Weise können Platinorganosole hergestellt werden, die als schwarze, salbenartige Massen von

<sup>439)</sup> Liebigs Ann. **301**, 29 (1898); Chem. Zentralbl. 1898, II, 471.

<sup>440)</sup> Z. physikal. Chem. **66**, 129 (1909); Chem. Zentralbl. 1909, I, 1487.

<sup>441)</sup> Z. physikal. Chem. **85**, 681 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1139.

<sup>442)</sup> Kolloid.-Z. **13**, 310 u. 313 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 859 u. 860.

<sup>436)</sup> Biochem. Z. **62**, 280 (1914); **63**, 409 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 65 u. 338.

<sup>437)</sup> Ber. **47**, 1398 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 2148.

<sup>438)</sup> Z. anorg. Chem. **88**, 38 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 694.

gleichen Eigenschaften erscheinen. Als Zwischenprodukt können die entsprechend kolloiden Hydroxyde gewonnen werden, von denen das Palladohydroxydorganosol mit Wollfett geschützt und in Paraffin gelöst von Kalle & Co.<sup>443)</sup> als „Leptynol“ zu Entfettungskuren in den Handel gebracht wird.

Von den die kolloiden Oxyde bzw. Hydroxyde betreffenden Untersuchungen sind die folgenden zu erwähnen.

R. Phillips Rose<sup>444)</sup> beobachtete, daß Lösungen von Aluminiumhydroxyd in Essigsäure auf Zusatz von Salzsäure gelatinieren und beim Stehen einen Niederschlag absondern, welcher beim Auswaschen wieder in Lösung geht. Statt Essigsäure kann man auch Propionsäure und Buttersäure, ferner die Halogenwasserstoffe, sowie Salpetersäure zur Herstellung des Hydrosols und als koagulierende Agens an Stelle von Salzsäure auch Bromwasserstoff- oder Salpetersäure verwenden. Die Koagulation wird durch die Aluminiumsalze bewirkt, welche sich auf Zusatz der koagulierenden Einfluß äüßern Säure bilden. Zusatz von Kalium- und Natriumsulfat ruft die Bildung eines irreversiblen Niederschlags hervor.

Zur Darstellung von kolloiden Lösungen der Vanadinsäure, welche nicht nur frei von fremden Elektrolyten sind, sondern auch keine erheblichen Mengen von Alkoholen und Alkoholderivaten enthalten, eignet sich nach einem Berichte von J. D. Riedel, A.-G.<sup>445)</sup> am besten der Orthovanadinsäureisoamylester,  $(C_5H_{11})_3VO_4$ . 50 g dieses Esters werden allmählich in 1 l siedenden Wassers eingetragen und so lange gekocht, bis alles mit dunkelroter Farbe in Lösung gegangen ist. Hierauf wird abgekühlt, das entstandene Amylenhydrat durch Äther ausgeschüttelt und letzterer durch Hindurchleiten eines Luftstromes durch die siedende Lösung entfernt. In dieser dunkelroten Flüssigkeit sind ungefähr 7,99% der Vanadinsäure in nichtkolloider Form gelöst, indessen nur in geringem Grade dissoziiert.

Werner Mecklenburg<sup>446)</sup> hat seine wertvollen Studien über die Isomerie der Zinnsäuren fortgesetzt und über Darstellung und Eigenschaften leicht peptisierbarer Zinnsäuren berichtet. Man erhält derartige Produkte durch Oxydation von metallischem Zink mit wenig Salzsäure enthaltender Salpetersäure. Bei dieser Reaktion treten innerhalb gewisser Konzentrationsverhältnisse Stannoverbindungen auf, welche in ihrer Mutterlösung nur wenig beständig sind und sich schnell, besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit, zu Zinnsäure oxydieren. Diese Modifikation der Zinnsäure scheidet sich aus der chlorwasserstoffhaltigen Salpetersäure nicht aus, sondern bleibt, sofern die Salpetersäurekonzentration nicht zu groß ist, auch beim Erwärmen der Lösung kolloid gelöst. Die Flüssigkeiten trüben sich beim Eindampfen, aber die Niederschläge gehen auf Zusatz von Wasser leicht wieder in Lösung. Die beim vollständigen Eindampfen der Lösungen bis zur Trockne hinterbleibenden Rückstände zeichnen sich durch ihre leichte Peptisierbarkeit aus. Je größer der Gehalt an Salzsäure in der Mutterlauge war, um so schwächere Peptisierungsmittel reichen zur Peptisierung aus, und um so feiner sind die Kolloidteilchen. Die Peptisierbarkeit der Präparate ist in erster Linie eine Funktion des Chlorwasserstoffgehaltes. Der Chlorwasserstoff bildet mit der Zinnsäure höchstwahrscheinlich keine Verbindung, sondern wird durch Adsorption festgehalten; er spielt der Zinnsäure gegenüber die Rolle eines „Schutzelektrolyten“.

Eine neue Methode zur Darstellung von kolloidem Ferrhydroxyd, welche Theodore Cohen<sup>447)</sup> ausgearbeitet hat, beruht auf der Hydrolyse von Ferrinitrat in salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von metallischem Kupfer. Die Gegenwart des Metalls ist nötig zur Bindung der bei der Hydrolyse frei werdenden Säure. Das Kupfer wirkt um so günstiger, je feiner es verteilt ist.

Das Kalle & Co.<sup>448)</sup> patentierte Verfahren zur Darstellung der kolloiden Tetrahydroxyde von Osmium und Ruthenium und dieser kolloiden Metalle selbst beruht darauf, daß als Schutzkolloide wirkende Stoffe, wie lysalbin- und protalbinsaures Natrium, mit den Tetroxyden von Osmium oder Ruthenium in Gegenwart von Alkohol als Mittel zur partiellen Reduktion zusammengebracht werden, die Mischungen vorsichtig zur Trockne eingedunstet und die erhaltenen festen, kolloiden Hydroxyde gegebenenfalls mit Wasserstoff bei niedriger Temperatur zu den betreffenden kolloiden Metallen reduziert werden.

C. Paal<sup>449)</sup> hat früher nachgewiesen, daß die Oxyde und Hydroxyde einer Reihe von Schwermetallen sich als flüssige und feste beständige Hydrosole gewinnen lassen, wenn man wässrige Lösungen von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit den betreffenden Schwermetallsalzlösungen versetzt, wodurch die Schwermetallsalze der beiden genannten Eiweißspaltungsprodukte gefällt werden. Fügt man dann Natronlauge hinzu, so verdrängt das Alkali das Schwermetall als Hydroxyd oder Oxyd unter Rückbildung des entsprechenden organischen Natriumsalzes, welches infolge seiner Schutzwirkung das entstehende Schwermetallhydroxyd in kolloider Lösung erhält. Der große Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die so gebildeten dispersen Systeme sich nach der durch Dialyse bewirkten Reinigung auch in fester, in Wasser dann wieder kolloidlöslicher Form gewinnen lassen, doch ist bemerkenswert, daß auf diesem Wege nur diejenigen Metallhydroxydhydrosole dargestellt werden können, welche in ätzenden Alkalien unlöslich sind. — Wie nun neue, von C. Paal und Gustav Brünjes<sup>450)</sup> mitgeteilte Versuche ergeben, üben protalbinsaures und lysalbinsaures Natrium auf Niccolohydroxyd nur eine verhältnismäßig geringe Schutzwirkung aus im Vergleich z. B. mit derjenigen gegenüber Silber- oder Quecksilberoxyd; d. h. es gelingt nicht, Produkte mit hohem Gehalt an Hydroxyd in fester und zugleich haltbarer Form darzustellen. Nach der Überschreitung einer gewissen Grenze beginnt die Ausscheidung von Niccolohydroxydgel, welches noch etwas von dem Schutzkolloid absorbiert enthält. Bleibt man unter dieser Grenze, so gelingt es wohl, höherprozentige, flüssige Hydrosole darzustellen zu können, welche aber häufig schon während des Dialysierens oder beim Eindunsten der Flüssigkeiten einen Teil des Hydrosols in Form des irreversiblen Gels abscheiden. — Die weiter von C. Paal und A. Dexeimer<sup>451)</sup> beschriebenen Untersuchungen über kolloides Cuprohydroxyd lehren folgendes. Verwendet man zur Reduktion des kolloiden Cuprioxydes an Stelle von Hydrazinhydrat eine alkalisch gemachte Lösung von Hydroxylammoniumchlorid, so geht die Reduktion nicht bis zum metallischen Kupfer selbst, sondern nur bis zum Cuprohydroxyd. Die auf solche Weise entstehenden, durch die oben erwähnten organischen Natriumsalze vor der Gelbildung geschützten kolloiden Systeme, welche überschüssiges Alkali, Hydroxylamin und Natriumchlorid beigemengt enthalten, müssen zur Reinigung längere Zeit gegen Wasser dialysiert werden, und man erhält nun bei vollständigem Abschluß der Luft reine Präparate. Die unter Gasentwicklung erfolgende Reduktion der Cuprioxydhydrosole durch Hydroxylamin wird durch schwaches Erwärmen sehr beschleunigt und quantitativ gestaltet. Das bei der Reduktion entstehende Cuprohydroxyd zeigt, je nach dem angewandten Überschuß an Hydroxylamin, welches übrigens von den Präparaten mit großer Hartnäckigkeit zurückgehalten wird, einen auffallenden Unterschied in der Beständigkeit gegenüber dem Luftsauerstoff, indem sich die einen Überschuß an Hydroxylamin enthaltenden Präparate als viel beständiger erweisen, als die anderen. Das feste Reaktionsprodukt bildet gelblichgrüne Lamellen und löst sich in Wasser glatt kolloid auf.

Wertvolle Mitteilungen über die Reduktion von Schwermetalloxyden mittels kolloider

<sup>443)</sup> D. R. P. 268 311 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 319; Angew. Chem. 27, II, 37 [1914].

<sup>444)</sup> Kolloid-Z. 15, 1 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 687.

<sup>445)</sup> Riedels Berichte 1914, 13; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1738.

<sup>446)</sup> Z. anorg. Chem. 84, 121 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1485.

<sup>447)</sup> J. Am. Chem. Soc. 36, 19 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 949.

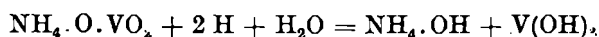
<sup>448)</sup> D. R. P. 280 365 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1369; Angew. Chem. 28, II, 22 [1915].

<sup>449)</sup> Ber. 39, 1545 (1906); Chem. Zentralbl. 1906, II, 97.

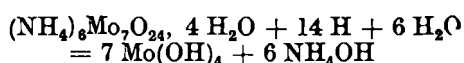
<sup>450)</sup> Ber. 47, 2200 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 691.

<sup>451)</sup> Ber. 47, 2195 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 692.

Metalle der Platingruppe hat C. Paal<sup>452)</sup> in Gemeinschaft mit Wilhelm Hartmann und Gustav Brünjes veröffentlicht. Im Gegensatz zu der schnell verlaufenden Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen mittels kolloiden Wasserstoffpalladiums nimmt die Reduktion von Schwermetallhydroxyden mehrere Tage in Anspruch. Sie führt zu den betreffenden Metallen, wie am Kupfer und Nickel gezeigt werden konnte; Versuche, Kobaltohydroxyd und Bleihydroxyd zu reduzieren, verliefen ergebnislos. — Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, läßt sich nicht nur kolloides Kupferoxyd, sondern auch gefälltes Kupferhydroxyd durch Behandlung mit kolloidem Palladium und Wasserstoff vollständig in die rote Modifikation des kolloiden Kupfers überführen. Die schwarzbraune Farbe des flüssigen Reaktionsgemisches geht beim Einleiten von Wasserstoff allmählich in Rot über, und nach 8 Tagen wird kein Gel mehr aufgenommen. Die kolloide Lösung des Kupfers ist prächtig rubinrot im durchfallenden Lichte und im reflektierten undurchsichtig schwarz. Durch verd. Schwefelsäure wird die Adsorptionsverbindung des festen Kupfer- und Palladiumhydrosols mit freier Protalbinsäure in Form von dunklen Flocken gefällt, welche sich in einem Überschuß von Ammoniak mit der ursprünglichen Rubinfarbe wieder lösen. Der Luft ausgesetzt, oxydiert sich diese Lösung leicht; sie hinterläßt bei vorsichtigem Eindunsten schwarze, spröde Lamellen mit purpurartigem Oberflächenschimmer, welche sich in Wasser wieder mit rubinroter Farbe lösen. Bei Verwendung von sehr wenig Palladium läßt sich auch kolloides Cuprohydroxyd als Zwischenprodukt isolieren. Man gewinnt nach diesem neuen Verfahren feste Präparate von kolloidem Kupfer mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid, welche einen weit höheren Kupfergehalt aufweisen als die nach der früheren Methode von Paal und Leuze erhaltenen. — Kolloides Nickel kann nur durch Reduktion von kolloidem Nickelhydroxyd bereitet werden und bildet eine im durchfallenden Lichte leuchtend kastanienbraune Flüssigkeit, welche im reflektierten Lichte undurchsichtig schwarz ist und beim Eindunsten schwarzbraun, spröde, in Wasser unverändert wieder zerteilbare Lamellen liefert. Die Nickelhydrosale sind etwas weniger leicht oxydabel als die analogen Kupferhydrosale und benötigen zur Reoxydation durch den Luftsauerstoff die sechs- bis achtfache Zeit. — Die Reduktion von Ammoniumchromat zum Chromohydroxyd verläuft nicht vollständig. Wenn kein Schutzkolloid vorhanden ist, scheidet sich das Reduktionsprodukt in Form des reversiblen Gels ab, enthält aber auch einen erheblichen Teil des Palladiumhydrosols adsorbiert. Der Vorgang gestaltet sich noch komplizierter, wenn man bei der Reduktion protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid anwendet. — Durch Behandlung mit kolloidem Palladium und Wasserstoff wird Ammoniummetavanadat nach der Gleichung:



zum Vanadintrihydroxyd reduziert, das ein recht beständiges Hydrosol darstellt; schon die geringe, im angewandten kolloiden Palladium vorhandene Menge des Schutzkolloides genügt, um das Reduktionsprodukt vollständig kolloid in Lösung zu erhalten. Die Reaktionsflüssigkeit ist im durchfallenden Lichte in dünner Schicht braun und etwas trübe, im reflektierten Lichte ist sie schwarzbraun und undurchsichtig. Sie liefert beim Eindunsten das feste Kolloid in Form von zerreiblichen Lamellen, welche braunschwarz sind, in dünner Schicht mit unrein grüner Farbe durchschimmern und sich nur teilweise wieder in Wasser zerteilen. — Ammoniummolybdät wird bei der gleichen Behandlung im Sinne der Gleichung:



zum Molybdäntetrahydroxyd reduziert, das im Gegensatz zum Vanadintrihydroxyd sich in Form eines schwarzbraunen Schlammes abscheidet, das kolloide Palladium fast vollständig adsorbiert enthält, beim vorsichtigen Trocknen etwa

der Zusammensetzung  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  entspricht und beim Trocknen in der Wärme nahezu wasserfreies Dioxyd,  $\text{MoO}_2$ , darstellt. Wenn die Substanz längere Zeit der Luft ausgesetzt war, löst sie sich in Wasser mit blauer Farbe auf. Fügt man etwas protalbinsaures Natrium hinzu, so wird das Reduktionsprodukt als Hydrosol erhalten und stellt dann eine im durchfallenden Lichte rötlichbraune, in der Aufsicht schwarze Flüssigkeit dar. Diese liefert beim Eintrocknen spröde Lamellen, welche von Wasser wieder vollständig zu kolloiden Systemen aufgenommen werden.

Bei einem Versuche, die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen einer kolloiden Lösung von Arsentrisulfid im elektrischen Felde zu bestimmen, beobachteten S. W. Young und L. W. Pingree<sup>453)</sup>, daß diese Geschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen vom Lichte beeinflusst wird. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird durch starke Beleuchtung bis um 100% verzögert, und ebenso wird auch die Wanderungsgeschwindigkeit des positiv geladenen kolloiden Ferrihydroxydes durch den Einfluß des Lichtes verlangsamt. Die Annahme, daß das Licht die kolloiden Teilchen noch weiter zerteilt oder sie zusammenlagert und so ihre elektrische Ladung verringert oder vermehrt, so daß sie im elektrischen Felde langsamer oder schneller wandern, dürfte unzutreffend sein, da die Teilchen sich nicht weiter zerteilen lassen. Der Einfluß des Lichtes dürfte also auf eine Beeinflussung der statischen Lagerung der suspendierten Teilchen zurückzuführen sein, indem diese Ladung im Falle der Beschleunigung vermehrt, im anderen Falle verringert wird.

H. Freundlich und H. Schuch<sup>454)</sup> untersuchten die Koagulation des negativen kolloiden Quecksilbersulfides durch eine größere Anzahl von Elektrolyten. Die Fällungswerte zeigen die bekannten Regelmäßigkeiten, wie Überwiegen des Einflusses der Kationen, großer Einfluß ihrer Wertigkeit, Adsorbierbarkeit usw. Die Messung der Adsorption verschiedener Kationen ergab die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme:

$$a = a' \cdot c^{1/n},$$

und eine Sättigung wurde in keinem Falle erreicht. Die bei dem Fällungswerte adsorbierte Kationenmenge liegt ebenfalls auf der Adsorptionsisotherme; bei dem Fällungswerte werden von verschiedenen Kationen in grober Annäherung äquivalente Mengen adsorbiert. Da die Adsorptionsisothermen dagegen bei verschiedenen Kationen sehr verschiedenen Verlauf zeigen, so folgt, daß die Fällungswerte deshalb so stark von der Wertigkeit und Adsorbierbarkeit abhängen, weil bei verschiedenwertigen bzw. verschieden stark adsorbierbaren Kationen sehr verschiedene Konzentrationen in der Lösung nötig sind, damit die äquivalente Menge Kation an den Kolloidteilchen adsorbiert ist. Ein Quecksilbersulfid, welches noch merklich Schwefelwasserstoff enthält, hat eine größere kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit und damit auch eine größere elektrische Ladung der Teilchen als eins, aus welchem der Schwefelwasserstoff weitgehend entfernt ist.

Auch in allgemeiner Beziehung sind wertvolle Mitteilungen bekannt geworden, von welchen ich die folgenden hervorheben muß.

Ein in seiner Ausführung geradezu verblüffend wirkendes Verfahren zur Herstellung von kolloiden Lösungen durch mechanische Zerteilung hat Gustav Wegelin<sup>455)</sup> aufgefunden. Wegelin ging von dem Gedanken aus, daß es, nachdem die Kolloide als mehrphasige Gebilde, als Zerteilungen von Stoffen geringerer Teilchengröße in einem Dispersionsmittel erkannt sind, möglich sein müsse, durch fortgesetzte mechanische Zerteilung, also durch bloßes Zerreiben und Pulverisieren zu kolloiden Lösungen zu gelangen, und es ist ihm tatsächlich geglückt, eine ganze Reihe von Stoffen allein durch Zerreiben in einer Achatschale in die disperse Form überzuführen. Sehr geeignet zu diesem Zwecke ist die geschmol-

<sup>453)</sup> J. of Physical Chem. **17**, 657 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 100.

<sup>454)</sup> Z. physikal. Chem. **85**, 641 u. 660 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1138.

<sup>455)</sup> Kolloid-Z. **14**, 65 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1326.

<sup>452)</sup> Ber. **47**, 2202 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 754.



zene Vanadinsäure, welche man am besten unter Wasser zerreibt, dann auch Silicium, Antimon, Wolframsäure, Titansäure, Molybdänsäure und Vanadintrioxyd, während duktile Metalle, sowie Selen, Tellur, Graphit, Schwefel, violettes Chromchlorid, Calciumfluorid, Kupfer-, Eisen- und Kobaltoxyd, sowie Bleidioxyd und Zinkoxyd sich für die Verreibemethode nicht eignen. In den meisten Fällen genügt es, den betreffenden Stoff  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden lang zu zerreiben, um zu einem Produkt zu gelangen, welches mit Wasser eine trübe, größtenteils durch ein Barytfilter hindurchlaufende Lösung liefert. Diese Flüssigkeiten werden durch Natriumchlorid schnell zum Ausflocken gebracht. Beim Vanadinpentoxyd bleibt die Lösung aber auch nach dem Ausflocken noch etwas gelb, vor allem, wenn sie kurz nach der Koagulation filtriert und gesondert von dem Niederschlag aufbewahrt wird. Diese Zerreibungsmethode macht es wahrscheinlich, daß bei verschiedenen der so gewonnenen dispersen Systeme eine krystallinische Beschaffenheit der dispersen Phase vorliegt.

Außer auf chemischem und auf elektrischem Weg lassen sich, wie Masamichi Kinura<sup>456)</sup> gefunden hat, kolloide Metallösungen auch dadurch herstellen, daß man die Metalle auf Rotglut oder höher erhitzt und dann plötzlich in kaltes Wasser taucht. Die Erhitzung kann in einem Bunsenbrenner oder auf elektrischem Wege erfolgen. Eine Untersuchung der Kataphorese dieser Lösungen, welche unter dem Ultramikroskop die Brownsche Bewegung aufweisen, zeigt, daß ein Teil der kolloiden Partikelchen nach der Anode, ein anderer nach der Kathode wandert. War das Platin auf Rotglut erhitzt gewesen, so wandern die meisten Teilchen in der Richtung der negativen Ionen. Ebenso verhalten sich Zink und Zinn, während Blei, Wismut und Aluminium gerade umgekehrte Erscheinungen aufweisen. Silber liefert nur negativ wandernde, Kupfer nur positiv wandernde Teilchen. Bei Weißglut liefert Platin gleiche Mengen positiv und negativ wandernder Partikelchen, während Silber mehr positive Teilchen produziert. Die nach der Kathode wandernden Teilchen sind kolloide Metallteilchen.

Eine durch Fritz Paneth<sup>457)</sup> durchgeführte Untersuchung der Dialysierfähigkeit, der Diffusionsgeschwindigkeit und der Wanderungsrichtung radioaktiver Stoffe ergab, daß diese Eigenschaften wesentlich davon abhängen, ob die Beobachtung in saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung erfolgt. In saurer Lösung dialysieren alle bisher untersuchten Radioelemente mit normaler Geschwindigkeit, d. h. sie verteilen sich in gleichem Maße zwischen der durch Pergament getrennten inneren und äußeren Flüssigkeit wie beliebige Elektrolyte, etwa Blei- oder Bariumnitrat. In neutraler Lösung ist die Dialysierfähigkeit von Polonium und Radium E, in ammoniakalischer Lösung auch die von Thorium B sehr herabgesetzt. Der Diffusionskoeffizient des Poloniums, Radiums E und Thoriums B ist in ammoniakalischer Lösung wesentlich niedriger als in saurer Lösung. Polonium und Thorium B gehen in saurer Lösung fast ausschließlich zur Kathode, in ammoniakalischen Flüssigkeiten fast ganz zur Anode; Radium und Thorium X wandern in saurer und in ammoniakalischer Lösung nur zur Kathode. Die zur Anode gehenden Teilchen werden von Pergamentmembranen viel stärker aufgehalten als die zur Kathode wandernden. Ultramikroskopisch läßt sich ein Unterschied zwischen sauren und ammoniakalischen Lösungen von Polonium oder Thorium B nicht wahrnehmen. Nach allem muß angenommen werden, daß Polonium und Radium E schon in neutraler, Thorium und Radium D erst in ammoniakalischer Lösung kolloid sind, während Radium und Thorium X auch in ammoniakalischen Lösungen Kationen bleiben, und daß in den Radiokolloiden außerordentlich hoch disperse Systeme vorzuliegen scheinen. Die Neigung der einzelnen Radioelemente, in den kolloiden Zustand überzugehen, läßt einen deutlichen Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Teilchen erkennen.

Im Gegensatz zu N. Salbm<sup>458)</sup> und Zsigmondy<sup>459)</sup> fanden P. von Weimarn und A. Alexejew<sup>460)</sup>, daß beim Schütteln auch negativer Kolloide mit Flüssigkeiten, welche in Wasser unlöslich sind, eine Koagulation erfolgt, und daß bei genügend langer Zeit fortgesetztem Schütteln überhaupt alle Kolloide unter diesen Bedingungen koagulieren. So wird eine Goldlösung in Glycerin durch Toluol, Chloroform und Petroläther ausgeflockt, Bariumsulfat in wässrig-alkoholischer kolloider Lösung durch Toluol und Terpentin, Ferrihydroxyd in Wasser durch Terpentin bei 1—5 Minuten andauerndem Schütteln zur Abscheidung gebracht.

Eine Untersuchung, welche H. R. Krüy und E. F. van Duin<sup>461)</sup> über den Einfluß capillaraktiver Stoffe auf suspensioide Hydrosole ausgeführt haben, ergab folgende Resultate. Nach der Hardy-Bredig-Freundlichschen elektrischen Absorptionsstabilitätstheorie ist beim Zusatz von stark adsorbierten Stoffen nur eine allgemeine Erhöhung der Grenzwerte zu erwarten, falls man die einfachste Hypothese über die relative Verdrängung der stabilisierenden und ausflockenden Ionen einführt. Auch die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Mediums kann zur Erklärung der Änderung in den Flockungswerten kein erschöpfendes Prinzip bilden. Der Einfluß der zu kolloidem Arsenisulfid zugesetzten organischen Stoffe, wie Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol, Phenol, ist derart, daß der Grenzwert der Flockung durch ein-, bzw. dreiwertige anorganische Kationen erniedrigt, derjenigen von zwei-, bzw. vierwertigen Kationen erhöht wird. Der Grad, in welchem der Grenzwert der Flockung von Arsenisulfid durch Bariumchlorid erhöht wird, verläuft im allgemeinen parallel mit der Adsorbierbarkeit der zugesetzten organischen Substanz. Bei den einwertigen anorganischen Kationen ist die Erniedrigung durch Zusatz von Isoamylalkohol geringer als die Erniedrigung durch Phenol. Bei den drei- und vierwertigen ist sie größer. Auf kolloides Arsenisulfid ist weder ultramikroskopisch, noch viscosimetrisch, noch kataphoretisch eine Einwirkung durch Zusatz von Isoamylalkohol zu beobachten. Bei kolloidem Ferrihydroxyd wird der Grenzwert der Flockung durch Chlor-, bzw. Sulfation auf Zusatz von Phenol, bzw. von Isoamylalkohol erniedrigt. Die für den Farbumschlag von kolloidem Gold erforderliche Salzkonzentration wird durch Zusatz von Isoamylalkohol, bzw. Äther bei ein-, bzw. dreiwertigem Kation erhöht, bei zweiwertigem dagegen erniedrigt. Phenol wirkt teilweise abweichend, indem sich der Gehalt des kolloiden Goldes an Kaliumcarbonat störend bemerkbar macht.

Mit einem kurzen Hinweise auf die als Schutzkolloide neu vorgeschlagenen Stoffe soll der vorliegende Jahresbericht geschlossen werden. Hugo Granert<sup>462)</sup> hat gefunden, daß Serumalbumin ein ideales Schutzkolloid für kolloide Edelmetalle darstellt. Eine haltbare Lösung von kolloidem Silber z. B. erhält man leicht, wenn man Silbernitrat in Gegenwart von Blutserum reduzierenden Einflüssen unterwirft. Ein Zusatz von Alkali ist nicht notwendig, und auch die Dialyse erübrigt sich bei Verwendung geeigneter Reduktionsmittel. Ähnlich wie Silber lassen sich auch Gold, Platin, Iridium usw. bei Anwesenheit von Serumalbumin in haltbare kolloide Lösungen überführen. — Leopold Sarason<sup>463)</sup> empfiehlt als Schutzkolloid Nucleinsäurelösung, da die nach bekannten Arbeitsweisen in Gegenwart dieser Flüssigkeit gewonnenen Metallhydrosole sehr beständig sind und den Vorteil zeigen, daß das Schutzkolloid weder verdickt wirkt, noch bei Einführung in das Körpergewebe bzw. ins Blut unerwünschte Nebenerscheinungen hervorrufen kann. [A. 9.]

<sup>458)</sup> Kolloid.-Beihette 2, 79 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 424.

<sup>459)</sup> Kolloid.-Z. 13, 105 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 1642.

<sup>460)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 46, 133 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1627.

<sup>461)</sup> Kolloid.-Beihette 5, 269 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1627.

<sup>462)</sup> D. R. P. 275 704 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 277; Angew. Chem. 27, II, 473 [1914].

<sup>463)</sup> D. R. P. 272 386 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, I, 1382; Angew. Chem. 27, II, 282 [1914].

<sup>456)</sup> Mem. Coll. Science Engin. Kyoto Imp. Univ. 5, 211 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 97.

<sup>457)</sup> Kolloid.-Z. 13, 297 (1913); Chem. Zentralbl. 1914, I, 334.