

Bericht über wichtige Untersuchungen der wissenschaftlichen anorganischen Experimentalchemie aus den Jahren 1917–1920.

Von I. KOPPEL, Berlin-Pankow.

(Eingeg. 11./1. 1922.)

Der Bereich der anorganischen Chemie läßt sich in sehr verschiedener Weise bestimmen; für diesen Bericht schien es zweckmäßig, die Grenzen ziemlich eng zu ziehen, um Gleichartigkeit und inneren Zusammenhang des behandelten Materials zu erreichen.

Es wurden deswegen nicht berücksichtigt:

- die Grenzgebiete der analytischen, mineralogischen und geologischen Chemie;
- die technische anorganische Chemie, einschließlich Metallurgie;
- die radioaktiven Erscheinungen und Stoffe;
- die physikalisch-chemischen Untersuchungen allgemeinen Charakters;
- die subatomare Chemie.

Auch das periodische System ist fortgelassen, weil die Gesichtspunkte, unter denen es neuerdings behandelt wird, meist aus dem Gebiet der Radioaktivität und der Subatomistik stammen. Auf die Atomgewichte konnte verzichtet werden wegen des in Aussicht gestellten Aufsatzes der Deutschen Atomgewichtskommission, der die neue Atomgewichtstabelle wissenschaftlich begründen soll.

Über die quantitative Leistung der wissenschaftlichen anorganischen Forschung erhält man Auskunft aus der Zusammenstellung der Zahl der im Chemischen Zentralblatt referierten Abhandlungen aus diesem Gebiet:

	1914	1917	1918	1919	1920
Referate . . .	752	284	335	430	529

Der Stand von 1914 war also 1920 noch nicht wieder erreicht, trotzdem das Zentralblatt seinen Wirkungskreis inzwischen wesentlich ausgedehnt hat.

Für die Auswahl der in diesen Bericht aufzunehmenden Arbeiten mußten die Maschen des kritischen Siebes recht weit gewählt werden; so mag wohl viel wichtiges Korn in die Sphäre gegangen sein; ich hoffe aber, nichts Wertloses gesammelt zu haben.

Metalloide und ihre Verbindungen.

Edelgase. Zur Darstellung von Argon aus technischem Sauerstoff arbeiten Bodenstein und Wachenheim¹⁾ nach einem Verfahren der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, bei dem der Sauerstoff mit einer äquivalenten Menge Wasserstoff verbrannt wird. Zur Regulierung der Gasströme wird ein hinter der Verbrennungskammer aus Quarz eingeschaltetes Strömungsmanometer benutzt, das an den beiden Seiten seiner Kapillare dann den geringsten Druckunterschied zeigt, wenn die Gase in äquivalenten Mengen zuströmen. Die Beseitigung der kleinen Stickstoffmengen erfolgt anstandslos durch Calciumspähne von 600° in einem Eisenrohr. Das von den Verfassern benutzte Ausgangsmaterial enthielt nur etwa 0,83% Argon; sie bezweifeln aber nicht, daß auch reichere Gemische zu finden sein werden. In der Tat liefert die Technik seit etwa 1913 sehr viel reichere Argongemische, die in günstigen Fällen etwa die Zusammensetzung 50% Sauerstoff, 5–10% Stickstoff, 45–40% Argon besitzen; aus diesen stellt die Glühlampenindustrie ihr Argon (mit etwa 15–20% N₂) her, von dem allein in den Deutschen Fabriken täglich etwa 20–30 cbm zur Füllung von Lampen verbraucht werden. — In einer umfangreichen und besonders auch apparativ wertvollen Arbeit hat A. v. Antropoff²⁾ die Löslichkeiten der Edelgase in Wasser (und zum Teil auch in anderen Lösungsmitteln) von 0° bis 50° sorgfältig neu bestimmt. Die Löslichkeit der Gase steigt im ganzen Gebiet mit dem Molar-gewicht; sie ist bei Helium fast unabhängig von der Temperatur, steigt bei Neon mit der Temperatur an, fällt dagegen bei Radium-emanation, Xenon, Krypton und Argon mit der Temperatur stark ab, so daß bei 50° die Löslichkeiten viel enger beieinanderliegen als bei 0°. Die Vermutung, daß die pinatomigen Edelgase besonders übersichtliche und regelmäßige Löslichkeitsverhältnisse zeigen würden, hat sich nicht bestätigt; trotzdem ist anzunehmen, daß diese Messungen auch für die allgemeine Theorie der Löslichkeit von Wert sein werden.

Wasserstoff. Bei der vielseitigen Verwendung, welche heute die verdichteten Gase in Laboratorium und Technik finden, wird Mosers Veröffentlichung³⁾ über die Untersuchung und Reinigung der Bombengase vielen willkommen sein; für den Wasserstoff insbesondere konnte Moser den Nachweis führen, daß das Kohlenoxyd, dessen Gegenwart nach gewissen Darstellungsverfahren nicht vermeidbar ist, bisweilen zur Bildung von Eisencarbonyl, Fe(CO)₅, führt, dessen Entfernung nur schwierig und unvollkommen gelingt. Für die Rei-

nigung von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Stickstoff, Chlor, Schwefeldioxyd und Ammoniak benutzt Moser durchweg bekannte Verfahren; das Besondere seiner Arbeit liegt darin, daß er die Reinigungs-verfahren kritisch wertet und sie nach Ursprung und Darstellung des zu reinigenden Gases dem einzelnen Falle anpaßt. Nach denselben Grundsätzen ist Mosers Buch: Die Reindarstellung von Gasen (Stuttgart, F. Enke, 1920) abgefaßt, in dem man über jedes im Laboratorium verwendete Gas zweckmäßige Anweisung zur Reindarstellung erhält.

Zwischen der ersten thermischen Spaltung eines Elementes in seine Atome, die V. Meyer vor etwa 40 Jahren beim Jod gelang, bis zu den Untersuchungen von Langmuir über die Dissoziation des Wasserstoffs liegt ein steiler Anstieg, dessen Überwindung nur durch eine gleichmäßige Fortentwicklung der Experimentalktechnik und der chemischen und physikalischen Theorien möglich war. Eine unmittelbare Messung der Dissoziation von Wasserstoff ist auch Langmuir nicht gelungen; er schließt in seiner ersten Untersuchung⁴⁾ auf die Dissoziation von Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen aus einigen chemischen Beobachtungen und besonders aus seinen Messungen über die Wärmeverluste von glühenden Wolframdrähten in Wasserstoff, die einen abnormen Anstieg des Wärmeleitvermögens bei hohen Temperaturen und bei niedrigen Drucken zeigen. Mit Hilfe einer verwickelten Theorie gelang es, aus diesen Messungen Werte für die Dissoziation von Wasserstoff zu erhalten, dann zeigten sich aber Widersprüche zu anderen physikalischen Beobachtungen und nun wurden neue Messungen ausgeführt und die Theorie abgeändert⁵⁾. Es gelang, die Dissoziationskonstante k des Wasserstoffs von 1200° bis 4000° durch die Gleichung $\log k - 7,77 = \frac{19700}{T}$ (T = abs. Temp.) aus-

zudrücken und hieraus die Dissoziationsgrade (p/P) für verschiedene Drucke zu berechnen; einige ausgewählte Werte mögen den Gang der Dissoziation erläutern:

Temperatur (abs.)	2000°	2500°	3000°	3500°	4000°
Dissoziations- grad } bei 760 mm	0,0033	0,031	0,13	0,34	0,61
} „ 1 mm	0,087	0,575	0,94	0,993	0,999

Aus der Reaktionsisochore ist dann weiter die Bildungswärme des Wasserstoffmols aus den Atomen zu 84000 cal. bei konst. Volum. zu berechnen. Die Bestimmung der Dissoziation von Wasserstoff ist nicht nur für die Chemie von Interesse, sondern auch für die Astronomie, weil sie über den Umweg von Spektralbeobachtungen Aufschluß über den Zustand des Elementes auf der Sonne und anderen Fixsternen gibt und Rückschlüsse über diese Gestirne ermöglicht. — Überraschender als der Nachweis der freien Wasserstoff-atome ist die von Wendt und Landauer⁶⁾ bekanntgegebene Auf-findung einer aktiven Form des Wasserstoffs, die sich unter Volumenverminderung bei der Einwirkung von α -Strahlen der Radium-emanation oder durch elektrische Entladung in Wasserstoff von ver-mindertem Druck bildet. Der aktive Wasserstoff vereinigt sich un-mittelbar mit Schwefel und Phosphor, reduziert Arsentrioxyd und Kaliumpermanganat und wird in flüssiger Luft verflüssigt, er wandelt sich sehr schnell wieder in die gewöhnliche Form um. Physikalische Bestimmungen lassen darauf schließen, daß der aktive Wasserstoff als H₂ — also als Analogon des Ozons — zu betrachten ist. Eine Bestätigung dieser Beobachtungen und besonders die sichere Fest-stellung der Molekülgröße würde sehr erwünscht sein. — Dem be-liebten Problem der Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium hat Fürth⁷⁾ eine neue Seite abgewonnen, indem er die Ver-hältnisse auch bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht; er kommt zu dem Ergebnis, daß der Wasserstoff vom Palladium je nach den Bedingungen absorbiert oder adsorbiert wird. Unter 0° findet nur „Adsorption“, oberhalb 150° nur „Absorption“ statt; zwischen 0° und 150° geht die zuerst erfolgende Adsorption später in Ab-sorption über.

Die Untersuchung des Eises mit Röntgenstrahlen durch Rinne⁸⁾ bestätigte die ältere Angabe, daß die Kristallform dem hexagonal-bipyramidalen System angehört und ein Achsenverhältnis $a:c=1:1,6$ besitzt.

Das Wasserstoff-per-oxyd gehört ganz augenscheinlich zu den bevorzugtesten Studienobjekten des Physiko-Chemikers; die Zahl der Untersuchungen über seinen Zerfall mit und ohne Katalysator, sowie über seine Reaktionen mit verschiedenartigen Stoffen ist sehr erheb-lich, so daß auch nur ihre Aufzählung über den hier zur Verfügung stehenden Raum weit hinausginge. — Eine bisher nicht bekannte Eigenschaft des Wasserstoffperoxydes haben Bamberger und Nuß-

⁴⁾ L. u. Mackay, J. Am. Chem. Soc. 36, 1708 [1914]; Z. Elektrochem. 20, 498 [1914].

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 37, 417 [1915]; Z. Elektrochem. 23, 217 [1917]; J. Am. Chem. Soc. 38, 1145 [1916].

⁶⁾ Proc. Nat. Ac. Sc. Wash. 5, 518 [1919]; J. Am. Chem. Soc. 42, 930 [1920].

⁷⁾ J. Chem. Soc. Lond. 117, 171 [1920].

⁸⁾ Sächs. Ak.-Ber., Math.-phys. Kl. 69, 57 [1917].

¹⁾ Ber. 51, 265 [1918].

²⁾ Z. Elektrochem. 25, 269 [1919].

³⁾ Z. anorg. Chem. 110, 125 [1920].

baum⁹⁾ aufgefunden, nämlich ein erhebliches Lösungsvermögen seiner konzentrierten wässrigen Lösung für hydroxylreiche organische Stoffe. Stärke, Cellulose und deren Abbauprodukte werden durch konzentriertes Wasserstoffperoxyd zu zähen Lösungen aufgenommen, aus denen die Cellulose durch Wasser — allerdings chemisch verändert — wieder ausgefällt werden kann. Beim Stehen der Lösungen erleiden die gelösten Stoffe weitgehende Veränderungen.

Kohlenstoff. Die Aufklärung der Kristallgitterstruktur des Diamanten durch W. H. und W. L. Bragg (1913) war einer der ersten großen Erfolge der Röntgenstrahlspektroskopie. Diese Untersuchungsmethode erfuhr dann eine wesentliche Fortentwicklung, als es Debye gelang zu zeigen, daß sie nicht nur für größere Kristalle sondern auch für Kristallpulver mit regellos orientierten Teilchen anwendbar ist. Den mathematischen Schwierigkeiten, welche bei der Ableitung von Gitterstrukturen aus den photographischen Aufnahmen der Kristallpulverspektrogramme auftreten, wird der normale Chemiker kaum gewachsen sein; aber die Ergebnisse dieser Forschungen darf er nicht außer acht lassen. Unter Benutzung des erwähnten Verfahrens ist es Debye und Scherrer¹⁰⁾ gelungen, zunächst einwandfrei für den Graphit das trigonale Kristallsystem festzustellen. Das Kristallgitter ist aufgebaut zu denken aus Ebenen im Abstände von $3,41 \times 10^{-8}$ cm, in denen die Kohlenstoffatome die Ecken von regulären Sechsecken (mit der Seite von $1,45 \times 10^{-8}$ cm) einnehmen; die Sechseckmaschen sind in drei aufeinanderfolgenden Ebenen so gegeneinander verschoben, daß eine Senkrechte auf Ebene 1 von einem Kohlenstoffatom ausgehend, erst wieder in Ebene 4 auf ein Kohlenstoffatom trifft. Drei gleichwertige Valenzen des graphitischen Kohlenstoffatoms liegen demnach in einer Ebene und vereinigen die Atome derselben Ebene, während eine vierte ungleichwertige, die abwechselnd oben und unten senkrecht aus der — horizontal gedachten — Ebene austritt, die benachbarten Ebenen bindet. Da die Entfernung der Ebenen voneinander viel größer ist als der Abstand der einzelnen Kohlenstoffatome derselben Ebene, so kann man auf eine verhältnismäßig schwache Haftung der Ebenen aneinander schließen, was mit der vorzüglichen Spaltbarkeit des Graphites übereinstimmt. — Die Untersuchung von Kohlearten, die man bisher als amorph bezeichnete, nach dem Verfahren von Debye hat das überraschende Ergebnis gezeigt, daß alle diese Stoffe Kristallstruktur und zwar die graphitische zeigen, nur sind die Kristallindividuen noch viel kleiner als beim feinst gepulverten Graphit; es gibt demnach wirklich amorphe Kohle, also solche ohne regelmäßiges Raumgitter, überhaupt nicht.

Mit dem Verhältnis des Graphits zur „amorphen“ Kohle haben sich auch Kohlschütter und Haenni¹¹⁾ in umfangreichen Abhandlungen beschäftigt, die zum großen Teil eine kritische Auseinandersetzung mit dem älteren Wissen von diesen Kohleformen darstellen, dann aber auch neue Versuche über Bildung und Verhalten der Graphitsäure bringen. Es genügt, aus den vielen Einzelheiten den leitenden Gedanken hervorzuheben: Kohlschütter vertritt den Standpunkt, daß nur zwei allotrope Formen von Kohlenstoff auftreten: farblos Kohlenstoff-Diamant und schwarzer Kohlenstoff-Graphit und amorpher Kohlenstoff in allen ihren Abarten. Graphit ist nur eine besondere „Bildungs- oder Zerteilungsform“ des schwarzen Kohlenstoffs, die stets dann entsteht, wenn sich Kohlenstoff aus molarer Verteilung, aber räumlich gebunden (besonders an flächenartigen Reaktionsorten) unbefruchtet von Dispersionsmitteln und ungestört durch Adsorptionsvorgänge abscheidet. Es ist bemerkenswert, daß diese vorwiegend aus chemischen Gesichtspunkten entsprungene Auffassung letzten Endes durch die oben erwähnten Feststellungen von Debye und Scherrer bestätigt wird.

Eine wertvolle kritische Experimentaluntersuchung über alle bisher benutzten Verfahren zur Darstellung von künstlichen Diamanten verdanken wir O. Ruff¹²⁾. Die obere Druckgrenze bei diesen Versuchen betrug 3000 Atm.; wo irgend möglich, wurde so gearbeitet, daß Diamanten unter die gewählten Versuchsbedingungen gebracht und aus ihrer Gewichtsveränderung auf die Wirksamkeit der untersuchten Reaktion geschlossen wurde — durchweg allerdings mit negativem Erfolge. Von den zahlreichen älteren Angaben haben nur die Versuche von Moissan und von Marsden der kritischen Nachprüfung standgehalten. Eine Bildung von Diamant findet nach Ruff nur statt, wenn gelöster oder dampfförmiger Kohlenstoff durch außerordentlich rasche Abkühlung in feste Form übergeführt wird; diese Angabe wird jedoch noch eingeschränkt durch die Beobachtung, daß unterhalb 1600° niemals Diamantbildung nachgewiesen werden konnte. Aber selbst bei den positiv verlaufenen Versuchen waren die Mengen der erhaltenen Diamanten so gering, daß sie kaum zur Identifizierung ausreichten. — Da auch eine Versuchsreihe von Parsons¹³⁾ zur Herstellung von Diamant praktisch ergebnislos verlaufen ist, so darf man wohl sagen, daß wir — trotz optimistischer Zeitungsnotizen — der Lösung dieses Problems noch keinen Schritt näher gekommen sind.

Silicium. Um sichere Grundlagen zu schaffen für einen Vergleich der Chemie des Siliciums und des Kohlenstoffs, hatte A. Stock sich die Aufgabe gestellt, die einfachen flüchtigen Verbindungen des Siliciums, deren Kenntnis bislang unsicher und lückenhaft war, einer

gründlichen Untersuchung zu unterziehen. Nachdem er [1916] die einfachen Siliciumwasserstoffe (Silane) dargestellt und ausreichend charakterisiert hatte, ist er in Gemeinschaft mit Somieski und Wintgen¹⁴⁾ dazu übergegangen, ihre Halogen- und Sauerstoffabkömmlinge in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Bei sehr gemäßigter Einwirkung von Bromdampf auf Monosilan $[\text{SiH}_4]$ entsteht ein Gemisch aus SiH_3Br , SiH_2Br_2 , SiHBr_3 und SiBr_4 , aus dem durch Teildistillation SiH_3Br , ein farbloses, selbstentzündliches Gas, und SiH_2Br_2 , eine farblose, selbstentzündliche Flüssigkeit, rein dargestellt wurden. Dieselben Verbindungen können auch erhalten werden durch Erhitzen von Monosilan und Bromwasserstoff mit Aluminiumbromid als Katalysator. Die Chlorierung des Silans gelang ebenfalls durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Monosilan bei 100° mit Aluminiumchlorid. Die hierbei entstehenden Chloride bilden Gleichgewichte, doch ließen sich SiH_3Cl (nicht selbstentzündlich) und SiH_2Cl_2 in reiner Form isolieren. Auch beim Disilan $[\text{Si}_2\text{H}_6]$ sind die Halogenwasserstoffe zur Halogenisierung geeignet. Unter Anwendung der entsprechenden Aluminiumhalogenide als Katalysatoren entstehen $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ und $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ neben höher halogenierten Verbindungen, von denen sie sich aber trennen lassen. Alle diese Halogenverbindungen werden durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt und liefern mit Natriumhydroxyd neben Wasserstoff Silicate. Von besonderem Interesse ist die erste Reaktion: aus SiH_3Br und wenig Wasser bildet sich (wahrscheinlich aus zuerst entstehenden $\text{SiH}_3[\text{OH}]$ durch Wasserabspaltung) bei Zimmertemperatur das Disiloxan $[\text{SiH}_2\text{O}]_2$, ein farbloses, nicht selbstentzündliches Gas, das von Wasser weiter unter Bildung von $[\text{SiH}_2\text{O}]_x$ und ähnlichen Verbindungen (siehe unten) langsam zersetzt wird. — Aus SiH_2Br_2 und SiH_2Cl_2 wird durch Wasser sofort Halogenwasserstoff abgespalten, indem sich ein flüchtiger Stoff, das Oxomonosilan (Prosiloxan) SiH_2O — das Analogon des Formaldehyds — bildet. Es polymerisiert sich langsam als Gas, schnell nach Verflüssigung, zu flüssigen oder festen Siloxanen $(\text{SiH}_2\text{O})_x$, von denen die ersten zum Teil noch in Benzol löslich sind; durch Ätznatron gehen alle Verbindungen $(\text{SiH}_2\text{O})_x$ unter Wasserstoffentwicklung in Silicat über. — Ganz ähnlich, wie das $(\text{SiH}_2\text{O})_2$ aus SiH_3Br kann aus $\text{Si}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder $\text{Si}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ durch Hydrolyse das $(\text{Si}_2\text{H}_5\text{O})_2$ — 1,2-Bismonosilyl-disiloxan — eine unzersezt flüchtige Flüssigkeit, gewonnen werden. Auch die Methylierung des Monosilans ist durchgeführt worden und zwar durch Einwirkung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ auf die Halogenverbindungen; SiH_3Cl liefert so SiH_3CH_3 und entsprechend SiH_2Cl_2 das $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$; das erste läßt sich durch HCl in Gegenwart von AlCl_3 in $\text{SiH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{SiHCl}_2\cdot\text{CH}_3$ überführen. — Alle angeführten Verbindungen sind in der von Stock bereits früher beschriebenen Apparatur zur Behandlung flüchtiger Stoffe, d. h. also im Vakuum unter Ausschluss aller schädigenden Reagentien, dargestellt, gereinigt und analysiert worden. Sie sind alle, trotzdem meist nur mit sehr geringen Mengen gearbeitet wurde, physikalisch und chemisch vollkommen charakterisiert und die Reaktionen sind fast durchweg quantitativ verfolgt worden. Die farblose Aufzählung der rein hergestellten Stoffe und ihrer Bildungsreaktionen gibt nur ein sehr unvollkommenes Bild von dem reichen Inhalt der mit großem experimentellen Geschick und peinlichster Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen des Organikers der anorganischen Chemie. — Die Verbindungen der Kieselsäure werden bei den betreffenden Metallen behandelt werden.

Stickstoff. Wenngleich dieser Bericht auch die Untersuchungen über die Struktur der Atome ausschließt, so darf doch Rutherfords aufsehenerregende Entdeckung der Zerlegbarkeit des Stickstoffkernes¹⁵⁾ nicht mit Stillschweigen übergangen werden. Beim Durchgang von α -Teilchen aus Radium C durch Luft oder Stickstoff beobachtete Rutherford das Auftreten von Wasserstoffteilchen von großer Reichweite, die auf einem Zinkblendeschirm Szintillationen hervorriefen. Nachdem durch besondere Versuche alle anderen Möglichkeiten als Quelle dieser Wasserstoffteilchen ausgeschlossen waren, kam Rutherford zu dem Ergebnis, daß ihre Entstehung auf die Zertrümmerung von Kernen des Stickstoffatoms durch den Aufprall der α -Teilchen zurückzuführen sei, und daß demnach das Stickstoffatom als ein Komplex von $3\text{He} + 2\text{H}$ ($3 \times 4 + 2 = 14$) betrachtet werden müsse. Natürlich ist der Beweis für diese Auffassung nur ein mittelbarer; nachdem aber namhafte Sachkenner ihn ohne Widerspruch aufgenommen haben, darf man diese erste willkürlich herbeigeführte Zerlegung eines Elementes wohl als eine grundlegende Entdeckung betrachten.

Strutt¹⁶⁾, der Entdecker des aktiven Stickstoffes, hat dessen Nachglühspektrum genau beschrieben und insbesondere auch den Einfluß von Fremdgasen auf die verschiedenen Liniengruppen untersucht; in einem Vortrage vor der Chemical Society¹⁷⁾ hat er seine älteren Arbeiten über diesen höchst merkwürdigen Stoff zusammengefaßt. Während Strutt den aktiven Stickstoff als atomistischen Stickstoff betrachtet hat, sucht Trautz¹⁸⁾ den Nachweis zu führen, daß diese reaktionsfähige Form des typischen trägen Gases als Tristickstoff

⁹⁾ Monatsh. Ch. 40, 411 [1920].

¹⁰⁾ Physik. Ztschr. 18, 291 [1917].

¹¹⁾ Z. anorg. Ch. 105, 35 u. 121 [1918].

¹²⁾ Z. anorg. Ch. 99, 73, [1917].

¹³⁾ Rev. gen. d. sci. pur. et appl. 29, 327 [1918].

¹⁴⁾ Ber. 50, 169; 170; 1739; 1754; 1764; [1917]; 51, 989, [1918]; 52, 695; 1851, [1919]; 53 759 [1920].

¹⁵⁾ Philos. Mag. (6) 32, 581 [1919]; Chem. Zbl. III, 482 [1919]. Vgl. dazu auch Fajans, Naturwiss. 7, 729 [1919] und Lenz, Naturwiss. 8, 181 [1920], sowie Chem.-Ztg. 43, 641 [1919].

¹⁶⁾ Proc. R. Soc. Lond. A, 93, 254 [1918].

¹⁷⁾ J. chem. Soc. 113, 200 [1918].

¹⁸⁾ Z. Elektrochem. 25, 297 [1919].

— mit offener Kette — zu betrachten sei. Seine Beweisführung stützt sich auf die Zerfallsgeschwindigkeit, die bei Zimmertemperatur ziemlich gering, bei der Temperatur der flüssigen Luft aber sehr groß ist; der Zerfall soll nach $N_3 + N = 2N_2$ erfolgen. Trautz kommt zu dem Schluß, daß der aktive Stickstoff auf thermischem Wege nie rein zu gewinnen sein wird, so daß nur physikochemische Messungen weitere Aufklärung über seine Natur bringen können.

Über die Sensibilität der Azide, d. h. über ihre Explosion beim Erhitzen oder durch Schlag haben Wöhler und Martin in dieser Zeitschrift¹⁹⁾ ausführlich berichtet; ein näheres Eingehen auf den Inhalt dieser Arbeit erübrigt sich also; auch Hitch²⁰⁾ hat ähnliche Versuche über die Wärmezersetzung der Azide ausgeführt, hauptsächlich jedoch in der Absicht, die Temperaturen zu finden, bei denen sich die Azide ohne Explosion zersetzen, um auf diesem Wege Atomgewichtbestimmungen auszuführen. In Übereinstimmung mit Wöhler und Martin findet er, daß Thalloxid von allen diesen Salzen am wenigsten zur Explosion neigt.

Die technische Bedeutung der Synthese des Ammoniaks und seiner Überführung in Salpetersäure hat auch in den letzten Jahren noch starke Anregungen zu wissenschaftlichen Untersuchungen gegeben. — Aus der Betrachtung der Reaktionsisochore des Gleichgewichtes $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ glaubte Maxted²¹⁾ ableiten zu können, daß die am Gleichgewicht teilnehmende Ammoniakmenge, die zunächst mit steigender Temperatur abnimmt, bei höherer Temperatur ein Minimum erreicht und dann weiterhin wieder ansteigt. In der Tat erhielt er beim Abschrecken der Gase aus einer Wasserstoff-Luft-Flamme von der Temperatur 2580° (abs.) nicht unerhebliche Ammoniakmengen. Briner²²⁾ hält die auf Extrapolationen begründeten Betrachtungen von Maxted für unzutreffend; er bestätigt aber den Befund, daß man sowohl aus der Knallgas-Flamme, wie bei elektrischen Entladungen im Stickstoff-Wasserstoffgemisch bis 1,5 Vol.-% Ammoniak erhalten könne, führt diese Erscheinung aber auf die Dissoziation der Elemente bei der hohen Temperatur zurück; im elektrischen Lichtbogen konnte er sogar bis zu 5% Ammoniak gewinnen.

Für die katalytische Oxydation von Ammoniak nach der Gleichung $4NH_3 + 7O_2 = 4NO_2 + 6H_2O$ findet Andersen²³⁾ unter Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes, daß die Ausbeute zwar von der Temperatur abhängt, aber schon bei geringem Überschuß von Sauerstoff praktisch quantitativ wird. Seine Versuche zwischen 500° und 1000° — deren Einzelheiten fehlen — bestätigen dies. Ein Katalysator, der die Reaktion $N_2 + O_2 = 2NO$ beschleunigt, ist für die Ammoniakoxydation nicht günstig, weil er den Zerfall des gebildeten Stickoxyds herbeiführen muß. — Genauere Zahlen über den Reaktionsverlauf der Oxydation von Ammoniak (1 Vol.) mit reinem Sauerstoff (2 Vol., also Überschuß) haben Wenger und Urfer²⁴⁾ mitgeteilt. Von dem Gasgemisch wurden in der Minute 650–700 ccm über Platinasbest bei verschiedenen Temperaturen geleitet; die Reaktionsprodukte wurden in Natronlauge aufgefangen.

Temp. C	357°	396°	450°	533°	562°	610°
% NH ₃ als HNO ₃	39,7	48,3	59,8	70,1	75,4	70,0
% NH ₃ als HNO ₂	14,8	31,8	31,3	27,5	22,3	21,7
Gesamtumsatz in % NH ₃	54,5	80,1	91,1	97,6	97,7	91,7

Das Auftreten des Temperaturoptimums steht in einem gewissen Widerspruch zu den Angaben von Andersen. Mit Rhodiumasbest wurden wesentlich geringere Ausbeuten erzielt. — In der Praxis wird natürlich die Oxydation nicht mit Sauerstoff sondern mit Luft durchgeführt, und unter diesen Bedingungen verläuft sie nach Landis²⁵⁾ am günstigsten bei 750° mit einem Ammoniak-Luftgemisch, das 9% Ammoniak enthält. Ändert man das Gasgemisch, so ändert sich auch die optimale Temperatur. In einer Versuchsanlage wurde eine Höchstaubeute von 96% erzielt. Acetylen wirkte nicht schädlich, Phosphorwasserstoff in geringer Menge schien sogar die Ausbeute zu verbessern. In einer größeren amerikanischen Fabrik, die täglich 350–375 t 100%ige Salpetersäure erzeugt, wurden praktisch 90% des Ammoniaks in Salpetersäure verwandelt; die Absorption erfolgte dabei ausschließlich in Wasser. — Wenn die Verbrennung des Ammoniaks mit unzureichenden Mengen von Sauerstoff stattfindet, so tritt freier Stickstoff auf und man hat diese Reaktion durch die Gleichung $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ wiedergeben wollen; neben dem freien Stickstoff findet sich jedoch auch reichlich Wasserstoff, und aus diesem Grunde hält Raschig²⁶⁾ die angegebene Gleichung für unzutreffend, glaubt vielmehr, daß sich primär Diimid, $HN=NH$ und Hydrazin bilde, die in die Elemente zerfallen; er führt auch einige Gründe für diese Auffassung an.

Die oben angeführte Formel für die vollständige Oxydation von Ammoniak läßt sich in die beiden Gleichungen $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ und $4NO + 2O_2 = 4NO_2$ zerlegen; die zweite dieser Reaktionen, welche auch bei der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerverfahren sowie bei der Gewinnung von Salpetersäure

aus Luft eine erhebliche Rolle spielt, ist sorgfältig von Bodenstein²⁷⁾ gemessen worden, indem er die Gase in einem Gefäß mischte und die zeitliche Druckabnahme ermittelte; er fand, daß die Reaktion nach dem Gesetz der dritten Ordnung verläuft und daß die Geschwindigkeitskonstante zwischen 0° und 90° sich von 8,9 auf 2,5 vermindert; es gelang ihm auch, ältere zum Teil abweichende Versuchsergebnisse von Raschig sowie von Lunge und Berl völlig aufzuklären. — Scheinbar ohne Kenntnis der Bodensteinschen Arbeit hat Wourzel²⁸⁾ dieselben Messungen nach demselben Verfahren ausgeführt und die Hauptergebnisse der älteren Untersuchung völlig bestätigt gefunden. — Unter ganz anderen Versuchsbedingungen, die sich aber den technischen Verhältnissen mehr nähern, haben auch Briner und Fridöri²⁹⁾ die Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxydes untersucht; sie arbeiteten mit einem Stickoxyd-Luftgemisch mit nur 1% des ersten, ließen die Gase durch lange Glasröhren langsam hindurchgehen und entnahmen an verschiedenen Stellen Proben zur Analyse; sie trennten die Oxyde des Stickstoffs durch Kondensation. Unter diesen Umständen fanden sie angenähert — mit ziemlichen Schwankungen — einen Verlauf der Oxydation nach der zweiten Ordnung, was Bodensteins Messungen nicht ohne weiteres widerspricht, wenn man berücksichtigt, daß bei dem vorhandenen großen Luftüberschuß die Sauerstoffkonzentration als konstant betrachtet werden kann. Auch den negativen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit fanden sie, konnten ihn aber nicht genau bestimmen.

Unter gewissen Bedingungen, die Guye dargelegt hat, kann es wirtschaftlich sein, anstatt aus synthetischem Ammoniak Salpetersäure darzustellen, den umgekehrten Weg einzuschlagen und zuerst Stickoxyd und Salpetersäure zu gewinnen, und Ammoniak durch Reduktion von Stickoxyd zu bereiten. Die Durchführung der letzten Reaktion gelingt nach Guye und Schneider³⁰⁾, wenn man ein Gemisch von Stickoxyd oder einem anderen Oxyd des Stickstoffs mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel leitet. Außer Ammoniak entsteht noch Stickstoff, aber kein Zwischenoxyd. Die erreichbare Ausbeute an Ammoniak ist vom Gasgemisch und der Durchströmungsgeschwindigkeit abhängig; die günstigste Temperatur liegt zwischen 250° und 300°. Aus einem Gemisch von Stickoxyd und Wasserstoff kann man bis zu 70% des ersten in Ammoniak umwandeln; bei Anwendung von Stickstoffdioxid und Stickoxydul werden die Ausbeuten erheblich schlechter.

Phosphor. Die Darstellung von Per-Phosphaten durch Elektrolyse ist von Fichter in Gemeinschaft mit Müller und Rius y Miro³¹⁾ untersucht worden. Sie gelingt bei anodischer Oxydation von konzentrierten Lösungen sekundärer Phosphate (oder Pyrophosphate) unter Zusatz der entsprechenden Fluoride ohne Diaphragma, wenn man durch Beigabe von etwas CrO_3 dafür sorgt, daß die bereits gebildeten Persäuren nicht wieder der Reduktion an der Kathode verfallen. Im allgemeinen bilden sich nebeneinander Salze der Per-Phosphorsäure, $H_4P_6O_{13}$, und der Phosphor-mono-persäure, H_3PO_5 ; die Menge der letzten wächst mit steigender Stromdichte, abnehmender Konzentration und abnehmender Alkalität. K_2HPO_4 und Rb_2HPO_4 sind für die Bildung der Per-Phosphorsäure viel günstiger als das Natrium- oder Ammoniumsalz. Das Kalium-per-phosphat, $K_4P_6O_{13}$, ist kristallisiert dargestellt worden; es ist sehr beständig, auch in Lösung und zeigt die bekannten Reaktionen der Per-Säuren, nicht die des Wasserstoff-per-oxides. Salze der Phosphor-mono-persäure sind — besonders in alkalischer Lösung — sehr unbeständig und zerfallen alsbald. In saurer Lösung sind sie haltbarer, so daß sogar eine stark saure Lösung von $H_4P_6O_{13}$ freiwillig zum Teil in H_3PO_5 übergeht.

Arsen. Über Natriumarsenite lagen bisher nur ziemlich unzulängliche Angaben vor; indem Schreinemakers und de Baat³²⁾ die Gleichgewichte im System $Na_2O-As_2O_3-H_2O$ untersuchten, konnten sie feststellen, daß neben Lösung bei 25° die Verbindungen $NaAsO_3$, $Na_2As_2O_5$, $Na_3As_3O_7 \cdot 9H_2O$, $Na_{16}As_{11}O_{41} \cdot 26H_2O$ in kristallisierter Form auftreten können. — Dieselben Forscher³³⁾ haben auch eine systematische Untersuchung der Verbindungen von As_2O_3 mit Alkali- und Erdalkalihalogeniden durchgeführt, von denen früher nur einzelne Glieder hergestellt worden waren. Ganz ähnlich wie bei den Natriumarseniten haben sie die Löslichkeitsisothermen der Systeme $As_2O_3-H_2O-RX$ ($RX = NaBr, NH_4Br, KBr, LiCl, LiBr, KJ, CaCl_2, CaBr_2, SrCl_2, SrBr_2, BaCl_2, BaBr_2$) festgestellt und dabei gefunden, daß die sämtlichen Alkalisalze Verbindungen vom Typus $(As_2O_3)_nRX$ bilden; außer ihnen unter den benutzten Bedingungen jedoch nur noch die Bariumsalze. Diese Untersuchungen sind gleichzeitig wertvoll für die Aufklärung der Löslichkeitsbeeinflussung. — Ganz besonders ausgesprochen scheint die Verbindungsfähigkeit von Arsen-trioxyd mit Jodiden zu sein, wie aus einer Arbeit von Weinland und Gruhl³⁴⁾ hervorgeht; die Jodide von Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Al liefern alle mit Arsen-trioxyd kristallisierte Stoffe von der Zusammensetzung $RJ_2 \cdot nAs_2O_3 \cdot x aq.$, wo $n = 2, 3, 4$ oder 6.

¹⁹⁾ Angew. Chem. 30 I, 33 [1917].

²⁰⁾ J. Am. ch. S. 40, 1195 [1918].

²¹⁾ J. chem. Soc. Lond. 113, 168 [1918].

²²⁾ Helv. chim. Acta 2, 162 [1918].

²³⁾ Z. Elektrochem. 22, 441 [1916].

²⁴⁾ Ann. chim. analyt. appl. 23, 97 [1918].

²⁵⁾ Chem. Met. Engin. 20, 470 [1919].

²⁶⁾ Z. phys. chem. Unterr. 31, 138 [1918].

²⁷⁾ Z. Elektrochem. 24, 183 [1918]; Angew. Chem. 31 I, 145 [1918].

²⁸⁾ C. R. 170, 229 [1920].

²⁹⁾ Arch. sc. phys. nat. (4), 46, Suppl. 23 [1918]; Journ. chim. phys. 16, 279 [1918].

³⁰⁾ Schweiz. Chem. Ztg. 2, 3 [1918]; Helv. chim. Acta. 1, 33 [1917].

³¹⁾ Helv. chim. Acta 1, 297 [1918]; 2, 3 [1919].

³²⁾ Chem. Weekbl. 14, 262 u. 288 [1917].

³³⁾ Chem. Weekbl. 14, 141 u. 203 [1917].

³⁴⁾ Ann. Pharm. 255, 467 [1917].

Diese Salze erinnern in ihrem Verhalten nicht mehr an die Jodide, sondern an die Arsenite; sie dürften ihrer Konstitution nach als Oxyhalogenosalze — etwa den Fluorchromaten entsprechend — zu betrachten sein.

Schwefel. In die verwirrenden älteren Angaben über das Verhalten des flüssigen Schwefels ist erst einige Klarheit gekommen durch die Arbeiten von A. Smith und seinen Schülern, die den Nachweis erbrachten, daß im flüssigen Schwefel zwei Formen vorhanden sind, die sich in ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht setzen. Die Einstellung des Gleichgewichtes wird durch das meist vorhandene Schwefeldioxyd stark verzögert, doch kann man dessen Wirkung durch Ammoniak aufheben und so völlige Reproduzierbarkeit der Versuche herbeiführen. Von den beiden Molekelarten des flüssigen Schwefels identifizierte Smith die eine, S_λ , mit dem kristallisierten (rhomb. oder monoklinen) Schwefel, die andere, S_μ , mit dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen „amorphen“ Schwefel. Später hat dann Aten noch eine dritte Molekelart, $S_\pi = S_8$, als wesentlichen Bestandteil des flüssigen Schwefels erkannt, die sich gleichfalls mit S_λ und S_μ ins Gleichgewicht setzt. Indem Beckmann, Paul und Liesche³⁵⁾ den Erstarrungspunkt des monoklinen Schwefels unter Zusatz der verschiedenen Schwefelformen, sowie seine zeitliche Veränderung untersuchten, konnten sie die Ergebnisse von Smith und Aten überprüfen und weiteren Aufschluß über Gleichgewicht und Umwandlungen der verschiedenen Schwefelformen erhalten. Hierzu war die Kenntnis der „molaren Gefrierpunkt-konstanten“ erforderlich (siehe unten). Der frischgeschmolzene monokline Schwefel (frei von S_μ und S_π) zeigt einen Erstarrungspunkt von $119,25^\circ$; bewahrt man ihn längere Zeit auf, so daß sich das Gleichgewicht mit S_μ und S_π einstellen kann, so sinkt der Erstarrungspunkt auf $114,5^\circ$ (natürlicher Smp.). In Übereinstimmung mit Aten konnte nun gezeigt werden, daß diese Gefrierpunktserniedrigung im wesentlichen durch S_π hervorgerufen wird — nicht durch S_μ , wie Smith annahm — und, daß bei $114,5^\circ$ die Schmelze aus $97,2\%$ S_λ und $2,8\%$ S_π besteht. Der amorphe Schwefel (S_μ) ändert den natürlichen Schmelzpunkt überhaupt nicht, indem er sehr schnell in S_λ und S_π zerfällt; er setzt jedoch den Schmelzpunkt einer an sich oberhalb $114,5^\circ$ erstarrenden Schmelze herab. Amorpher Schwefel für sich schmilzt viel rascher als der kristallisierte und führt sofort zu einer Schmelze, die dem Gleichgewicht bei $114,5^\circ$ entspricht. Wird kristallisierter Schwefel in die bei dieser Temperatur erstarrende Schmelze eingetragen, so tritt eine Erhöhung des Schmelzpunktes ein, die aber nur zwei Drittel so groß ist, als sie sein sollte; d. h. es tritt schon während des Lösungsvorganges eine teilweise Umwandlung in S_π ein. Schließlich ist noch

eine vierte Schwefelform, der nach dem Verfahren von Engel dargestellte S_8 in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. S_8 zeigt in siedendem Schwefelkohlenstoff das Molargewicht von S_8 ; er ruft eine starke Erniedrigung des natürlichen Schmelzpunktes hervor, ein Beweis, daß er in der Gleichgewichtsschmelze an und für sich nicht vorhanden ist. — Wenn auch die älteren Untersuchungen von Aten mit großer Sorgfalt und Sachkenntnis durchgeführt sind, so ist ihre Bestätigung und Erweiterung doch recht wertvoll, weil diese nach einem auf anderer Grundlage stehenden Verfahren gewonnen wurden. — Die molare Erniedrigung des natürlichen Schmelzpunktes von Schwefel, die zur Durchführung der soeben behandelten Arbeit erforderlich war, ist von E. Beckmann und C. Platzmann³⁶⁾ durch Auflösen zahlreicher organischer Stoffe zu 213 bestimmt worden. Als kryoskopisches Lösungsmittel zeigt Schwefel nur geringes Dissoziationsvermögen. Bei diesen Untersuchungen konnte auch der oben erwähnte katalytische Einfluß von Schwefeldioxyd und Ammoniak auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bestätigt werden. Gewisse organische Säuren verhalten sich ähnlich wie Schwefeldioxyd, während Basen das Ammoniak ersetzen können.

Zur Darstellung von Schwefeldioxyd im Laboratorium erwärmt man nach Hart³⁷⁾ Stückenschwefel mit rauchender Schwefelsäure von 30% SO_3 ; die zurückbleibende Schwefelsäure kann anderweitig verwendet werden. — Das viel behandelte Problem der Konstitution der schwefligen Säure, ihrer Ester und Salze haben Schäfer und Köhler durch optische Messungen einer Lösung entgegenzuführen versucht. Ihrem Vorbericht³⁸⁾ ist die ausführliche Mitteilung der Versuchsergebnisse und deren Besprechung gefolgt³⁹⁾. Die Verfasser haben die Absorptionsspektren der schwefligen Säure in Wasser und anderen Lösungsmitteln, der neutralen und sauren Sulfite, der symmetrischen und unsymmetrischen Ester, der alkylsulfonsäuren und der alkylschwefligsauren Salze unter verschiedenen Bedingungen photographisch aufgenommen. Während die schweflige Säure ausgesprochen selektiv absorbiert, zeigen die neutralen Sulfite nur End-

absorption; hieraus wird auf Grund der Hantzschschen Auffassung gefolgert, daß die Lösung von Schwefeldioxyd im wesentlichen nicht H_2SO_3 oder SO_2 , sondern $SO_3 \dots H_2O$ enthalte. Das Spektrum der Bisulfite nähert sich dem der schwefligen Säure; es tritt sofort auf, wenn man Schwefeldioxydlösungen halb neutralisiert; wenn man aber neutrale Sulfite mit ihrem halben Äquivalent Säure versetzt, so zeigt sich zuerst ein ganz anderes Spektrum, das erst allmählich in das endgültige Bisulfitspektrum übergeht. Symmetrischer und asymmetrischer Ester absorbieren verschieden, aber wenig typisch. Auf Grund dieser Beobachtungen lassen sich Tautomerie und Gleichgewichte der wässrigen SO_2 -Lösungen nach der Koordinationslehre deuten, es bleibt aber noch viel Arbeit zu leisten, um zu quantitativen Ergebnissen zu kommen.

Das wissenschaftlich höchst interessante und technisch wichtige Natriumhydrosulfit, $Na_2S_2O_4$, ist vor etwa 10 Jahren von K. Jellinek eingehend untersucht worden; zur Ergänzung dieser älteren Arbeiten haben K. und E. Jellinek⁴⁰⁾ zunächst noch einmal den Zerfall dieses Stoffes in rein wässriger Lösung und in Gegenwart von Bisulfit untersucht. Es ergab sich, daß die Zersetzung quantitativ nach der Gleichung $2Na_2S_2O_4 + H_2O = 2NaHSO_3 + Na_2S_2O_3$ erfolgt und mit der Geschwindigkeit einer bimolaren Reaktion fortschreitet. — Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Bildung von Hydrosulfit durch kathodische Reduktion von Bisulfitlösungen, ein Verfahren, das bereits in mehreren Patenten beschrieben ist. Unter Benutzung eines elektrolytischen Apparates, der Zirkulation und Kühlung der Kathodenlauge unter Abschluß von Luft ermöglicht, und daher für die Untersuchung ähnlicher leicht oxydierbarer und wärmeempfindlicher Stoffe geeignet erscheint, wurden alle für die Bildung des Hydrosulfites wesentlichen Faktoren eingehend untersucht, insbesondere der Einfluß des Kathodenmaterials und der zugeführten Schwefeldioxydmenge. Das günstigste Ergebnis — eine $Na_2S_2O_4$ -Lösung von 8% — wurde an Bleikathoden erzielt. Die Stromausbeute beträgt anfänglich bis zu 60% ; sie geht allmählich herab infolge Abwanderung von $S_2O_4^{2-}$, durch dessen chemische Zersetzung und Reduktion zu $S_2O_3^{2-}$, sowie durch H_2 -Entwicklung. Die elektrolytische Hydrosulfitbildung hat durch diese Untersuchung eine weitgehende Klärung erfahren.

Den Substitutionsprodukten der Schwefelsäure sind mehrere Untersuchungen gewidmet, die von W. Traube ausgehen; in Gemeinschaft mit v. Drathen⁴¹⁾ fand er, daß bei Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf amidosulfon-aure Salze die Chlor-(Brom-)Amidosulfonate, $NHCl \cdot SO_3 \cdot R$ und $NHBr \cdot SO_3 \cdot R$ entstehen, welche verhältnismäßig beständig sind; ihre Lösung gibt weder die Reaktion auf SO_3^{2-} noch auf Cl^- . In Lösung konnte auch die freie Säure $NHCl \cdot SO_3 \cdot H$ gewonnen werden; nicht ganz rein wurde $NCl_2 \cdot SO_3 \cdot K$ erhalten. — Für die Darstellung der Fluorsulfonate, $F \cdot SO_3 \cdot R$ haben Traube, Hörenz und Wunderlich⁴²⁾ eine ganze Reihe einfacher neuer Wege gefunden; das Ammoniumsalz erhält man unmittelbar, wenn man ein Gemisch von NH_4F und rauchender Schwefelsäure (mit 70% SO_3) mit methylalkoholischem Ammoniak sättigt; es dient zur Darstellung des Kalium-, Rubidium- und Lithiumsalzes. Alle diese sind beständig und zeigen nicht die F^- -Reaktion; in Lösung werden sie langsam hydrolysiert, schnell in Gegenwart von Säuren. Aus dem Bariumsalz erhält man durch Erhitzen Sulfurylfluorid, SO_2F_2 , das mit wässrigem Ammoniak in Sulfamid übergeht. Mit Ammoniak und Aminen setzen sich die Fluorsulfonate leicht um zu Amidosulfoniten und substituierten Amidosulfonaten; es gelang Traube und Brehmer⁴³⁾, auf diesem Wege eine ganze Anzahl von Sulfamidsäuren, $RNH \cdot SO_3H$, und deren Salzen, herzustellen, unter anderem auch die Salze der Hydrazinsulfonsäure, $N_2H_3 \cdot SO_3 \cdot Me$.

Um gewisse widersprechende Angaben über den Zerfall der Per-Schwefelsäure aufzuklären, hat Palme⁴⁴⁾ die Zersetzung von Lösungen der Per-Schwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure verfolgt, indem er — unter strengem Ausschluß von Katalysatoren — nach bestimmten Zeiten den Gehalt der Lösungen an $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 und H_2O_2 ermittelte. Es handelte sich dabei um eine Reaktion mit Folgereaktion nach $H_2S_2O_8 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_5 + H_2SO_4$ und $H_2SO_5 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_2O_2$; beide Reaktionen verlaufen monomolekular und ihre Geschwindigkeit wird durch H_2SO_4 in gleichem Maße beeinflusst. Es treten als Nebenreaktion gewisse Sauerstoffverluste auf, die aber nicht auf eine Wechselwirkung von $H_2S_2O_8$ und H_2O_2 , sondern zwischen H_2SO_5 und H_2O_2 zurückzuführen sind. Auch für den Analytiker ist diese Arbeit von Wichtigkeit, weil sie genaue Vorschriften für die Bestimmung von $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 und H_2O_2 nebeneinander enthält.

Selen, Tellur. Wer präparativ über Selen arbeiten will, findet in einer Arbeit von Dennis und Koller⁴⁵⁾ verschiedene nützliche Angaben über die Herstellung von Selen aus Rohmaterialien, Reinigung und Prüfung von seleniger und Selensäure, verschiedene Kupferselenate usw.

Daß das Tellur bereits bis zu einem gewissen Grade basische Eigenschaften besitzt, zeigt die Existenz des von Fichter und

³⁵⁾ Ztschr. f. anorg. Chemie 103, 189 [1918].

³⁶⁾ Z. anorg. Chem. 102, 201 [1918].

³⁷⁾ J. Am. ch. S. 39 376 [1917].

³⁸⁾ Z. Elektrochem. 21, 181 [1915].

³⁹⁾ Z. anorg. Chem. 104, 212 [1918].

⁴⁰⁾ Z. phys. Chem. 93, 325 [1919].

⁴¹⁾ Ber. 51, 111 [1918].

⁴²⁾ Ber. 52, 1272 [1919].

⁴³⁾ Ber. 52, 1284 [1919].

⁴⁴⁾ Z. anorg. Chem. 112, 97 [1920].

⁴⁵⁾ J. Am. ch. S. 41, 949 [1919].

Schmid⁴⁶⁾ dargestellten basischen Tellurperchlorates $2\text{TeO}_3 \cdot \text{HClO}_4$, das mit dem bereits früher beschriebenen Jodperchlorat $\text{J}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Parallele zu setzen ist. — Auch das sechswertige Tellur zeigt recht merkwürdige Abweichungen gegenüber seinen Homologen von niederem Atomgewicht. Nach Rosenheim und Jander⁴⁷⁾ verhält sich die normale kristallisierte Tellursäure, H_6TeO_6 , bei niedriger Temperatur durchaus als normaler Elektrolyt, bei erhöhter Temperatur tritt aber Polymerisation ein, derart, daß ihre Lösungen bei etwa 100° sich wie Kolloiddösungen verhalten; sie gewinnen beim Abkühlen aber ihren Elektrolytcharakter wieder. Auch die Alkalitellurate — $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot x\text{aq}$, $\text{Li}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot x\text{aq}$ — zeigen nicht normale Elektrolyteigenschaften: ihre Entwässerung erfolgt zum Teil wie die Abgabe des Adsorptionswassers der Kolloide; ihre Lösungen sind optisch nicht homogen und auch in anderer Beziehung kolloidähnlich, und schließlich vermögen sie aus Lösungen Alkali oder Tellursäure zu adsorbieren, wodurch die Existenz sehr zahlreicher Salze verschiedener Sättigungsstufen vorgetäuscht worden ist. Die Tellurate sind also als „Halbkolloide“ zu betrachten, und unter diesem Gesichtspunkt lassen sich dann auch verschiedene ältere widerspruchsvolle Angaben aufklären.

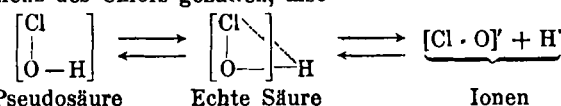
Fluor. Über die Möglichkeit der Entwicklung von elementarem Fluor aus $3\text{KF} \cdot \text{HF} \cdot \text{PbF}_4$, die Brauner vor mehr als 20 Jahren beobachtet hatte, ist zwischen O. Ruff und B. Brauner⁴⁸⁾ eine kleine Meinungsverschiedenheit entstanden, indem der erste weder aus jenem noch aus dem entsprechenden Ammoniumsalz wesentliche Mengen Fluor erhalten konnte, während Brauner seine älteren Beobachtungen (Entzündung von Si in F) aufrecht erhält und Ruffs Mißerfolg auf abweichende Versuchsbedingungen zurückführt. Jedenfalls ist die Herstellung des Fluors auf rein chemischem Wege noch ein ungelöstes Problem. Als eine Vereinfachung und Verbesserung des Moissan'schen elektrolytischen Verfahrens zur Darstellung von Fluor betrachten Argo, Mathers, Humiston und Anderson⁴⁹⁾ dessen Abänderung in der Weise, daß sie als Elektrolyten geschmolzenes oder durch Elektrolyse entwässertes KHF_2 oder NaHF_2 bei 240° – 250° in einem starkwandigen Kupferbehälter verwenden, der als Kathode dient, während die Anode aus Graphit besteht. Die Elektrolyse erfolgt bei 15 Volt mit 10 Amp. Das Kupfer wird nur sehr wenig angegriffen; die Reaktionen des freien Fluors traten mit Sicherheit auf.

Chlor. Unsere Kenntnisse von Cl_2O und der unterchlorigen Säure stammen durchweg aus längst vergangener Zeit; daß diese Stoffe aber einer erneuten Untersuchung wert sind, zeigen St. Goldschmidts bemerkenswerte Ergebnisse⁵⁰⁾. Wenn man Chlorhydrat mit gelbem Quecksilberoxyd mischt und den Brei im Vakuum destilliert, erhält man in einer auf -20° gekühlten Vorlage eine 25%ige Lösung von HClO ; saugt man durch diese (im Vakuum bei 30°) einen Luftstrom der über Quecksilberoxyd geführt wird, so kondensiert sich bei 0° und -20° wieder die ursprüngliche Lösung von unterchloriger Säure, in der dritten Vorlage bei -80° aber eine braungelbe Flüssigkeit von Cl_2O ; die Gewinnung von wasserfreier unterchloriger Säure gelingt nicht. Auch beim Ausschütteln der HClO -Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff geht in diesen Cl_2O über. Aus diesen Erscheinungen wird geschlossen, daß in der wässrigen Lösung — ähnlich wie in Ammoniak- oder Schwefeldioxydlösung — eine Anhydrierung von unterchloriger Säure stattfindet, so daß folgende Gleichgewichte bestehen: $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+$ und $2\text{HClO} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Jedoch ist die Menge von Cl_2O nur gering, in 0,2-n-Lösung etwa 0,02%. Quantitative Verteilungsversuche von unterchloriger Säure zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff haben diese Ansicht bestätigt. Cl_2O ist längere Zeit nur bei -80° haltbar.

Trotzdem zahlreiche Chemiker den Übergang von Hypochlorit in Chlorat sorgsam untersucht haben, ist über den Mechanismus dieser Reaktion doch noch keine völlige Klarheit geschaffen, so daß Förster und Dolch⁵¹⁾ Veranlassung genommen haben, den Verlauf dieser Umwandlung in alkalischer Lösung einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Ältere Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit von Chlorat aus Hypochlorit in alkalischer Lösung machten es sehr unwahrscheinlich, daß diese Umwandlung unmittelbar erfolgt, sie deuteten vielmehr auf eine intermediäre Bildung von Chlorit. Es wurde demnach der zeitliche Verlauf der Reaktion in der Weise verfolgt, daß man den Gehalt der Lösung (bei 50° und 90°) an Hypochlorit, Chlorit und Chlorat ermittelte. Der Gesamtvorgang in schwächer alkalischen Lösungen entspricht der Gleichung: $3\text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl}$; als unwesentliche Nebenreaktion tritt Sauerstoffentwicklung nach $2\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{O}_2$ auf. Die Geschwindigkeit der langsam verlaufenden Reaktion folgt aber einem Gesetz zweiter Ordnung, und es ergibt sich daraus als erste Stufe der Umwandlung der Vorgang $2\text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_2 + \text{NaCl}$. Diesem schließt sich als zweite Stufe die Chloratbildung nach $\text{NaClO} + \text{NaClO}_2 \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$ an, die bei 50° 35mal, bei 90° 26mal so schnell wie die erste Stufe erfolgt. Auch diese Gleichungen können noch nicht als endgültig betrachtet werden, weil sie dem Einfluß des freien Alkalis nicht Rechnung tragen. Ganz

wesentlich schneller als in alkalischer Lösung erfolgt die Chloratbildung in schwachsauren Lösungen, und zwar nach $\text{NaClO} + 2\text{HClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$ und $2\text{NaClO} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{HClO}$, so daß in diesem Falle das Chlorit als Zwischenstufe nicht auftritt; auch bei der elektrolytischen Chloratbildung in alkalischer Lösung spielt das Chlorit keine Rolle. Die in dieser Arbeit von Förster ausgesprochene Ansicht, daß das Gleichgewicht $2\text{HClO} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ in sauren Hypochloritlösungen auftreten könne, hat durch die oben erwähnte Arbeit Goldschmidts eine schöne experimentelle Begründung erfahren.

Näheren Aufschluß über die Konstitution der Sauerstoffsäuren der Halogene, ihrer Salze und Ester haben Schäfer und Köhler⁵²⁾ durch Feststellung der Absorptionsspektren zu erhalten versucht; die Arbeitsweise war genau wie bei der Untersuchung der schwefligen Säure. Das Absorptionsspektrum von unterchloriger Säure stimmt mit dem ihrer Ester überein, ist aber völlig abweichend von dem der Hypochlorite. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei der unterbromigen Säure. Im Sinne der Hantzschschen Auffassung ist dieser Befund so zu deuten, daß in der Lösung der freien Säure die Pseudoform vorherrscht, in der das Wasserstoffatom — nur an Hydroxylsauerstoff gebunden — sich noch in der ersten Sphäre befindet, also nicht dissoziierbar ist; dieser Form entsprechen auch die Ester, in den Alkalisalzen dagegen, denen die „echte“ Säureform mit dissoziierbarem Wasserstoff (in zweiter Sphäre) zugrunde liegt, wird das Metall außer durch den Hydroxylsauerstoff auch durch eine Nebenvalenz des Chlors gehalten, also



Chlordioxyd zeigt als Gas, in Wasser und in anderen Solventien dasselbe Spektrum; es erleidet keine Hydrolyse. Chlorite, Chlorate und Perchlorate konnten nicht untersucht werden, weil sie kein Absorptionsspektrum ergeben. Bei Bromsäure und Jodsäure und ihren Salzen ist ein Absorptionsspektrum vorhanden, und zwar das gleiche bei den freien Säuren und ihren Salzen; es folgt hieraus, daß auch die Säure-

lösungen die echte Säureform $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{Hal} \cdots \text{O} \end{array} \right] \text{H}$ enthalten, und ein Gleiches

ist für die Chlorsäure anzunehmen.

Jod. Zur Darstellung von Jodsäure und Jodpentoxyd oxydieren Lamb, Bray und Geldard⁵³⁾ das Jod mit 24–26%iger Chlorsäure in kleinem Überschuß, verdampfen die Lösung und entwässern den Rückstand; die Ausbeute ist fast theoretisch. Das erhaltene Jodpentoxyd soll besonders für die Bestimmung von Kohlenoxyd geeignet sein. — Aus einer Untersuchung von Rosenheim und Löwenthal⁵⁴⁾ über Per-Jodsäure und Per-Jodate ist hervorzuheben, daß die Per-Jodsäure mancherlei Ähnlichkeit mit der Tellursäure zeigt, indem sie wie diese zur Polymerisation neigt; auch Lithium-per-jodat erinnert an das halbkolloide Lithiumtellurat durch sein Adsorptionsvermögen für Lithiumhydroxyd. Die Natriumperjodate, $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{JO}_6$ dagegen verhalten sich wie normale Elektrolyte.

Metalle und ihre einfachen Verbindungen.

Allgemeines. Für chemische und physikalische Untersuchungen, besonders für die letzten, ist es häufig erwünscht, über Metalle von hohem und bekanntem Reinheitsgrade zu verfügen. Durch das Zusammenwirken der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und der Firma C. A. F. Kahlbaum ist es nun nach dem Bericht von F. Mylius⁵⁵⁾ gelungen, eine Anzahl von Metallen auf technischem Wege so gründlich zu reinigen, daß die Produkte der vierten Reinigungsstufe (mit 0,001–0,01% Fremdstoffe) angehören. (Erste Stufe: 1–10%; zweite Stufe: 0,1–1% Fremdstoffe usw.) Diese Metalle werden unter dem Namen „Normierte Metalle“ in den Handel gebracht, und zwar mit einem Prüfschein der P.-T. R., der nicht nur die Gesamtmenge der Fremdstoffe, sondern auch die wichtigsten von ihnen nach Prozentsatz angibt. Die Verwendung dieser Produkte würde dazu führen, daß die mit ihnen durchgeführten Untersuchungen in bezug auf Material streng vergleichbar sind; leider scheint die Herstellung der normierten Metalle wieder ins Stocken gekommen zu sein.

Um die Dampfspannungen von Metallen bei sehr hohen Temperaturen zu ermitteln, verfolgten O. Ruff und B. Bergdahl⁵⁶⁾ die Gewichtsänderungen eines mit dem betreffenden Metall beschickten, an einer Federwaage hängenden Tiegelchens, der in einer Gasatmosphäre von bestimmtem Druck durch einen elektrischen Ofen erhitzt wurde. Aus dem zeitlichen Verlauf der an der Waage beobachteten Gewichtsänderungen ließ sich der Beginn des Siedens für den gewählten Druck — also die Dampfspannung — mit ziemlicher Sicherheit feststellen. Die ermittelten Siedetemperaturen (bei 760 mm) sind die folgenden:

⁴⁶⁾ Z. anorg. Chem. 98, 141 [1917].

⁴⁷⁾ Kolloid-Ztschr. 22, 23 [1918].

⁴⁸⁾ Z. anorg. Chem. 98, 27 u. 38 [1917].

⁴⁹⁾ J. Phys. Chem. 23, 348 [1919].

⁵⁰⁾ Ber. 52, 753 [1919].

⁵¹⁾ Z. Elektrochem. 23, 137 [1917].

⁵²⁾ Z. phys. Chem. 93, 312 [1919].

⁵³⁾ J. Am. ch. S. 42, 1636 [1920].

⁵⁴⁾ Kolloid-Z. 25, 53 [1919].

⁵⁵⁾ Z. Elektrochem. 23, 152 [1917]; Die Naturwiss. 5, 409 [1917].

⁵⁶⁾ Z. anorg. Chem. 106, 76 [1919].

Hg . . . 357°	Sb . . . 1330°	Cu . . . 2305°
Cd . . . 785°	Bi . . . 1490°	Ag . . . 1950°
Zn . . . 930°	Pb . . . 1555°	Au . . . 2600°
As . . . 568°	Sn . . . 2270°	

Die Dampfdrucke der Metalle sind wegen ihrer nahen Beziehungen zu der „chemischen Konstanten“ und zu anderen thermischen Daten von hoher theoretischer Wichtigkeit; sie haben aber auch für die Metallurgie eine unmittelbare praktische Bedeutung, weil sie das Maß für die „Flüchtigkeit“ darstellen.

Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur berichtet L. Holborn⁵⁷⁾, seine Messungen umfassen das Temperaturgebiet von -192° bis $+500^{\circ}$ und erstrecken sich auf die Metalle Fe, Ni, W, Al, Bi, Rh, Mo, Cu, Cd, Pb, Zn, Ag, Au, Ir, Pt, Pd, Ta. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes wächst mit dem Reinheitsgrade des Metalles, zeigt im übrigen aber ein ziemlich individuelles Verhalten.

Die Rekristallisation oder Einförmung kalt bearbeiteter Metalle wurde bisher allgemein durch die Annahme gedeutet, daß die bei der mechanischen Beanspruchung entstandenen kleinen Kristalltrümmer einen höheren Dampfdruck besitzen als die größeren Kristalle, und daß daher bei einer Temperatur, wo der Dampfdruck merkliche Größe erreicht, ein Anwachsen der größeren Kristalle auf Kosten der kleineren eintrete. Mit dieser Deutung sind nun nach G. Tammann⁵⁸⁾ verschiedene metallographische Beobachtungen nicht im Einklang, und er versucht daher eine Erklärung der Rekristallisation auf völlig anderer Grundlage. Zwischen zwei sich berührenden Kristalliten kann Gleichgewicht nur bestehen, wenn an der Berührungsfläche gleichwertige Gitternetzebenen beider Kristalle aneinandergrenzen, also ein Raumgitter das andere kontinuierlich fortsetzt, oder aber, wenn die Berührungsfläche eine Zwillingsebene ist, so daß die beiden Raumgitter in bestimmter Weise gegeneinander orientiert sind. Beide Bedingungen werden aber nur sehr selten erfüllt sein und daher müssen sich neue Netzebenen von mittlerer Orientierung an der Berührungsfläche bilden, sobald die Temperatur so weit gesteigert wird, daß eine gewisse Beweglichkeit der Atome eintritt; dies ist aber die Rekristallisation, die tatsächlich mit der Bildung kleiner Kristallite an den Berührungsebenen beginnt. Diese Vorstellung erklärt nun, wie Tammann an einer Reihe von Beispielen zeigt, die bei der Rekristallisation beobachteten Erscheinungen in überraschend einfacher Weise. Da zahlreiche Veränderungen der Metalle bei der Wärmebehandlung durch Rekristallisation bedingt sind, so wird diese geistvolle Theorie vermutlich in der Metallographie einige Bedeutung erlangen.

Legierungen. Die Hochflut der Veröffentlichungen über die Schmelzdiagramme binärer Legierungen scheint vorüber zu sein; zwar ist in der Berichtszeit noch eine stattliche Reihe von Arbeiten aus diesem Gebiet erschienen, es erübrigt sich aber, sie im einzelnen anzuführen, weil sie dem ziemlich vollkommenen Bilde, das wir von den binären Legierungen besitzen, nichts wesentlich Neues hinzufügen. Dagegen muß mit Nachdruck auf eine Untersuchung von G. Tammann⁵⁹⁾ — ein ausführlicher Auszug von Fränkel findet sich in „Naturwiss.“ 8, 161 [1920] — über „die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen“ hingewiesen werden. Der große Umfang dieser Veröffentlichung — sie umfaßt 239 Seiten — erlaubt an dieser Stelle nur, die leitenden Gedanken und das Hauptergebnis mitzuteilen. Wenn man Gläser aus Kieselsäure und Borsäure in verschiedenen Mengenverhältnissen mit Wasser auszieht, so wird die Borsäure gelöst, aber um so unvollständiger, je größer die relative Menge des Siliciumdioxids ist, welches einzelne Molekel von Bortrioxyd umgibt und vor Auflösung „schützt“; jedenfalls ergibt sich aber ein kontinuierlicher Zusammenhang zwischen der jeweilig gelösten Menge und der Zusammensetzung der Gläser. Ganz anders verhalten sich metallische Mischkristalle; aus einer Reihe von Silber-Goldlegierungen mit zunehmendem Gehalt an Gold wird durch Salpetersäure bis zu einer gewissen Konzentration der Legierung alles Silber gelöst, dann ändert sich in einem kleinen Konzentrationsintervall die gelöste Menge sehr stark, und von einer ganz bestimmten Goldkonzentration an, der „Resistenzgrenze“, wird überhaupt kein Silber mehr abgegeben. Ähnliche Resistenzgrenzen zeigen sich bei anderen Mischkristallen, vorausgesetzt natürlich, daß eine der Komponenten von dem einwirkenden Reagens überhaupt nicht angegriffen wird. Diese Resistenzgrenzen haben nun zur Zusammensetzung der Legierung eine gesetzmäßige Beziehung; ist m die Molenzahl des edlen, n die des unedlen Metalles, so ist $m/(m+n)$ stets ein einfaches Vielfaches von 1/8. Für ein und dieselbe Mischkristallreihe können für verschiedene Reagentien verschiedene Resistenzgrenzen auftreten und es besteht ein Zusammenhang zwischen der Natur der chemischen Reaktion und der Lage der Resistenzgrenze; diese kommt natürlich auch im elektromotorischen Verhalten der Legierungsreihe zum Ausdruck. Die Deutung dieser eigenartigen Verhältnisse findet Tammann nun, indem er die ältere thermodynamische Betrachtungsweise der Mischkristalle mit der molekularkinetischen vertauscht. In Gläsern aus zwei Komponenten (die nach allen Richtungen gleiche Eigenschaften zeigen) ist eine regellose Lagerung der Atome der beiden Bestandteile nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit anzunehmen; in Mischkristallen dagegen, deren Eigenschaften von der Richtung abhängig sind, ordnen

sich nach Tammann die Atome so, daß eine möglichst gleichmäßige Verteilung entsteht, gleichzeitig aber auch die Symmetrie des betreffenden Gitters (das für die isomorphen Komponenten übereinstimmt) zum Ausdruck kommt. Von diesem Grundsatz ausgehend, konnte Tammann nun für gewisse Arten von Raumgittern und bestimmte Mischkristallkonzentrationen eindeutig die Atomanordnungen ermitteln, und diese führten — unter bestimmten Annahmen über die Einwirkung der Reagentien — zu einer einleuchtenden Erklärung für das Auftreten und die Lage der Resistenzgrenzen. Natürlich sind diese Betrachtungen nur zulässig für Bedingungen, unter denen kein freier Platzwechsel der Atome stattfindet. — Die unmittelbare Einwirkung dieser Arbeit auf andere Forschungen zeigt, daß man es hier mit einer bedeutungsvollen Leistung zu tun hat, und deswegen darf wohl besonders da auf hingewiesen werden, daß nur ganz einfache experimentelle Hilfsmittel verwendet wurden. Tammann arbeitete hier gewissermaßen „ohne alle Apparate“; seine scharfsinnigen Folgerungen stützen sich vielfach auf „Reagenzglasversuche“; der geistige Apparat dieser Untersuchung ist allerdings recht verwickelt und es ist nicht leicht, den Gedankengängen zu folgen. (Fortsetzung folgt.)

Neue Apparate.

Neuer Luftfeuchtigkeitsmesser für chemische Fabriken.

Zur Durchführung von Luftfeuchtigkeitsmessungen benutzte man bisher Hygrometer oder Psychrometer, die mit manchen Nachteilen behaftet sind. Die Leistungsfähigkeit des Hygrometers wird durch eine erhebliche Meßungenauigkeit beeinträchtigt, da die bei dem Hygrometer verwendeten Menschenhaare wegen ihrer hygroscopischen Eigenschaften ständigen Änderungen unterworfen sind. Ein Nachteil der Hygrometer ist es auch, daß sie für höhere Temperaturen nicht verwendbar sind, da das menschliche Haar hohe Temperaturen nicht verträgt. Die bisherigen Psychrometer sind in ihrer Handhabung höchst unbequem, da der Feuchtigkeitsgehalt der Luft durch Berechnungen festgestellt werden muß.

Ansichts dieser Nachteile bedeutet der hier beschriebene Luftfeuchtigkeitsmesser einen wesentlichen Fortschritt, da die Übelstände der Haar-

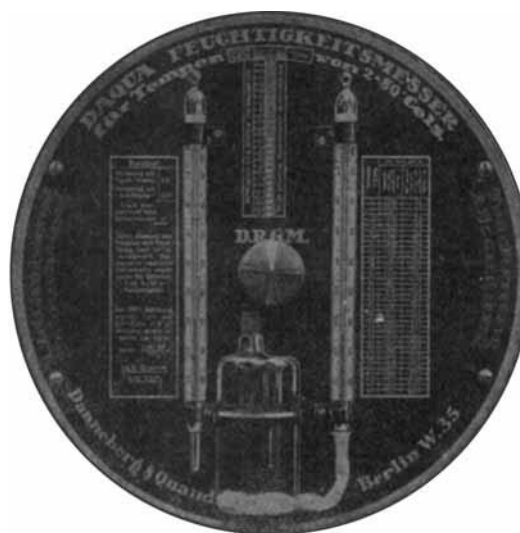


Fig. 1.

Trockenthermometer		22 °Cels.	
Differenz der beiden Thermometer	Zeigt relative Feuchtigkeit in Prozenten		
1	91		
2	82		
3	74		
4	66		
5	58		
6	50		
7	43		
8	36		
9	28		
10	22		
11	16		
12	10		
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			

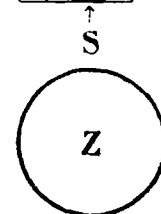


Fig. 2.

hygrometer hier vermieden sind, und man außerdem die jeweilige Luftfeuchtigkeit ohne jede Berechnung sofort ablesen kann. Der Apparat enthält nach dem alten Augustschen Prinzip zwei nebeneinanderhängende Thermometer, von denen die Quecksilberkugel des einen mit feuchter Gaze umgeben ist. Infolge der durch Verdampfung des Wassers stattfindenden Wärmeentziehung ist die Temperatur dieses Thermometers geringer als die des trockenen. Das trockene Thermometer dagegen zeigt die Temperatur des Raumes an. Je feuchter die Luft, desto geringer ist die Verdunstung am Naßthermometer, dementsprechend wird auch die psychrometrische Differenz geringer. Aus der Differenz beider Thermometerablesungen, dem Barometerstand und der Lufttemperatur läßt sich nun nach einer bekannten Formel der relative Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten berechnen, was Zeit und Mühe kostet.

Der neue technische Effekt des hier beschriebenen Apparates (Fig. 1) besteht darin, daß man mittels einer Skalenscheibe S (Fig. 2), die durch einen Zentrumsknopf Z (Fig. 2) drehbar ist, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten unmittelbar ablesen kann, wenn man die Scheibe auf die jeweilige Temperatur des Trockenthermo-

⁵⁷⁾ Ann. Phys. (4) 59, 145 [1919].

⁵⁸⁾ Z. anorg. Chem. 113, 78 [1920].

⁵⁹⁾ Z. anorg. Chem. 107, 1 [1919].