

## Verwertung der Schwefelkies-Abbrände-Laugen.

Von Prof. Dr. H. REISENEGGER, Charlottenburg.

(Eingeg. 3.1. 1922.)

Um aus den Abbränden der insbesondere Kupfer und Zink enthaltenden Schwefelkiese diese Metalle zu gewinnen, gibt es im allgemeinen zwei Wege. Den ersten beschreitet die sogenannte chlorierende Röstung der Abbrände, welche im allergrößten Maßstabe in der Duisburger Kupferhütte ausgeführt wird. Der zweite Weg ist die direkte Auslaugung mit Wasser der in den Abbränden enthaltenen oder sich bei der Auslaugung bildenden Sulfate von Kupfer und Zink.

Aus diesen auf beiden Wegen gewonnenen Laugen wird das Kupfer durch Eisen (Schrott) gefällt, und die nach dem Abscheiden des Kupferpulvers verbleibende Flüssigkeit nennt man Kiesabbrändelaugen. In ihnen befinden sich das in den Abbränden enthaltene und das dem gefällten Kupfer entsprechende Ferri- und Ferrosulfat, das Zinksulfat und in kleinerer Menge die etwa in Lösung gegangenen sonstigen Begleitmetalle der Kiese. In allen Fabriken, in denen solche Laugen entstehen, ist die Beseitigung, die unschädlichmachung derselben eine ständige Forderung der Gewerbeinspektion, da diese Laugen in dem Vorfluter Flora und Fauna abtöten können. Alle Versuche, die angestellt wurden, um auf chemischem Wege diese Laugen unschädlich zu machen, z. B. durch Fällen mit Kalk, sind an der Unwirtschaftlichkeit der Verfahren gescheitert, und meines Wissens laufen auch heute noch alle diese Laugen in den Vorfluter, wenn auch unter ganz bestimmten Bedingungen, ab. Diese bestehen darin, daß sie niemals schußweise, sondern innerhalb 24 Stunden gleichmäßig mit anderen unschädlichen Fabrikabwässern gemischt und so verdünnt dem Vorfluter zugeführt werden.

Ich habe mich während meiner langjährigen Tätigkeit in der chemischen Industrie viel mit diesem Problem beschäftigt und ich glaube jetzt der Industrie ein Verfahren unterbreiten zu können, welches eine einfache chemische Aufarbeitung der Laugen mit wirtschaftlichem Nutzen gestalten dürfte.

Wie erwähnt, enthalten die Laugen im wesentlichen Ferro- und Zinksulfat. Eine technisch anwendbare Trennung des Eisens als Ferro-Verbindung vom Zink ist mir nicht bekannt, dagegen gelingt diese Trennung sehr leicht und quantitativ, wenn man nicht eine Ferro- sondern eine Ferri-Verbindung vom Zink zu trennen hat. In einem solchen Falle braucht man die Lösungen der beiden Salze nur mit Zinkoxyd- oder -hydroxyd zu behandeln, das Eisen fällt in leicht filterbarer Form als Eisenhydroxyd quantitativ aus, und die äquivalente Menge Zink geht in Lösung. Aus der vollkommen eisenfreien Lösung kann man Zinksalz, oder durch Fällen mit Ammoniak Zinkhydroxyd erhalten. In letzterem Falle bekommt man sämtliche an das Zink gebundene Säuren als wertvolle Ammoniaksalze für Düngzwecke. Es ist also zur Durchführung des Verfahrens nur nötig, das in den Abbrändelaugen enthaltene Ferrisulfat in Ferrisalz überzuführen. Das gelingt technisch sehr leicht, wenn man in die erwärmten Endlaugen Chlorgas einleitet. Diese Oxydationsmethode hätte noch den Vorteil, daß man ziemliche Mengen Chlorgas noch wirtschaftlich verneinen könnte, um elektrolytisch mehr Ätznatron zu erzeugen.

Diese Ausführungen sind zum Teil durch das Patent Nr. 317702 geschützt, und es sollte mich freuen, wenn diese Veröffentlichung Veranlassung gibt, daß die chemische Industrie das Verfahren auf seine technische Ausführbarkeit und Wirtschaftlichkeit prüft.

[A. 15.]

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

Von I. KOPPEL, Berlin-Pankow.

(Eingeg. 11. 1. 1922.)

(Fortsetzung von Seite 54.)

**1. Gruppe der Metalle: Alkalimetalle.** Die Hydride der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle waren im System der chemischen Verbindungen bisher nur schlecht einzuordnen; ihren äußeren Eigenschaften nach haben sie den Charakter von Salzen; durfte man sie aber als Salze des Wasserstoffs betrachten, da dieser doch bisher ausschließlich als positiver Bestandteil von Verbindungen bekannt war? Eine experimentell gut begründete Antwort auf diese Frage zu finden, hat K. Moers auf Veranlassung von Nernst<sup>60)</sup> unternommen, und zwar bei dem verhältnismäßig beständigen Lithiumhydrid, das sich bei einiger Sorgfalt nicht allzuschwierig rein aus den Elementen herstellen läßt. Die Kristalle sind wahrscheinlich regulär; nach Dichte, spezifischer Wärme und Bildungswärme läßt sich LiH den Halogenverbindungen anschließen. In siedendem Quecksilber löst es sich unter Entwicklung

<sup>60)</sup> Z. f. anorg. Chem. 113, 179 [1920].

Angew. Chemie 1922. Nr. 10.

von Wasserstoff, also nicht metallisch. Entscheidung über die Natur des Lithiumhydrids brachten jedoch erst die elektrischen Messungen. Sein Leitvermögen, das bei Zimmertemperatur praktisch Null ist, steigt allmählich bei Erwärmung und nimmt beim Schmelzpunkt (etwa 680°) erhebliche Werte an; der positive Temperaturkoeffizient spricht für „elektrolytisches“ Leitvermögen; außerdem aber zeigten sich bei der Elektrolyse Polarisationserscheinungen, die auf Zersetzung des Elektrolyten deuten. Schließlich ist es dann auch gelungen, die Entwicklung von Wasserstoff bei der Elektrolyse und die Abscheidung des Lithiums an der Kathode unmittelbar nachzuweisen, woraus folgt, daß der Wasserstoff nur an der Anode auftreten kann. Damit ist der entscheidende Beweis für den Salzcharakter des Lithiumhydrids und für das Auftreten des Wasserstoffs als Anion (H<sup>-</sup>) erbracht: LiH ist das Lithiumsalz der allerdings sehr schwachen Wasserstoff-Wasserstoffsäure, die den Halogen-Wasserstoffsäuren an die Seite gestellt werden kann. Wasserstoff hat demnach amphoteren Charakter. Anknüpfend an diese Versuche hat Nernst<sup>61)</sup> die elektrolytische Dissoziation des gelösten Wasserstoffs berechnet. Betrachtet man die Wasserstoffmolekel als H<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, wo E das Elektron bedeutet, „daß ein chemisches Element so gut wie jedes andere ist“, so wird die thermische Dissoziation dargestellt durch H<sub>2</sub>E<sub>2</sub> ⇌ HE + HE, die elektrolytische aber durch H<sub>2</sub>E<sub>2</sub> ⇌ H<sup>-</sup> + HE<sub>2</sub> [= H<sup>+</sup>]. Für dies Gleichgewicht gilt: K[H<sub>2</sub>] = [H<sup>-</sup>][HE<sub>2</sub>] und K ergibt sich zu 0,55 · 10<sup>-3</sup> c<sub>0</sub> wo c<sub>0</sub> die nicht bestimmbarer Löslichkeit von LiH in Wasser bedeutet. Das ist allerdings die Dissoziationskonstante einer äußerst schwachen Säure, und man wäre geneigt, das Rechnen mit derartigen Größen für gewagt zu halten, wenn nicht die Thermochemie in langen Jahren den Beweis für die Zuverlässigkeit ihrer Schlüsse immer wieder erbracht hätte.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit der Arbeit von Moers über LiH zeigt eine Untersuchung von Wöhler und Stang-Lund<sup>62)</sup> über die Schmelzelektrolyse von Natrium- und Kaliumamid, die allerdings von ganz anderen Gesichtspunkten aufging. Nachdem Versuche zur Darstellung von Hydrazin aus den Amiden durch Abspaltung von Alkalimetall auf chemischem Wege fehlgeschlagen waren, sollte die Vereinigung der NH<sub>2</sub>-Reste durch Elektrolyse herbeigeführt werden; auch dies gelang nicht, wahrscheinlich infolge einer durch Natriumamid katalytisch beschleunigten Zersetzung des zuerst gebildeten Hydrazins. Die Herstellung der reinen Amide aus Alkalimetall und Ammoniak erfolgte in einem völlig geschlossenen Ofen; ihre Schmelze leitet elektrolytisch und enthält als Anion NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, das an der Anode nach 6NH<sub>2</sub><sup>-</sup> + 6O<sub>2</sub> = 4NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub> reagiert. Die Auffassung von Ammoniak als Amid-Wasserstoffsäure, die bisher vorwiegend auf der Existenz der Metallamide beruhte, hat damit eine sichere Stütze gefunden. Zur näheren Charakterisierung der reinen Amide wurde ihr Schmelzpunkt, das Leitvermögen und die Zersetzungsspannung bestimmt. — Das Natriumamid unterliegt in Gegenwart von O<sub>2</sub> der Autoxydation und geht dabei etwa zur Hälfte in Nitrit über, während die andere Hälfte durch das entstehende Wasser in Natriumhydroxyd und Ammoniak verwandelt wird. Primär bildet sich, wie Schrader<sup>63)</sup> gefunden hat — sofern der Sauerstoff nicht ganz trocken und dann überhaupt unwirksam ist —, ein gelbrotes, an trockener Luft beständiges „Moloxyd“, etwa NaNH<sub>2</sub> · O<sub>2</sub>, dessen Lösung Superoxydreaktionen zeigt. Bei erhöhter Temperatur konnten etwa 10% dieses Primoxydes erhalten werden.

Mehrere Doppelamide der Alkalimetalle hat Franklin<sup>64)</sup> im Anschluß an frühere ähnliche Untersuchungen hergestellt; er beschreibt die Verbindungen: NaNH<sub>2</sub> · 2KHNH<sub>2</sub> — NaNH<sub>2</sub> · RbNH<sub>2</sub> — NaNH<sub>2</sub> · 2RbNH<sub>2</sub> — LiNH<sub>2</sub> · 2KHNH<sub>2</sub> — LiNH<sub>2</sub> · RbNH<sub>2</sub>, die mehr oder weniger gut kristallisiert sind und durch Einwirkung der entsprechenden Metalle oder Amide in flüssigem Ammoniak erhalten werden können. Franklin zieht für diese Stoffe die Formulierung [Na(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]K<sub>2</sub> usw. vor, indem er sie als „Ammonosalze“ betrachtet, ganz wie er früher Ba(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>KNH<sub>2</sub> als [Ba(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]K, Kaliumammonobariat, auffaßte.

Im Rahmen einer vor längerer Zeit begonnenen Versuchsreihe „Die Natur der Nebenvabenzenen“, von der später noch die Rede sein wird, hat F. Ephraim<sup>65)</sup> auch die Polyhalogenide von Calcium und Rubidium in den Kreis der Betrachtung gezogen. Die Messung der Dampfspannungen dieser Verbindungen hat ergeben, daß die absolute Dissoziationstemperatur T (bei der der Dissoziationsdruck = 760 mm ist) gewisse Regelmäßigkeiten zeigt, so daß sich die Stabilität dieser Verbindungen — gemessen an T — rechnungsmäßig vorausbestimmen läßt. Ist v das Atomvolumen des Alkalimetalls, so wird T/Vv bei analogen Verbindungen von Rubidium und Calcium gleich. Ferner ist für sämtliche Verbindungen (XJ<sub>3</sub> — XBr<sub>3</sub> — XI<sub>2</sub>Br — XJ<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> — XC<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> — XCl<sub>2</sub>Br) der Quotient T<sub>Ca</sub>:T<sub>Rb</sub> = 1,12. Aus diesen Regeln lassen sich auch Schlüsse über die Stabilität der Polyhalogenide anderer Alkalimetalle ziehen. Die Arbeit enthält eine Anzahl neuer Be-

<sup>61)</sup> Z. Elektrochem. 26, 323 [1920]. <sup>62)</sup> Z. Elektrochem. 24, 261 [1918].

<sup>63)</sup> Z. anorg. Chem. 108, 44 [1919]. <sup>64)</sup> Journ. Phys. Chem. 23, 36 [1919].

<sup>65)</sup> Ber. 50, 1069 [1917].

obachtungen über die Herstellung und Eigenschaften der untersuchten Rubidium- und Caesiumsalze.

Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf trockene Alkalijodide scheidet sich nach Rae<sup>66)</sup> zuerst Jod aus, als Endprodukt entstehen die gelben Verbindungen  $\text{MeJCl}_4$ , von denen erhalten wurden:  $\text{LiJCl}_4 \cdot \text{x} \cdot \text{q}$  —  $\text{NH}_4\text{JCl}_4$  —  $\text{NaJCl}_4$  —  $\text{KJCl}_4$  —  $\text{RbJCl}_4$  und  $\text{CsJCl}_4$ . Diese Stoffe, die man gewöhnlich als  $\text{MeCl}_4\text{JCl}_4$  auffaßt, sind bereits früher auf verschiedenen Wegen dargestellt worden.

Während man über die auf trockenem Wege herstellbaren Polysulfide von Rubidium und Caesium durch Versuche von Biltz und Wilke-Dörfurt (1916) unterrichtet war, fehlten bislang über die entsprechenden Verbindungen von Kalium und Natrium zuverlässige Messungen. Thomas und Rule<sup>67)</sup> haben diese Lücke ausgefüllt, indem sie die Systeme  $\text{Na}_2\text{S}-\text{S}$  und  $\text{K}_2\text{S}-\text{S}$  nach dem Verfahren der thermischen Analyse untersucht. Die erhaltenen Schmelzpunktslinien bestehen aus mehreren Ästen mit ausgesprochenen Maximis, deren jedes die Existenz einer bestimmten Verbindung erweist.

	$\text{Na}_2\text{S}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_3$	$\text{Na}_2\text{S}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_5$
Smp. (Erp.)	445,0°	223,5°	275,0°	251,8°
Kaliumpolysulfide	$\text{K}_2\text{S}_2$	$\text{K}_2\text{S}_3$	$\text{K}_2\text{S}_4$	$\text{K}_2\text{S}_5$

	$\text{K}_2\text{S}_6$	$\text{K}_2\text{S}_7$	$\text{K}_2\text{S}_8$	$\text{K}_2\text{S}_9$
Smp. (Erp.)	471,0°	252,0°	> 145,0°	206,0°

Die Schmelzpunktslinie der Kaliumsulfide ist denen der Caesium- und Rubidiumsulfide ähnlich, weicht aber von der des Natriumsulfide ab; auch in Aussehen und Eigenschaften unterscheiden sich die letzten von den übrigen, ebenso im Fehlen der schwefelreichsten Verbindung. Daß die einfache Formel  $\text{Me}_2\text{S}_x$  richtig ist, ergibt sich aus ebulloskopischen Beobachtungen. Die Schmelzpunktsbestimmungen liefern auch Anhaltspunkte für die Konstitution der Polysulfide. Nach diesen Bestimmungen von Thomas und Rule scheint das von Friedrich<sup>68)</sup> aufgestellte Zustandsdiagramm der Natriumpolysulfide, in dem noch einige weitere Verbindungen aufgeführt sind, nur z. T. richtig zu sein.

Die klassischen Untersuchungen von van't Hoff und seinen Schülern über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, die für die chemische, wie für die geologische Forschung von gleicher Wichtigkeit sind, gehören zu den Schriften, die überall mit Ehrfurcht genannt und sehr gelobt, aber wenig gelesen werden. In der Tat konnte man bisher weder in einem großen noch in einem kleinen Lehrbuch eine zusammenhängende Darstellung ihrer Ergebnisse finden, und so ist ihre Kenntnis immer noch auf einen kleinen Kreis von Spezialisten beschränkt geblieben. Auf Grund einer früher von ihm vorgeschlagenen neuen Darstellungsform hat E. Jänecke<sup>69)</sup> es nun unternommen, in vier umfangreichen Abhandlungen eine „Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze“ zu geben, wobei die erforderlichen graphischen Verfahren eine besonders eingehende Berücksichtigung finden. Leider muß ich die Befürchtung aussprechen, daß Jäneckes Schriften das Schicksal der van't Hoff'schen Abhandlungen teilen werden; bei der großen Arbeitsleistung, die darin steckt, wäre das zu bedauern, besonders im Hinblick auf die erhebliche Bedeutung dieser Forschungen für die Kaliindustrie; es wäre zu wünschen, daß für die Ausnutzung dieser Schätze bald ein gut gangbarer Weg gefunden würde.

Ganz ähnliche Ziele, wie sie van't Hoff für die Mineralien der Kalisalzlager erreicht hat, verfolgen die Untersuchungen des Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution in Washington für die silicatischen Mineralien; es werden die Bildungsbedingungen der chemisch gut definierten Silicate genau ermittelt, um aus ihnen Schlüsse über die geologische Entstehung ableiten zu können. — Über das System  $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$  berichten G. W. Morey u. C. N. Fenner<sup>70)</sup>; zwischen 200° und 1000° können außer Quarz die folgenden Kaliumsilicate neben Lösungen als feste Phasen auftreten:

$\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ , Smp. 1041°, flache Tafeln, durch Wasser nicht zersetztlich;  $\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , schlecht krist. doppelbrechend, von W. zers.;  $\text{KHSi}_3\text{O}_5$ , Smp. ca. 515°, Tafeln, von W. erst bei 400° zers.;  $\text{K}_2\text{SiO}_5$ , hygroskopische, doppelbrechende Kristalle, wasserlöslich; stabile feste Phase im Syst.  $\text{K}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  von 610—966° (Smp.);

$\text{K}_2\text{SiO}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , wasserlösliche Kristalle; stabile Phase im genannten System von 370—610°;

$\text{K}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wasserlösliche, doppelbrechende Kristalle, geht bei 370° in 0,5-Hydrat über. — Die Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen diesen Stoffen, ihren Lösungen und der Dampfphase in den bezeichneten Temperaturgebieten und bei verschiedenen Drucken bildet den Hauptteil dieser Untersuchungen, die ein unwegsames Gebiet anorganischer Forschung erschlossen und in Kulturland verwandelt haben. Von verwandten Arbeiten aus demselben Institut wird später noch zu sprechen sein. — Reines Lithium-metasilicat,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hat Vesterberg<sup>71)</sup> dargestellt durch Auflösen von schwach getrockneter Kieselsäure in kalter, überschüssiger Lithiumhydroxydlösung und Erwärmen der klaren Lösung auf 80°. Die kalte Lithiumhydroxydlösung vermag bis zu 3,4 Mole  $\text{SiO}_2$  auf 1LiOH aufzunehmen; warme Lithionlauge löst Siliciumdioxyd nicht auf.

Von den wenigen freien Plätzen des periodischen Systems, deren rechtmäßige Besitzer noch nicht aufgefunden sind, gehört einer mit

<sup>66)</sup> J. ch. S. Lond. 113, 980 [1918]. <sup>67)</sup> J. ch. S. Lond. 111, 1063 [1917].

<sup>68)</sup> Metall u. Erz 11, 79 [1914].

<sup>69)</sup> Z. anorg. Chem. 100, 161 u. 176 [1917]; 102, 41 [1918]; 103, 1 [1918].

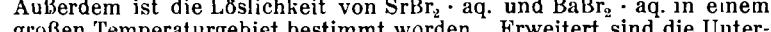
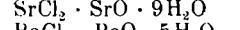
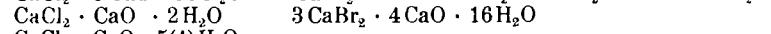
<sup>70)</sup> J. Am. ch. S. 39, 1173 [1917]. <sup>71)</sup> Z. anorg. Chem. 110, 48 [1920].

der Ordnungszahl 87 einem Element der Alkaligruppe, dessen Atomgewicht höher als das des Caesiums ist und das wegen vorläufig Ekakaesium benannt wird. L. M. Dennis und R. W. G. Wykoff<sup>72)</sup> haben versucht, aus dem caesiumreichen Pollucit durch verschiedenartige Fraktionierung der darin enthaltenen Alkalimetalle und spektroskopische Untersuchung der Fraktionen das unbekannte Element aufzufinden, aber ihre Bemühungen sind ohne Erfolg geblieben. —

**Silber.** Einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis der Silverbverbindungen, dessen Hauptgewicht allerdings auf dem Gebiet der physikalischen Chemie liegt, verdanken wir Tubandt und Eggert<sup>73)</sup>, die das elektrische Leitvermögen von festen Silber-, Blei- und Kupfersalzen studiert haben. Eine einwandfreie Entscheidung der Frage, ob die Halogenverbindungen dieser Elemente metallisch oder elektrolytisch leiten, war bisher nicht möglich, weil sich bei Stromdurchgang durch die festen Stoffe schnell aus dem kathodisch abgeschiedenen Metall Fäden bilden, die einen metallischen Kurzschluß hervorrufen. Tubandt und Eggert haben nun beobachtet, daß beim regulären Silberiodid, der oberhalb 141° stabilen Form, dieser Übelstand nicht eintritt, sondern das Silber sich in kompakter, gut wägbarer Form abscheidet. Daher konnten sie zunächst in diesem Falle den sicheren Nachweis bringen, daß Jodsilber (reg.) den Strom rein elektrolytisch leitet und daß für diesen Vorgang das Faradaysche Gesetz streng gilt. Indem sie nun den geistreichen Kunstgriff anwandten, bei anderen Salzen eine „Zwischenkathode“ von reg. Jodsilber anzubringen, die die Bildung metallischer Strombahnen verhindert, gelang es ihnen, auch für hexagonales AgJ, für AgBr, AgCl, PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> zu zeigen, daß die Stromleitung elektrolytisch nach dem Faradayschen Gesetz erfolgt. Für Cu<sub>2</sub>J<sub>2</sub> steht aber die Entscheidung noch aus.

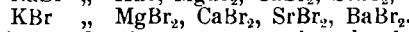
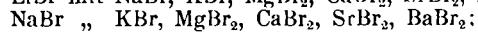
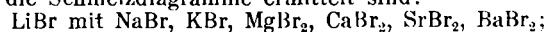
**2. Gruppe. Erdalkalimetalle.** Doppelsalze, die Erdalkalimetalle als negativen Bestandteil enthalten, sind nicht gerade häufig, es mag daher verzeichnet werden, daß Jamieson<sup>74)</sup> aus wässriger Lösung die Verbindungen  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CsCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{SrCl}_2 \cdot 5\text{CsCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  erhalten hat; die letzte Formel dürfte wohl auf  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{CsCl} \cdot \text{aq}$  zu vereinfachen sein. Mit dem stärker basischen Barium sowie aus Erdalkalibromiden und CsBr waren Doppelsalze nicht zu erhalten.

Die Zusammensetzung der Oxyhaloide der Erdalkalimetalle bilden den wichtigsten Teil einer Untersuchung, die J. Milikan<sup>75)</sup> über die heterogenen Gleichgewichte der Systeme  $\text{MeO}-\text{MeX}-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) ausgeführt hat. In den meisten Fällen ist die Löslichkeitstotherme bei 25° festgestellt worden, mehrfach sind auch andere Temperaturen berücksichtigt. Aus den Isothermen ergab sich eindeutig die Existenz der folgenden Oxyhaloide:



Außerdem ist die Löslichkeit von  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{aq}$ . und  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{aq}$ . in einem großen Temperaturgebiet bestimmt worden. Erweitert sind die Untersuchungen in der zweiten Arbeit durch die Festlegung der Isothermen der Systeme  $\text{MeCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MeO}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ). Die Versuche sind in der bekannten gründlichen Weise der holländischen Schule Roozeboom-Schreinemakers durchgeführt und bieten viel quantitatives Material von dauerndem Wert.

Die von Tammann für die Untersuchung von Legierungen ausgearbeitete thermische Analyse, die sich so überaus fruchtbar erwiesen hat, ermöglicht auch die Feststellung, ob sich aus einem geschmolzenen Salzgemisch die Komponenten einzeln, in Mischkristallen oder als Verbindungen abscheiden, und erlaubt gleichzeitig, die Zusammensetzung der Verbindungen, die Grenzen der Mischbarkeit usw. zu ermitteln, woraus sich dann für den Vergleich der Elemente wertvolle Anhaltspunkte ergeben. Der großen Zahl der nach diesem Verfahren durchgeführten Untersuchungen schließt sich eine Arbeit von Kellner<sup>76)</sup> über die binären Systeme aus den Bromiden der Alkali- und Erdalkalimetalle an, in der für die folgenden Salzgemische die Schmelzdiagramme ermittelt sind:



Die thermischen Bestimmungen wurden durch optische Prüfung des Kleingefüges der erstarrten Schmelzen vervollständigt, wobei sich übereinstimmend die Existenz der folgenden Doppelsalze ergab:  $2\text{SrBr}_2 \cdot \text{LiBr} - 2\text{CaBr}_2 \cdot \text{NaBr} - \text{MgBr}_2 \cdot 2\text{KBr} - \text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr} - \text{CaBr}_2 \cdot \text{KBr} - \text{SrBr}_2 \cdot 2\text{KBr} - 2\text{SrBr}_2 \cdot \text{KBr} - \text{BaBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$ . In allen übrigen Gemischen kristallisierten die Komponenten entweder unverändert oder als Mischkristalle aus. Beachtenswert ist besonders die große Neigung des Kaliums zur Bildung von Verbindungen, die sich ja auch bei der Bildung von Doppelsalzen aus Lösungen deutlich zeigt. — Aus der Zusammenstellung der Schmelzpunkte der untersuchten Bromide ergibt sich, daß über diese Konstanten noch eine bemerkenswerte Unsicherheit herrscht; leider hat K. es unterlassen, sich kritisch mit den älteren Bestimmungen auseinanderzusetzen. — Während in den drei zuletzt besprochenen Arbeiten die Gleich-

<sup>72)</sup> J. Am. ch. S. 42, 985 [1920] und Z. anorg. Chem. 112, 262 [1920].

<sup>73)</sup> Z. anorg. Chemie 110, 196 [1920].

<sup>74)</sup> Am. J. sc. (Sill) 4, 43, 67 [1918].

<sup>75)</sup> Z. phys. Chem. 92, 59 u. 496 [1917].

<sup>76)</sup> Z. anorg. Chem. 99, 137 [1917].

gewichtslehre zur Lösung rein wissenschaftlicher Fragen verwendet wurde, zeigen Terres und Brückner<sup>77)</sup> in einer Studie über die Einwirkung von Wasser auf Bariumsulfid, wie sie erfolgreich zur Aufklärung technischer Probleme herangezogen werden kann. Bei der Gewinnung von Bariumverbindungen spielt die Umwandlung des durch Reduktion von Bariumsulfat erhaltenen Bariumsulfides durch Wasser in Bariumhydroxyd eine wesentliche Rolle. Die systematische Durchprüfung dieser Reaktion, d. h. der Auslaugung von Schwefelbarium mit Wasser, zeigte, daß der Gehalt der Lösung mit der Temperatur stark ansteigt, und daß ungefähr gleiche Mengen von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  in den Lösungen enthalten sind. Da jedoch Sättigung an Bariumhydroxyd nicht besteht, so mußte vornehmlich ein „Zwischensalz“ im Bodenkörper und Lösung vorhanden sein, das sich aus den Komponenten  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  bildet. In der Tat gelang es auf verschiedenen Weisen, dies Zwischensalz zu erhalten und als  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{SH})$  zu bestimmen. Das Barium-hydroxy-hydrosulfid (basisches Bariumsulfhydrat) wird je nach den Bedingungen der Herstellung von etwas wechselnder Zusammensetzung, meist mit einem Überschluß an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  erhalten; seine Lösungen enthalten aber unter  $60^\circ$  die Komponenten in ganz anderem Verhältnis als in der festen Verbindung; es wird also durch Wasser zersetzt. Eine einheitliche Auffassung aller Beobachtungen wurde ermöglicht, als die Löslichkeitsisothermen des Systems  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — $\text{Ba}(\text{SH})_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  aufgenommen und daraus das räumliche Zustandsdiagramm hergestellt wurde. Dies läßt erkennen, daß das  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{SH})$  ein breites, mit steigender Temperatur zunehmendes Existenzgebiet besitzt, so daß also gesättigte Lösungen von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  nebeneinander nicht möglich sind, sondern nur gleichzeitig Sättigung an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{SH})$  oder  $\text{Ba}(\text{SH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{SH})$  eintreten kann. Rein kann das Zwischensalz — das sich wie ein normales Doppelsalz verhält — nur oberhalb  $60^\circ$  durch Kristallisation gewonnen werden, unterhalb dieser Temperatur ist es im Umwandlungsintervall. Auf Grund dieser Sachlage und der besonderen Form des Löslichkeitsdiagrammes kommen die Verfasser zu dem Schluß, daß es nicht möglich ist, aus dem beim Laugen von  $\text{BaS}$  zuerst entstehenden  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{SH})$  durch Kristallisation  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in wirtschaftlicher Weise zu gewinnen. Mit dieser Feststellung findet eine ganze Reihe technischer Versuche Aufklärung und Abschluß; die Verfahren, bei denen man das Barium durch Kohlendioxid fällt oder den Schwefel durch Metalle entfernt, werden durch diese Untersuchung natürlich nur mittelbar berührt. — Beim Strontiumsulfid erfolgt die Zersetzung durch Wasser — eine technisch wichtige Reaktion — anders als beim Bariumsalz. Es bildet sich kein basisches Hydrosulfid, sondern glatt  $\text{Sr}(\text{SH})_2$  und  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und die Trennung durch Kristallisation geht ohne weiteres vonstatten. Terres und Brückner<sup>78)</sup> haben auch diese Reaktion und die Löslichkeitsverhältnisse des Systems  $\text{Sr}(\text{SH})_2$ — $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  untersucht, die die praktischen Erfahrungen völlig bestätigen. Es fehlt hier das Zwischensalz, und das Raummodell zeigt insbesondere, daß alle durch Auslaugen von  $\text{SrS}$  mit Wasser entstehenden Lösungen nur mit Strontiumhydroxyd im Gleichgewicht sind, und daher nur dies auskristallisieren lassen. Daß zwei so ähnliche Elemente, wie Barium und Strontium sich bei einer einfachen Reaktion so verschieden verhalten, war eigentlich nicht zu erwarten, und die quantitative Feststellung dieser Tatsache ist deswegen ein wertvoller Fortschritt.

Die langjährigen Arbeiten im Geophysikalischen Laboratorium der Carnegie-Institution in Washington über die Bildungsverhältnisse der Mineralien, die aus den Oxyden  $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  entstehen, sind nun nach Abschluß der Untersuchungen über die sechs binären Systeme:  $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  soweit fortgeschritten, daß sich das Verhalten der ternären Systeme überblicken läßt. Über das Schmelzdiagramm von  $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  haben Rankin und Merwin bereits 1916 berichtet, und dieselben Forscher besprechen jetzt<sup>79)</sup> das System  $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ . Nach bereits bekannten Verfahren wird festgestellt, welche festen Stoffe sich aus den Schmelzen der Dreikomponentengemische abscheiden, mit anderen Worten, es werden die Schmelzpunktsflächen aller festen Phasen dieses Systems ermittelt. Außer den drei Komponenten und den bereits von den binären Systemen her bekannten Verbindungen  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (Forsterit),  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (Klinoenstatit),  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (Spinell),  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (Sillimanit) tritt hier noch die ternäre Verbindung  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  (Endglied der Cordieritreihe) auf, die in zwei Formen kristallisiert und ebenso wie Klinoenstatit beim Schmelzen zerfällt. Die beste Übersicht über das gesamte Versuchsmaterial ergibt das räumliche Modell, das zeichnerisch dargestellt ist. — In ganz ähnlicher Weise ist das ternäre System  $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{SiO}_2$  von Ferguson und Merwin<sup>80)</sup> bearbeitet worden; in diesem treten (im Gleichgewicht mit Schmelze) die binären Verbindungen  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  auf, nicht aber  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . Die ternären Phasen sind  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (Diopsid) und  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . — Alle Arbeiten des Geophysikalischen Laboratoriums zeigen, was wissenschaftliche Organisation zu leisten vermag. Nachdem van't Hoff für die Kalisalzlager gezeigt hatte, wie man im Laboratorium den geologischen Verhältnissen nachspüren könne, war es kein neuer Gedanke mehr, auf ähnlichen Wegen auch

für die anderen Mineralien die Bildungsbedingungen aufzusuchen; aber die Art, wie dieser Gedanke im Laboratorium der Carnegie Institution durch die Zusammenarbeit des Physikers, Chemikers, Geologen, Mineralogen und Kristallgraphen verwirklicht wird, muß Bewunderung erregen. Aus der Organisation ist ein Organismus geworden, der wertvollste wissenschaftliche Leistungen schafft.

In ähnlicher Weise wie die Forscher des Geophysikalischen Laboratoriums hat sich seit einer Reihe von Jahren P. Niggli betätigt, der vom Standpunkte des Mineralogen die carbonathaltigen Systeme untersucht. Er berichtet neuerdings<sup>81)</sup> über die entwickelten Schmelzdiagramme von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot (\text{CaCl}_2)$  unter einem  $\text{CO}_2$ -Druck von 1 Atm. Die Ergebnisse sind in Kürze nicht wiederzugeben.

**Zink, Cadmium, Quecksilber.** Um die chemische Konstante von Zink und Cadmium ermitteln zu können, hat Braune<sup>82)</sup> die Dampfdruckkurven der beiden flüssigen Elemente in einem großen Temperaturbereich sowie auch die spezifischen Wärmen neu bestimmt. Die Dampfdruckmessungen erfolgten z.T. nach der Mitführungs-(Strömungs-)methode, bei höheren Drucken nach dem Siedeverfahren. Aus den erhaltenen Dampfdruckkurven ergibt sich für Zink der Siedepunkt (760 mm):  $906,5^\circ$  und für Cadmium:  $767,3^\circ$  C. Für die chemische Konstante wurde in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden für Zn:  $1,11 \pm 0,7$ , für Cd:  $1,54 \pm 0,2$ .

Die Sulfide von Zink, Cadmium und Quecksilber sind außerordentlich unter gewöhnlichem Druck nicht zu verflüssigen; Tiefe und Schleede<sup>83)</sup> konnten nun zeigen, daß das Schmelzen unter sehr hohem Druck bewirkt werden kann. Bei mehr als 100 Atm. Stickstoff schmilzt Zinksulfid bei  $1800$ — $1900^\circ$ , die geschmolzene Masse besteht aus Kristallen der hexagonalen Form. Cadmiumsulfid schmilzt unter 100 Atm. bei etwa  $1750^\circ$  und Quecksilbersulfid unter 120 Atm. bei  $1450^\circ$ ; das erste ist nach dem Schmelzen dunkelbraun, das letzte stahlgrau, färbt sich aber durch leichtes Reiben rot. Dieselben Autoren<sup>84)</sup> haben auch nachgewiesen, daß geschmolzenes Zinksulfid stets phosphoreszieren kann, während das ungeschmolzene diese Erscheinung nur zeigt, wenn es mit gewissen Schmelzmitteln erhitzt wurde.

Die Löslichkeit von Zinkcarbonat in Wasser, das mit Kohlendioxid bis zu 30 Atm. Druck gesättigt ist, hat H. J. Smith<sup>85)</sup> bestimmt. Die Auflösung erfolgt als  $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$  und es ergibt sich Konstanz nach dem Massenwirkungsgesetz für den Ausdruck

$$\alpha \propto \frac{[\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2]}{\sqrt[3]{[\text{H}_2\text{CO}_3]}} = K = \sqrt[3]{\frac{K_1 K_3}{4 K_2}},$$

in dem  $\alpha$  den Dissoziationsgrad von  $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$  bedeutet, während  $K_1[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]$ ,  $K_2[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]$  und  $K_3 = [\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  ist.  $K_3$ , das Löslichkeitsprodukt von  $\text{ZnCO}_3$ , wurde für  $25^\circ$  zu  $21 \cdot 10^{-12}$  gefunden.

Das bisher unbekannte wasserfreie Mercurifluorid,  $\text{HgF}_2$ , haben Ruff und Bahlau<sup>86)</sup> auf verschiedenen Wegen aus  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  erhalten; es bildet weiße Oktaeder vom Smp.  $645^\circ$  und Kp. (760)  $650^\circ$ . Der Dampf ist höchst angreifend und reagiert heftig mit vielen Metallen; von Wasser wird es hydrolysiert. — Eine farblose Form von Mercurijodid hat Tammann<sup>87)</sup> aufgefunden; sie entsteht, wenn man  $\text{HgJ}_2$  bei  $300^\circ$  bis  $500^\circ$  verdampfen läßt und den Druck des Dampfes auf 0,1 Atm. erniedrigt. Hierbei kondensiert sich ein farbloser Schnee, der alsbald wieder in die gewöhnliche rote Form des Quecksilberjodids übergeht.

**3. Gruppe. Aluminium.** Das Raumlattice des Aluminiums hat Scherrer<sup>88)</sup> durch Röntgenspektroskopie bestimmt. Aluminium kristallisiert kubisch, seine Atome sind in einem einfachen, flächenzentrierten Gitter angeordnet; die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt  $4,07 \times 10^{-8}$ . Hiernach hat Aluminium dieselbe Gitteranordnung wie Kupfer, Silber, Gold und Blei. — Über Reinigung und Prüfung des Aluminiums berichten F. und W. Mylius<sup>89)</sup> in einer umfangreichen Arbeit. Das Reinaluminium des Handels hat wenigstens 98% Aluminim; aus besonders gereinigten Ausgangsmaterialien ließ sich sogar industriell ein Metall von 99,6% herstellen. Infolge der chemischen Eigenart des Elementes ist aber nach den sonst üblichen Verfahren eine weitere Reinigung des technischen Produktes nicht möglich. Die Beobachtung, daß beim langsamen Erstarren von flüssigem „Reinaluminium“ sich die Verunreinigungen (Fe u. Si) im letzten Teil der Schmelze anreichern, ließ sich zur Reinigung derart verwenden, daß körnig erstarrtes Metall wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt wurde, wobei die unreineren „Kittmassen“ verschwanden und reinere Körner übrigblieben. Das Metall von 99,6% läßt sich durch Teilkristallisation oder besser durch Teilschmelzung im Wasserstoffstrom weitgehend reinigen, indem im letzten Fall eine niedriger schmelzende Fremdstofflösung abfließt. — Wegen der Verschiedenheit der technisch verwendeten Aluminiumsorten gegen die Einflüsse, denen sie beim Gebrauch ausgesetzt sind, wurden Verfahren gesucht, um das Verhalten des Metalles in der Praxis bereits vor seiner Verarbeitung beurteilen zu können. Bei der Oxydation mit natriumchloridhaltiger Wasserstoff-peroxydlösung läßt sich bei nötiger

<sup>77)</sup> Z. Elektrochem. 26, 1 [1920]. <sup>78)</sup> Z. Elektrochem. 26, 25 [1920]. <sup>82)</sup> Z. anorg. Chem. 111, 109 [1920].

<sup>79)</sup> Ber. 53, 1717 [1920]. <sup>83)</sup> Ber. 53, 1721 [1920].

<sup>80)</sup> J. Am. ch. S. 40, 883 [1918]. <sup>86)</sup> Ber. 51, 1752 [1918].

<sup>81)</sup> Z. f. anorg. Chem. 109, 213 [1920]. <sup>88)</sup> Phys. Z. 19, 23 [1918].

<sup>82)</sup> Z. f. anorg. Chem. 114, 27 [1920].

Vorsicht aus dem Gewichtsverlust der Probekörper ein Schluß auf das Verhalten des Materials gegen meteorologische Einflüsse ziehen. Noch einfacher und zuverlässiger ist die „kalorimetrische Salzsäureprobe“, bei der bestimmt gefornite Metallstücke mit verdünnter Salzsäure (100 g/l) übergossen und der Verlust auf der Temperaturänderung während einer Stunde gemessen und der Gewichtsverlust bestimmt wird; der Temperaturanstieg ist um so steiler, je unreiner das Metall; sehr reines Aluminium wird auch von 20° wasseriger Salzsäure nur schwierig gelöst. Oxydations- und Salzsäureprobe führen im allgemeinen zu denselben Ergebnissen bei der Beurteilung der Angriffbarkeit des Aluminiums.

Die röntgenspektroskopische Untersuchung einiger Alaune ist von Vegard und Schjelderup<sup>90)</sup> durchgeführt worden und ergab, daß die Atome sowohl des 3- wie des 1-wertigen Metalls in flächenzentrierten Gittern angeordnet sind; auch die Lage der Schwefel- und Sauerstoffatome folgt eindeutig aus den Beobachtungen, läßt sich aber nicht in Kürze beschreiben. Für den Chemiker ist besonders wichtig die Feststellung, daß die Wassermoleküle der Alaune — typisches Kristallwasser! — für die Stabilität des vorhandenen Gitters eine notwendige Bedingung sind.

Um über die „hydrolytische Spaltung der Alkalialuminates“ näheren Aufschluß zu erhalten, hat Fricke<sup>91)</sup> Methoden ausgearbeitet, die durch Potentialmessungen die OH-Konzentration starker Alkalilaugen zu bestimmen gestatten; es zeigt sich hierbei, daß der OH-Gehalt von konz. NaOH- und KOH-Lösungen wesentlich verschieden ist. Zur Herstellung von konz. Aluminatlösungen, die 1 Al auf 1 KOH enthalten, löst man Aluminiumgrieß in konz. Alkalilauge auf. Die hydrolytische Spaltung des gelösten Aluminates verläuft langsam. Die Verfolgung dieser Reaktion durch Titration führt zu dem Schluß, daß  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nicht als schwache Säure zu betrachten ist. Aus starken Aluminatlösungen scheidet sich spontan Aluminiumhydroxyd  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ab, das als kristallisiert bezeichnet wird; es ist aber meist nicht kristallisiert und zeigt die Erscheinung des Alterns, indem seine Löslichkeit in Laugen mit der Zeit stark abnimmt; die Geschwindigkeit des Alterns ist der OH-Konzentration proportional. Aus Potentialmessungen und anderen Beobachtungen an alten Aluminatlösungen ergibt sich, daß diese viel kolloidale Tonerde in verschiedenen Alterungszuständen enthalten; hierdurch findet auch das Bayersche „Ausrührverfahren“ bei der Verarbeitung von Bauxit seine Erklärung: der Zusatz von Tonerde liefert die „Koagulationszentren“, die eine beschleunigte Koagulation des Tonerdekolloids bewirken.

**Gallium, Indium.** Aus einem bleihaltigen Rückstand der Bartlesville-Zinc Co. (U. S. A.) wurde bei mäßiger Wärme die Ausscheidung von Metalltröpfchen beobachtet, die nach der näheren Untersuchung von Browning und Uhler<sup>92)</sup> aus Gallium mit 10% Indium bestanden, der Rückstand enthielt 3% Ga + In. Die Trennung des Galliums von Indium ließ sich elektrolytisch oder durch Teilkristallisation der Alaune bewirken; die Eigenschaften des metallischen Galliums wurden untersucht. — In einer zweiten Mitteilung beschreiben dieselben Verfasser<sup>93)</sup> die Verarbeitung des Rohmaterials, die Trennung des Galliums von Indium durch Natriumhydroxyd (worin In[OH]<sub>3</sub> unlöslich ist) die elektrolytische Gewinnung von Ga aus alkalischer Lösung, sowie einige weitere Trennungsverfahren Ga, In und Zn. — Die oben erwähnte Legierung haben auch Dennis und Bridgman<sup>94)</sup> zu einer eingehenden Studie über das Gallium verwandt. Als Vorbereitung für die Trennung von Indium und Zink wurden Funken- und Bogenspektren der drei Elemente sowie die Zuverlässigkeit ihres spektroskopischen Nachweises — die sehr groß ist — ermittelt. Die Reinigung des Galliums erfolgte durch elektrolytische Abscheidung als Metall aus schwach saurer Sulfatlösung von Gallium, Indium und Zink, wobei das letzte ganz beseitigt wird, während vom Indium nur geringe Mengen im Gallium bleiben. Nach einer Besprechung der Bestimmungs- und Trennungsverfahren des Galliums, sowie der vollständigen Analyse von Gemischen, die Gallium, Indium, Zink und Aluminium enthalten, werden Darstellung und Eigenschaften von Galliumselenat,  $\text{Ga}_2[\text{SeO}_4]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und Gallium-Caesiumselenat,  $\text{GaCs}_2[\text{SeO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (ein typischer Alaun) behandelt und Löslichkeitsbestimmungen von Ammonium- und Galliumsulfatalaun mitgeteilt. — Die Reinigung des Galliumchlorids und seine Analyse haben Richards, Graig und Sameshima<sup>95)</sup> durchgeführt; die Reinigung erfolgt durch Teil-Destillation und -Sublimation des Galliumtrichlorids, das flüchtiger ist als die verunreinigenden Chloride, zum Teil im Chlorstrom, zum Teil im Vakuum; auf diese Weise konnte spektroskopisch reines Galliumtrichlorid erhalten werden, dessen Chlorgehalt bestimmt wurde. Hieraus ergibt sich das Atomgewicht von Gallium zu 70,10. Die oben erwähnte Methode zur Trennung von Gallium und Indium durch Natronlauge ist nach Richards und Boyer<sup>96)</sup> unvollkommen; besser wirkt die elektrolytische Trennung des Galliums, das in der Spannungsreihe zwischen Indium und Zink steht. Unter besonderen Bedingungen ließ sich alles Indium mit wenig Gallium abscheiden und die Hauptmenge von Gallium dann in schwach saurer Lösung — frei von Zink — ausfällen. Das so erhaltene Metall hatte den Schmelzpunkt 30,8° und bei dieser Temperatur in fester

Form die Dichte 5,885, in flüssiger Form aber 6,081; Gallium zeigt also beim Verflüssigen Kontraktion (wie Eis und Wasser). Auch die Kompressibilität des Galliums würde ermittelt; sie fügt sich der Kurve der Kompressibilitäten der anderen Elemente gut ein. — Die Gewinnung von Gallium (und Germanium) aus einem besonderem Zinkoxyd beschreiben Fogg und James<sup>97)</sup>; sie haben aus 100 Pfund Zinkoxyd 60 g der rohen Hydroxyde abscheiden können. Die Auffindung von einigermaßen ergiebigen Quellen für Gallium in den Vereinigten Staaten von Amerika ist nicht ganz unwichtig; denn mit einem Metall, das bei 30° unter Kontraktion schmilzt, bei 1600° (im Vak.) siedet und edler als Zink ist, könnte man im Laboratorium und sehr wahrscheinlich auch in der Technik (als flüssiges Metall mit geringem Dampfdruck, für leicht schmelzende Legierungen, für eine Galliumdampfamp) schon mancherlei erreichen — wenn man nur etwas davon bekäme. (Fortsetzung folgt.)

## Rundschau.

Eine Hochschule für technische Wissenschaft mit allen Rechten einer Universität, auch mit dem der Verleihung des Doktorats soll nach Zeitungsmeldungen in Weimar gegründet werden. Nach anderen Nachrichten bewirbt sich auch die Stadt Eisenach darum, diese Hochschule in ihren Mauern aufzunehmen zu dürfen. Wie wir von anderer Seite hören, soll aber doch der Plan an der Finanzfrage scheitern, da die thüringische Industrie, die die Mittel zur Gründung und Unterhaltung hergeben soll, sich hierzu nicht verstehen will. Wir können dies unter Berücksichtigung aller Verhältnisse nur begrüßen. Die Errichtung einer mit allem modernen wissenschaftlichen Rüstzeug versehenen technischen Hochschule würde so außerordentliche Kosten verursachen, daß bestenfalls doch nur etwas sehr Unvollkommenes dort zustande kommen würde. Auch ist die Bedürfnisfrage zu verneinen.

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Es wurden berufen: A. H. Hale als Dozent für Pharmazie an die Chulalongkorn Universität, Bangkok; Prof. Dr. A. Stock, Berlin-Dahlem, als Ordinarius der Chemie an die Universität Jena als Nachfolger von Geheimrat Knorr.

Dr. J. M. Bell ist als Nachfolger von Dr. F. P. Venable zum Leiter der Abteilung für Chemie an der Universität von Nord-Carolina ernannt worden.

Prof. Dr. K. Neuberg, Berlin-Dahlem, hat die an ihn ergangene Berufung (vgl. Ang. Chem. 34, 564 [1921]) als o. Prof. der medizinischen Chemie an die Universität Nagoya in Japan abgelehnt.

Gestorben sind: Dr. J. Feigl, Vorsteher der chem. Abt. des Krankenhauses Hamburg-Barmbeck, am 20. 12. — Dr. C. Meyer, Handelschemiker in Hamburg, vor kurzem. — Fabrikbesitzer Chemiker O. Perutz am 18. Januar zu München. Sein Arbeitsgebiet war die Photochemie. — K. Sartori, Direktor der früheren Kölner-Werke der Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen-Niederrhein, am 6. 1. — Prof. Dr. V. Streuhal, Direktor des Physikalischen Instituts an der tschechischen Universität Prag, im Alter von 72 Jahren.

## Neue Bücher.

**Siemon und Wunschmann**, Physik und Chemie für Lyzeen und Höhere Mädchenschulen. Ausgabe A in Bandform. Erster Teil: Physik für die Klassen 3—1. Mit 239 Figuren und einer Spektraltafel. Zweiter Teil: Chemie für die Klassen 3—1. Mit 101 Figuren. Breslau 1921. Verlag Ferdinand Hirt.

1. Teil geb. M 25, 2. Teil M 15

<sup>97)</sup> J. Am. ch. S. 41, 947 [1919].

Am 6. Januar 1922 verschied nach kurzem Leiden

## Herr Direktor Karl Sartori.

Seit 1892 unserer Firma angehörend, hat er lange Jahre hindurch unsere früheren Kölner-Werke als Direktor mit Umsicht und Tatkräft geleitet und sein reiches Wissen in den Dienst der Gesellschaft gestellt. Wir werden ihm ein dauerndes, ehrendes Angedenken bewahren.

**Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer**  
Uerdingen-Niederrhein  
Der Aufsichtsrat. Der Vorstand.

<sup>90)</sup> Ann. Phys. (4), 54, 146 [1918]. <sup>91)</sup> Z. f. Elektrochem. 26, 129 [1920].  
<sup>92)</sup> Am. J. sc. (Sill) [4], 41, 351 [1916].  
<sup>93)</sup> Am. J. sc. (Sill) [4], 42, 389 [1916]. <sup>94)</sup> J. Am. ch. S. 40, 1531 [1918].  
<sup>95)</sup> Proc. Nat. Ac. Wash. 4, 387 [1918].  
<sup>96)</sup> Proc. Nat. Ac. Wash. 4, 388 [1918].