

halbkolloider Stoffe vorhanden. Im Anschluß an diese Versuche gibt der Verfasser eine ausführliche Übersicht über die kolloidchemischen Eigenschaften der Zinnsäure, ohne aber neues Versuchsmaterial dafür beizubringen.

**Blei.** Doppelfluoride des vierwertigen Bleis (richtiger Fluoroplumbate), bei deren Zersetzung unter gewissen Umständen Fluor entstehen soll (siehe oben), hat G. L. Clark<sup>108)</sup> durch Einwirkung von Flußsäure auf  $(\text{Pb}[\text{OH}]_6)\text{K}_2$  und  $(\text{Pb}[\text{OH}]_6)\text{Na}_2$  gut kristallisiert erhalten; ihre Zusammensetzung ist verschieden; während das Kaliumsalz (monoklin Nadeln) die Formel  $3 \text{KF} \cdot \text{HF} \cdot \text{PbF}_4$  besitzt, wurde das zersetzungslösere Natriumsalz (dicke Platten) als  $2 \text{NaF} \cdot \text{PbF}_4$  erkannt; das letzte soll für die Darstellung von Fluor geeigneter sein als das erste. Die auffällige Formel des Kaliumsalzes — die auch schon früher angegeben wurde — findet sich nun, wie aus einer Arbeit von Skrabal und Gruber<sup>109)</sup> hervorgeht, weder bei den Caesium- und Rubidiumsalzen von  $(\text{Pb}[\text{OH}]_6)\text{H}_2$  noch bei den entsprechenden Verbindungen von  $(\text{Sn}[\text{OH}]_6)\text{H}_2$  und  $(\text{Ge}[\text{OH}]_6)\text{H}_2$ . Diese haben vielmehr alle die normale Zusammensetzung:  $\text{Me}_2[\text{XF}_6]$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ge}$ ); sie werden aus der flußsauren Lösung der Komponenten — mit Ausnahme von  $\text{Cs}_2\text{GeF}_6$  — in tafeligen sechseitigen Säulen des hexagonalen Systems erhalten. Für die Kenntnis der Beziehungen von Zinn, Blei und Germanium ist diese Feststellung wertvoll.

Zur vielumstrittenen Frage nach der Existenz des Bleisuboxydes und seiner Salze bringt Denham<sup>110)</sup> neues Material, das vielleicht entscheidende Bedeutung hat.  $\text{Pb}_2\text{O}$  wird nach ihm erhalten beim Erhitzen von Bleioxalat im Vakuum bei  $375^\circ$ ; es wird von Jodmethyldampf bei höchstens  $262^\circ$  in gelbes  $\text{PbJ}_2$  verwandelt, das beim Kochen mit sauerstofffreiem Wasser kein  $\text{PbJ}_2$  liefert, und dessen Löslichkeit — aus dem Leitvermögen bestimmt — nur etwa ein Neuntel von der des  $\text{PbJ}_2$  beträgt. In ähnlicher Weise entsteht aus Bleisuboxyd und Äthylbromid (bei  $261^\circ$ ) oder Äthylchlorid (bei  $311^\circ$ ) Bleisubbromid oder Bleisubchlorid, deren Löslichkeit gleichfalls viel geringer gefunden wurde als die der Salze von  $\text{Pb}^{II}$ .  $\text{PbBr}$  und  $\text{PbCl}$  sind grau, an der Luft beständig, werden aber von Säuren in  $\text{PbX}_2$  und  $\text{Pb}$  zerlegt. Waren die Subsalze — wie vielfach angenommen — Gemische von Blei und  $\text{PbX}_2$ , so müßte natürlich auch ihre Löslichkeit der von  $\text{PbX}_2$  entsprechen.

Um die theoretische Aufklärung der Bleisulfidröstreaktion, d. h. der Reaktionen zwischen Schwefelblei und seinen Röstprodukten oder allgemeiner der Reaktionen im System  $\text{Pb}—\text{S}—\text{O}_2$  haben sich bereits früher Schenck und Raßbach sowie Reinders und Goudrian bemüht, ohne aber zur Übereinstimmung zu kommen. Schenck und Albers<sup>111)</sup> haben nun dies Problem nochmals experimentell untersucht; ihre Versuche sowohl wie die theoretischen Ansichten werden aber von Reinders<sup>112)</sup> sehr scharf kritisiert, so daß von endgültigen Ergebnissen über die höchst verwickelten Vorgänge noch nicht geredet werden kann.

**Germanium.** Für das bisher nur äußerst selten und in geringen Mengen gefundene Germanium hat G. H. Buchanan<sup>113)</sup> eine scheinbar verhältnismäßig ergiebige Quelle entdeckt. Bei der Verhüttung gewisser Zinkerze aus Joplin und Wisconsin verbleibt ein „Spelterrückstand“, und das aus diesem gewonnene  $\text{ZnO}$  enthält infolge Anreicherung bei der Verarbeitung des Erzes etwa  $0,25\%$  Ge; das ursprüngliche Erz scheint etwa  $0,01\%$  enthalten zu haben. Die Gewinnung des Germaniums erfolgte durch Destillation der salzsauren Zinklösung im Chlorstrom, wobei Arsen zurückbleibt, während  $\text{GeCl}_4$  übergeht, als Sulfid niedergeschlagen und weiter gereinigt werden kann. Da die Chemie des Germaniums infolge von Materialmangel bisher noch wenig ausgebaut war, so ist dieser Fund recht willkommen.

**Zirkonium.** In einer langen Reihe von Arbeiten hat E. Chauvenet (zum Teil gemeinsam mit Nicolle<sup>114)</sup>) über seine Untersuchungen der Fluoride, Chloride, Bromide, Nitrate und Sulfate des Zirkoniums berichtet. Zur Aufklärung der verwickelten Verhältnisse dieser Verbindungen sind außer der chemischen Analyse auch mannigfaltige physiko-chemische Messungen (Dichte, Leitvermögen, Gefrierpunkte der Lösungen, Lösungs- und Neutralisationswärmen) benutzt worden; doch stimmen die aus diesen Versuchen gezogenen Schlüsse bisweilen nicht mit den allgemein gültigen Auffassungen überein. Als leitender Gedanke der Ausführungen Chauvenets läßt sich der Satz herausschälen: Eine große Anzahl von Zirkonverbindungen, die bisher als neutrale oder basische Salze von  $\text{Zr}^{IV}$  betrachtet wurden, sind zweckmäßiger als Verbindungen des Zirkonyls ( $\text{ZrO}^{II}$ ) zu formulieren. — Von den Einzelergebnissen der Versuche seien die folgenden Hauptpunkte hervorgehoben: Das bekannte basische Chlorid,  $\text{Zr}_4\text{O}_6\text{Cl}_4$ , ist nicht als  $\text{ZrCl}_4 \cdot 3 \text{ZrO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , sondern als  $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zu schreiben. — Das aus sauren Fluoridlösungen kristallisierende Salz ist nicht  $\text{ZrF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sondern  $\text{ZrOF}_2 \cdot 2 \text{HF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aus diesem kann  $\text{ZrOF}_2$  erhalten werden, das als 2-Hydrat beim Verdünnen saurer Fluoridlösungen auftritt.

<sup>108)</sup> J. Am. ch. S. 41, 1477 [1919]. <sup>109)</sup> Monatsh. 38, 19 [1917].

<sup>110)</sup> J. chem. S. Lond. 111, 29 [1917]; 113, 249 [1918].

<sup>111)</sup> Z. anorg. Chem. 105, 145 [1919].

<sup>112)</sup> Z. anorg. Chem. 109, 12 [1920].

<sup>113)</sup> J. Ind. and Engin. Chem. 8, 585 [1916]; 9, Nr. 7; Chem. News 116,

53 [1917].

<sup>114)</sup> C. R. 164, 630, 727, 816, 864, 946 [1917]; 165, 25 [1917]; 166, 781, 821 [1918]; 167, 126 [1918]; Zusammenfassung: Ann. chim. (9) 13, 59 [1920].

$\text{ZrOBr}_3$  kann als 8- und 3,5-Hydrat auftreten; es geht bei  $70^\circ$  in  $\text{ZrOBr}_2 \cdot \text{ZrO}_2$  über. — Neutrales  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  war nicht darstellbar; vielmehr bildet sich immer  $\text{ZrO} \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , das nicht ohne Verlust von  $\text{HNO}_3$  zu entwässern ist; dieses Salz ist in gelöster Form als  $\text{Zr}((\text{OH})_3(\text{NO}_3))\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu betrachten; es wird langsam hydrolysiert: aus seiner verdünnten Lösung fällt  $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot \text{aq}$  aus. — Aus Zirkonsulfatlösungen ließen sich die folgenden Zirkonylsulfate gewinnen:

- |  |   |
|--|---|
| 1. $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ;                     | 2. $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ;                    |
| 3. $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ;  | 4. $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ; |
| 5. $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ; | 6. $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$   |

Nr. 1 ist nach seinen physikalischen Eigenschaften als  $(\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lösung enthalten; in verdünnter Lösung wird es zu  $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4] \cdot \text{ZrO}_2$  hydrolysiert, das schließlich unter Wasser in  $[\text{ZrO} \cdot \text{SO}_4]\text{ZrO}_2$  übergeht.

Auf demselben Gebiet, das Chauvenet bearbeitet hat, bewegt sich auch eine Untersuchung von O. Hauser und H. Herzfeld<sup>115)</sup>; durch Hydrolyse von Zirkonsulfatlösungen unter verschiedenen Bedingungen (zum Teil mit Hilfe der Dialyse) erhielten sie die folgenden kristallisierten basischen Zirkonsulfate: 1.  $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in zwei Formen; 2.  $[\text{Zr}_8(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{22}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ; 3.  $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_8(\text{OH})_8]\text{H}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und außerdem ein Kaliumsalz  $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_8]\text{K}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Nr. 1 verliert einen Teil seines Wassers kontinuierlich und ohne sich zu trüben; alle zeigen — trotz ihrer Kristallform — im wesentlichen kolloidale Eigenschaften. Versucht man zwischen diesen Stoffen und denen Chauvenets einen Zusammenhang herzustellen, so findet man, daß — ohne Berücksichtigung des Kristallwassers — das erste Salz mit Chauvenets Nr. 4 übereinstimmt und daß das zweite sich der Verbindung 5 von Chauvenets sehr nähert; Nr. 3 und 4 von H. und H. liegen zwischen Nr. 1 und 2 von Chauvenet. — Soviel steht hiernach fest: Zirkonsulfat wird in Stufen hydrolysiert und gibt dabei kristallisierte basische Zirkonsulfate, die z. T. die Eigenschaften komplexer Zirkonylschwefelsäuren besitzen; Chauvenet sowohl wie Hauser und Herzfeld haben ihre Verbindungen unter empirischen, unzusammenhängenden Versuchsbedingungen erhalten; eine gründliche Gleichgewichtsstudie würde wahrscheinlich weiter führen — wenn sie bei den halbkolloiden Natur dieser Stoffe durchführbar ist. Im Anschluß an die Arbeit von Hauser und Herzfeld berichten Rosenheim und Pinsker<sup>116)</sup> über die Darstellung der Zirkon-Alkalischlufe  $\text{Me}_4[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4] \cdot \text{aq}$ . ( $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$ ), die aus den schwefelsauren Lösungen der Komponenten erhalten werden; neben den normalen Verbindungen bilden sich aber auch — durch Hydrolyse — Salze komplexer Zirkonylschwefelsäuren, die zum Teil die Beobachtungen von Hauser und Herzfeld bestätigen.

Beim Erhitzen von Zirkondioxyd mit Magnesium tritt Reduktion ein, und man nahm früher an, daß ein Zirkonmonoxyd gebildet werde; Schwarz und Deisler<sup>117)</sup> konnten nun zeigen, daß diese Annahme nicht berechtigt ist; vielmehr entsteht ein Gemisch von Zirkon und Zirkondioxyd wechselnder Zusammensetzung und außerdem eine Zirkon-Magnesiumlegierung, die mit Salzsäure ein zirkonhaltiges Gas — Zirkonwasserstoff — entwickelt. In ganz analoger Weise konnten nun Klauber und Mell v. Mellenheim<sup>118)</sup> aus Thoriumdioxyd und Magnesium eine graubraune Masse erhalten, die eine Thorium-Magnesiumlegierung enthielt, und mit Säuren — neben viel Wasserstoff — auch in sehr geringen Mengen einen gasförmigen Thoriumwasserstoff lieferte, der sich in einem erhitzten Glasrohr unter Bildung eines dunkelgrau-metallischen Thoriumspiegels (mit allen Thoriumreaktionen) zersetzt; diese Verbindung ist sehr unbeständig, läßt sich aber in flüssiger Luft kondensieren und beim Erwärmen wieder verflüchten. (Fortsetzung folgt.)

## Rundschau.

Eine Betriebsfachschule zur Vorbereitung künftiger Fabrikations- und Betriebsingenieure und zur Heranbildung geeigneter Kräfte für den Vorrichtungs- und Werkzeugbau, für Kalkulation und Werkstoffprüfung usf. ist auf Anregung des „Deutschen Ausschusses für Technisches Schulwesen“ mit Unterstützung des Reiches, der Länder, der Stadt Berlin und der Industrie begründet worden. Die Schule hat vier aufsteigende Klassen mit vollem Tagesunterricht und mit je halbjähriger Dauer. Aufnahmekriterium: a) Reife für Obersekunda oder gute, durch Besuch von Fach- und Fortbildungsschulen genügend erweiterte Volksschulbildung; b) eine mindestens dreijährige, womöglich vier- bis fünfjährige, den Zielen der Schule angepaßte praktische Tätigkeit. Meldungen sind zu richten an Dir. Volk, Beuth-Schule, Berlin N 65, Am Zeppelinplatz.

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Geh. Rat H. Voegeli, Inhaber und Leiter der heutigen Joseph Voegeli-A.-G., Mannheim, beginnend am 31. 1. seinen 70. Geburtstag.

Dr. H. Lindemann, Assistent am chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig, wurde daselbst als Privatdozent für Chemie zugelassen.

<sup>115)</sup> Z. anorg. Chem. 106, 1 [1919].

<sup>116)</sup> Z. anorg. Chem. 106, 9 [1919].

<sup>117)</sup> Ber. 52, 1896 [1919].

<sup>118)</sup> Z. anorg. Chem. 113, 306 [1920].