

noch etwas abwandbar¹⁵⁾ und jedenfalls ein Schritt damit getan, der Beachtung verdient. Nebenbei dürfte indessen in der Durchlüftung, über deren Ausmaß man noch nicht ganz im klaren ist, sicher auch der Vorteil starker Wassermischung liegen, wie sie von anderen in anderer Weise versucht und empfohlen wurde. Als wesentlich bei Rossi wurde erwähnt, daß Übröste vermieden sein soll, d. h. die röstenden Organismen so spezifische Pektinverzehrer sind, daß sie auch im Falle zu langer Fortdauer nicht die Zellwände weiter angreifen und die Faser schädigen können, und daß neben ihnen sonstige Cellulosezeher nicht wesentlich in Erscheinung treten. Sind also die gelösten und leicht löslichen Kohlehydrate abgebaut, das Eiweiß der Pflanzenstengel verbraucht und die Mittellamellen aus Pektin zerstört, so bleiben die Faserstengel im wesentlichen unverändert auf dieser Stufe der Aufschließung stehen. Übrigens hat man bei der oben erwähnten Schwierigkeit der Erkennung der Röststoffe und der Gefahr der Übröste wohl auch an künstliche Unterdrückung oder Beendigung der Röste gedacht. So das de Jonghsche Verfahren mit Ozonisierung (an deren Wirkung aber gezweifelt wird) und — einfacher — die Abspülung mit frischem Wasser. Eine solche stört sicher unerwünschte weitere Gärung und entfernt noch leichter vergärbare Stoffe in gewissem Grade. Trotz alledem bleibt als Ziel erstrebenswert ein möglichst schneller und restloser Abbau der vergärbaren Mittellamellensubstanz des die Bastbündel umschließenden Rindengewebes ohne gleichzeitige Förderung von Cellulosegärung. Dies sucht nun neuerdings (in einem Gegensatz zu Rossi) wieder mit einer anaeroben Röste Carbone in vielversprechenden Mitteilungen zu erreichen¹⁶⁾. Auch er arbeitet mit einer Impfung, daneben aber (und das ist nach unserer Ansicht fast das Wichtigere) mit einer konstanten Temperatur von 37°, bei der er für den Hanf in Italien in 2 1/2 Tagen eine Röste erhält. Ihr besonderer Vorzug liegt nach seinen Angaben darin, daß die Rindengewebe über den Bastbündeln sich selbständig von diesen ablösen und zu Boden sinken, wodurch die geröstete Faser eine wesentlich bessere Farbe erhält, daneben verspricht auch Carbone eine bequeme Lösung der Abwasserfrage und Beschleunigung der Rotte. Der von Carbone benutzte Rösterreger (*Bacillus felsineus*) stammt aus den großen ländlichen Hanfrösten Italiens, doch ist natürlich die Rotte selbst keine Reinzucht dieses einen Organismus, ja absichtlich auch die zur Impfung bestimmte „Kultur“ eine Vergesellschaftung des Röstbazillus mit einem Hefepilz, über dessen Rolle noch keine völlig sichere Annahme besteht.

Die Literatur über das Gebiet der biologischen Aufschlüsselung von Faserstengeln ist unübersichtlich und beschränkt, die Forschungsmöglichkeit außerhalb unseres Instituts heute gering. Patentschriften sind bewußt unklar:

- I. Doch treten als wissenschaftliche Grundsätze dabei heute diese hervor:
 1. Zergliederung jedes Rottevorgangs in die sowohl neben- wie nacheinander sich abspielenden Leistungen verschiedener Mikroorganismen und Gruppen.
 2. Beobachtung der Biochemie, der Stoffwechselerzeugnisse jedes dieser Akte.
 3. Auffassung des technischen Vorgangs als notwendige Vereinigung vieler, aber nicht stets derselben Akte.
- II. Als technische Grundsätze der Rotteverfahren sind heute in den Vordergrund zu stellen:
 1. Wassererneuerung und ihr Verhältnis zu Zeit und Güte der Rotte.
 2. Tunlichste Trennung der eigentlichen Rotte von anderen Vorgängen (z. B. durch Auslaugung).
 3. Möglichst genaue Einstellung auf eine engere Gruppe von Rotterregern (z. B. durch bestimmte Temperatur, Impfung) und
 4. Entsäuerung.
 5. Vermeidung der Übröste.
- III. Das Ziel der Technik bleibt: Beschleunigung des Verfahrens und Verbesserung der Güte der Faser bei geringsten Kosten. [A. 31.]

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

Von I. KOPPEL, Berlin-Pankow.

(Schluß von Seite 95.)

5. Gruppe: Wismut. Die Anregung zu der soeben erwähnten Untersuchung haben die Erfolge Paneths bei der Herstellung einiger bisher nicht bekannter gasförmiger Metallhydride gegeben. Um die Frage nach der Existenz des oft vergeblich gesuchten Wismutwasserstoffes zu prüfen, ist Paneth¹⁷⁾ auf den ausgezeichneten Gedanken gekommen, für die Vorversuche nicht das Wismut selbst, sondern

eines seiner radioaktiven Isotopen — die ja chemisch mit Wismut völlig übereinstimmen — zu verwenden, und zwar deswegen, weil sich geringe Mengen radioaktiver Stoffe sehr viel schärfer verfolgen lassen, als inaktive. Unter den vier aktiven Wismutisotopen wurde Thorium C gewählt. Als ein mit diesem beschlagenes Magnesiumblech mit Salzsäure im inerten Gasstrom behandelt wurde, konnte in der Tat die Bildung eines radioaktiven Gases festgestellt werden, das in einer erhitzten Glasröhre einen aktiven Beschlag absetzte. Das Gas ging durch Wattefilter hindurch, ließ sich in flüssiger Luft kondensieren und dann beim Erwärmen wieder verflüchtigen, und war verhältnismäßig beständig. Damit war der Weg zur Gewinnung des Wismutwasserstoffes gewiesen, und wirklich, als eine Wismut-Magnesiumlegierung in einer Art Marshschen Apparates mit Säuren behandelt wurde, schlug sich in dem erhitzten Glasrohr, durch das das Gas strömte, ein brauner Ring nieder, der sich nach seinen Reaktionen als Wismut erwies und sich durch Aussehen und geeignete Reagentien scharf vom Arsen- und Antimonspiegel unterschied. Bei zwei quantitativen Versuchen wurde das Gewicht des Spiegels zu 0,00015 g festgestellt, so daß also die Ausbeute an Wismutwasserstoff sehr gering ist. Von Schwefelwasserstoffwasser wird Wismutwasserstoff nicht absorbiert, wohl aber von Silbernitratlösung. Ganz ähnlich, wie soeben beschrieben, konnten Paneth und Fürth¹⁸⁾ auch die Existenz von Zinnwasserstoff nachweisen, der gleichfalls nur in sehr kleiner Menge entsteht. Das Gas ließ sich in flüssiger Luft kondensieren, der daraus durch Erhitzen abgeschiedene Zinnspiegel zeigte alle bekannten Zinnreaktionen. — Aus einer Blei-Magnesiumlegierung dagegen gelang Paneth und Norring¹⁹⁾ die Herstellung eines Bleiwasserstoffes nicht, trotzdem entsprechende Versuche mit einem Bleisotop — Thorium B — auf dessen Existenz hindeuteten. Als sie aber verdünnte Schwefelsäure mit einer in besonderer Art angeordneter Bleikathode elektrolysierten, trat infolge der vereinigten Wirkung der Elektrolyse und der Zerstäubung die Bildung von Bleiwasserstoff ein, erkennbar an einem stumpfgrauen Bleispiegel, der sich beim Erhitzen, der abziehenden Gase in einem Glasrohr bildete. Auch hier konnte gezeigt werden, daß der Spiegel durch eine gasförmige Verbindung — nicht durch suspendierte Teilchen — hervorgerufen wird. Für die vergleichende Charakteristik der Elemente ist der Nachweis der Existenz dieser Metallhydride von einiger Wichtigkeit.

Die anziehende Reaktion zwischen Wismuttrichlorid und Wasser ist von Jacobs²⁰⁾ systematisch durch Ermittlung der Gleichgewichte im System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ bei 30° untersucht worden; als feste Phasen treten auf: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—BiOCl—BiOCl·H}_2\text{O—BiCl}_3\text{·2H}_2\text{O—BiCl}_3$ und $\text{BiCl}_3\text{·HCl}$. Die Existenz des letzten Stoffes deutet schon auf die Neigung des Wismutchlorides zur Bildung von Doppelsalzen oder von Salzen der Wismutchlorid-Chlorwasserstoffsäure. Eine Anzahl dieser Verbindungen mit zweiwertigen Metallen haben Weinland, Alber und Schweiger²¹⁾ aus den Lösungen der Komponenten dargestellt; je nach den Mengenverhältnissen treten drei Typen auf: $\text{BiCl}_3\text{·MeCl}_2 = [\text{BiCl}_2]\text{Me}^{\text{II}}\text{—2 BiCl}_3\text{·MeCl}_2 = [\text{BiCl}_2]\text{Me}^{\text{II}}\text{—}$ und $4\text{BiCl}_3\text{·MeCl}_2 = [\text{BiCl}_2]_2\text{Me}^{\text{II}}\text{—}$. Vom ersten Typus sind beschrieben die Salze von Mg, Ca, Sr, Ba, Co und Ni; vom zweiten die Verbindungen mit Ca, Sr und Ba; vom dritten endlich die Salze des Mg, Sr, Mn, Fe, Co und Ni. Durch Wasser werden die sämtlichen Verbindungen unter Abscheidung von BiOCl zersetzt.

Antimon. Die Kristallstruktur des Antimons haben James und Tustall²²⁾ durch Röntgenspektroskopie festgestellt; es ergeben sich für die Lage der Atome recht verwickelte Verhältnisse. Die Herstellung von reinem Antimon und die Prüfung des Metalles behandelt eine Arbeit von Groschuff²³⁾; die gewöhnlichen Verunreinigungen des Antimons — mit Ausnahme von Pb — lassen sich durch einmaliges Umkristallisieren von Chlorantimonensäure, $\text{SbCl}_5\text{H·4,5H}_2\text{O}$, aus eiskalter, rauchender Salzsäure beseitigen; schließt man noch eine Destillation von SbCl_5 an, so wird auch das Blei entfernt, und schließlich ist auch die Kristallisation des Metalles aus der Schmelze geeignet zur Beseitigung der letzten Spuren von Fremdstoffen. Die Überführung der Antimonoxyde in das Metall erfolgt zweckmäßiger durch Schmelzen mit Kaliumcyanid als durch Reduktion mit Wasserstoff. Elektrolytische Methoden sind zur Reinigung des Metalles weniger geeignet als die chemischen. Die reinsten Antimonpräparate des Handels gehören der dritten Reinigungsstufe an, enthalten also höchstens 0,1% Verunreinigungen; im Laboratorium kommt man leicht zu Metallen, die weniger als 0,01% Fremdstoffe enthalten. Der Schmelzpunkt eines derart gereinigten Metalles war 630,3°. Für die analytische Untersuchung des Antimons ist es zweckmäßig, die Hauptmenge des Metalles durch Kristallisation von $\text{SbCl}_5\text{H·aq.}$ zu beseitigen und die Fremdstoffe in den Laugen zu ermitteln.

Ganz ähnlich wie Tellursäure und Tellurate zeigen nach den Untersuchungen von Jander²⁴⁾ auch Antimonsäure und Antimonate in mancher Beziehung das Verhalten von Kolloiden. Die Hydrate des Antimonpentoxydes sind in ihren Eigenschaften von den Bedingungen ihrer Darstellung abhängig, ihre Entwässerung verläuft stetig, so daß keine Anhaltspunkte für die Existenz bestimmter Hydrate vorhanden sind; ihr Wassergehalt ist „Adsorptionswasser“; von Schwefelsäure und Salzsäure werden sie nur wenig gelöst, doch werden diese

¹⁵⁾ So wird z. B. von A. Herzog (Textile Forschung 3, 76 [1921]) betont, daß nach seiner Ansicht ein Luftstrom keinesfalls abkühlend wirken dürfte, sondern nur vorgewärmt günstig auf einer Röste wirke.

¹⁶⁾ Zusammenfassung seiner Arbeitsergebnisse, z. B. in „La macerazione industriale delle piante tessili col *Bacillus felsineus*“ (Mailand 1920.) Die wissenschaftliche Darstellung, z. B. in Le stazioni sperimentali agrarie italiane L, 1917; LII, 1919; Bollettino del Istituto Sicroterapico Milanese 1920.

¹⁷⁾ Z. Elektrochem. 24, 298 [1918]; Ber. 51, 1704 u. 1728 [1918].

¹⁸⁾ Ber. 52, 2020 [1919].

¹⁹⁾ Chem. Weekbl. 14, 208 [1917].

²⁰⁾ Phil. Mag. (6) 40, 233 [1920].

²¹⁾ Kolloid-Ztschr. 23, 122 [1918].

²²⁾ Ber. 53, 1693 [1920].

²³⁾ Arch. d. Pharm. 254, 521 [1916].

²⁴⁾ Z. anorg. Chem. 103, 164 [1918].

Säuren auch nicht adsorbiert. Gegen verdünnte Alkalien zeigen die Antimonpentoxyhydrate selektives Adsorptionsvermögen; es bilden sich zunächst amorphe Alkaliantimonate, deren Zusammensetzung sich mit dem Gehalte der Laugen ändert. Wenn aber $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq.}$ längere Zeit unter Natronlauge steht, so erhält man kristallisierte Natriumantimonate; aber auch deren Zusammenhang ist etwas schwankend, z. B. von $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bis $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; ähnlich verhalten sich die Kaliumverbindungen, so daß also auch die kristallisierten Antimonate zu den Halbkolloiden zu zählen sind.

Protaktinium. Über die Auffindung und Gewinnung eines radioaktiven Homologen des Tantal — Protaktinium — haben Hahn und Meitner mehrfach und auch in dieser Zeitschrift¹²⁷⁾ berichtet. Das Protaktinium bietet für die anorganische Chemie deswegen ein besonderes Interesse, weil es sich vermutlich in wägbaren Mengen wird gewinnen lassen, so daß eine chemische Untersuchung möglich erscheint.

6. Gruppe. Chrom. Wegen der hohen Bedeutung des Chroms für viele Edelmetallarten verdient die Arbeit von Ruff und Foehr¹²⁸⁾ über die Carbide des Chroms die Beachtung des Metallurgen. Die hohen Schmelztemperaturen dieser Verbindungen verbieten die Anwendung des sonst üblichen Verfahrens der thermischen Analyse; eine ungefähre Kenntnis des Zustandsdiagramms der Chromcarbide konnte nur so gewonnen werden, daß Legierungen von verschiedenem Kohlenstoffgehalt analytisch und metallographisch untersucht wurden, während ihr Schmelzpunkt im elektrischen Vakuumofen mit dem Wannerpyrometer bestimmt wurde. Chromschmelzen bis zu 4,3% Kohlenstoff scheiden zuerst Mischkristalle von Chrom mit höchstens 0,4% Kohlenstoff ab; von 4,3–8,2% Kohlenstoff kristallisiert Cr_3C_2 , das unzersetzt bei etwa 1665° schmilzt; zwischen 8,5 und 9,6% Kohlenstoff tritt ein neues Carbide auf, dessen Formel Cr_4C_2 aber nicht sicher ist; ihm schließt sich von 9,6–12,1% Kohlenstoff das Carbide Cr_3C_2 an, und wenn der Kohlenstoffgehalt der Schmelze weiter steigt, so tritt Graphit auf, dessen Löslichkeitslinie von 1875° bis zum Kochpunkt (2570°) verfolgt wurde. Die Temperatur des eutektischen Punktes zwischen Mischkristallen und Cr_3C_2 ist nicht festgestellt; auch die Temperaturen, bei denen die Erstarrungslinien der anderen Carbide sich schneiden, sind nur annähernd bekannt. Hiernach existiert das früher von Moissan beschriebene Cr_4C überhaupt nicht.

Wolfram. Die Untersuchung von Wolframpulver mit Röntgenstrahlen hat nach einer Mitteilung von Debye¹²⁹⁾ ergeben, daß dies Metall kubisch kristallisiert; sein Elementarbereich ist ein raumzentrierter Würfel mit einer Kantenlänge von $3,18 \times 10^{-8}$ cm. — Bestätigt und erweitert wurde dieses Ergebnis durch Messungen von Groß und Blaßmann¹³⁰⁾ an „Drahtkristallen“ des Wolframs. Diese Drahtkristalle sind ein Erzeugnis der Glühlampenindustrie, das auch ein erhebliches wissenschaftliches Interesse bietet. Die Leuchtkörper der ersten elektrischen Wolframglühlampen wurden in der Weise hergestellt, daß man Wolframpulver mit einem Bindemittel zu einer steifen Paste anrührte und aus dieser „Fäden“ spritzte, die durch elektrische Erhitzung die für die weitere Verarbeitung erforderliche Festigkeit erhielten. Diese Fäden waren aber sehr spröde, und es war daher ein wesentlicher Fortschritt, als man fand, daß ein Zusatz geringer Mengen von Thoriumoxyd zum Wolfram unter gewissen Umständen einen biegsamen, „knickfesten“ Faden ergab. An solchen Fäden haben nun Schaller und Orbig, über deren Arbeiten Böttger¹³¹⁾ berichtet, beobachtet, daß Stellen hoher Biegsamkeit mit anderen spröden Stellen abwechseln, und die mikroskopische Prüfung zeigte, daß der knickfeste Faden aus mehreren Kristallindividuen besteht, die im einzelnen biegsam sind, während ihre Stoßstellen leicht zerbrechen. Es lag demnach die technische Aufgabe vor, möglichst lange einheitliche Kristalle (Kristalldrähte) herzustellen. Die Lösung dieser Aufgabe ist in der Weise gelungen, daß man den Vorgang der Kristallisation gleichmäßig von einem Querschnitt des Fadens zum nächsten fortschreiten ließ, indem man den gespritzten Rohfaden durch eine kurze Zone sehr hoher Temperatur (2400°–2600°) hindurchzog, so zwar, daß die Transportgeschwindigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit entsprach. Das Produkt dieses nicht ganz einfach durchführbaren Verfahrens ist der „Wolframkristalldraht“, also ein einziger „Drahtkristall“ von fast beliebiger Länge. Daß tatsächlich ein einheitlicher Kristall vorliegt, ergibt sich daraus, daß beim Anätzen des Drahtzylinders ein achteckiges Prisma entsteht, sowie aus dem optischen Verhalten (durch die erwähnte Untersuchung von Groß und Blaßmann mit Röntgenstrahlen haben diese Feststellungen eine sehr wertvolle Bestätigung erfahren). In technischer Beziehung ist der Kristalldraht durch Weichheit und hohe Biegsamkeit in der Kälte ausgezeichnet, besonders aber dadurch, daß er bei der Betriebstemperatur der Glühlampe (ca. 2600°) wesentlich starrer ist als der gewöhnliche „gezogene“ Wolframdraht; und während dieser nach längerer Erhitzung infolge von „Rekristallisation“ wieder kleinkristallinisch und damit spröde wird, soll der Kristalldraht — bei dem eine Rekristallisation nicht mehr stattfinden kann — dauernd völlig biegsam bleiben. Die Firma J. Pintsch A.-G. hat die Kristalldrähte mehrere Jahre lang fabrikmäßig hergestellt und verwendet; sie haben sich den technischen Vorteilen des gezogenen Wolframdrahtes gegenüber jedoch nicht durchsetzen können; vielleicht gelingt es noch, die

Vorzüge des einen mit denen des anderen zu vereinigen. — Das eigentliche wissenschaftliche Problem des biegsamen Wolframfadens, die Frage nämlich, in welcher Form das Thorium oder das Thoriumoxyd in ihm enthalten, und wodurch die merkwürdige Änderung der mechanischen Eigenschaften bedingt sei, liegt noch völlig im Dunkeln. — Mit den eigenartigen Vorgängen, die bei der Herstellung des gezogenen duktilen Wolframdrahtes stattfinden, beschäftigen sich zwei Abhandlungen von Jeffries¹³²⁾, in denen die metallographische Untersuchungsmethode verwandt worden ist; mit ihren vielen Einzelheiten bieten sie nur denen Interesse, die mit dieser Industrie vertraut sind.

Die Chemie der niederen Oxydationsstufen des Wolframs, die noch ziemlich im Argen liegt, ist durch zwei Untersuchungen bereichert worden. Wenn man Natriumamalgam auf WCl_6 unter Luftabschluß bei höherer Temperatur einwirken läßt, und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure auszieht, so entsteht nach Hill¹³³⁾ ein rotbraunes Filtrat, aus dem beim Konzentrieren gelbe Nadeln einer Verbindung $\text{W}_3\text{Cl}_9 \cdot \text{HCl} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten sind, die sich vom zweiwertigen Wolfram ableiten und gewisse Ähnlichkeiten mit der länger bekannten Molybdänverbindung $\text{Mo}_3\text{Cl}_9 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zeigt. Während die letzte aber sicher einen Teil des Chlors in nicht dissoziierbarer Form enthält, konnte dies für die Wolframverbindung nicht erwiesen werden. — Eine Reihe von Abkömmlingen des fünfwertigen Wolframs, die Doppelchloride von WOCl_3 oder Chlorowolframite hat Olsson-Collenberg¹³⁴⁾ beschrieben. Wenn man Alkaliwolframat in konz. Alkalioxalat-Oxalsäurelösung auflöst, mit Zinn reduziert und mit Alkohol fällt, erhält man ein (unreines) rotes Doppeloxyd von fünfwertigem Wolfram, das sich in Salzsäure tief blau löst; auf Zusatz von Salzsäure oder Chloriden fallen aus dieser Lösung die Chlorowolframite aus, von denen es zwei Typen gibt: 1. $\text{Me}_3^1\text{WOCl}_6$ und 2. Me^1WOCl_4 ; die ersten sind feinkristallisiert und grün, die letzten sind wasserfrei braun, wasserhaltig grünstichig blau. Die löslichen Chlorowolframite werden von Wasser schnell völlig hydrolysiert. Dem ersten Typus gehören an das Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalz, während mit organischen Basen meist Salze des Typus 2 gebildet werden. — Die erwähnten roten Doppel- oder Komplexoxalate von fünfwertigem Wolfram haben nach ausreichender Reinigung die Zusammensetzung $3\text{M}_2\text{O} \cdot \text{W}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq.}$ oder $(\text{WO}_2[\text{C}_2\text{O}_4]_2)_3\text{Me}_3^1$ ($\text{Me} = \text{Na, K, NH}_4$); es sind rote Pulver, die sich an der Luft langsam oxydieren und in Wasser mit roter Farbe löslich sind.

7. Gruppe. Mangan. Bellucci¹³⁵⁾ hat gefunden, daß bei Titration von salpetriger Säure mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von viel Fluorionen nicht eine Reduktion des Kaliumpermanganats wie sonst zu Mn^{II} sondern zu Mn^{III} stattfindet; die Ursache dieser Erscheinung ist die starke Tendenz des Mn^{III} zur Bildung komplexer Manganfluoridverbindungen. In der Tat erhält man nach Bellucci¹³⁶⁾ bei Zusatz von Kaliumnitrit zu einer Lösung von Kaliumpermanganat in 40%iger Flußsäure (unter Kühlung) einen hellroten Niederschlag von $\text{Mn}^{III}\text{F}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$; dieselbe Verbindung kann auch dargestellt werden, wenn man eine Lösung von Mangancarbonat und Fluorkalium in Flußsäure mit Kaliumnitrit versetzt; in diesem Falle wirkt salpetrige Säure oxydierend.

8. Gruppe. Nickel. Durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ unter Luftabschluß in Lösung hat Bellucci früher ein rotes Nickel-Kaliumcyanid $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ erhalten, in dem er einwertiges Nickel annahm. Er hat nun gefunden¹³⁷⁾, daß das an der Luft leicht oxydierbare Salz auch in luftfreiem Wasser der Oxydation unterliegt, indem sich metallisches Nickel abscheidet: $4\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 + \text{Ni} + 2\text{KOH} + \text{H}_2$; hierdurch wird die zuerst angenommene Formel bestätigt; auch durch einige weitere Reaktionen konnte erwiesen werden, daß in jenem Salz einwertiges Nickel vorhanden ist.

Eisen. Die klassische Gleichgewichtsreaktion zwischen Eisen und Wasserdampf ist seit Deville (1870) durch die Hände vieler Chemiker gegangen, doch sind ihre Daten noch keineswegs endgültig festgestellt. Dies hat Schreiner und Grimmes¹³⁸⁾ veranlaßt, sich nochmals diesem Vorgange zuzuwenden. Von der Annahme ausgehend, daß die freiwillige Gasbewegung im ursprünglichen Apparat von Deville für eine sichere Einstellung des Gleichgewichtes nicht ausreichte, hatten Preuner sowie Wöhler verbesserte Apparate mit erzwungener Gasbewegung für ihre Messungen ersonnen. Schreiner und Grimmes, die mit einer, der Devilleschen ähnlichen Vorrichtung arbeiteten, konnten nun nachweisen, daß in dieser der Gleichgewichtszustand ebenso schnell erreicht wird, wie bei strömendem Gas. Die von ihnen erhaltenen Konstanten bei Temperaturen von 600–900° weichen aber von den älteren Messungen — die gleichfalls auseinander fallen — ziemlich ab, und es scheint demnach, als ob dieser Mangel an Übereinstimmung nicht auf das Meßverfahren oder die Arbeitsweise zurückzuführen sei, sondern auf gewisse Eigenschaften der reagierenden Stoffe, etwa ver-

¹³²⁾ Engineering 108, 233, 269, 300 [1918]; Bull. Am. Inst. Min. Eng. 1037 [1918].

¹³³⁾ J. Am. ch. S. 38, 2383 [1916].

¹³⁴⁾ Z. anorg. Chem. 102, 247 [1918].

¹³⁵⁾ Gazz. chim. ital. 49 I, 209 [1919].

¹³⁶⁾ Gazz. chim. ital. 49 II, 180 [1919].

¹³⁷⁾ Gazz. chim. ital. 49, II, 70 285 [1919].

¹³⁸⁾ Z. anorg. Chem. 110, 311 [1920].

¹²⁷⁾ Angew. Chem. 33, 171 [1920].

¹²⁸⁾ Z. anorg. Chem. 104, 27 [1918].

¹²⁹⁾ Phys. Ztschr. 18, 483 [1917].

¹³⁰⁾ N. Jahrb. Min. Beil. Bd. 42 728 [1920].

¹³¹⁾ Z. Elektrochem. 23, 121 [1917].

schiedene Formen des benutzten Eisens, Bildung fester Lösungen zwischen Fe und FeO oder dergleichen. (Sollte nicht das Temperaturgefälle zwischen Reaktionsraum und Wasservorratsgefäß, das den Wasserdampf liefert, eine Rolle spielen?) Die thermodynamische Berechnung der Wärmetönung der Reaktion $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ aus den Gleichgewichtskonstanten ergab Werte, die mit den thermochemisch ermittelten leidlich übereinstimmen. Die Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes führte unter Benutzung geeigneter Daten zu einer angenehmeren Darstellung der vorliegenden Messungen. Eine endgültige quantitative Aufklärung dieser Reaktion ist aber erst zu erwarten von neuen zuverlässigen Messungen des Gleichgewichtes und der damit verbundenen thermochemischen Daten. Die vorsichtige kritische Betrachtungsweise dieser Arbeit ist wohl höher anzuschlagen als der experimentell erreichte Fortschritt.

Einen neuen Beitrag zu den verwickelten Gleichgewichten des Systemes Fe-C-O, den Hochofengleichgewichten, deren Name schon ihre technische Bedeutung erkennen läßt, hat Schenck¹³⁹⁾ geliefert. Seine früheren Untersuchungen über die Absorption von Kohlenoxyd in Eisen zwischen 550° und 800° hatten ihn zu der Ansicht geführt, daß unter diesen Bedingungen als feste Stoffe Fe, C und FeO vorhanden wären; nach Falcke tritt dagegen freier Kohlenstoff überhaupt nicht auf, sondern nur Carbide. Demgegenüber macht nun Schenck geltend, daß primär jedenfalls Kohlenstoff entstehen und am Gleichgewicht beteiligt sein muß, weil die — von einigen seiner Schüler gemessenen — CO-CO₂-Gleichgewichtsdrucke in die bekannte Gleichgewichtskurve $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ hineinfallen; sekundär träte dann allerdings Carbidbildung ein, aber es entstehe nicht das bekannte Carbide Fe₃C (Cementit), sondern ein anderes, dessen Zusammensetzung sich aus verwickelten Betrachtungen nur mittelbar zu Fe₅C oder Fe₆C ergäbe. — Wenn Schenck in der Einleitung zu dieser Arbeit sagt: „Was wir bis jetzt von den Gleichgewichten des Eisens kannten, war nur Stückwerk“, so muß man ihm — leider — vorbehaltlos zustimmen.

Über die Beziehungen der beiden Formen des Eisen-2-sulfides — Pyrit und Markasit — zueinander und zum Eisen-1-sulfid sind wir durch eine ausgezeichnete Untersuchung von Allen, Crenshaw, Johnston und Larsen (1912, Geophys. Lab., Carnegie Inst. of Wash.) weitgehend unterrichtet, die auch die synthetische Bildung der genannten beiden Mineralien aus wässriger Lösung bei höherer Temperatur klargestellt haben. Eine wertvolle Ergänzung hierzu bringt die Beobachtung von Rodt¹⁴⁰⁾, daß Eisen-2-sulfid (Pyrit oder Markasit?) sich auch bei Zimmertemperatur auf nassem Wege durch Umlagerung von Fe₂S₃ oder aus Schwefel und FeS bildet, wenn keine alkalisch reagierenden Stoffe vorhanden sind. Die Existenz des soeben erwähnten 2-Eisen-3-sulfides ist vielfach bezweifelt worden; nach den Versuchen von Mecklenburg und Rodt¹⁴¹⁾ sind aber diese Zweifel unberechtigt; Ferrisulfid bildet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ferrihydroxyd in Gegenwart von Wasser unter Ausschluß von Luft als amorpher schwarzer Niederschlag, der von Luft in Ferrihydroxyd und Schwefel zersetzt wird, nach dem Entwässern aber verhältnismäßig beständig ist. Ferrisulfid bildet als Säureanhydrid mit Alkalisulfiden die Alkalisulfidferrite, z. B. Fe₂S₃·Na₂S, die aus überschüssigen Alkalisulfid- und Ferrisalzlösungen oder Alkalipolysulfid- und Ferrisalzlösungen als wenig lösliche Verbindungen ausfallen, unter bestimmten Bedingungen aber grüne kolloidale Lösungen bilden.

Ganz ähnlich wie beim Zinkcarbonat (siehe oben) hat Smith¹⁴²⁾ für Ferrocyanat die Löslichkeit in mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser bestimmt. Die Berechnung der Versuche erfolgte nach Formeln, die den beim Zink benutzten völlig entsprechen, und auch hier konnte die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes erwiesen werden, unter der Annahme, daß die Lösung Fe(HCO₃)₂ enthält.

Platinmetalle. Über die Verflüchtigung von Platin beim Erhitzen von Platingeräten haben Burgeß und Waltenberg¹⁴³⁾ eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die für jeden Chemiker von Wichtigkeit sind. Zur Verwendung kamen sieben Platintiegel, von denen fünf 0,05–2,7% Ir und zwei 0,8 und 8,0% Rhodium neben etwas Eisen enthielten. Als weitere häufige Verunreinigung trat Kieselsäure auf, die in das Platin übertritt, wenn sich in seiner Umgebung bei Temperaturen von 1000° kieselsäurehaltige Materialien (Porzellan) befinden. Die Verflüchtigung des Platins an freier Luft hängt hauptsächlich von der Temperatur der Erhitzung ab. Sie ist unterhalb 900° zu vernachlässigen bei Tieglern, die bis 3% Iridium sowie Rhodium, Eisen und Silicium enthalten. Bei höherer Temperatur vermindert Fe die Platinverluste. Oberhalb 900° ist die Verflüchtigung von rhodiumhaltigen Platin geringer, die des iridiumhaltigen Metalles wesentlich größer als die des reinen Platins; sie nimmt mit der Temperatur und dem Iridiumgehalt zu. Der Gewichtsverlust, den der Platintiegel nach dem Erhitzen bei der Behandlung mit Chlornwasserstoff erleidet, ist stark wechselnd, kann aber erhebliche Beträge erreichen. Die Gewichtsverminderung durch Erhitzen und Säurebehandlung ist nicht auf die erste Zeit der Benutzung der Platingeräte beschränkt, sondern scheint dauernd unvermindert fortzuschreiten. Von den üblichen Anschauungen

weichen diese Angaben nicht unerheblich ab; sie sollten ernsthaft Beachtung finden.

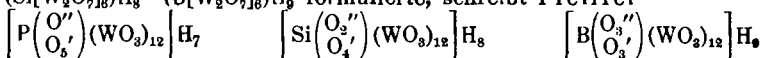
Reiner Platinmohr nimmt nach Gutbier und Maisch¹⁴⁴⁾ bei 0° 160 Volumina Wasserstoff für 1 Vol. Metall auf; das Absorptionsvermögen sinkt sowohl bei Temperaturerniedrigung, wie bei Erhöhung und beträgt bei 270° noch 55 Vol. Sehr viel geringer ist das Aufnahmevermögen von Platinschwamm, das zwischen 0° und 300° nur von 0,43 auf 0,86 Vol. steigt. Sehr eigenartig ist beim Iridium der Verlauf der Absorptionskurve für Wasserstoff. Gutbier, Ottenstein und Weise¹⁴⁵⁾ fanden, daß Iridium, ein graues, feines Pulver, bei 30° 113, bei 0° 75, bei 20° 140 und bei 49° 33 Raumteile Wasserstoff aufnimmt; bei 0° liegt also ein Minimum, bei 20° ein Maximum.

Das experimentell schwierig zu behandelnde Osmiumdioxid haben Ruff und Rathsburg¹⁴⁶⁾ zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Reduziert man OsO₄ oder Kaliumosmiatlösung mit Alkohol, oder hydrolysiert man (NH₄)₂OsCl₆, so erhält man ungemein leicht kolloidale Lösungen von Osmiumdioxidhydrat, das nur aus neutralen Flüssigkeiten durch Elektrolyse ausgeflockt werden kann. Das so dargestellte, blauschwarze Präparat, das stets geringe Mengen des Reduktionsmittels und der Lösungsgenossen enthält, ist nach vorsichtigem Entwässern stark „pyrophor“, d. h. es zersetzt sich bei mehr oder minder hoher Temperatur freiwillig unter Erglühen oder verbrennt an der Luft. Zersetzt man K₂OsCl₆ mit Alkali, so erhält man ein dem ersten ähnliches, etwas alkalihaltiges, aber nicht pyrophores Oxydhydrat, das bei vorsichtigem Entwässern in kristallinisches Oxyd übergeht. Dies kann in reiner Form als braunes Kristallpulver erhalten werden, wenn man bei etwa 600° über fein verteiltes reines Osmium den Dampf von Osmiumtetroxyd leitet; die Kristalle sind regulär und haben die Dichte 7,71. Bei höherer Temperatur zerfällt das Dioxid in Metall und Tetroxyd, doch kann diese Reaktion durch den Dampf des letzteren bis 650° unterdrückt werden. Bisher hat man stets angenommen, daß Osmiumtetroxyd — auch in wässriger Lösung — keine sauren Eigenschaften besitze; Tschugajew¹⁴⁷⁾ konnte nun den Nachweis führen, daß auch dies Oxyd sich unmittelbar mit starken Alkalien vereinigt. Er erhielt die Verbindungen: OsO₄·2KOH—O₄·RbOH—OsO₄·CsOH und 2O₄·CsOH, die sich in orangefarbenen oder braunen Kristallen abscheiden und in Wasser gut löslich sind. Ihre Lösungen sind so stark hydrolysiert, daß das Alkali sich alkalimetrisch titrieren läßt. Tschugajew vermutet, daß es sich um Salze der Polynosmiumsäuren handle.

Vom zweiwertigen Ruthenium kannte man bisher mit einiger Sicherheit nur einige Salze der Komplexsäure H₄(Ru(CN)₆), während die Natur verschiedener weiterer Verbindungen nicht ganz aufgeklärt war. Auch die Oxydationsstufe des Rutheniums in den blauen Lösungen, die man vielfach bei Reduktion von Rutheniumtrichloridlösungen erhalten hatte, war nicht genau bekannt und deshalb hat Remy¹⁴⁸⁾ diese letzte Frage eingehend geprüft, indem er unter völligem Luftabschluß Rutheniumchloridlösungen von bekanntem Gehalt tropfenweise mit Natriumamalgam versetzte, bis die tief rotbraune Farbe in blau umschlug. Der Unterschied zwischen dem entwickelten Wasserstoff und dem aus der Menge des Natriumamalgams berechneten ergibt die zur Reduktion verbrauchte Menge. Diese entsprach nun fast quantitativ der Überführung von Ru^{III} in Ru^{II}; Metall entsteht bei der Reduktion nur sehr wenig, auch die Bildung einer kolloidalen Metalllösung findet nicht statt. Damit ist der Nachweis erbracht, daß die ältere Vermutung, die blaue Lösung enthalte Ru^{II}, zutrifft. Eine Zusammenstellung der Reaktionen von Ru^{II} beschließt die Arbeit, die die Anregung gibt, die zerstreuten und zweifelhaften Angaben über das zweiwertige Ruthenium einer kritischen experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Komplexverbindungen.

Seitdem A. Werner seine Theorien über die Komplexverbindungen entwickelt und mit glänzendem Erfolge experimentell gestützt hat, ist diese Klasse von Stoffen nicht mehr Alleinbesitz einiger weniger Sonderlinge, die sich fern von der Heerstraße wohl fühlten, sondern sie ist zum wertvollen Allgemeingut geworden, dessen Pflege bereits prächtige Früchte getragen hat. P. Pfeiffer, der Schüler und langjährige Mitarbeiter Werners, hat dessen Theorien neuerdings¹⁴⁹⁾ ausgebaut. Indem er zur chemischen Deutung der durch Röntgenspektroskopie erschlossenen Kristallstrukturen die Kristalle als extrem hochmolekulare Molekelverbindungen auffaßt, die den Gesetzen der Koordinationslehre folgen, wird er genötigt, den Koordinationsbegriff zu erweitern. Nicht nur Einzelatome sondern auch Atomgruppen können demnach als Koordinationszentren wirken; außerdem wird es nötig, auch die Zahlen 8 und 12 als Koordinationszahlen zu verwenden. Daß in der Tat die Koordinationszahlen 8 und 12 vielfach vorkommen, wird an einer großen Zahl von Molekelverbindungen gezeigt. Die Annahme von Atomgruppen als Koordinationszentren erweist sich als besonders zweckmäßig bei den komplexen Säuren. Während man bisher die typischen gesättigten Heteropolysäuren als (P(W₂O₇)₆)H₇—(Si(W₂O₇)₆)H₈—(B(W₂O₇)₆)H₉ formulierte, schreibt Pfeiffer



¹³⁹⁾ Z. Elektrochem. 24, 248 [1918].

¹⁴⁰⁾ Mitt. K. Materialprüfungsamt 36, 93 [1919].

¹⁴¹⁾ Z. anorg. Chem. 102, 130 [1918].

¹⁴²⁾ J. Am. ch. S. 40, 879 [1918].

¹⁴³⁾ Journ. Ind. and Eng. Chem. 8, 487 [1916].

¹⁴⁴⁾ Ber. 52, 1368 [1919].

¹⁴⁵⁾ Ber. 52, 1366 [1919].

¹⁴⁶⁾ Ber. 50, 484 [1917].

¹⁴⁷⁾ C. R. 167, 162 [1918].

¹⁴⁸⁾ Z. anorg. Chem. 113, 229 [1920].

¹⁴⁹⁾ Z. anorg. Chem. 105, 26 [1919].

und vermeidet so durch Verwendung von (XO_6) als Koordinationszentrum und der Koordinationszahl 12 die Annahme der Gruppen (W_2O_7) ; erhält andererseits aber eine einfache — sterische — Erklärung dafür, daß die beiden letzten Säuren in zwei isomeren Formen auftreten, die erste aber nicht. — In einer weiteren Arbeit will Pfeiffer¹⁵⁰⁾ die Wernerschen Begriffe „Nebervalenz“ und „indirekte Bindung“ beseitigen; dies geschieht in der Weise, daß z. B. das dreiwertige Kobaltatom mit 3–6 Nebervalenzen (nach Werner) ersetzt wird durch das „koordinativ sechswertige“ Kobalt und daß außerdem zwischen gleichartigen Gruppen der ersten Sphäre „Affinitätsausgleich“ angenommen wird. Außerdem sind die Pfeifferschen-Formeln von den Wernerschen nicht verschieden; sie haben aber einen etwas anderen Gedankeninhalt; doch will mir scheinen, als ob man auch früher schon vielfach die Wernerschen Formeln so gelesen habe, wie Pfeiffer es jetzt vorschlägt.

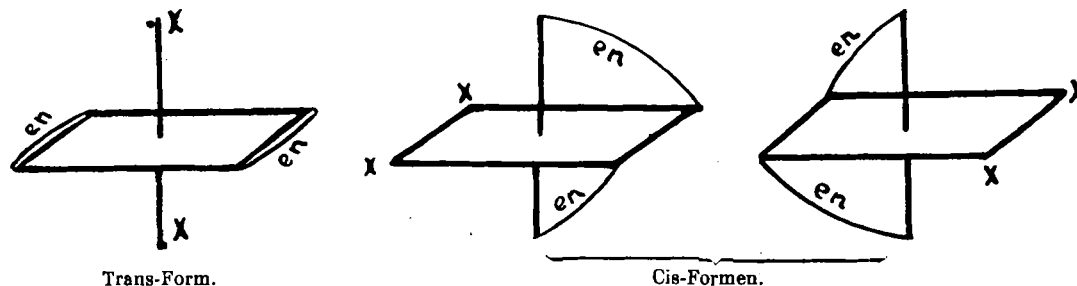
In der Reihe der Veröffentlichungen, die F. Ephraim seit längerer Zeit unter dem Titel „Über die Natur der Nebervalenz“ erscheinen läßt, sind in der Berichtsperiode elf neue Abhandlungen herausgekommen¹⁵¹⁾. Ephraim hat von einer sehr großen Zahl von Ammoniakaten — aber auch von Hydraten und Komplexverbindungen mit flüchtigem Neutralteil — die Tensionskurven ermittelt, um hierdurch das Existenzgebiet dieser Verbindungen quantitativ festlegen und weiterhin die Beziehungen zwischen dem Existenzgebiet oder der Stabilität der Verbindungen und der Natur ihrer basischen und sauren Bestandteile zu erschließen. Es ergab sich auf diese Weise eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, und zwar ist es besonders die Raumerfüllung der Atome und Gruppen, die die Zahl und die Haftfestigkeit des Neutralteiles (NH_3) bestimmen. Bei dem großen Umfang des neuerdings mitgeteilten Materials können hier nur die experimentell behandelten Gebiete angedeutet werden. In Nr. XVI werden die Spannungskurven des Wassers der Alaune $\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{III} = \text{Al, Ti, Cr, Fe, V, Co, Mn}$; $\text{Me}^I = \text{Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs, Tl}$) und der Doppelsalze $\text{Me}^I_2\text{Me}^{II}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}^{II} = \text{Cu, Ni, Mg, Mn}$; $\text{Me}^I = \text{NH}_4, \text{K, Rb, Cs}$) bestimmt. In Nr. XIV haben Ephraim und Millmann den Einfluß des Wertigkeitswechsels des Zentralatoms auf die Stabilität der Ammoniakate untersucht und zwar bei Fe^{II} und Fe^{III} , Cr^{II} und Cr^{III} , Ti^I und Ti^{III} , Pt^{II} und Pt^{IV} . — Die Vorausberechnung der Zersetzungstemperaturen von Ammoniakaten behandeln Ephraim und Rosenberg (XVII) an den Hexaminen von Ni und Co mit verschiedenen Anionen. — Wie sehr die Raumerfüllung des Anions die Menge des gebundenen Ammoniaks beeinflusst, ergibt sich (in Nr. XVII) daraus, daß die Salze zweiwertiger Metalle mit umfangreichen organischen Säuren vielfach auf 1 Mol 8 Mole Ammoniak aufnehmen. — Drei Abhandlungen sind den Molekelverbindungen einwertiger Metalle gewidmet, und zwar Nr. XIX den Silberammoniakaten, Nr. XX den Ammoniakaten von Li und Cu^I und Nr. XXI den Goldammoniakaten; hier ist auch die Frage behandelt, inwieweit Doppelsalze Ammoniakate bilden können. — Während vorher hauptsächlich die Dampfspannungslinien der ammoniakreichsten Ammoniakate bestimmt sind, werden in Nr. XXII und XXIII auch die Tensionen ammoniakärmerer Verbindungen von Cu^{II} und Zn untersucht, und schließlich beschäftigen sich Ephraim und Moser (XXIV) mit der Bildung sehr ammoniakreicher Molekelverbindungen anorganischer Anionen von großer Raumerfüllung. — Der Wert der Arbeiten von Ephraim und seinen Mitarbeitern erstreckt sich nach

zwei Richtungen; einmal geben sie sicheren Aufschluß darüber, welche Ammoniakate gebildet werden und wie es mit deren Beständigkeit steht, dann aber — und das ist wichtiger — lassen sie erkennen, wie die Fähigkeit zur Aufnahme von Neutralteilen (oder zur Bildung von Komplexverbindungen) sich mit dem Wechsel von Anion und Kation ändert. Wenn Ephraim die Raumerfüllung der Atome und Gruppen als einen wesentlichen, die Addition von Ammoniak und anderen Neutralteilen bestimmenden Faktor erkannt hat, so ist das nicht ohne allgemeine Bedeutung, wenngleich daneben auch sicherlich noch andere Faktoren eine Rolle spielen. — In ziemlich engen Beziehungen zu den soeben behprochenen Untersuchungen stehen W. Biltz' „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre“, von denen Nr. IX (mit G.F. Hüttig) die Ammoniakate der Halogenide von Mn^{II} und Fe^{II} behandelt¹⁵²⁾; auch hier werden die Tensionen der verschiedenen Ammoniakate und damit deren Stabilitätsgebiete festgelegt. Bei der Auswertung der Ergebnisse¹⁵³⁾ wird aber die quantitative Seite des Problems stärker berücksichtigt als bei Ephraim.

Alle durch eine Gleichgewichtsreaktion aus ihren Komponenten entstehenden Ammoniakate zerfallen in wässriger Lösung mehr oder weniger vollständig und enthalten demnach unbeständige Ammoniak-Metallkomplexe; ihnen steht gegenüber die große Gruppe der sehr beständigen „Metallamine“, die in wässriger Lösung haltbar sind und keine meßbare Ammoniakspannung zeigen; zu diesen gehören in erster Linie die Ammine des Kobalts, Chroms und der Platinmetalle. — In der Kobaltaminreihe konnte Briggs¹⁵⁴⁾ feststellen, daß auch der CrO_4^{2-} -Rest befähigt ist, als nichtdissozierender Bestandteil von Kobaltaminkationen aufzutreten; bei der Einwirkung von Chromaten auf $(\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O})_2[\text{NH}_3]_6\text{X}_3$ oder $(\text{Co}[\text{H}_2\text{O}]_2[\text{NH}_3]_4)_2\text{X}_3$ erhielt er die Verbindungen $(\text{Co}[\text{CrO}_4]_2[\text{NH}_3]_4)_2\text{X}$ und $(\text{Co}[\text{CrO}_4]_2[\text{NH}_3]_4)_2\text{X}$, sowie einige andere Chromato-Kobaltamine, in denen CrO_4 — ähnlich wie SO_4 — entweder eine oder zwei Koordinationsstellen besetzt.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Kobaltosalzungen hatten Sand und Genßler die Bildung einer schwarzen und einer roten Salzreihe beobachtet, die beide die Formel $(\text{Co} \cdot \text{NO})[\text{NH}_3]_5\text{X}_2$ besitzen sollten und als „Valenzisomere“ betrachtet wurden. Werner und Karrer¹⁵⁵⁾ haben diese Stoffe eingehend untersucht und dabei für die schwarze Reihe die Beobachtungen der Entdecker und deren Deutung bestätigt gefunden: die schwarzen Verbindungen sind Nitroso-Pentamin-Kobaltsalze. Dagegen verhalten sich die roten Salze wesentlich anders als früher angegeben, auch sind sie nicht isomer mit den schwarzen, sondern deren Polymere; sie sind als Di-Nitrosopentamin-Kobaltsalze $[(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{Co}(\text{NH}_3)_5)_2]\text{X}_4$ zu betrachten; der Rest (N_2O_2) wird durch Säuren als $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ abgespalten, das aber nicht isoliert werden konnte, sondern sofort unter Bildung von Stickoxydul zerfiel. Von beiden Verbindungsreihen sind zahlreiche Salze beschrieben.

Eine neue Art der Isomerie von Kobaltaminen hat A. Werner¹⁵⁶⁾ aufgefunden. Es ist seit längerer Zeit bekannt, und vielfach experimentell bestätigt, daß die Verbindungen $(\text{en}_2\text{CoX}_2)_2\text{X}$ ($\text{en} = \text{Äthylendiamin}$) in zwei räumlich isomeren Formen (cis- und trans-Form) auftreten, die dadurch unterschieden sind, daß bei der trans-Form in dem bekannten Oktaederschema die Reste X an zwei gegenüberliegenden Oktaederecken liegen, während sie bei der cis-Form an zwei benachbarten Ecken haften, im letzten Falle ergibt sich noch die Möglichkeit der Spiegelbildisomerie, wie die folgende schematische Darstellung zeigt:



Trans-Form.

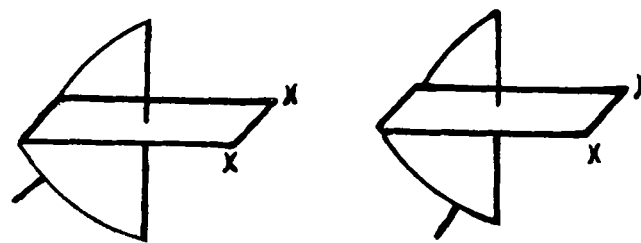
Cis-Formen.

Die cis-Formen sind optisch-aktiv und werden aus der racemischen cis-Form erhalten. Wird nun ein symmetrisches Äthylendiamin durch CH_3

das unsymmetrische Propylendiamin $\text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 (= \text{pn})$, von dem zwei optisch-aktive Formen bekannt sind, ersetzt, so sind für die trans-Form der Verbindung $(\text{X}_2\text{Co} \cdot \text{en} \cdot \text{pn})\text{X}$ drei Isomere, nämlich $(\text{X}_2\text{Co} \cdot \text{en} \cdot \text{d-pn})\text{X}$, $(\text{X}_2\text{Co} \cdot \text{en} \cdot \text{l-pn})\text{X}$ und ihr Racemat vorauszusetzen. Viel verwickelter werden die Verhältnisse bei der cis-Form, und zwar deswegen,

weil die unsymmetrische Brücke $\text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$

zu den Radikalen X in zweifacher Weise orientiert sein kann, nämlich

 α -Form (Prismen) α -Form (Nadeln).

¹⁵⁰⁾ Z. anorg. Chem. 112, 81 [1920].

¹⁵¹⁾ Ber. 50, 529 (XIV), 1088 (XVI) [1917]; 51, 130 (XVII), 644 (XVIII), 706 (XIX) [1918]; 52, 236 (XX), 241 (XXI), 940 (XXII), 957 (XXIII) [1919]; 53, 548 (XXIV) [1919].

¹⁵²⁾ Z. anorg. Chem. 109, 89 [1919].

¹⁵⁴⁾ J. ch. Soc. Lond. 115, 67 [1919].

¹⁵⁶⁾ Helv. chim. Acta 1, 5 [1917].

¹⁵⁸⁾ Z. anorg. Chem. 109, 111 [1919].

¹⁵⁵⁾ Helv. chim. Acta 1, 54 [1917].

Dies ist die neue, durch die Eigenart des Baues von Propylendiamin bedingte Isomerie. Natürlich ergeben sowohl d-, wie l-pn die beiden Isomeren, und da jede dieser Formen noch — wie oben ersichtlich — in zwei aktive Spiegelbildisomere gespalten werden kann, so sind im ganzen acht optisch-aktive isomere Verbindungen ($X_2Co\cdot en\cdot akt\cdot pn$)X zu erwarten, und zwar (in leicht verständlicher Abkürzung):

1. $\alpha\text{-d-pn-d-Co}$; 2. $\alpha\text{-d-pn-l-Co}$; 3. $\alpha\text{-l-pn-d-Co}$; 4. $\alpha\text{-l-pn-l-Co}$
5. $\beta\text{-d-pn-d-Co}$; 6. $\beta\text{-d-pn-l-Co}$; 7. $\beta\text{-l-pn-d-Co}$; 8. $\beta\text{-l-pn-l-Co}$.

Diesen entsprechen vier in bezug auf Co (teilweise) racemische Verbindungen (1 + 2; 3 + 4; 5 + 6; 7 + 8) und vier in bezug auf pn (teilweise) racemische Verbindungen (1 + 3; 2 + 4; 5 + 7; 6 + 8); endlich sind auch noch mehrere völlig racemische, inaktive Verbindungen möglich, wie leicht ersichtlich. Diese ganze Reihe von aktiven und inaktiven Isomeren hat Werner nun bei den Salzen des Dinitriten-pn-Kobaltkomplexes erhalten können. — Aus $[(NO_2)_2Co(NH_3)_3]$ entsteht durch ein $[(NO_2)_2Co(NH_3)_3en]$; läßt man auf dieses aktives pn einwirken, so bildet sich $[(NO_2)_2Co\cdot en\cdot pn]NO_2$ und zwar ein Gemisch von cis- und trans-Form, die durch Alkohol getrennt werden können. Die cis-Form besteht aus einem Gemisch der α -Form (Prismen) und der β -Form (Nadeln), die aber in bezug auf Co noch racemisch sind; nach ihrer Trennung wurden sie mit Hilfe einer optisch-aktiven Säure in die optischen Antipoden zerlegt, von denen in jedem Falle die optische Drehung bestimmt und in Übereinstimmung mit der entwickelten Theorie gefunden wurde. — Da die neue Isomerie durch den asymmetrischen Bau einer organischen Verbindung bedingt ist, so ist sie nicht so überraschend, wie viele ältere Isomerieerscheinungen der Metallamine, weil wir bei organischen Stoffen an derartige Verhältnisse gewöhnt sind; immerhin ist es doch sehr bemerkenswert, daß die Wernerschen Strukturformeln auch solche feine Unterschiede des Molekelbaues vorauszuweisen und zu deuten erlauben. — Wenn ein Geist Theorie und Experiment meistert, so wird am ehesten der Eindruck einer vollendeten wissenschaftlichen Leistung hervorgerufen; dies ist in hohem Maße bei dieser Arbeit der Fall, die eine der letzten des am 15. November 1919 verstorbenen großen Anorganikers war.

Daß auch die Wernersche Theorie bisweilen einer Berichtigung durch die Beobachtung bedarf, zeigt die Untersuchung von Smirnow¹⁵⁷⁾ über die Tri-Propylendiamin-Platinverbindungen



$(Pt\cdot pn)_3X_4$ (pn = Propylendiamin, $NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$); auch hier könnte infolge des unsymmetrischen Baues von pn das Auftreten von Isomeren erwartet werden; es ergab sich jedoch bei Verwendung von d-pn wie von l-pn nur je eine Salzreihe. Das Drehungsvermögen dieser Stoffe war dem des darin enthaltenen Diamins entgegengesetzt und außerordentlich hoch, so daß es schien, als ob die optische Drehung nicht allein von der aktiven pn-Komponente, sondern gleichzeitig von der Pt-Komponente her führe. Dies ließ sich auch bestätigen und daraus geht hervor, daß das aktive pn sich nur in einer bestimmten Weise um das zentrale Platin lagert, so daß in diesem Falle nur eines der beiden möglichen Spiegelbildisomeren der cis-Form gebildet wird. Es findet also eine asymmetrische Synthese des anorganischen Komplexes statt, wie sie bisher noch nicht beobachtet war.

Für die Tri-Äthylendiamin-Rhodiumsalze und für die Rhodium-Alkali-oxalate $(Rh(C_2O_4)_3)_3Me_3$ — ebenso wie für einige entsprechende Kobalt- und Chromverbindungen — hatte Werner bereits früher den Nachweis geführt, daß sie in optisch-aktive Spiegelbildisomere gespalten werden können. F. M. Jaeger¹⁵⁸⁾ hat nun eine größere Zahl der genannten Rhodiumverbindungen auf ihre Kristallform und ihr optisches Drehungsvermögen untersucht, um festzustellen, ob das Pasteursche Prinzip, nach dem ein Zusammenhang zwischen chemischer und kristallographischer Dissymmetrie besteht, hier erfüllt ist. Bei den Tri-Äthylendiamin-Rhodiumsalzen zeigte sich in einigen Fällen, daß optische Antipoden nicht auch enantiomorphe Kristalle bilden; bei den komplexen Rhodiumoxalaten dagegen trat die chemische Dissymmetrie stets auch in der Kristallform auf. Einige Einzelheiten der früheren Wernerschen Beobachtungen werden richtiggestellt. — Bei den komplexen Ferrimalonaten $(Fe(C_4H_4O_6)_3)_3Me_3$, die nach der Theorie ebenfalls in optisch-isomere Spiegelbildisomere spaltbar sein sollten, haben Jaeger und Mees¹⁵⁹⁾ trotz vielfacher Abänderung des Versuchsmaterials und der Bedingungen eine Zerlegung in die Antipoden nicht durchführen können. Es wäre recht wichtig, der Frage nachzugehen, weshalb die Spaltung bei scheinbar ganz gleichartiger Konstitution bisweilen gelingt, in manchen Fällen aber nicht zu erreichen ist.

Viel weniger entwirrt als die Gruppe der Metallamine ist das Gebiet der eigentlichen „komplexen Säuren“, die jetzt richtiger als „Heteropolysäuren“ bezeichnet werden. Eine im Anschluß an Werners Koordinationslehre von Mioti aufgestellte und von Rosenheim weiter entwickelte Theorie ist durch die Arbeiten des letzteren und seiner Schüler vielfach gestützt worden; ihre Brauchbarkeit zur Systematisierung dieser immer noch unübersichtlichsten Gruppe aller anorganischen Verbindungen wird auch erwiesen durch eine sehr umfangreiche Arbeit von Rosenheim und Jänicke¹⁶⁰⁾, deren erster Teil

eine sehr aufklärende kritische Erörterung der Geschichte, Bildung, Darstellung, Eigenschaften sowie der Konstitution der Heteropolysäuren und ihrer Salze bildete. Der experimentelle Teil befaßt sich — gleichfalls kritisch — mit der Untersuchung der Heteropolysäuren, die von Bortrioxyd, Siliciumdioxid, Phosphorpentoxid und Arsenpentoxid mit Molybdän- und Wolframtrioxid gebildet werden; das Hauptaugenmerk ist auf die freien Säuren gerichtet, aber auch eine Anzahl charakteristischer Salze wurde in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Die stabilsten Typen der ganzen Verbindungsgruppe sind die „gesättigten Grenz-säuren“, deren Konstitution als $H_{12-n}[R^n(Me_2O_7)_6]$ ($R = B, Si, P, As; Me = W \text{ oder } Mo$) anzunehmen ist, und die sich stets bilden, wenn die Metalloidsäure mit überschüssiger Metallsäure reagiert. Die freien Säuren treten in zwei Hydratformen auf, als quadratische 28-Hydrate und rhomboedrische 22-Hydrate; zu ihnen gehört auch die Metawolframsäure, $H_3\cdot H_4[H_2(W_2O_7)_6]$. Von den gesättigten Grenz-säuren des B und Si hat man je zwei Isomere gefunden, für die eine sichere Erklärung noch nicht besteht (vgl. oben Pfeiffer, S. 101). — Für die ungesättigten Grenz-säuren gilt die Formel $H_{12-n}[R^nO(Me_2O_7)_5]$. Neben diesen einkernigen, sind noch zwei zweikernige Säuretypen von Wichtigkeit, nämlich $H_4[R^n(OH)(Me_2O_7)_5] - Me_2O_7 - (R^n(OH)(Me_2O_7)_5)$ und $H_{22-n}[R^n(O_2)(Me_2O_7)_5]$,

die Luteosäuren; diese entstehen, wenn überschüssige Metalloidsäuren auf die Metallsäuren einwirken. Außerdem scheinen noch zwei vierkernige Heteropolysäuren $2R^n: 21 MeO_3$ und $2R^n: 17 MeO_3$ häufiger vorzukommen.

Der gewissenhafte Chronist will nicht nur die Ereignissezeichnen, er möchte auch den „Geist der Zeit“ belauschen und wissen, wohin die Reise geht. Es läßt sich nicht verkennen, daß die anorganische Experimentalchemie der letzten Jahre in der Anwendung der physikalisch-chemischen Methoden weiter fortschreitet, und daß eine starke Neigung zum quantitativen Erfassen der Erscheinungen vorhanden ist, wie es jede fortgeschrittene Naturwissenschaft zu zeigen pflegt. Auch die wissenschaftliche Aufklärung technischer Verfahren ist vielfach in Übung, und es wäre zu wünschen, daß nach dieser Richtung noch mehr geschehe. Über diese ganz allgemeinen Gesichtspunkte hinaus ist aber nicht viel Einheitliches zu erkennen, vielmehr zeigt sich die größte Mannigfaltigkeit in den Gegenständen der Forschung sowie in ihrer experimentellen und theoretischen Behandlung. Einzelne Schulen und Richtungen sind allerdings vorhanden; die stete Kontrolle durch die Erfahrung und eine immer wache Kritik sorgen aber dafür, daß „Ismen“ und „Aner“ sich nicht entwickeln. Der philosophische Geist mißbilligt zwar die „Zersplitterung“ und die „Kleinarbeit“; wir anderen wollen uns aber der „Mannigfaltigkeit in der Einheit“ unserer Wissenschaft freuen; sie verbürgt eine gesunde, wenn auch langsame Fortentwicklung. [A. 20.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Aus dem uns im Januar zugegangenen Protokoll über die Mitgliederversammlung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in Baden-Baden, am 12. Oktober 1921 ist zu berichten: Anwesend waren unter anderen: Staatsminister Dr. F. Schmidt-Ott (Vorsitzender); Geh. Rat v. Dyck; Geh. Rat Haber (Mitglieder des Präsidiums); Staatssekretär Schulz; Ministerialrat Dennevert (vom Reichsministerium des Innern); die Ministerialräte Apelt, Richter, Stier; Ministerialdirektor Schwoerer; Dr. v. Wrochem (als Vertreter der Hochschullehrer Sachsen, Preußen, Thüringen, Baden, Hamburg); Dr. Becker (Stifterverband der Notgemeinschaft); Kapitän z. S. Quaet-Faslem (Hochschulverband); Prof. Schreiber (parlamentarischer Vertreter); ferner zahlreiche Vertreter vom Hauptausschuß, vom Verlagsausschuß und von den deutschen Hochschulen. — Aus den erstatteten Referaten ist hervorzuheben, daß aus dem Etat der Notgemeinschaft 4 Mill. M zur Ergänzung der Lücken in den Bibliotheken bewilligt wurden. Bei 67 Bibliotheken und Instituten wurde angefragt, welche Lücken sich in den Beständen derjenigen ausländischen Zeitschriften befinden, die sie 1914 als einzige deutsche Bibliotheken besaßen. Auf Grund des daraufhin eingelaufenen Materials sind 2126 Bestellungen abgegangen, wobei der liefernde Buchhändlerbörseverein nur die Selbstkosten berechnete. Der Bibliotheksausschuß der Notgemeinschaft ist mit der Rockefeller Foundation in Fühlung getreten und hat von dieser Gesellschaft die Zusage erhalten, daß dreihundert englische und amerikanische medizinische Zeitschriften zum Friedenskurs geliefert werden sollen. Aus Dänemark sind durch Vermittlung der dänischen Akademie der Wissenschaften große Literatursendungen für die Bibliotheken in Berlin, München, Leipzig, Göttingen und Kiel eingetroffen. Für 50 verschiedene Bibliotheken und Institute wurden Zeitschriften durch die dänischen Zeitschriftenverleger überwiesen. Der schwedische Reichsbibliothekar Dr. Collijn hat wertvolle schwedische Literatur gesandt. Eine Sendung aus Norwegen wird erwartet. Auf Anregung von Prof. F. Boas haben die amerikanischen Gesellschaften, die Emergency Society in aid of European science and art und die Germanistic Society of America Zeitschriften zur Überlassung an deutsche Institute und Bibliotheken

¹⁵⁷⁾ Helv. chim. Acta 3, 177 [1920].

¹⁵⁸⁾ K. Akad. Amst. 26, 152 u. 170 [1917].

¹⁵⁹⁾ K. Akad. Amst. 26, 190 [1917].

¹⁶⁰⁾ Z. anorg. Chem. 100, 304 [1917]; 101, 215 u. 235 [1917].