

Grundsätze maßgebend, die für Aufwertung von Forderungen gelten.

Jedoch verlangt die rechtliche Natur des Gesellschaftsverhältnisses, das von den Grundsätzen von Treu und Glauben beherrscht wird, ganz besonders eine Berücksichtigung der Verhältnisse der Gesellschaft. Hat also das Gesellschaftsvermögen eine Minderung durch Verluste erfahren, so wird man die Grenze der Aufwertung solcher Buchforderungen aus nicht bezogenen Gewinnanteilen enger ziehen müssen.

Häufig ist der Kommanditist vertraglich nicht nur in seiner Gewinnbeteiligung auf ein gewisses Maximum beschränkt, sondern es beschränken sich auch seine Ansprüche an das Gesellschaftsvermögen im Falle seines Ausscheidens sowohl, wie der Auflösung der Gesellschaft auf den Betrag seiner buchmäßigen Kommanditeinlage. In einem solchen Falle hat der Kommanditist nicht mehr auf Grund der Goldmarkeröffnungsbilanz zu beanspruchen, als was ihm vertraglich zusteht, mag man diese Bilanz als eine Vermögensermittlungsbilanz oder als eine Gewinnermittlungsbilanz ansehen.

Der stille Gesellschafter ist zwar mit einer Einlage beteiligt, steht jedoch dem Betriebe als Fremder gegenüber. Er hat grundsätzlich keinen Anteil am Gesellschaftsvermögen, das in rechtlicher Hinsicht nicht vorhanden ist. Trotzdem hat er, als am Gewinn beteiligt, Anspruch im vertragsmäßigen Umfang auf diejenige Vermehrung des Vermögens, die sich in der Goldmarkeröffnungsbilanz aus der Auflösung stiller Reserven ergibt, falls und soweit er auf Grund des Vertrages bei Auflösung der Gesellschaft an diesen Anspruch hat. Die diese Rückstellungen enthaltenden Bilanzen stehen dem Anspruch des stillen Gesellschafters wenigstens dann nicht entgegen, wenn die Rückstellungen aus der Bilanz nicht hervorgehen und auch sonst nicht von dem stillen Gesellschafter genehmigt sind. Ist dies aber der Fall, so liegt eine endgültige Einigung über die Gewinnverteilung vor, und es kann auf diese nicht abändernd zurückgegriffen werden.

Soweit Aufwertung hiernach zulässig ist, gelten die Grundsätze, wie sie oben für den Kommanditisten entwickelt sind.

Für einen Gesellschafter einer Gesellschaft des bürgerlichen Rechts sind die Grundsätze, welche für den Gesellschafter einer offenen Handelsgesellschaft gelten, maßgebend, soweit nicht, wie z. B. für Kapitalzinsengutschrift (§ 121 HGB.) auf letztere beschränkte gesetzliche Vorschriften in Frage stehen.

Die für Mitglieder sogenannter Kapitalgesellschaften (Aktiengesellschaften, Gesellschaften mit beschränkter Haftung usw.) geltenden Vorschriften, welche den größten Teil der Goldbilanzverordnung und der Durchführungsbestimmungen ausfüllen, bleiben unerörtert. [A. 222.]

Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1921.

Von W. KLEMM, Hannover.

(Eingeg. 10./9. 1924.)

(Fortsetzung von Seite 4.)

Atombindung. Grundsätzlich verschieden von der im Vorhergehenden behandelten polaren Bindung ist die Atombindung⁵⁰⁾. Bei dieser Bindungsart scheinen einzelne Elektronen mehreren Kernen in gleicher Weise zugeordnet zu sein, so daß man von einem Extremfall der Deformation sprechen kann. Sie kommt dann in Frage,

wenn die Elektronenaffinitäten der Gegenpartner zwar groß, aber wenig verschieden sind. Die Atombindung scheint zur Voraussetzung zu haben, daß die äußersten Elektronen durch die Aufnahme einzelner Elektronen zu einer der Edelgasfülle ähnlichen, besonders stabilen Konfiguration ausgebaut werden können. Auch steht wohl die Molekülgröße mit der Zahl der aufzunehmenden Elektronen in einem gewissen Zusammenhange, indem nämlich einer sehr lückenhaften Außenelektronenhülle des freien Atoms besonders große Gebilde entsprechen. Man vergleiche die einatomigen Edelgase, die zweiatomigen Halogene mit dem achttatomigen Schwefelmolekül und dem Kohlenstoff, der im Diamanten ein einziges Molekül bildet, während der Graphit aus übereinandergelegten Ebenen bienenwabenmäßiger Struktur besteht, die im einzelnen wieder Riesenmolekülen entsprechen⁵¹⁾. Über das Wesen der Atombindung ist noch wenig Klarheit geschaffen. Für den einfachsten Fall, H_2 , sind zwar schon mehrere Modelle aufgestellt, die aber der Kritik nicht standgehalten haben. Neuerdings hat Pauli⁵²⁾ für den H_2^+ ein Modell berechnet, das einige Wahrscheinlichkeit für sich hat. Nach Pauli umläuft das Elektron ein Rotationsellipsoid, in dessen Brennpunkten die beiden Kerne stehen; Nernst⁵³⁾ vergleicht es sehr anschaulich mit einem Schäferhund, der durch dauerndes Umkreisen seine Herde zusammenhält. Sehr spezielle Elektronenbahnmodelle für Kohlenstoff und andere Atombindungen entwickelt Knorr⁵⁴⁾, der vor allem versucht, die Vorzüge der Oktettformeln, die bisher meist auf die physikalisch äußerst unwahrscheinlichen statischen Atommodelle von Langmuir und Lewis angewandt wurden, mit der Bohrschen Theorie zu vereinigen. Die Knorrschen Modelle scheinen dem Verfasser aber doch speziellere Aussagen zu machen, als dies der Stand unserer Kenntnisse gestattet.

Das Reich der Atombindungen ist die organische Chemie, die zwar nach ihren Arbeitsmethoden und wegen ihres ungeheuren Stoffgebietes noch eine Sonderwissenschaft ist, die aber in theoretischer Beziehung durchaus nicht mehr isoliert neben der anorganischen Chemie steht. Besonders wertvoll sind unter diesem Gesichtspunkt die Untersuchungen über die Übergangsglieder zwischen diesen beiden Zweigen der Chemie. Hierher gehören in erster Linie die flüchtigen Hydride. Ihre Untersuchung hat zunächst weiteres Material für die Richtigkeit des Satzes von Paneth⁵⁵⁾ ergeben, daß nur die Elemente der vierten Gruppe flüchtige Hydride bilden, die vier Stellen vor einem Edelgas stehen. Schwarz und Konrad⁵⁶⁾ zeigten, daß der von Klauber und Mell von Mellen⁵⁷⁾ angegebene Thoriumwasserstoff wahrscheinlich nicht existiert. Ebenso konnten keine Anzeichen für die Bildung eines Zirkonwasserstoffs gefunden werden. Allerdings widerspricht der Panethschen Regel die Existenz eines Titanwasserstoffs, den Klauber⁵⁸⁾ beschreibt. Vervollständigt wurde die Reihe der

⁵⁰⁾ Eine neuere Untersuchung von O. Hassel u. H. Mark (Z. Phys. 25, 317 [1924]) hat zwar gegenüber der Annahme von Debye u. Scherrer (Z. Phys. 18, 29 [1917]) eine etwas andere Lagerung dieser Ebenen gegeneinander ergeben, woraus höhere Symmetrie folgt. Auch scheint der Bindungszustand benachbarter Kohlenstoffatome nicht ganz gleich zu sein. Der Grundtypus bleibt aber derselbe wie früher.

⁵¹⁾ Ann. d. Phys. 68, 177 [1922]. Näheres im Original.

⁵²⁾ Z. ang. Ch. 36, 453 [1923].

⁵³⁾ L. c.

⁵⁴⁾ B. 53, 1714 [1920].

⁵⁵⁾ B. 64, 2122 [1921].

⁵⁶⁾ Z. anorg. Ch. 113, 306 [1920].

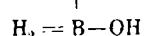
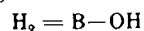
⁵⁷⁾ Z. anorg. Ch. 117, 243 [1921].

⁴⁹⁾ Knorr, l. c.

nach Paneth existenzfähigen Hydride durch die Darstellung des Germaniumwasserstoffs durch Paneth und Schmidt-Hebbel⁵⁸⁾. Während aber diese Forscher ebenso wie R. Schenck⁵⁹⁾ entsprechend dem allgemeinen Beständigkeitsabfall höherer Hydride in der vierten Gruppe mit steigendem Atomgewicht keine Anzeichen für die Bildung von höher molekularen Gliedern finden, beschreiben Dennis, Corey und Moore⁶⁰⁾ ein Di- und ein Trigerman; ein Fraktionierückstand läßt sie noch höhere Glieder vermuten. Es sei in diesem Zusammenhange auf die anderen zahlreichen Arbeiten von Dennis über das Germanium kurz hingewiesen.

Recht an die organische Chemie erinnert die Feststellung von Stock und Siecke⁶¹⁾, daß die vier beständigeren einfachen Borhydride der allgemeinen Formel $(\text{BH}_3)_2(\text{BH})_x$ entsprechen $[\text{B}_2\text{H}_6$ ($x=0$), B_3H_9 ($x=3$), B_4H_{10} ($x=4$), $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ($x=8$)], während die leicht zersetzlichen B_4H_{10} und B_5H_{11} sich ebenfalls nur um BH unterscheiden.

Den Alkoholen entspricht in gewisser Weise das Hexahydrodioxabor, dessen Kaliumsalz R. Ch. Ray⁶²⁾ durch Zersetzung von Magnesiumborid mit Wasser oder verdünnten Alkalien gewinnen konnte. Die freie Säure



entspricht formal einem dimeren Hydroxylamin; der Stoff steht in engster Verwandtschaft zu dem früher von Stock und Kuss⁶³⁾ dargestellten Kaliumhypoborat KOBH_3 .

Bezüglich der Chloride der Siliciumwasserstoffe erscheint besonders interessant die von Stock und Stiebeler⁶⁴⁾ untersuchte Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform auf Siliciumwasserstoffe, die bei Gegenwart von Spuren von Sauerstoff sehr glatt, zum Teil sogar unter Explosion verläuft.

Ganz enge Analogien bestehen zwischen den interessanten Arylderivaten des zwei- und dreiwertigen Bleis und Zinns, die E. Krause⁶⁵⁾ dargestellt hat, und dem Triphenylmethyl. Besonders bemerkenswert ist in mannigfacher Beziehung die Farbvertiefung vom Tetrazum Diphenylderivat und die Farblosigkeit des Hexaphenyldistannans.

Eine ganz neue Chemie eröffnen die Arbeiten von H. Kautsky⁶⁶⁾ über ungesättigte Verbindungen des Siliciums. Bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumsilicid erhielt dieser Forscher eine Reihe von Stoffen, die vorläufig ohne Analogon sind und versprechen, neben der aliphatischen Siliciumchemie Stocks eine aromatische zu ergeben, auf deren weitere Ergebnisse nicht nur die Wissenschaft, sondern auch die Technik (Reduktionsmittel!) gespannt sein dürfte. Besonders bemerkenswert ist die prächtige Luminiscenz dieser Stoffe, z. B. bei der Oxydation mit Permanganat.

Schließlich sei auf eine Reihe von Untersuchungen über Formen des Kohlenstoffs und Siliciums, Carbide und Silicide, Oxycarbid und Nitride des Siliciums hin-

gewiesen, deren Besprechung im einzelnen den verfügbaren Raum überschreiten würde.

Intermetallische Verbindungen. Sind im Gegensatz zu dem eben besprochenen Verbindungstypus die Elektronenaffinitäten beider Gegenpartner klein, d. h. wird das Elektron von keinem der beiden Komponenten besonders festgehalten, so schwingt es zwischen den (positiv geladenen) Atomresten in einer nicht näher anzugebenden Weise. Hierher gehören die Metalle und ihre Verbindungen, über die manch neues Material vorliegt.

Das einzige Lösungsmittel für Metalle ist das flüssige Ammoniak. Solche Lösungen haben Ch. A. Kraus und seine Schüler in einer Reihe von Arbeiten untersucht. Als Ergebnis eigener wie fremder Forschungen kommt Kraus⁶⁷⁾ zu dem Schluß, daß kein Grund besteht, einen prinzipiellen Unterschied zwischen metallischen Verbindungen und Salzen anzunehmen. Auch die metallischen Verbindungen seien polar gebaut; in der Lösung wandert der edlere Anteil an die Anode. Kremann⁶⁸⁾ konnte dieses Ergebnis auch an reinen Legierungen (ohne Lösungsmittel) bestätigen. Es zeigte sich bei der Elektrolyse verschiedener Legierungen in geschmolzenem Zustande, daß eine Konzentrationsvermehrung der edleren Komponente an der Anode, der unedleren an der Kathode nachweisbar war. Typisch für Salze ist nach Kraus Härte und Sprödigkeit. Beides findet sich auch bei metallischen Verbindungen im Gegensatz zu den reinen Komponenten. Gegenüber den vorzüglich leitenden Metallen sind metallische Verbindungen erheblich schlechtere Leiter des elektrischen Stromes. Ihre Bildungswärmen sind denen von Salzen durchaus vergleichbar. Für die Telluride weist Kraus komplexe Anionen nach. Er zeigt, daß diese Verbindungen um so metallischer sind, je komplexer das Anion ist. Ähnliche Komplexe sind nachgewiesen bei Selen, Wismut, Antimon, Arsen, Blei und Zinn. In den Reihen Na_3Sn , Na_3Sb , Na_3Te , Na_3J und Na_3Sb , Na_3As , Na_3P , Na_3N nimmt der metallische Charakter in der angegebenen Reihenfolge ab; daß der Übergang ein kontinuierlicher ist, spricht sehr für die Anschauungen von Kraus.

Besonders wichtig erscheint diese Arbeit, weil sie einen Weg weist, die intermetallischen Verbindungen den allgemeinen Vorstellungen über chemische Kräfte einzuordnen; nur wissen wir leider über den metallischen Zustand an sich so wenig, daß man vorläufig bestimmte zur Rechnung geeignete Modelle nicht aufstellen kann. Wertvoll für diesen Fragenkomplex ist ferner eine Anzahl von Messungen über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen, die W. Biltz⁶⁹⁾ mit Mitarbeitern durchgeführt hat. Das Ergebnis war ein Doppeltes: Einmal ergab sich, daß die höheren Verbindungen den Komplexverbindungen zuzuordnen sind; es steht dies ganz in Übereinstimmung mit den eben angegebenen Ergebnissen von Kraus. Und ferner, daß intermetallische Verbindungen um so fester sind, je unedler ihre Konstituenten — also ein ausgesprochen elektrochemisches Moment. Es ist dabei nicht notwendig, daß die Differenz des chemischen Charakters eine besonders große ist, wesentlich ist die Häufung unedler Metalle. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Bestimmungen der Affinitätskonstanten durch G. Tamman und W. Jander⁷⁰⁾; auch Schätzungen des

⁵⁸⁾ B. 55, 2615 [1922]; vgl. auch B. 55, 787 ff. [1922].

⁵⁹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 41 (4), 569.

⁶⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 46, 657.

⁶¹⁾ B. 57, 565 [1924].

⁶²⁾ J. Chem. Soc. London 121, 1088 [1922].

⁶³⁾ B. 47, 810 [1914].

⁶⁴⁾ B. 56, 1087 [1923].

⁶⁵⁾ B. 49, 1415 [1916]; 52, 2165 [1919]; 53, 173 [1920]; 54, 2060 [1921]; 55, 888 [1923].

⁶⁶⁾ Z. anorg. Ch. 117, 209 [1921]; Z. Elektroch. 29, 308 [1923]. Vortrag im Verein dtsch. Chemiker 1923, Z. ang. Ch. 36, 508 [1923].

⁶⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 44, 1216 [1922].

⁶⁸⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1923, 1924; Z. phys. Ch. 110, 559 [1924].

⁶⁹⁾ Zusammenfassung: Z. anorg. Ch. 134, 37 [1924].

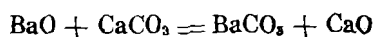
⁷⁰⁾ Z. anorg. Ch. 124, 105 [1922].

Dissoziationsgrades geschmolzener Cu-Legierungen durch F. Sauerwald⁷¹⁾ deuten nach dieser Richtung. Freilich erlaubt auch dieses Ergebnis noch keinen endgültigen Schluß über die Konstitution der intermetallischen Verbindungen. Schließlich sei erwähnt, daß Rosenhain⁷²⁾ starke Kohäsion als das Charakteristikum der chemischen Bindung ansieht, was jedoch nach W. Biltz⁷³⁾ nicht immer zutrifft.

Fester und geschmolzener Zustand. Eine eigenartige Feststellung machten V. M. Goldschmidt und L. Thomassen⁷⁴⁾; sie fanden durch Röntgenanalyse, daß einige Uranminerale trotz starken Urantrioxydgehaltes das Gitter des Urandioxydes besitzen; der über dieses Verhältnis hinaus vorhandene Sauerstoff war röntgenographisch nicht auffindbar.

An diesen Befund erinnert eine merkwürdige Beziehung, die W. Biltz und E. Birk⁷⁵⁾ fanden. Luteoverbindungen des Cobalts und Chroms mit nichtkomplexen Anionen sind gleichräumig mit den zweiwertigen Hexaminen; es ist ganz auffallend, daß etwa beim $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{J}_2$ ein weiteres Jodatome eintreten kann, ohne daß sich räumlich etwas ändert. Diese Beziehung gilt aber nur für wahre Luteoverbindungen und auch nur dann, wenn das Anion nicht komplex ist; sonst gilt das Kopp'sche Gesetz.

Ein ganz neues Forschungsgebiet eröffnen Untersuchungen von A. Hedvall und J. Heuberger⁷⁶⁾. Diese erhitzten innig gemengte Pulver von Oxyden und Salzen, etwa Bariumoxyd und Calciumcarbonat, und erhielten bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, die charakteristisch sind, ein plötzliches Ansteigen der Temperatur, weil exotherm die Reaktion



vor sich geht. Nach den Untersuchungen ist kaum daran zu zweifeln, daß es sich um einen Austausch der Anionen handelt, daß die Reaktion also nicht über die Gasphase vor sich geht. Balarew⁷⁷⁾ ist allerdings der Ansicht, daß Spuren von Wasser wesentlich seien. Wie dem auch sein möge, so sind die Ergebnisse von Hedvall in jedem Falle außerordentlich bemerkenswert und anregend. G. Tammann und C. F. Greve Meyer⁷⁸⁾ erschmolzen z. B. auf diese Weise mit Bariumoxyd und Kohle aus Hornblende metallisches Eisen. Ähnliche Versuche ergaben für das Verhalten des Kaolins⁷⁹⁾ beim Erhitzen, daß dieser bei 550° in Aluminiumoxyd, Siliciumdioxid und Wasser zerfällt, und daß bei 930° die Tonerde in eine schwerlösliche Form übergeht. Die aus dem thermischen Verhalten gefolgerten Umsetzungen wurden vom Röntgenbild bestätigt. Nach Rinne⁸⁰⁾ tritt beim Brennen des Tons bei 550° Amorphisierung ein und bei

höheren Temperaturen eine zarte Umsetzung in Sillimanit und Tridymit.

Beim Abbau von Legierungen, die eine Komponente in Form von Einzelatomen enthalten, bleibt, wie G. Tammann in einem zusammenfassenden Aufsatz über das chemische Verhalten fester Stoffe⁸¹⁾ ausführt, diese nicht als atomarer Staub zurück, sondern es bilden sich sofort größere Gebilde. In diesen Zusammenhang gehören auch, worauf Tammann hinweist, die Untersuchungen von Schenck⁸²⁾ über die Kohlenwasserstoffe, die bei der Einwirkung von Säuren auf definierte Eisenlegierungen entstehen; auch bei kohlenstoffarmen Eisenlegierungen, bei denen jedes Kohlenstoffatom von Eisenatomen umgeben ist, ergeben sich neben wenig Methan und Äthan zahlreiche ungesättigte Kohlenwasserstoffe (bis zum Okten!), deren Kohlenstoffketten sicher nicht in dem ursprünglichen Eisen vorhanden waren.

Wie bei den Reaktionen im festen Zustande war man auch sonst bemüht, den „nivellierenden“ Einfluß des Wassers auszuschalten und die Reaktionen möglichst ohne jedes Lösungsmittel, d. h. im geschmolzenen Zustande zu untersuchen, worüber zum Teil schon im vorhergehenden berichtet ist. Erwähnt sei ferner, daß Lorenz, Fraenkel und Silberstein⁸³⁾ sowie Jellinek⁸⁴⁾ Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzflusse untersuchten. Tammann fand mit Albrecht⁸⁵⁾ eine große Reihe ähnlicher Reaktionen. W. Biltz und H. Friedrich⁸⁶⁾ prüften die Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Silber. Sie fanden, daß sowohl Tellurtetrachlorid auf Silber Chlor-silber ergibt wie umgekehrt, wobei dann noch aus überschüssigem Silber und Tellur die Verbindung Ag_2Te gebildet wird. Das Tellur verhält sich also ganz wie ein Edelmetall. Es ist dies mit den Bildungswärmen der Chloride im Einklang; daß dem Sauerstoff gegenüber das Tellur so sehr viel unedler erscheint, zeigt, daß die Oxyde eben nicht als rein polare Verbindung aufgefaßt werden dürfen (vgl. S. 141). Wichtig für die Chemie der Tellurverbindungen sind Untersuchungen von Damiens⁸⁷⁾ über die Halogenide dieses Elements in allen Aggregatzuständen bei Ausschluß eines Lösungsmittels. Die thermische Analyse ergibt kein Anzeichen für das umstrittene TeCl_2 in festem Zustande; Dihalogenide sind nach Damiens nur im Dampfzustande vorhanden und durch Abschrecken daraus zu erhalten. Ein anderer vielgenannter Stoff, dessen Nichtexistenz die thermische Analyse erwies und der endgültig aus der Literatur zu streichen ist, ist AsCl_3 ⁸⁸⁾.

Daß bei extremer Trocknung manche Stoffe ganz auffallende Änderungen ihrer Eigenschaften erleiden, zeigten Untersuchungen von Baker⁸⁹⁾. Eine wirklich befriedigende Erklärung ist wohl hierfür noch nicht zu geben⁹⁰⁾.

⁷¹⁾ Z. Elektroch. 29, 87 [1923].

⁷²⁾ Nature 112, 832 [1923].

⁷³⁾ Z. anorg. Ch. 134, 24 [1924].

⁷⁴⁾ Vidensk. selsk. Skrifter, Mat. Nat. Kl. 1923, 5. Anm.: Zur Erklärung vgl. die interessante Arbeit von G. F. Hüttig (Fortschr. d. Chemie, Phys. u. phys. Chemie 18, 1 [1924]). Sollte sich die Auffassung, daß etwa U_3O_8 als eine Lösung von UO_2 mit feststehendem Gitter in flüssigem Sauerstoff angesehen werden kann, auch sonst als brauchbar erweisen, so wäre die Gültigkeit der osmotischen Gesetze bis zu derartig abnormen Verhältnissen erstaunlich.

⁷⁵⁾ Z. anorg. Ch. 134, 125 [1924].

⁷⁶⁾ Z. anorg. Ch. 122, 181 [1922]; 128, 1 [1923]; 135, 49 [1924].

⁷⁷⁾ Z. anorg. Ch. 134, 117 [1924]; 136, 216 [1924].

⁷⁸⁾ Z. anorg. Ch. 136, 114 [1924].

⁷⁹⁾ Z. anorg. Ch. 127, 43 [1923].

⁸⁰⁾ Vortr. a. d. Bunsengesellsch. 1924, Ch.-Ztg. 48, 404 [1924].

⁸¹⁾ Z. Elektroch. 29, 509 [1923]. Der Inhalt ist zum Teil im letzten Bericht referiert, Z. anorg. Ch. 55, 54 [1922].

⁸²⁾ Z. anorg. Ch. 127, 101 [1923].

⁸³⁾ Z. anorg. Ch. 131, 247 [1923]; 137, 204 [1924].

⁸⁴⁾ Z. phys. Ch. 110, 192 [1924]; 111, 234 [1924].

⁸⁵⁾ Z. anorg. Ch. 133, 274 [1923].

⁸⁶⁾ Z. anorg. Ch. 136, 416 [1924].

⁸⁷⁾ C. r. 173, 300 [1921]; Bulletin (4) 29, 1063 [1921]; Ann. d. Ch. (9) 19, 44 [1923].

⁸⁸⁾ W. Biltz u. E. Meinecke, Z. anorg. Ch. 131, 17 [1923].

⁸⁹⁾ J. Chem. Soc. 101, 2339 [1913]; 121, 568 [1922]; 123, 1223 [1923]; Chem. Weekbl. 20, 298 [1923].

⁹⁰⁾ Z. phys. Ch. 100, 477 [1922]; 111, 234 [1924] behandelt Smit's diese Frage auf Grund der Theorie der Allotropie.

Hohe Temperaturen. Der fortschreitenden Entwicklung entspricht es, daß man sich bemühte, das Temperaturgebiet der Untersuchungen zu erweitern. Nach unten hin dürfte zwar die Grenze ziemlich erreicht sein; für Untersuchungen bei hohen und höchsten Temperaturen bietet sich aber noch ein großes Feld; allerdings sind die Schwierigkeiten ungeheuer groß. Genannt sei nur der Mangel an geeignetem Gefäßmaterial, namentlich für oxydierende Atmosphäre. Der Forschung muß es daher äußerst willkommen sein, daß es O. Ruff⁹¹⁾ gelungen ist, Geräte aus höchst feuerfesten Oxyden, wie ZrO_2 , Al_2O_3 , zu fertigen. Dieser Forscher führte zahlreiche mühsame Untersuchungen über den Dampfdruck bei sehr hohen Temperaturen durch, deren Ergebnis erfreulich einfach ist⁹²⁾: daß nämlich die Gesetze, die bei den Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen erkannt worden sind, auch über 2000° noch gelten. Auch daß Saha⁹³⁾ die Ionisierung von Elementen bei extrem hohen Temperaturen thermodynamisch berechnen konnte, ist außerordentlich bemerkenswert und bedeutet für die Astrophysik einen wichtigen Fortschritt. Nach Noyes und Wilson⁹⁴⁾ stimmen die aus Flammenleitfähigkeiten bestimmten Werte für die Ionisationskonstanten der Alkalimetalle (etwa 10^{-8} für Caesium, 10^{-12} für Lithium) bei 2000° recht befriedigend mit den nach Saha berechneten überein. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte der höchstschmelzenden Metalle beobachteten M. Pirani und H. Alterthum⁹⁵⁾ die Bohrung eines Probestücks bei steigender Temperatur; diese erscheint heller als die Umgebung, solange der Schmelzpunkt nicht erreicht ist. Beim Schmelzpunkt dagegen wird sie dunkler. Da diese Methode die Strahlung des schwarzen Körpers weitgehend realisiert, verdient sie besonderes Zutrauen. Die Frage nach der Schmelzbarkeit des Kohlenstoffs scheint durch mehrere Arbeiten von Ryschkewitsch endgültig im bejahenden Sinne entschieden zu sein. Er bestimmte mit Fajans⁹⁶⁾ den Schmelzpunkt zu 3800° abs. Bemerkenswert ist die Methodik, nach welcher Cohn und Guckel⁹⁷⁾ die Tensionen des Kohlenstoffs maßen; sie beobachteten bei variierten Drucken die Helligkeit des positiven Kraters, die sich als von der Stromstärke unabhängig erwies. Der Dampfdruck war dann offenbar bei dieser Temperatur gleich dem Druck im System. Da sich auch in Argonatmosphäre dieselben Druckwerte ergaben, scheint den Einwänden, die Thiel und Ritter⁹⁸⁾ gegen diese Methode machen, der Boden entzogen.

Bei Gelegenheit der hohen Temperaturen sei der Versuche von T. W. Bridgman⁹⁹⁾ über das Verhalten der Stoffe bei höchsten Drucken gedacht. Es konnte gezeigt werden, daß manche Stoffe bei 20 000 Atmosphären ganz andere physikalische Eigenschaften annehmen; so geht Phosphor in eine schwarze, graphitähnliche Form über. Diese Erscheinungen dürften ganz besonders den Geologen interessieren.

Leicht zersetzliche Stoffe. Mit der Fortbildung der Versuchstechnik mehrte sich auch der Wunsch, Genaueres über einige schwierig zu behandelnde Stoffe zu wissen. Wesentlich gefördert wurde die Technik der Behandlung explosibler Stoffe durch die schönen

Arbeiten von Riesenfeld¹⁰⁰⁾ über das Ozon, der mit sehr kleinen Mengen arbeitete und eine Reihe wichtiger physikalischer Konstanten feststellte. Noch ungeklärt ist dagegen die Konstitution des aktiven Wasserstoffs, der von verschiedenen Forschern beschrieben ist. Ein anderer, schwierig zu behandelnder Stoff, den man meistern lernte, ist das Monochloramin, dessen Formel Marckwald und Wille¹⁰¹⁾ durch die Analyse sicherstellten. Schlubach und Ballauf¹⁰²⁾ konnten durch Eintragen von gekühltem Ammoniumchlorid in eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak bei -70° farblose Lösungen herstellen, die nach ihren Reaktionen das langgesuchte Ammoniumradikal enthielten. Überhaupt hat die Darstellung freier Radikale Fortschritte gemacht. Nachdem Söderbäck¹⁰³⁾ und gleichzeitig Bjerrum und Kirschner¹⁰⁴⁾ das freie Rhodan entdeckt hatten, gelang es Gomberg¹⁰⁵⁾, durch Einwirkung von Jod auf Silberperchlorat ätherische Lösungen von $(ClO_4)_x$ darzustellen, die die erwarteten Eigenschaften hatten. F. Meyer, G. Bailleuill und G. Henkel¹⁰⁶⁾ erhielten bei der Einwirkung dunkler Entladungen auf Schwefeldioxyd-Sauerstoffgemische ein amorphes Produkt, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel $SO_2 \cdot 2SO_4$ entspricht und das vielleicht das Anhydrid der Caroschen Säure enthält. Man wird sich allerdings über die Konstitution derartiger Schwefelverbindungen von nicht ganz konstanter Zusammensetzung um so weniger Kopfzerbrechen zu machen haben, als vorläufig die Konstitution und das chemische Verhalten eindeutig definierter Verbindungen der Schwefelchemie noch ziemlich im argen liegt: Über die Polythionsäuren ist trotz zahlreicher Arbeiten noch nicht viel Klarheit geschaffen. Die ganze Tücke der Schwefelchemie kommt auch darin zum Ausdruck, daß selbst die einfachsten Verbindungen dieses Elements komplizierte Gebilde sind. Vom Schwefeltrioxyd haben Le Blanc und Rühle¹⁰⁷⁾ vier Modifikationen nachgewiesen. Das entsprechende SeO_3 konnten in jüngster Zeit R. R. le Geyt Worsley und H. B. Baker¹⁰⁸⁾ durch Einwirkung von Ozon auf Lösungen von Se in sorgfältig getrocknetem $SeOCl_2$ darstellen. Während dieses Oxyd recht unbeständig ist und leicht in SeO_2 und Sauerstoff spaltet, stellen die Tetroxyde der Erdalkalimetalle, die Traube und Schulze¹⁰⁹⁾ aus den Peroxydhydraten durch kurze Einwirkung von Perhydrol bei 100° darstellten, recht beständige Körper dar; das CaO_4 verträgt Erhitzen bis 130° . Zu den labilen Stoffen gehören ohne Zweifel auch einige Verbindungsformen der Edelgase, für die man Andeutungen gefunden hat. Durch Kanalstrahlenanalyse des Abdampfrückstandes einiger tausend Tonnen flüssiger Luft konnte J. J. Thomsen¹¹⁰⁾ Anzeichen für die Existenz von Xe_2 und Kr_2 erhalten. Günther-Schulze¹¹¹⁾

⁹¹⁾ Z. anorg. Ch. 133, 193 u. 220 [1924].

⁹²⁾ Z. Elektroch. 30, 360 [1924].

⁹³⁾ Phil. Mag. 40, 472 [1920]; 41, 267 [1921].

⁹⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 44, 2806 [1922].

⁹⁵⁾ Z. Elektroch. 29, 5 [1923].

⁹⁶⁾ Naturwissensch. 12, 304 [1924].

⁹⁷⁾ Naturwissensch. 12, 139 [1924].

⁹⁸⁾ Z. anorg. Ch. 132, 125 [1923].

⁹⁹⁾ Engin. Mining Journ. 112, 535 [1921].

¹⁰⁰⁾ B. 55, 2688 [1922]; Z. Phys. 11, 12 [1922]; Z. Elektroch. 29, 119 [1923]; Medd. Kgl. Vetensk. Nobelinst. 6, 1 [1923]; Z. anorg. Ch. 132, 179 [1923]; 133, 245 [1924]; Z. ang. Ch. 37, 463 [1924].

¹⁰¹⁾ B. 56, 1319 [1923].

¹⁰²⁾ B. 54, 2825 [1921].

¹⁰³⁾ Studien über das freie Rhodan, Upsala 1918. Ann. 419, 217 [1919].

¹⁰⁴⁾ D. K. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter 8, V, 1 [1918].

¹⁰⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 45, 398 [1923].

¹⁰⁶⁾ B. 55, 2923 [1922].

¹⁰⁷⁾ Ber. Sächs. Ges. Wiss. Math. Phys. Kl. 74, 106 [1922].

¹⁰⁸⁾ J. Chem. Soc. London 123, 2870 [1923].

¹⁰⁹⁾ B. 54, 1626 [1921].

¹¹⁰⁾ Proc. Roy. Soc. London A 101, 290 [1922]. Vgl. dazu aber F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London A 103, 462 [1923].

¹¹¹⁾ Z. Phys. 21, 50 [1924]; 22, 90 [1924].

glaubt, aus der Kurve für den Kathodenfall in Edelgas-Sauerstoffgemischen auf Oxyde der Edelgase schließen zu können; immerhin wird hier eine gewisse Skepsis berechtigt sein. Die Angaben von Forcand¹¹²⁾ über Hydrate von Edelgasen, die auf Villard¹¹³⁾ zurückgehen, zeigen dagegen, daß diese Verbindungen verhältnismäßig stabil sind. In Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes wäre es vielleicht erwünscht, die Existenz dieser Verbindungen auch auf anderem Wege, z. B. durch isothermen Abbau, nachzuweisen.

Chemie in wässrigen Lösungen. Noch immer hat die Chemie in wässrigen Lösungen den Hauptanteil an allen Veröffentlichungen. Soweit sich diese Untersuchungen in gewohnten Bahnen bewegen, würde ihre Besprechung in einzelnen hier zu weit führen. Es möge genügen, einige wenige Schlaglichter auf einzelne Gebiete zu werfen, die sich besonders hervorheben.

Eine immer größere Bedeutung gewinnt die Komplexchemie. Manches ist noch dunkel; z. B., daß eine kondensierte Form des grünen Chromisulfats mehrere hundert SO_4 -Ionen dem Nachweis mit Benzidin oder Bariumchlorid entziehen kann, wie Recoura¹¹⁴⁾ feststellte. Betont wird von einigen Forschern der enge Zusammenhang zwischen Komplexbildung und magnetischen Eigenschaften. Man erkennt ferner immer mehr, daß sich Komplexe auch ohne besonders hohe Ladung eines Zentralatoms in großer Zahl bilden. Riesenfeld und Feld¹¹⁵⁾ erwiesen durch Überführungsmessungen die Existenz einer komplexen Bariumschwefel-, J. Meyer und W. Friedrich¹¹⁶⁾ einer entsprechenden Bariumselenensäure, wie ja überhaupt die ausgedehnten Untersuchungen von J. Meyer und seinen Schülern eine weitgehende Analogie von Selen- und Schwefelverbindungen erwiesen haben.

Ein anderes Gebiet, das viel bearbeitet wurde, sind Hydroxyde und Oxydhydrate. So zeigten Melbye¹¹⁷⁾ und E. Müller¹¹⁸⁾, daß sich Cuprihydroxyd nicht unmerklich in Natronlauge löst. Der letztere weist besonders darauf hin, daß kolloide Lösung nicht in Frage kommt. Unsere Kenntnisse über die verschiedenen Formen, in denen Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd usw. auftreten, und über ihr Verhalten beim Altern sind ebenso spärlich, wie die Formen dieser Verbindungen mannigfaltig sind. Es ist darüber von Willstätter und Kraut¹¹⁹⁾, von Fricke¹²⁰⁾ u. a. viel gearbeitet worden. Besonders zahlreich sind die Untersuchungen über das Aluminiumhydroxyd. Es kann als sichergestellt gelten, daß ein wesentlicher Faktor für die Alterungserscheinungen die Tendenz ist, kristallisiertes $\text{Al}(\text{OH})_3$, Hydrargillit zu bilden, soweit nicht der Wassergehalt der Präparate schon bei der Darstellung ein geringerer ist. In ähnlicher Weise scheinen die Verhältnisse bei der Zinnsäure nach Untersuchungen von Willstätter, Kraut und Fremery¹²¹⁾ auf bestimmte Hydrate hinzuweisen, während van Bemmelen¹²²⁾ früher gefunden hatte, daß die Zinnsäure als SnO_2 mit wechselnden

Mengen Kolloidwasser aufzufassen sei¹²³⁾. Ein wichtiges Hilfsmittel ist hier die Röntgenaufnahme. Es sei nur an die grundlegende Arbeit von Haber¹²⁴⁾ erinnert, die zeigte, daß die Fällung je nach den Bedingungen ganz verschiedene Produkte liefert, deren innerer Aufbau durchaus nicht immer amorph ist, wie der äußere Anschein vorgibt, und daß sich die Verhältnisse als eine Konkurrenz von Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit anschaulich deuten lassen.

Aus dem Gebiet der Kolloidchemie, in die diese Untersuchungen schon überführen, noch der Hinweis auf eine Frage, die nach einer vorübergehenden andersartigen Deutung im Sinne der ursprünglichen Lösung entschieden worden ist, nämlich die Konstitution der Jodstärke. von Euler und Myrbäck¹²⁵⁾ hatten hierfür stöchiometrische Verbindungen angenommen, während Lottermoser¹²⁶⁾ mit Sicherheit nachwies, daß es sich um Adsorption handelt.

Könnte im vorhergehenden vieles Wichtige gar nicht oder doch nur flüchtig erwähnt werden, so ließ sich doch vielleicht der enge Zusammenhang zwischen physikalischer und chemischer Forschung an einzelnen Beispielen zeigen. Gewiß ist der Ausbau der theoretischen Vorstellungen, namentlich nach der quantitativen Seite hin, noch recht lückenhaft. Es ist aber doch ein großer Fortschritt, daß die moderne Anschauung keine sondergearteten „chemischen“ Kräfte mehr kennt, sondern mit den üblichen physikalischen Vorstellungen auszukommen sucht. Die gegenseitige Durchdringung dieser beiden Wissensgebiete kann beiden nur zum Vorteil dienen und auch für die angewandte Chemie werden sich Früchte daraus ergeben. [A. 208.]

Kakaobutterverfälschung.

Von OTTO LÜHRS, Mannheim-Waldhof.

(Eingeg. 1./9. 1924.)

Zu den Veröffentlichungen von Dr. Vaubel, Darmstadt¹⁾, und Dr. Cohn, Berlin²⁾, über Verfälschung von Kakaobutter möchte ich mit wenigen Worten einige wichtige Fingerzeige zu der Ermittlung von Verfälschungen geben.

In den Jahren 1913–14 waren Kakaobutterverfälschungen an der Tagesordnung, und in diesem Übergangsjahre sind ungezählte Proben durch meine Hände gelaufen. Die Unverschämtheit von Kakaobutterfälschern ging so weit, daß seinerzeit von Amsterdam aus ein Mischfett als unreine Kakaobutter angeboten wurde mit der Behauptung, alle Konstanten dieses Fettes wären der reinen Kakaobutter gleich, so daß kein Chemiker die Verfälschung nachweisen könne. Vier Chemiker haben diese Ware nach Ermittlung der üblichen Konstanten auch tatsächlich als reine Kakaobutter angesprochen. Die in der Literatur festgelegten Konstanten waren für Schmelzpunkt 26–32°, Jodzahl 27,9–41,7 und Verseifungszahl 192–203.

Die Ermittlung des Schmelzpunktes des Kakaobutterrohstoffes ist selbst für geübte Chemiker sehr schwierig, auch wenn die vorschriftsmäßige Bestimmung nach dreitägiger kühler Lagerung der in die Kapillaren

¹¹²⁾ C. r. 176, 355 [1923].

¹¹³⁾ C. r. 123, 377 [1896].

¹¹⁴⁾ Bull. (4) 33, 67 [1923].

¹¹⁵⁾ Z. Elektroch. 26, 286 [1920].

¹¹⁶⁾ Z. phys. Ch. 101, 498 [1922].

¹¹⁷⁾ Medd. Kgl. Ventensk. Nobelinst. 4, VIII, 1 [1921].

¹¹⁸⁾ Z. phys. Ch. 105, 73 [1923].

¹¹⁹⁾ B. 56, 149 u. 1117 [1923]; 57, 58 [1924].

¹²⁰⁾ Z. Elektroch. 26, 129 [1920]; mit Wever, Z. anorg. Ch. 136, 321 [1924].

¹²¹⁾ B. 57, 63 [1924].

¹²²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 87 [1888].

¹²³⁾ Auch beim Siliciumdioxid finden R. Schwarz und E. Menner definierte Hydrate (B. 57, 1477 [1924]).

¹²⁴⁾ B. 55, 1717 [1922]; Böhm u. Niclassen, Z. anorg. Ch. 132, 1 [1923].

¹²⁵⁾ Arkiv f. Kemi, Min. och Geol. 8, Nr. 9, 1 [1921].

¹²⁶⁾ Koll.-Z. 33, 271 [1923]; Z. ang. Ch. 34, 427 [1921]; 37, 84 [1924].

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 222 [1924].

²⁾ Z. ang. Ch. 37, 304 [1924].