

überliegenden Grundflächen verteilt sind.“ Der richtige Sachverhalt ist folgender: Nach der Untersuchung von Gerstäcker, Möller und Reis²⁾ ist das quaternäre C-Atom im Raumzentrum eines Tetraeders zu denken, dessen vier Liganden CH_3 , ONO , auf die vier Tetraederecken verteilt sind. Es liegt also die gleiche Molekülkonfiguration vor, wie sie von Hettich, Schleede und Schneider³⁾ für den Pentarythrit selbst nachgewiesen wurde.

Erwiderung.

Von A. Stettbacher, Schwamendingen.

Zu der obigen Feststellung von A. Schleede möchte ich bemerken, daß mir die zwei erwähnten jüngsten Veröffentlichungen leider entgangen sind. Danach wäre also die von K. Weißenberg⁴⁾ gegebene Darstellung, das zentrale C-Atom des Nitropenta-erythrits sitze an der Spitze einer vierseitigen Pyramide, deren Grundfläche an ihren vier Ecken von den vier Methylennitrat-Gruppen besetzt sei, als überholt zu betrachten, und meine schon früher ausgesprochene Vermutung einer zentralen Lage des quaternären C-Atoms röntgenologisch nunmehr erwiesen. Dieser neueste Konfigurationsbefund ist insofern von Bedeutung, als er nicht nur die außerordentliche Stabilität dieses Esters, sondern auch seine beispiellose Detonationsgeschwindigkeit gewissermaßen zu erklären erlaubt.

Die Schätze des Toten Meeres.*)

Von Dr. Ernst Markovicz, Taucha.

Es wird immer schwieriger für den Leser, aus den vielen Nachrichten über die Schätze des Toten Meeres, welche in der täglichen Presse erscheinen und meistens einander widersprechen, die Wahrheit herauszufinden. Aus Amerika kam zuerst im vergangenen Sommer die sensationelle Nachricht über die Schätze des Toten Meeres, deren Wert in Milliarden von Dollar ausgedrückt war. Der Name von Dr. Norton war häufig in Verbindung mit diesen Nachrichten genannt.

Jetzt liegt wieder ein Artikel vor, der mehr Beachtung verlangt, weil er in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ (24. März 1928) erschien. Er ist auch amerikanischer Herkunft. Der Verfasser ist Dr. Corner, New York. Hier heißt es, gerade das Entgegengesetzte, wie es Norton berichtet, treffe zu: die ganze Sache ist nichts; sie kann der ersten Kritik eines Fachmannes nicht standhalten.

Die erste amerikanische Sensation war hauptsächlich auf Arithmetik basiert. Sie deduziert: es gibt soundso viel Tonnen von Kochsalz, Chlor- und Brom-Magnesium, Chlorcalcium und Chlorkalium im Wasser des Toten Meeres, wenn man die Werte der Analyse auf das Volumen des Meeres berechnet. Diese Zahlen werden mit den augenblicklichen Marktpreisen dieser Salze multipliziert, und der Reichtum des Toten Meeres in Milliarden von guten amerikanischen Dollar ist gegeben. Ob die Salze ökonomisch gewonnen und auf den Weltmarkt gebracht werden können — dieser Seite der Sache wurde weniger Aufmerksamkeit geschenkt.

Dr. Corner beweist in seinem Artikel das Gegenteil; seine Beweismittel liegen aber nicht weit entfernt von denen des Dr. Norton und sind nicht viel mehr überzeugend. Dr. Corners Argumente beziehen sich erstens auf einen Vergleich der Zusammensetzung der Endlaugen der deutschen Kaliwerke mit der des Wassers des Toten Meeres. Die ersteren enthalten mehr Kali als das Wasser des Toten Meeres (1,20% gegen 1,10% KCl), deswegen erscheine die praktische Verarbeitung derselben auf Chlorkalium unmöglich. Dann heißt es weiter, daß eine billige Kalliumgewinnung aus dem Wasser des Toten Meeres unmöglich sei, weil der Transport zu einem Hafen am Mittelmeer mit Schwierigkeiten ungewöhnlicher Art verbunden wäre. Das Tote Meer sei durch „steile Gebirgsketten“ vom Mittelmeer getrennt, weder Straßen noch Eisenbahnverbindungen sollen zwischen dem Mittelmeer und dem

Toten Meer existieren. Der in Betracht kommende Mittelmeerhafen Haifa ist primitiv. Es existiere weder eine günstige natürliche Lage, noch wären die modernen Hilfsmittel vorhanden. Der Ausbau eines Hafens müsse der zukünftigen Kaligesellschaft gänzlich zur Last fallen. Das Gebiet des Toten Meeres sei durch Malaria verseucht und Trinkwasser nicht vorhanden. Die etwaige Gewinnung von Brom, das bei 58% siedet, würde dort unmöglich sein. Das sind Dr. Corners Argumente.

Nun wissen Leute, die sowohl den Gegenstand als auch Palästina nicht nur in amerikanischer Perspektive kennen, daß die Verhältnisse dort nicht ganz so schlimm sind, wie sie Dr. Corner zu malen versucht, und zwar ist folgendes zu bemerken:

1. Obwohl es richtig ist, daß die Staßfurter Endlaugen etwas mehr Kali enthalten als das Wasser des Toten Meeres, wird es doch niemandem einfallen, daraus Chlorkalium zu gewinnen, denn die Gewinnung wäre nur möglich durch eine große Aufwendung von Brennstoffmaterial. Diese Laugen mögen ein Jahrhundert der mitteleuropäischen Sonne ausgesetzt sein, es würde doch kein Carnallit aus ihnen kristallisieren, während aus dem Wasser des Toten Meeres, welches in flachen Becken der Sonne ausgesetzt wird, in kurzer Zeit ein Carnallit von einem höheren Chlorkaliumgehalt (20–22% KCl) als der mittlere der Staßfurter Carnallite sich ausscheidet. Seine Gewinnung aus dem Becken ist nicht nur viel einfacher und billiger als die bergmännische Gewinnung aus den Schächten, sondern auch billiger als die Gewinnung des Kochsalzes aus den Meeressalinen.

2. Keine Eisenbahnverbindungen und Straßen zwischen dem Toten und dem Mittelmeer. — Jeder der vielen tausend amerikanischen Touristen, welche jeden Frühling das Heilige Land durchkreuzen, könnte Herrn Dr. Corner berichten, daß auf zwei Drittel der Entfernung zwischen diesen Punkten sich gute Eisenbahnzüge bewegen (Jaffa—Jerusalem oder Haifa—Jerusalem), und daß während der Saison Hunderte von Automobilen die Strecke Jerusalem—Totes Meer auf sehr guter Straße in 1½ Stunden zurücklegen.

3. Der Transport vom Toten Meer zum Mittelmeer soll mit ungewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden sein, da diese zwei Punkte durch eine steile Gebirgskette voneinander getrennt sind. Um die Richtigkeit dieser Behauptung zu prüfen, braucht man nicht einmal die amerikanischen Touristen zu fragen. Ein Blick auf die Karte Palästinas zeigt, daß das Jordantal vom Toten Meer bis zur Eisenbahnstation Beisan, welche auf der Haifa—Damaskus-Eisenbahnlinie liegt, kein einziges Gebirge aufweist, und diese Richtung ist es, welche für eine zukünftige Eisenbahn gewählt ist. Nähere Untersuchungen, von der Regierung und von Privatleuten ausgeführt, haben den Beweis geliefert, daß der Bau einer Eisenbahn das Jordantal entlang vom technischen Standpunkte aus ein höchst einfaches Problem darstellt.

4. Die zukünftige Kaligesellschaft wird die Kosten eines modernen Hafenbaus in Haifa nicht zu tragen haben, da noch vor einem Jahre das englische Parlament eine Anleihe von 4,5 Millionen Pfund der palästinensischen Regierung genehmigt hat, von welchen 1 115 000 Pfund auf die Errichtung eines modernen Hafens in Haifa kommen. Die Arbeit wird noch im Laufe dieses Jahres beginnen.

5. Das Gebiet des Toten Meeres soll von Malaria verseucht und kein Trinkwasser vorhanden sein! In einem veröffentlichten Bericht der Kommission, welche zum Studium dieser Frage vom Gesundheitsamt der palästinensischen Regierung ernannt wurde, heißt es, daß das Ufer des Toten Meeres dort, wo die zukünftigen Arbeiten vor sich gehen werden, von Malaria frei sei, und daß mit einer Ausgabe von ein paar hundert Pfund die zwei bis drei Stellen, wo Malaria vorkommt, entseucht werden können!

In der Nähe des Ufers des Toten Meeres sind viele Wasserquellen vorhanden, von welchen einige sehr gutes Trinkwasser liefern. Auch ist der Jordan nur 3 km entfernt.

Durch diese Art tendenziöser amerikanischer Berichte, sei es, daß sie von Dr. Norton oder von Dr. Corner stammen, wird zu der Frage der Ausbeutungsmöglichkeit der Salze des Toten Meeres sehr wenig beigetragen. Die Wahrheit liegt, scheint uns, wie es oft der Fall ist, in der Mitte.

²⁾ A. Gerstäcker, H. Möller u. A. Reis, Ztschr. Kristallogr. Mineral. 66, 355 [1928].

³⁾ A. Schleede u. E. Schneider, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 313 [1928]. A. Schleede u. E. Hettich, ebenda 172, 121 [1928].

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1926, 1526; ferner H. Mark u. K. Weißenberg, Ztschr. Physik 1923, 301.

^{*}) Ztschr. angew. Chem., 24. März 1928.

Die angegebenen Salze sind wirklich in sehr großen Quantitäten im Toten Meer vorhanden. Die vieljährigen Untersuchungen (seit 1918 und noch heute fortgesetzt), seitens der englischen und palästinensischen Regierungen sowie von Privatleuten unternommen, haben bereits den Beweis geliefert, daß das Kali aus dem Toten Meere technisch sowie ökonomisch gewonnen werden kann. Von einer Konkurrenz aber mit der deutschen Kaliindustrie auf dem Weltmarkt zu sprechen, wäre doch etwas voreilig. Die Sache soll, wie aus den englischen Zeitungen zu ersehen ist, zunächst in kleinem Maßstabe probiert werden, um festzustellen, zu welchem Preis und in welchen Quantitäten das Kali auf den Markt gebracht werden kann. Bis dahin wird man wohl besser weder die Prophezeiungen der Freunde noch die ungünstigen Berichte der Feinde der Sache zu ernst nehmen.

Erwiderung.

Von Dr. Corner.

Herr Markovicz bemerkt irrtümlicherweise, daß ich das Argument angeführt hätte: „Die etwaige Gewinnung von Brom, das bei 58° siedet, würde am Toten Meer unmöglich sein.“ Beim Durchlesen meines Aufsatzes wird er finden, daß dort nur der folgende Passus betr. Brom steht: „Die hohe Sommertemperatur verschlechtert nicht nur die Arbeitsbedingungen, sondern sie erschwert auch gewisse Stadien des geplanten Arbeitsganges, wie z. B. die etwaige Gewinnung von Brom, das ja bei 58° siedet“, eine Ansicht, der sich jeder Sachverständige anschließen wird. Wie bereits in meinem Artikel des näheren ausgeführt, ist übrigens der Brombedarf der Welt so niedrig, daß sich aus ihm eine Grundlage für ein neues, größeres industrielles Unternehmen nicht bilden kann.

Zu Punkt 1 der Erwiderung: Für die Anschauung, daß die Gewinnung des Chlorkaliums am Toten Meer einfacher und billiger sei als die bergbauliche Gewinnung aus Schächten, ist keine praktische Grundlage vorhanden. Meine Auffassung wird übrigens von Mr. Ormsby-Gore (Under-Secretary, Colonial Office) geteilt, der bei der Diskussion über die Tote-Meer-Konzession im House of Commons als offizieller Referent der britischen Regierung die Angelegenheit der Fabrikation von Kalisalzen aus dem Toten Meer als „experimentell und spekulativ“ bezeichnet¹⁾. Jedenfalls existiert auch heute an den Ufern des Toten Meeres noch keine Anlage, die es gestatten würde, Carnallit oder Kalisalze auch nur tonnenweise zu gewinnen. Unter diesen Umständen ist es nicht ersichtlich, welche Unterlagen für die Bemerkung des Korrespondenten bestehen — die übrigens im Widerspruch mit dem letzten Satz seiner Erwiderung steht —, daß vieljährige Untersuchungen den Beweis geliefert haben, daß Kali aus dem Toten Meer ökonomisch gewonnen werden kann. Ein Beweis für die Wirtschaftlichkeit einer solchen Fabrikation wäre nur möglich durch eine experimentelle Anlage für die Kaligewinnung, die, wie erwähnt, entgegen manchen in der Öffentlichkeit herrschenden Anschauungen, am Toten Meer bis heute nicht existiert.

Tatsache ist, daß an den amerikanischen Salzseen in der californischen Wüste, in welcher etwas Kali gewonnen wird, trotz der dem Toten Meer ganz ähnlichen klimatischen Verhältnisse, auf die Benutzung der Sonnenwärme als unwirtschaftlich verzichtet wird, und daß Verarbeitung der Laugen durch künstliche Wärmequellen vorgenommen wird.

Zu Punkt 2 bis 4: Auch aus den Ausführungen von Markovicz scheint hervorzugehen, daß einer der schwächsten Punkte der Toten-Meer-Pläne der Abtransport bleibt. Die Bahnen enden in Jerusalem. Eine Straße existiert vorläufig nur von Jerusalem nach Jericho — allerdings mit einem Niveauunterschied von 1200 m, und diese Straße müßte zu einem geeigneten Punkte am Toten Meer erst fortgeführt werden. Eine Touristenstraße ist aber nicht ein adäquates

Verkehrsmittel für die Beförderung von billigen Massenprodukten, wie sie bei der Schaffung einer Kaliindustrie in Frage kämen.

Wohl ließe sich auch eine Eisenbahnverbindung über Beisan mit Haifa herstellen, aber die ins Auge gefaßte Produktion am Toten Meer könnte nicht genügen, um die Kosten der Bahn zu bezahlen, und bis jetzt ist das Jordantal, wirtschaftlich gesprochen, noch kein Hinterland, das zur Rentabilität eines solchen Verkehrsweges beitragen könnte. Daß trotz der Beisteuer der palästinensischen Regierung zur Modernisierung des Haifa-Hafens kostspielige und große Neuanlagen für die Verschiffung von den eigenartigen Massenprodukten einer etwa zu schaffenden Kaliindustrie notwendig wären, ist für jeden ersichtlich, der die Kaliverladeanlagen an der Nordsee kennt.

Zu Punkt 5: Daß eine Sanitation des Toten-Meer-Gebietes möglich ist, ist bei den heutigen Fortschritten der Sanitationstechnik anzunehmen, wenn auch die Tatsache verbleibt, daß, wie Markovicz zugibt, heute dort Malariaherde existieren, die nach einem mir vorliegenden Bericht nur durch Kanalisation der Ströme beseitigt werden können.

Zusammenfassend: Mit Gewinnungskosten in der niedrigen Größenordnung, wie sie in den mitteleuropäischen Kalilagern existiert, ist am Toten Meer nicht zu rechnen. Was einer lohnenden Verwirklichung der Toten-Meer-Pläne im Wege stehen wird, sind nicht unüberwindbare technische Schwierigkeiten, sondern Absatzschwierigkeiten, nämlich die niedrigen Preise, zu denen gegenwärtig Kali in den großen mitteleuropäischen Betrieben gewonnen und auf den Weltmarkt geworfen wird, ferner die im Vergleich zu den deutschen und französischen Kalivorkommen sehr schlechten Transportverhältnisse am Toten Meer und eine sehr viel ungünstigere Lage zum Weltabsatzmarkt.

Entgegnung.

Von Dr. Ernst Markovicz.

Ich habe nicht den Eindruck, daß es noch weiter Interesse hat, die Diskussion über die Möglichkeit der Kaligewinnung aus dem Toten Meer, hervorgerufen durch Dr. Corners Artikel in der Ztschr. angew. Chem., fortzusetzen. Ich will mich deshalb nur auf zwei kurze Bemerkungen über Herrn Corners zweiten Artikel (Ztschr. angew. Chem. 31. August 1928) beschränken und ihm, wenn gewünscht, das letzte Wort überlassen.

Herr Corner sagt ganz richtig, daß für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit der Kalifabrikation am Toten Meer eine experimentelle Anlage an Ort und Stelle notwendig sei; behauptet aber, daß eine solche dort bis heute nicht vorhanden sei. Ich kann Herrn Corner versichern, daß eine experimentelle Anlage am Toten Meer existiert, daß genügende Mengen von Carnallit durch direkte Sonnenwärme dort gewonnen worden sind und dadurch die Beurteilung der technischen und wirtschaftlichen Lösung des Problems möglich geworden ist.

Ein anderer wichtiger Punkt in Herrn Corners Schreiben ist sein Hinweis auf Amerikas Beispiel, wo „trotz der dem Toten Meer ganz ähnlichen klimatischen Verhältnisse auf die Benutzung der Sonnenwärme als unwirtschaftlich verzichtet wird“. Die klimatischen Verhältnisse sind wohl in Südkalifornien denen des Toten Meeres ähnlich, die chemische Zusammensetzung der Lauge ist aber dort eine ganz andere als am Toten Meer. Die Anwesenheit von Borax und die nicht genügende Menge von Chlormagnesium in den Laugen sind die Ursachen, welche die Gewinnung des Chlorkaliums durch Sonnenwärme aus dem Searlssee in Kalifornien technisch schwierig und ökonomisch unmöglich gemacht haben. Aus den Ausführungen des Bergassessors Dr. Friedensburg in „Glückauf“, den Berichten der „Trona-Corporation“ und vielen anderen Quellen könnte Herr Corner dies leicht ersehen.

Schlußwort.

Von Dr. Corner.

Mit Herrn Dr. Markovicz' Eindruck über die Interesselosigkeit weiterer Diskussion erkläre ich mich gerne einverstanden, und auch ich will mich deshalb auf zwei kurze Bemerkungen beschränken.

1. Die Erwähnung, daß an den Ufern des Toten Meeres noch keine Anlage existiert, die es gestatten würde, Carnallit oder Kalisalze auch nur tonnenweise zu gewinnen, basiert auf

¹⁾ The Chemical Age, December 3rd, 1927, Seite 508, Official Announcement of Grant of Dead Sea Concession. Mr. Ormsby-Gore said: „... that whatever the salts might or might not be worth, the process of getting them out and marketing them made the whole business very experimental and necessarily speculative, and he did not think it was advisable to ask the British taxpayer to invest money at this stage in an enterprise of this kind.“

diesjährigen Beobachtungen an Ort und Stelle. Wenn Herr Dr. Markovicz' von einer „experimentellen Anlage“ am Toten Meer schreibt, so bezieht er sich dabei wahrscheinlich auf einige Erdbecken von wenigen Quadratmetern Oberfläche, die ein Interessent errichtet hat und die für eine ernsthafte Beurteilung der technischen und wirtschaftlichen Lösung des Problems nicht in Betracht kommen. Ich verweise in diesem Zusammenhang auf den letzten Satz des offiziellen Berichtes der britischen Kronagenten für die Kolonien über „die Produktion von Mineralien aus den Wassern des Toten Meeres“¹⁾:

„A large scale trial with evaporating pans covering several acres, together with excavations at different places in the available area, would form a necessary preliminary to an enterprise which, in any case, must be speculative.“

Also:

„Vorversuche in großem Maßstab mit Verdunstungsbecken von mehreren Acres Größe (1 Acre = $\frac{2}{5}$ ha) zusammen mit Schürfungen an verschiedenen Stellen in dem verfügbaren Terrain sollten unbedingt der Inangriffnahme eines Unternehmens vorangehen, welches indes auf jeden Fall als spekulativ bezeichnet werden müßte.“

¹⁾ Production of Minerals from the Waters of the Dead Sea, 1925, Published on behalf of the Government of Palestine, by the Crown Agents for the Colonies, 4, Millbank, S. W. 1, Price One Guinea.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zweite gemeinsame Sitzung der Chemischen Gesellschaften der Württembergischen Hochschulen

am 30. Juni 1928, gemeinsam mit den Chemiedozenten und Studierenden der Technischen Hochschule Stuttgart, der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim, dem Forschungsinstitut für Textilindustrie zu Reutlingen und der Universität Tübingen.

Grube, Stuttgart: „Über phasentheoretische Untersuchungen zur Systematik der sauren und basischen Salze.“ (Autoreferat fehlt.) —

Kurt Brass, Reutlingen: „Über die Aufnahme einfacher aliphatischer Stoffe durch Cellulose.“

Votr. hat in Untersuchungen gemeinsam mit J. K. Frei festgestellt, daß Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sowie Essigsäuremethylester, die drei Chloressigsäuren, Abkömmlinge der Essigsäure und der Glykolsäure, Fumarsäure und Maleinsäure aus ihren wäßrigen Lösungen von Cellulose adsorbiert werden. Die Vorgänge sind reversibel. Die Ameisensäure fügt sich nicht der Traubeschen Regel. Während ferner aus ihren acetonischen Lösungen Ameisensäure und Essigsäure von Cellulose nach dem Henryschen Gesetz aufgenommen werden, hat es sich gezeigt, daß Palmitinsäure weder aus Aceton noch aus Wasser von Cellulose aufgenommen wird. Es steht ferner fest, daß Äthylalkohol, Formaldehyd, Aceton, Glykol, Glycerin aus ihren wäßrigen Lösungen von Cellulose gleichfalls nicht aufgenommen werden. Verglichen mit früheren Ergebnissen¹⁾, scheinen also die elektrolytisch dissoziierten Säuren von Cellulose adsorbiert und die nicht dissoziierten Phenole gelöst zu werden. Carbonylverbindungen beider Reihen (Chinone, Ketone) werden von Cellulose nicht aufgenommen. Schließlich wird hingewiesen auf die Beziehungen, die zwischen dem Adsorptionswert einerseits und den Dissoziationskonstanten und den Löslichkeiten andererseits bestehen. Ferner sind Vergleiche zwischen den Adsorptionsexponenten und den Adsorptionswerten für Viscose und für Blutkohle angestellt worden. Die Frage, ob die Säuremoleküle adsorbiert werden oder ob Ionenadsorption stattfindet, konnte noch nicht entschieden werden. —

Simon, Stuttgart: „Über die Konstitution von Natriumplumbat und die Dichte eines daraus gewonnenen kristallisierten Bleidioxids.“

Bei Untersuchungen zur Herstellung der freien Bleisäuren (Bleidioxyd-hydrate) aus kristallisierten Alkaliplumbaten ging Votr. von Natriumplumbat aus, weil dieses Salz nach den Literaturangaben am reinsten herzustellen ist. Die allen

2. Searles Lake in Californien und Totes Meer sind allerdings, abgesehen vom Klima, keine strikt parallelen Fälle. Die etwaige Wirtschaftlichkeit der Anlage am Searles Lake beruht auf der Möglichkeit lohnender Borax-Gewinnung. Der californische See wurde zum Vergleich herangezogen, weil er die einzige heute noch arbeitende Instanz der industriellen Aufarbeitung natürlicher kalihaltiger Gewässer vorstellt. Ein chemisch dem Toten Meer analogerer Fall wäre durch die tunesischen Salzseen, südlich von Zarzis, gegeben, die, ähnlich wie das Tote Meer, außer Bromiden Chlormagnesium zu Chlorkalium im Verhältnis von 10:1 enthalten. An diesen Seen wurde während des Krieges, zur Zeit zehnmal höherer Weltkalipreise als heute, Carnallit unter dem Namen Sebkaunit erzeugt. Die Erzeugung wurde bei Eintritt normaler Verhältnisse auf dem Kalimarkt sofort als unlohnend abgebrochen.

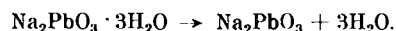
Die Literatur über Kaligewinnungsversuche in den Vereinigten Staaten inklusive der alten vor dem Eintritt Amerikas in den Weltkrieg geschriebenen Ausführungen Friedensburgs ist mir selbstverständlich bekannt.

Die Schaffung neuer, gesunder Industrien in Palästina wäre zweifellos im volkswirtschaftlichen Interesse dieses aufstrebenden Gebietes zu begrüßen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß eine fabrikatorische Verarbeitung der Toten-Meer-Laugen bei einer solchen wünschenswerten Entwicklung eine Rolle spielen kann.

Methoden überlegene Darstellung des Natriumplumbats nach Grube durch anodische Oxydation von Natriumplumbatlösungen konnte hinsichtlich der Ausbeute wesentlich verbessert werden. Der resultierende Körper (gelbstichig weißes Salz) entsprach der Bruttoformel: $\text{PbO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Während Belucci und Paravano ihn als eine Hexahydroxo-Verbindung von der Formel: $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{Na}_2$ ansprechen, die beim Erhitzen nach dem Schema



entwässert wird, stellte Grube auf Grund der Analyse des rasch auf 250–300° erhitzten Produktes eine Abgabe von drei Molen Wasser fest und gab für Konstitution und Entwässerung das folgende Schema an:



Votr. hat durch Aufnahme des Entwässerungszustandsdiagramms die Grubesche Formel sicherstellen können. Aus dem Kurvenbild ergibt sich, daß sämtliche drei Mole Wasser im Natriumplumbat mit der gleichen Affinität gebunden sind, so daß die Entwässerung isotherm bei 110° (10 mm Quecksilber Gleichgewichtsdruck) vor sich geht. In der Gasphase war kein Sauerstoff enthalten. Das Natriumplumbat ist das Salz der Metableisäure mit drei Molen Kristallwasser. Erhitzt man ein solches Natriumplumbat bei Gegenwart von überschüssigem Wasser im Autoklaven auf 370° (350 Atm.), so resultiert ein grobkristallines, reines Bleidioxyd, welches im Röntgenbild mit dem von van Arkel gemessenen Bleidioxyd identisch ist. Jedoch zeigt es sich gegen schweflige Säure, H_2O_2 - HNO_3 -Gemische wesentlich stabiler und hat auch eine höhere Zersetzungstemperatur als das normale Bleidioxyd. Aus der zu 9,6 bestimmten Dichte (normales Bleidioxyd wurde zu 8,9 gemessen) berechnet sich ein Molekularvolumen von 24,9, so daß der Sauerstoff in diesem kristallisierten Bleidioxyd nur einen Raum von 3,5 einnimmt, während sein Nullpunktsvolumen 10,2 beträgt. Interessant ist, daß dieses kristallisierte Bleidioxyd mit Bleioxyd gleichräumig ist (Molvolumen $\text{PbO} = 24,2$). Die Röntgendichte ergibt einen Wert für PbO_2 von 9,5. Es ist deshalb verständlich, daß sich diese Volumenunterschiede zwischen dem von uns hergestellten grobkristallinen PbO_2 und dem normalen auch energetisch in verschiedener Stabilität ausdrückt. —

Hans Reihlen, Tübingen: „Über komplexe Cyanide.“

Betrachtet man die komplexen Cyanide vom Typus des Berliner Blaus als Salze der Eisen-(II)-cyanwasserstoffsäure, so sind, wie früher gezeigt wurde, ihre auffälligen Farben, ihr Verhalten gegen Säuren und Basen, ja sogar ihre Zusammensetzung (sie sind meist alkalihaltig) ganz unverständlich. Nimmt man dagegen an, daß all diese Körper als Individualgruppe einen aus zwei Schwermetallatomen, sechs Cyangruppen und häufig zwei Aquomolekülen bestehenden zweikernigen Komplex

¹⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. 40, 1218 [1927].