

dem Faserstoff erteilten Lichtschutz proportional ist und nach Abb. 5 zur Farbstoffmenge f_0 der Ausfärbung in einer Beziehung

$$f_x = a \cdot f_0 \quad n = 0,5 \quad a = 50$$

steht, ist also bei den dunklen Färbungen absolut größer, relativ aber geringer als bei den hellen und entspricht in ungefährer Annäherung den Verhältniswerten, die sich aus der Berechnung mit Hilfe des Ausgleichsweges im psychologischen Farbdreieck ergeben.

[A. 154.]

Schwefelderivate der Perrheniumsäure.

Von Dr. WILH. FEIT, Berlin-Zehlendorf.

Vorläufige Mitteilung.

(Eingeg. 2. Januar 1931.)

Das aus den stark sauren Lösungen der Perrhenate durch Schwefelwasserstoff gefällte Rheniumheptasulfid Re_2S_7 ist in Alkalischulfidlösungen unlöslich; Salze der Perrheniumsäure, in denen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt ist, waren daher wenig wahrscheinlich.— I. und W. Noddack¹⁾ beobachteten, daß aus einer mit Ammoniak und Ammoniumpolysulfid versetzten Lösung von Perrheniumsäure zunächst nichts ausfällt, daß sich die Flüssigkeit aber beim Ansäubern vorübergehend tiefrosa färbt und alsdann graues, mit Schwefel gemischtes Sulfid fallen läßt. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß die stark gefärbte Lösung einer Sulfosäure wenigstens für kurze Zeit vorhanden gewesen ist. Es erschien daher erwünscht, einen Versuch zur Darstellung derartiger Verbindungen zu machen.

Eine bei 20° gesättigte Lösung von Kaliumperrhenat enthält, wie ich fand, genau 9 g Salz im Liter. Behandelt man eine derartige Lösung mit Schwefelwasserstoff, so zeigt die ursprünglich farblose Flüssigkeit nach etwa einer halben Stunde in dickerer Schicht einen gelblichen Schimmer, der sich nach einigen Stunden verstärkt, so daß die Flüssigkeit rein gelb erscheint. Als dann färbt sie sich nach Verlauf eines Tages so stark braun, daß sie in dickerer Schicht undurchsichtig ist. Nach 2–3 Tagen scheint die größte Tiefe der Färbung erreicht zu sein.

Für die Umwandlung von 9 g Kaliumperrhenat in das hypothetische Kaliumpersulfatenat KReS_4 würden 4,24 g Schwefelwasserstoff erforderlich sein. Da sich in einem Liter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur etwa drei Liter, also 4,5 g Schwefelwasserstoff zu lösen vermögen, so ist bei einmaliger Sättigung eine vielleicht genügende Menge des Gases vorhanden; trotzdem wurde täglich noch einige Minuten lang eingeleitet.

Die so erhaltene dunkelbraune Lösung kann durch Kochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit werden; inwiefern hierdurch eine Änderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit eintritt, habe ich noch nicht feststellen können.

Säuft man diese Lösung an, so trübt sie sich bald und entfärbt sich nach und nach unter Abscheidung von schwarzem Rheniumsulfid. Eine Rosafärbung wurde dabei nicht festgestellt. Die nicht angesäuerte Lösung gibt mit einer Anzahl von Metallsalzlösungen des Silbers, des Bleis, des Kupfers, des zweiwertigen Quecksilbers und des einwertigen Thalliums teils rein schwarze, teils sehr dunkelrotbraune Niederschläge, während sie durch Salze des Eisens, Nickels, Kobalts und Zinks nicht gefällt wird.

Ich versuchte nun zunächst, durch Konzentrieren der Lösung zu wohl definierten Salzen zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde sie bei etwa 35° verdampft, weil anzunehmen war, daß sie anhaltendes Kochen nicht

vertragen würde. Als noch etwa ein Fünftel des ursprünglichen Volumens vorhanden war, hatten sich braune Kristallchen abgeschieden. Dieselben erwiesen sich als Kaliumperrhenat mit einem sehr geringen Gehalte an geschwefelter Substanz. Durch Umkristallisieren wurde das Salz etwas heller, jedoch nicht völlig farblos. Hieraus ergab sich, daß einmal trotz längerer Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff nicht die ganze Menge des Perrhenats in Sulfosalz umgewandelt worden war, anderseits zeigte der Isomorphismus eines der gebildeten Salze mit dem Kaliumperrhenat, daß in der Lösung aller Wahrscheinlichkeit nach Persulfatenat vorhanden waren, daß also eine Reduktion zu Sulforhenaten durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht oder wenigstens nur zum Teil stattgefunden haben konnte. Eine Ausscheidung von Schwefel oder von Rheniumsulfid war auch bisher nicht beobachtet worden.

Bei weiterer Konzentration schied sich neben dem erwähnten, immer dunkler werdenden Salz meist noch ein dunkelbrauner Niederschlag ab, dessen Natur noch nicht festgestellt werden konnte. Möglicherweise handelt es sich um ein Sulfid des Rheniums oder um ein Gemenge eines solchen mit Schwefel. Schließlich trocknete die Lösung ohne weitere Kristallabscheidung zu einer dunkelbraunen, kaum hygrokopischen Masse ein, welche sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe klar löste und einen Gehalt von 14–15% Schwefel aufwies. Es lag also ein Gemisch von verschiedenen Salzen vor, und zwar vermutlich von KReO_3S , KReO_2S_2 , KReOS_3 und KReS_4 .

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Perrhenatlösungen würde demnach zu einem Gleichgewichtszustand führen, bei welchem neben unverändertem Kaliumperrhenat ein Gemenge von mindestens zwei der genannten Persulfatenate entsteht.

Da eine Trennung dieser außerordentlich löslichen Kaliumsalze nicht leicht möglich zu sein schien, wurde das Verhalten der dunklen Lösung zu Metallsalzen herangezogen, und zwar zunächst gegen Thallosalze, da deren Verhalten teils den Alkalischalten, teils den Schwermetallen ähnelt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß Thalloperrhenat so schwer löslich ist, daß eine n-20-Thallosulfatlösung mit kalt gesättigter Kaliumperrhenatlösung nach kurzer Zeit eine kristallinische Fällung des Salzes gibt.

Die dunkelbraune Lösung wurde daher unter Umrühren nach und nach mit einer n-20-Thallosulfatlösung versetzt, bis die dunkle Farbe gerade verschwunden war; der sich hierbei abscheidende sehr dunkelbraune Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und bei 35° getrocknet. Aus 1 l Lösung wurden etwa 3 g eines in zerriebenem Zustande schwarzen, schweren Pulvers erhalten. Eine Schwefelbestimmung ergab einen Gehalt von 23,94%, welcher auf die Formel TiReS_4 hinwies (ber. 24,71%). Da aber gewisse Metalloxyde und Metallsalze, z. B. die des Bleies, aus derartig sulfurierten Lösungen Schwefel wieder herausnehmen, so handelt es sich

¹⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181, 18 [1929].

möglicherweise auch hier um ein Gemisch von Thallosulfid und Rheniumheptasulfid. Allerdings sind beide Körper in feuchtem Zustande rein schwarz, während die vorliegende Verbindung dunkelbraun war. Frisch gefälltes Thallosulfid oxydiert sich zudem beim Trocknen an der Luft teilweise zu Thallosulfat, welches mit Wasser ausgezogen werden kann, was im vorliegenden Falle nicht zutraf.

Ich nehme daher zunächst an, daß es sich tatsächlich um das in Wasser unlösliche Thallosalz der Persulforheniumsäure $HReS_4$ handelt.

Das von dem Niederschlage abgetrennte Filtrat war schwach gelb gefärbt; es enthielt kein Thallium, wohl aber noch beträchtliche Mengen von Rhenium und Schwefel. Es reagierte mit Metallsalzen in ähnlicher Weise wie die ursprüngliche dunkle Lösung, jedoch mit dem Unterschiede, daß Kupfersalze gar nicht, Thallosalze hellgelb und Mercurisalze rein gelb gefällt wurden. Das Filtrat wurde nun wiederum mit n-20-Thallosulfat versetzt, solange noch ein hellgelber, kristallinischer

Niederschlag entstand, der sich leicht zu Boden setzte. Die Fällung wurde gewaschen und getrocknet; die Ausbeute betrug etwa 5 g. Die Verbindung löste sich in viel heißem Wasser ohne Zersetzung und wurde deshalb umkristallisiert; sie fiel so in der Form feiner, langer, goldgelber Nadeln an. In einem Liter Wasser lösen sich bei 20° nur 0,88 g. Die Analyse zeigte einen Gehalt von 6,76% Schwefel. Für $TlReO_3S$ berechnen sich 6,80%, so daß es wohl keinem Zweifel unterliegen dürfte, daß hier das Thallosalz der Permonosulforheniumsäure $HReO_3S$ vorlag.

Die gelbe Lösung bleibt nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zunächst klar, wobei sie einen Stich ins Rötliche bekommt; nach einiger Zeit trübt sie sich unter Abscheidung von Sulfid. Die freie Säure scheint daher recht wenig beständig zu sein.

Die Arbeiten über die Persulforhenate werden fortgesetzt.
[A.3.]

Berichtigung.

E. Berl: „Über die Verbrennungsvorgänge an höheren Kohlenwasserstoffen.“ (43, 1029 [1930].) Das Referat muß an verschiedenen Stellen richtiggestellt werden:

Cyclopentadien wird bei der thermischen Spaltung und Kondensation von Äthylen bei Sauerstoffabschluß erhalten. — Die Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff liefert bei Verwendung von Eisen als Katalysator ein Reaktionsprodukt, in dem der Kohlenoxyd-Sauer-

stoff als Kohlendioxyd auftritt, bei Verwendung von Kobalt ist er an Wasserstoff gebunden. — Die klopfempfindliche Wirkung wird von metallischem Eisen und Blei, nicht aber von ihren Oxyden ausgeübt. — Eine Theorie über das Abreißen der Reaktionsketten im Explosionsraum ist von Egerton, nicht Eggert, aufgestellt worden. — Die Wirkung der kolloiden Metalle kann nicht auf eine Oberflächenvergiftung zurückgeführt werden. — Die Beschleunigung der Autoxydation des Benzaldehyds wurde an Eisenchlorür beobachtet.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Iron and Steel Institute.

Herbstversammlung, Prag, 15.—18. September 1930.

Vorsitzender: Prof. Henry Louis.

Dr. W. H. Hatfield, Sheffield: „Formbeständigkeit unter Beanspruchung bei erhöhten Temperaturen.“ — Dr.-Ing. Anton Križ, Pilsen: „Die Heterogenität von Stahlblöcken, die im Harmetverfahren hergestellt sind.“ — Dr.-Ing. A. Križ und Ing. W. Pobořil, Pilsen: „Ein Beitrag zu der Konstitution des Systems Eisen-Kohlenstoff-Silicium.“ — Prof. Ottokar Quadrat, Prag: „Beitrag zum Problem der Analyse basischer Schlacken und der Darstellung ihrer Zusammensetzung in einem Dreiecksdiagramm.“ — Dr.-Ing. Jindřich Šárek, Königshof: „Welche Gründe veranlassen die Prager Eisenwerke zur Einführung dünnwandiger Hochöfen?“ — Dr.-Ing. Albert Regner, Prag: „Magnetometrische Bestimmung der Curiepunkte.“ —

L. W. Schuster, Manchester: „Über den Einfluß der Verunreinigungen durch Stickstoff auf die Struktur elektrischer Schweißstellen.“

Schon vor Jahren wurde festgestellt, daß Stickstoff im Stahl sich ähnlich verhält wie Kohlenstoff. Vortr. hat den Einfluß des Stickstoffs auf die Schweißung eingehend untersucht. Stets ist dort, wo Nadelbildung auftrat, eine beträchtliche Menge Stickstoff nachgewiesen worden. Schweißungen in Kohlensäure zeigten keine Nadelbildung. In jeder in Stickstoff durchgeführten Schweißung waren Nadeln vorhanden, gleichgültig, ob vor oder nach der Behandlung in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Die Untersuchungen geben keinen Anhalt dafür, daß andere Gase als Stickstoff die Nadelbildung in den Schweißstellen herbeiführen können. —

F. Twyman und A. Fitch: „Quantitative Analyse von Stählen mittels der Spektralanalyse.“

Die Vortr. suchten durch die Spektralanalyse Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Nickel, Chrom, Molybdän und Vanadium zu ermitteln und eine Genauigkeit von 5% des Bestandteils, d. h. einen Fehler von 0,1% bei vorhandenen 2% zu erreichen oder von 0,01% bei einem Gehalt von 0,02% des Bestandteils. Die Ergebnisse zeigen, daß man die Emissionsspektralanalyse mit befriedigendem Erfolg anwenden kann für die Ermittlung von Silicium, Chrom, Nickel, Kupfer. Bei Silicium bis zu 0,8% wurde eine Genauigkeit von 10% erreicht, bei Chrom bis zu 4%

eine Genauigkeit von 5%, Nickel bis zu 5% eine Genauigkeit von 5%, bei Kupfer bis zu 1% eine Genauigkeit von 5%. Molybdän und Vanadium können wahrscheinlich im gleichen Spektrogramm bestimmt werden, doch ist hier die Genauigkeit der Bestimmung noch nicht ermittelt. —

D. F. Campbell, London: „Hochfrequenzstahlofen.“

Das Schmelzen von Stahl in eisenlosen Induktionsöfen hat sich als eine brauchbare und wirtschaftliche Methode zur Erzeugung von Werkzeugstahl erwiesen unter gleichen Bedingungen, wie sie für den Tiegelprozeß gelten. Es liegt aber kein Grund vor anzunehmen, daß der Induktionsofen auf die einfachen metallurgischen Operationen des Schmelzens kleiner Mengen hochwertiger Rohstoffe zur Erzeugung von Werkstoffstahl beschränkt ist. Vortr. berichtet über die Ergebnisse, die mit den eisenlosen Induktionsöfen nach dem System Ajax Northrup erzielt wurden. Die größten derartigen Öfen haben eine Kapazität von 20 bis 25 Zentner je Charge, das gibt 20 Tonnen je Tag. Die Ajax-Northrup-Öfen wurden mit Erfolg angewandt für das Schmelzen von hochwertigen Werkzeugstählen in sauren Öfen als Ersatz des Tiegelprozesses, für das Schmelzen von Stahl und Stahllegierungen mit geringem Kohlenstoffgehalt, für das Schmelzen in sauren Öfen von Stahlwerksschlacken aus Stahl, der im basischen Lichtbogenofen erzeugt war, für das Schmelzen von hitzebeständigem Stahl und hochschmelzenden Chromlegierungen, für das Schmelzen von Nickel-Chrom-Legierungen, das Umschmelzen von Manganabfällen und das Schmelzen von harten Materialien wie Wolframcarbid. —

H. C. Wood, London: „Ein Vergleich zwischen den Stahlwerken und ihre Arbeitsweise in England und auf dem Kontinent.“

Vortr. beschränkt sich auf das Siemens-Martin-Verfahren, da in England praktisch fast der gesamte Stahl nach diesem Verfahren hergestellt wird. Auf dem Kontinent hat das Siemens-Martin-Verfahren seit 50 Jahren einen starken Wettbewerber in dem basischen Bessemer-Konvertor oder dem Thomasverfahren gefunden. In Deutschland, dem größten europäischen Stahlerzeuger, spielt das Siemens-Verfahren noch eine sehr wichtige Rolle. Die in Deutschland nach diesem Verfahren erzeugte Menge entspricht ungefähr der Gesamtmenge des in England erzeugten Stahles, während die Gesamtmenge des in Deutschland erzeugten Stahles etwa doppelt so groß ist wie die in England erzeugte Menge. Die Leistungen