

Jodlösung gebraucht, je nachdem das untersuchte Muster Hartguss oder gewöhnliches Roheisen oder Stahl ist.

Herrn Herting's weiterer Einwand richtet sich gegen die Trennung der Kieselsäure von Wolframsäure. So weit es mir möglich ist festzustellen, ist seine Annahme der Bildung einer Silico-Wolframsäure, welche mit Fluorwasserstoff behandelt flüchtig ist, unrichtig. Arnold sagt in „Steel Works Analysis“, Seite 136: „Die angebliche Flüchtigkeit der Wolframsäure mit Kieselsäure ist unbegründet, ausser wenn Schwefelsäure zugegen ist.“ Ich habe gewogene Mischungen von gegläuteter Kieselsäure und Wolframsäure mit reiner Fluorwasserstoffsäure wiederholt behandelt und nie einen Verlust von Wolframsäure gefunden. Auf mein Ersuchen haben drei andere Chemiker, Herr Dr. K. F. Stahl, J. M. Camp und J. A. Mohr, die Sache untersucht und alle drei konnten bei wiederholten Versuchen keine Anzeichen der Verflüchtigung von Wolframsäure finden.

Herr Herting beschreibt sodann seine Methode zur Analyse von Ferrowolfram; dieselbe ist aber für praktische Zwecke viel zu umständ-

lich; sie erfordert fünfmaliges Abdampfen, zwei Schmelzungen, fünf Filtrationen, eine Extraction und bestimmt dabei nur Wolfram und Kieselsäure.

Sodann behauptet er, dass es ihm nie gelungen sei, Chromlegirungen in Säuren aufzuschliessen. Das ist nur erklärlich, falls er versucht hat, Ferro-Chrom nach der von mir für Chromstahl angegebenen Methode zu analysiren. Ich habe viele tausend Proben von Chromstahl in Säure aufgelöst und nie eine gefunden, bei welcher der Rückstand sich nicht vollständig mit Fluorwasserstoffsäure verflüchtigte.

Herr Herting bemerkt zum Schlusse, dass die Methode der Chrombestimmung vollständig von Ledebur im Jahre 1895 — Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, S. 36 — beschrieben worden sei. Herr Herting würde hier auch wieder vor einer falschen Anklage bewahrt worden sein, wenn er meinen Original-Artikel gelesen hätte, er würde gefunden haben, dass ich Chrom in salpetersaurer Lösung nach der Oxydation zu Chromsäure mit chlorsaurem Kali titrire. Dies ist doch eine ganz andere Methode, als die von Ledebur beschriebene.

Referate.

Anorganische Chemie.

V. Kohlschüttter. Ueber das Vorkommen von Stickstoff und Helium in Uranmineralien. (Liebig's Annalen 317, 158.)

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, in welcher Form das Helium in den Uranmineralien enthalten ist, hat Verf. zur Gewinnung von Anhaltspunkten zunächst das Verhalten der in den genannten heliumhaltigen Mineralien stets vorkommenden Elemente, Uran, Thorium, Cer und Zirkon, gegen Stickstoff einer Untersuchung unterzogen, und zwar unter Bedingungen, welche vielleicht bei der Entstehung natürlich vorkommender Nitride (bez. Heliumverbindungen) in Frage kommen könnten, nämlich bei der Einwirkung des Gases auf die nasirenden Metalle. Hierzu wurde das Gemenge des zur Reduction benutzten Oxydes (beim Uran erwies sich nur U_3O_8 geeignet) mit Magnesium- oder Aluminiumpulver im geringen Überschuss im Schiffchen bis zur beginnenden Reduction erhitzt. Die Reduction wurde in einem Verbrennungsrohr vorgenommen, aus dem die Luft durch Stickstoff verdrängt war. Das Rohr wird an der einen Seite luftdicht verschlossen und steht andererseits in offener Verbindung mit einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer. Die durch Erhitzen des Gemisches eingeleitete Reduction setzt sich spontan durch die ganze Masse fort, gleichzeitig findet beim Uran, Thor und Cer Absorption von Stickstoff statt, welche sich dadurch bemerkbar macht, dass aus dem Gasometer eine die Waschflaschen in raschem Strom passirende Stickstoffmenge eingesogen wird.

Hierbei entsteht ein Gemenge des Nitrids des zu untersuchenden Metalls mit Magnesium- bez. Aluminiumnitrid. Von den letzteren und ihren Zersetzungspoden trennt man das entstandene

Product durch successive Behandlung mit Wasser und verdünnter Salzsäure.

Bei der Einwirkung von Stickstoff auf nasirendes Uran entsteht so ein Gemenge von Uran-nitrid und Thordioxyd. Das Nitrid entspricht der Formel U_3N_4 ; es wird weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure verändert, nur oxydirende Säuren zerlegen es rasch; kochende Natronlauge ist ohne Einwirkung, nur schmelzende Alkalien entwickeln Ammoniak. Wie oxydirende Säuren, so setzen auch andere Oxydationsmittel, wie Kupferoxyd und Bleichromat, aber auch Wasserdampf, Eisenoxyd und das Oxyd U_3O_8 , beim Erhitzen den Stickstoff quantitativ in elementarer Form in Freiheit. Deshalb kann man in der oft beobachteten Thatsache, dass die stickstoffhaltigen Mineralien das Gas beim Erhitzen im Vacuum verlieren, keinen Beweis gegen die chemische Bindung des letzteren erblicken, weil die Mineralien sämtlich derartige oxydirend wirkende Oxyde enthalten.

Thornitrid Tb_3N_4 wird in der oben geschilderten Weise aus Thordioxyd, Magnesium und Stickstoff hergestellt, wobei ein lebhafter Stickstoffstrom die energische Absorption des Gases anzeigt. Das entstandene Product stellt ein citronengelbes Pulver dar, welches beim starken Erhitzen an der Luft zu Thordioxyd verbrennt, in Salz- und Schwefelsäure unlöslich ist, von kochender Natronlauge nicht, wohl aber durch schmelzendes Alkali unter Bildung von Ammoniak zerlegt wird. Oxydationsmittel spalten Stickstoff ab.

[Es ist bemerkenswerth, dass beim Thor und Uran je ein Nitrid von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenen Eigenschaften schon früher beschrieben ist; es handelt sich hier vielleicht um polymere Produkte.]

Cernitrid wurde als schwarzes, übrigens nicht

magnesiumfreies Pulver erhalten, das beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Ammoniak zu einem grauen Pulver zerfällt, durch Wasser in Hydroxyd und Ammoniak zerlegt wird und in Salzsäure klar löslich ist.

Zirkon scheint sich nicht oder nur in sehr geringem Maasse mit Stickstoff zu verbinden. Auch mit Wolfram und Molybdän wurden keine Nitride erhalten; dagegen scheint Chrom geringe Mengen Nitrid zu bilden.

Zur Entscheidung der eingangs erwähnten Frage, ob Helium den Nitriden analoge Verbindungen bilden könne, wurde ein Gemenge von U_3O_8 und Magnesium in einer Helium-Atmosphäre erhitzt. Das erhaltene Product wurde mit Bleichromat sorgfältig verrieben, das absorbirte Gas durch Erhitzen ausgetrieben und nach sorgfältiger Entfernung des Stickstoffs spectroskopisch untersucht. Helium war nicht nachzuweisen, war also unter diesen Bedingungen vom nasirenden Uran nicht absorbirt worden.

Trotzdem hält Verf. eine chemische Bindung des Heliums in den Uranmineralien nicht für ausgeschlossen, weil es sich bei diesen Mineralien um Eruptivgesteine ältester Herkunft handelt, welche sich bildeten, als sich die Metalle in feinster Verteilung einer grossen Heliummenge gegenüber befanden und eine Temperatur herrschte, die mit unseren experimentellen Hülfsmitteln nicht erreichbar ist.

Kl.

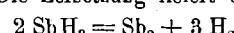
A. Stock und W. Doht. Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffs. (Berichte 34, 2339.)

Antimonwasserstoff ist bisher nur mit relativ grossen Wasserstoffmengen verunreinigt erhalten worden; auch die Versuche von Olzewski, der das Gas mit Hilfe von siedendem Äthylen verflüssigte, haben, wie aus den Resultaten der Verf. hervorgeht, kein reines Product geliefert, da Olzewski angibt, dass die von ihm erhaltene weisse, schneearbeitige Masse bereits bei -65° bis -56° starke Zersetzung erlitt, während die von den Verf. hergestellte reine Verbindung ungleich beständiger ist. Die letztere wird erhalten, wenn eine Legirung von 25 Proc. Antimon und 75 Proc. Zink grob gepulvert mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Weinsäurelösung übergossen und dann mit verdünnter Salzsäure überschichtet wird. Das entwickelte Gas wurde zunächst durch eiskaltes Wasser, dann über Phosphorpentoxyd geleitet und in einem U-Röhrchen durch flüssige Luft kondensirt. Man erhält eine feste weisse Masse, bisweilen auch farblose kleine Krystalle, welche bei geringer Temperaturerhöhung zu farblosen Tropfen zusammenschmolzen und bei etwas höherer Temperatur ohne Hinterlassung eines Rückstandes verdampften.

Der reine Antimonwasserstoff hält sich, selbst im Sonnenlicht, stundenlang unzersetzt, sofern man für Luftabschluss sorgt; bei Gegenwart von Luft und lufthaltigem Wasser beginnt dagegen fast momentan seine Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Antimon; luftfreies Wasser wirkt nicht zersetzend.

Zur Analyse wurde ein abgemessenes Volumen des Gases durch elektrische Funken oder Erwärmung zersetzt, wobei vollständige Zersetzung in

Antimon und Wasserstoff eintrat, bei der Einwirkung des elektrischen Funkens momentan unter Explosion. Die Zersetzung liefert der Gleichung:



ein um die Hälfte grösseres Gasvolumen. Zur Antimonbestimmung wurde ein abgemessenes Gasvolumen durch ein erhitztes Glasrohr geleitet, das abgeschiedene Metall in Königswasser gelöst und als Sb_2S_3 bestimmt.

Das spec. Gewicht des Gases wurde zu 61,83 bez. 61,65 (auf Wasserstoff bezogen) gefunden, statt der für SbH_3 berechneten 61,5. Auf Luft bezogen ergab sich 4,291 bez. 4,303. Antimonwasserstoff besitzt einen dumpfen, an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, der von dem des Arsen- und Phosphorwasserstoffs ganz verschieden ist.

Kl.

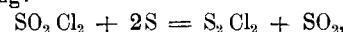
K. Arndt. Ueber Baryumnitrit. (Z. anorgan. Chem. 27, 341.)

Nach den bisher angegebenen Methoden zur Darstellung von Baryumnitrit erhält man Producte, welche im Maximum 91,5 Proc. an reinem Salz enthalten. Reines salpetrigsaures Baryum wird erhalten, wenn in Wasser aufgeschlämmtes Silbernitrit so lange mit Chlorbaryum versetzt wird, bis die Lösung freies Chlor enthält. Das entstandene Baryumnitrit wird aus der eingeengten Flüssigkeit durch Alkohol als weisses Pulver gefällt. Da das gleichzeitig gebildete Chlorsilber einen Theil des Silbernitrits der Reaction entzieht, so sind die Ausbeuten mangelhaft. Sie konnten erheblich verbessert werden durch Zusatz von gereinigtem Seesand, mit dem das Gemisch während des allmählichen Zusatzes von Chlorbaryum geschüttelt wurde, und der augenscheinlich das unzersetzte Silbernitrit von dem umhüllenden Chlorsilber befreite. Das aus Wasser krystallisierte Product entspricht der Formel $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$; das mit Alkohol gefällte Salz enthält etwas weniger Wasser als der Formel entspricht.

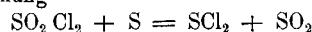
Kl.

O. Ruff. Katalytische Reactionen. I. Aluminiumchlorid. (Berichte 34, 1749.)

Aluminiumchlorid, dessen condensirende Wirkung auf Gemische von Halogenalkylen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten allgemein bekannt ist, hat sich auch einer Reihe von anorganischen Körpern gegenüber als katalytisch wirksame Substanz erwiesen. So setzt sich beispielsweise ein Gemenge von Sulfurylchlorid und Schwefel, welches auch bei 130° im geschlossenen Rohr noch nicht reagirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort um, sobald es mit Aluminiumchlorid versetzt wird, und zwar um so rascher, je mehr Aluminiumchlorid zugegen ist. Die Umsetzung vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



wenn 2 Atome Schwefel auf eine Molekel Sulfurylchlorid verwendet werden, dagegen entsteht nach der Gleichung



Schwefeldichlorid, wenn nur ein Atom Schwefel anwesend ist. — Thionylchlorid entsteht, was besonders nachgewiesen wurde, nicht.

Ganz analoge Wirkungen übt Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Sulfurylchlorid mit solchen Sulfiden aus, welche in Sulfurylchlorid, wenn auch nur schwer, löslich sind. So geht Zinnober bei gemeinschaftlicher Einwirkung der genannten Verbindungen in Quecksilberchlorid über.

Die Sulfide des Antimons und Zinns werden von Sulfurylchlorid allein in die entsprechenden Chloride und amorphen Schwefel verwandelt; bei Gegenwart von Aluminiumchlorid tritt vollständige Lösung ein, wobei der Schwefel in Schwefeldichlorid verwandelt wird. — Jod ist in reinem Sulfurylchlorid ohne Veränderung löslich, bei Gegenwart von AlCl_3 entsteht Jodchlorid. Die Reaction verläuft noch energischer bei Anwendung von Aluminiumjodid; als Product erhält man, je nach den Umständen, Jodmono- oder Jodtrichlorid. — Molybdänpentachlorid löst sich in Sulfurylchlorid mit brauner Farbe auf und giebt in dieser Lösung an Schwefel und ähnliche Körper sehr leicht einen Theil seines Chlors ab, wobei es selbst in Molybdänchlorid übergeht. Versetzt man eine solche Lösung, welche für sich außerordentlich beständig ist, mit dem Aluminiumsalz, so tritt unter Entwicklung von SO_2 die braune Farbe der ursprünglichen, das Pentachlorid enthaltenden Lösung sofort wieder auf.

Auch Gemenge von Arsentrichlorid mit Phosphor oder Schwefelwasserstoff, welche allein nicht condensiren, werden durch Aluminiumchlorid zur Reaction gebracht. Mit dem letzteren entsteht hierbei Arsen sulfid und Salzsäure, während Phosphor eine Arsenphosphorverbindung bildet, die sich mit dem Aluminiumchlorid zu einem ziegelrothen Körper vereinigt. Letzterer wird durch Wasser zersetzt und hinterlässt dabei ein violettschwarzes Pulver, welches nach dem Waschen mit Wasser und Schwefelkohlenstoff der Formel PAs_4O_2 entspricht. — Antimontrichlorid verhält sich ähnlich.

Die Wirkung des Aluminiumchlorids beruht wahrscheinlich auf der Bildung additioneller Zwischenprodukte. Eine derartige Verbindung hat Verf. bei dem Zusammenwirken von AlCl_3 , Schwefel und Sulfurylchlorid erhalten. Die in feinen Nadelchen kralltisirende Substanz ist äußerst zersetzblich und zeigt den Componentengemischen gegenüber dasselbe Verhalten, wie das Aluminiumchlorid selbst. Der Analyse nach stellt sie ein Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid $\text{AlCl}_3\text{SCl}_4$ dar. Sie ist nur bei niederen Temperaturen beständig, giebt schon bei 25° einen Theil ihres Chlors ab und verliert bei 65° auch einen Theil ihres Schwefels. Schliesslich hinterbleibt Aluminiumchlorid, welches etwas S_2Cl_2 als mechanische Beimengung enthält. Kl.

A. Rosenheim u. R. Cohn. Ueber einige Metaldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaction. (Z. f. anorg. Chem. 27, 280.)

Von Quecksilberdoppelrhodaniden sind 3 Reihen bekannt, welche den Formelbildern $\text{Hg}(\text{SCN})\text{X}'$, $\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{M}^{\text{I}}$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{M}_2^{\text{I}}$ entsprechen. In den Verbindungen der ersten Reihe tritt der Rest $\text{Hg}(\text{SCN})$ als Kation auf, der Rest X' , das Anion kann ein Halogen oder einen Säurerest, z. B. Cl oder $\text{CH}_3\cdot\text{COO}^-$, darstellen. Das geht

daraus hervor, dass diese Verbindungen andere Reactionen zeigen als die gewöhnlichen Quecksilberoxydsalze, welche z. B. mit chromsauren Alkalien gelbrothe, schnell roth werdende Fällungen geben, während die vorliegenden Verbindungen mit Chromaten hellgelbe Niederschläge liefern, welche sich nicht weiter verändern. — Die Tri- und Tetrarhodanide stellen dagegen Metallverbindungen des complexen Anions $\text{Hg}(\text{SCN})_3$ — bez. $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ — dar, was dadurch bewiesen werden konnte, dass die Verbindungen in dem von W. Nernst (Zeitschr. Elektrochem. 3, 308) beschriebenen Apparat zur Demonstration der Ionewanderung elektrolysiert wurden. Die Wanderung der Ionen konnte hier natürlich, da es sich um farblose Reste handelt, nicht direct erkannt werden, doch gelang der Nachweis, dass das Quecksilber zur Anode wandert, durch Überschichten der Flüssigkeitsspiegel mit Schwefelammonium, welches nur an der Anode einen schwarzen Niederschlag erzeugte, während die an der Kathode befindliche Flüssigkeit nicht gefällt wurde.

Kobalt bildet Doppelrhodanide der Formel $\text{Co}(\text{SCN})_4\text{M}_2^{\text{I}}$, in denen der Rest $\text{Co}(\text{SCN})_4$ ebenfalls als Anion fungirt, was in gleicher Weise, wie vorher bewiesen werden konnte. Diese Verbindungen sind aber nur in alkoholischer oder ganz concentrirt wässriger Lösung beständig; in verdünnten wässrigen Lösungen tritt vollständige Dissociation in normale Kobalt- und Rhodansalze ein, die am Umschlag der Farbe, wie auch daran zu erkennen ist, dass bei der Probe im Nernst'schen Apparat nun das Kobalt zur Kathode wandert.

Nickel bildet Doppelrhodanide der Form $\text{Ni}(\text{SCN})_4\text{M}_2^{\text{I}}$ und $\text{Ni}(\text{SCN})_6\text{M}_4^{\text{I}}$. Die Verbindungen sind aber nicht als Metallsalze complexer nickelhaltiger Anionen aufzufassen, sondern als einfache Doppelsalze, wie aus ihrem Verhalten im Nernst'schen Apparat, in dem das Nickel zur Kathode wandert, wie auch aus ihrem Verhalten organischen Lösungsmitteln gegenüber hervorgeht.

Eisen bildet, wie im Gegensatz zu Krüss und Moraht gefunden wurde, zwei Reihen von Doppelrhodaniden, welche den Ferro- und Ferrocyanosalzen ganz analog sind. Die ersten entsprechen der Constitutionsformel $\text{Fe}(\text{SCN})_6\text{M}_4^{\text{I}}$, die letzten dem Schema $\text{Fe}(\text{SCN})_6\text{M}_3^{\text{I}}$. Für die letzten konnte im Nernst-Apparat der Nachweis geführt werden, dass sie in concentrirt alkoholischer Lösung Salze des complexen Anions $\text{Fe}(\text{SCN})_6$ sind, durch Verdünnen aber vollständig dissociirt werden.

Krüss und Moraht haben angenommen, dass die bekannte Rhodaneisenreaction auf der Bildung complexer Ferrirhodanverbindungen beruhe. Auf die Unrichtigkeit dieser Annahme hat bereits Magnanini hingewiesen. Verf. schliessen sich den Angaben des letzteren an unter ausdrücklichem Hinweis, dass die complexen Eisendoppelrhodanide in verdünnter wässriger Lösung vollständig in Eisenrhodanid und das Rhodansalz der zweiten Componente gespalten sind. Die blutrote Färbung des ersten tritt aber nur dann auf, wenn die Lösungen sauer sind, denn in neutralem Zustand wird auch das einfache Eisenrhodanid vollständig hydrolytisch dissociirt, wobei die Lö-

sung colloïdales Hydroxyd enthält: die rothe Färbung tritt in diesem Fall erst auf Säurezusatz ein, der das colloïdale Hydroxyd in Ferriionen überführt.

Kl.

E. Hüttner: Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Kobalts. (Z. f. anorg. Chem. 27, 81.)

Um die zum Theil sich widersprechenden Angaben über die höheren Oxyde des Kobalts nachzuprüfen, hat Verf. Kobaltsalze der Einwirkung von Persulfat, von Chlor und von Jod in alkoholischer Lösung ausgesetzt. Bei der Einwirkung von Kalium- oder Ammoniumpersulfat auf eine erwärme Lösung von Kobaltsulfat entsteht stets Kobaltoxyd Co_2O_3 und zwar sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung. Ein grösserer Überschuss von Persulfat bedingt keine weitergehende Oxydation, ebenso ist die Concentration der Lösung auf das Resultat ohne Einfluss. Der Wassergehalt der erhaltenen Producte ist wechselnd; sie wurden von der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Wird Chlor in eine mit überschüssigem Kali versetzte Suspension von Kobalthydroxyd geleitet, so entsteht sowohl in der Hitze wie in der Kälte ebenfalls nur Kobaltoxyd Co_2O_3 ; dagegen erhält man sauerstoffreichere Producte, wenn man eine Kobaltsulfatlösung mit einem Überschuss einer mit Ätznatron versetzten Lösung von fertigem, unternchlorigsaurem Natrium versetzt. Die entstehenden schwarzen Niederschläge enthalten Kobalt und Sauerstoff im atomistischen Verhältniss 10 : 15,6 – 16,0; das Verhältniss ist jedoch nicht constant, der Sauerstoffgehalt geht beim Stehen in der Flüssigkeit und beim Erwärmen zurück. Die Resultate nähern sich der Formel $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$, doch nimmt Verf. nicht an, dass diese complicirte Verbindung vorliegt, sondern hält seine Substanzen für Gemische von Co_2O_3 mit wechselnden Mengen eines sehr unbeständigen höheren Oxyds.

Versetzt man ein Kobaltsalz mit überschüssiger Kalilauge und giebt dann Jod hinzu, so entsteht lediglich Co_2O_3 , dagegen erhält man sauerstoffreichere Producte, wenn in umgekehrter Reihenfolge verfahren und Kobaltlösung zunächst mit Jod-Jodkaliumlösung und dann mit Ätzkali behandelt wird. Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs richtet sich hier nach der angewendeten Quantität Jod und erreicht ihr Maximum, wenn auf 1 g Kobalt ca. 20 g Jod kommen. Das atomistische Verhältniss von Kobalt und Sauerstoff entspricht dann der Formel CoO_2 , eine höhere Oxydationsstufe konnte auch durch vermehrten Jodzusatz nicht erreicht werden. Die elektrolytische Oxydation führt lediglich zum Oxyd Co_2O_3 .

Kl.

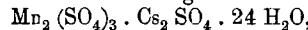
O. T. Christensen: Untersuchungen über Manganverbindungen. II. Manganiacetat und Alaune des Mangans. (Z. d. anorg. Chem. 27, 321.)

Zur Darstellung grösserer Mengen von Manganiacetat empfiehlt sich folgendes Verfahren: Frisch bereitetes Mangansuperoxydhydrat, welches man zu diesem Zweck aus Kaliumpermanganat und Manganoacetat herstellt, wird unter Umrühren in eine erwärme Auflösung von Manganochlorid eingetragen, welche mit Salmiak und überschüssigem Ammoniak versetzt war. Dabei geht die

dunkle Farbe des Superoxyds allmählich in eine zimmitbraune über, die die Bildung von Manganoxidoxydul anzeigen. Das letztere wird sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und das Waschwasser durch Alkohol, dieser durch Eisessig verdrängt. Überlässt man nun das Product in einer Porzellanschale der Einwirkung einer reichlichen Menge Eisessig, so bildet sich bald ein krystallinisches Gemenge von Mangani- und Manganoacetat, aus dem das Oxydsalz durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein gewonnen werden kann, in dem es schwerer löslich ist als die Oxydulverbindung. Auch durch direkte Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganoacetat lässt sich die erwähnte Verbindung erhalten, wenn das fein gepulverte Kaliumsalz in die Lösung des Oxydulsalzes in überschüssigem Eisessig eingetragen und die Mischung kurze Zeit erwärmt wird.

Wird Manganiacetat in einer alkoholischen Oxalsäure gelöst und die Lösung in Kaliumacetatlösung eingetragen, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von Kaliummanganoxalat. Auch ein wahrscheinlich analog zusammengesetztes Natriumsalz bildet sich in gleicher Weise; dasselbe konnte aber nicht in reinem Zustand erhalten werden.

Die Alaune des Mangans sind nur bei niederen Temperaturen beständig. Am besten charakterisiert ist der Caesiummanganalaun



der erhalten wird, wenn Manganiacetat in wenig mässig verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Auflösung mit einer schwefelsauren Lösung von Caesiumsulfat versetzt und die Mischung niederer Temperaturen ausgesetzt wird. Es bilden sich dann granatrothe Oktaëder der angegebenen Zusammensetzung, welche von Wasser sofort unter Abscheidung von Manganihydroxyd zersetzt werden. Auch in trockenem Zustande tritt bei Temperaturen von annähernd 40° Zersetzung ein, beim Liegen an der Luft sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Rubidiummanganalaun kann in analoger Weise, aber nur bei sehr niedriger Temperatur in korallenrothen Krystallen erhalten werden. Er ist nur in der Kälte beständig und zerstetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Braufärbung und Abgabe seines Krystallwassers.

Beim Behandeln schwefelsaurer Lösungen von Manganiacetat mit Kalium- bez. Ammoniumsulfat wurden ebenfalls oktaëdrische rothe Krystalle erhalten, welche wahrscheinlich die betreffenden Alaune darstellten. Dieselben sind aber noch wesentlich unbeständiger als der Rubidiumalaun, schmolzen bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und konnten nicht in analysenfähigem Zustand erhalten werden. — Nach der Mitscherlich'schen Methode zur Darstellung des Ammoniummanganalauns erhält man zwar ein Doppelsalz von Ammonium- und Manganoacetat; dasselbe stellt aber keinen Alaun dar, da es nicht 24, sondern nur 4–5 Mol. Krystallwasser enthält.

Kl.

K. A. Hofmann und E. Strauss: Ueber das radioactive Blei. (Berichte 34, 907.) Verf. haben bekanntlich (vgl. diese Zeitschr. 1901, 228, 393) aus ihren früheren Versuchen geschlossen,

dass das Product, welches ihrem aus Bröggerit, Pechblende und ähnlichen Uranmineralien erhaltenen activen Bleisulfat die Activität verlieh, ein neues Element enthalte. Zur Isolirung der Verbindung zersetzt man das Sulfat zweckmässig mit Soda, verwandelt das Carbonat in das Chlorid und krystallisiert letzteres fractionirt aus Wasser, wobei sich das Chlorid des neuen Elements in den leichter löslichen Fractionen anreichert. Die erhaltenen Lösungen werden dann mit Schwefelwasserstoff gefällt und das gewonnene Sulfid in das Sulfat verwandelt. — Zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes muss dieses Sulfat mit Soda bis 400—500° zersetzt werden (aus der Schmelze wird die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Baryumsulfat abgeschieden), Kochen mit Sodalösung genügt zur vollständigen Zersetzung nicht. Deshalb lieferten auch die früheren Schwefelsäurebestimmungen (*loc. cit.*) sämmtlich zu niedrige Werthe. Das jetzt gefundene Aequivalentgewicht beträgt 85,98. Die früher angenommene Vierwerthigkeit des neuen Elements wird nicht aufrecht erhalten, dasselbe vielmehr jetzt als zweiwerthig angesehen, woraus sich das Atomgewicht 171,96 ergiebt und das neue Element als das höhere Homologe des Zinns erscheint, welches die im periodischen System bestehende Lücke zwischen Zinn und Blei ausfüllt.

Verwendet man zur Darstellung des activen Sulfats Pechblende und zersetzt das Product in der oben angegebenen Weise, so findet sich in den leichtest löslichen Anteilen des Chlorids eine Substanz, welche sich beim Eindampfen gelb bis bräunlich färbt. Das aus dieser Verbindung mittels des Sulfids hergestellte Sulfat ist ebenfalls in verdünnter Schwefelsäure unlöslich und wird durch Kathodenstrahlen gleichfalls stark activ. Aber das Sulfat wurde beim Erwärmen mit 5-prozentiger Kalilauge klar gelöst und die Lösung schied beim weiteren Erhitzen violettbraune Flocken ab, welche von Salzsäure mit gelber Farbe gelöst wurden und beim Abdampfen eine braungelbe Krystallmasse hinterliessen. Diese Substanz zeigte in ihrem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit den Verbindungen des Rutheniums, unterscheidet sich aber von diesen durch die Beständigkeit des Sulfats, welches ohne merkliche Zersetzung auf 400—500° erhitzt werden kann. Die Schwefelsäurebestimmungen ergaben ein Aequivalentgewicht von 50,46, woraus unter Annahme der Zweiwerthigkeit des Elements ein Atomgewicht von 100,92 folgen würde. Daraus wäre das zu Grunde liegende Element als höheres Homologes des Mangans aufzufassen. — Die Substanz scheint auf die Activirbarkeit der Sulfatpräparate keinen Einfluss zu haben.

Die durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen aktivirten Präparate haben während einer fünfwochentlichen Beobachtungsdauer ihre Strahlungsfähigkeit nicht eingebüßt. Erhitzen auf Rothglut setzt die Activität etwas herab, hebt sie aber nicht auf. — Führt man das Sulfat mittels Schwefelammonium in Sulfid über, so erhält man ein inactives Präparat, wogegen ein Präparat, welches im Rose-Tiegel in Sulfid und dann in Sulfat zurückverwandelt wurde, in letzterer Form wieder aktiv war. — Das aus aktivem Sulfat hergestellte Jodid fluorescierte zwar, war der photographischen Platte gegenüber aber wirkungslos.

Wie bereits früher erwähnt, vermögen die Strahlen der activen Substanzen ein Aluminiumblech von 1 mm Dicke und die Glasschicht der photographischen Platte zu durchdringen, dagegen hält Kupfer-, Zink- und Bleiblech, die Bromsilbergelatine- und eine dünne Schwefelschicht sie zurück. Eine Kautschukplatte wird von den Strahlen durchdrungen, zeigt aber eine eigenthümliche Ausbreitung der Wirkung.

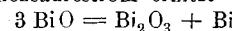
Setzt man die durch Kathodenstrahlen activirte Substanz den Anodenstrahlen (Kanalstrahlen) aus, so fluorescirt sie weiss (im Kathodenlicht blau), die Activität wird durch diese Behandlung nicht herabgesetzt, was man annehmen könnte, wenn man die Substanzen als eine Art Accumulatoren für polare elektrische Energie auffasst, sondern eher verstärkt.
Kl.

S. Tanatar. Wismuthsuboxyd. (Z. anorgan. Chem. 27, 437.)

Wismuthsuboxyd von der Formel Bi_2O erhält man beim Erhitzen von basischem Wismuthoxalat $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, das sich im Sinne der Gleichung:

$$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4) = 2 \text{Bi}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$$

zersetzt. Nach Beendigung der Umsetzung muss das entstandene Oxyd im Kohlensäurestrom erkalten. Es stellt ein feines schwarzes Pulver dar, welches in trockenem Zustande an der Luft beständig ist und erst beim Erhitzen zu Wismuthoxyd verglimmt. Es reducirt Fehling'sche Lösung und Permanganat. Das specifische Gewicht wurde zu 7,153—7,201 gefunden, während sich für ein Gemisch von Wismuthoxyd und metallischem Wismuth im gleichen procentischen Verhältniss ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}$) 8,653 berechnet. Ein solches Gemisch bildet sich direct, wenn das Suboxyd im Kohlensäurestrom erhitzt wird:



und zeigt das dem berechneten nahe liegende specifische Gewicht 8,552 (bei 19°).

Ein Suboxyd der Formel Bi_2O konnte nicht erhalten werden. Beim Erhitzen des Oxalats $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)$ entsteht ein schwarzes, dem vorstehend beschriebenen Suboxyde sehr ähnliches Pulver, welches sich als ein Gemisch des letzteren mit Metall erwies.
Kl.

Elektrochemie.

M. Le Blanc. Ueber Diaphragmen. (Z. f. Elektroch. 7, 653.)

Bereits früher hat Verf. über neue säurebeständige Thondiaphragmen berichtet (vgl. diese Zeitschr. 1901, 140). Neuerdings ist es der Firma Villeroy und Boch in Mettlach gelungen, Diaphragmen von noch geringerem elektrischen Widerstand herzustellen, als die früheren hatten. Messungen ergaben, dass die neue Masse unter Verhältnissen, wo die alte einen Spannungsabfall von 0,4 Volt hervorrief, einen solchen von nur 0,17 Volt aufwies. Die neue Masse unterscheidet sich von der alten nur dadurch, dass etwa 2 Proc. des Aluminiumoxyds durch Alkali ersetzt sind; sie enthält also rund 75 Proc. SiO_2 , 23 Proc. Al_2O_3 , 2 Proc. Alkali. Die bekannte Pukall'sche Masse, deren Widerstand etwa in der Mitte der beiden Mettlacher Massen

liegt, enthält etwa 70 bis 71 Proc. SiO_2 , 27 bis 28 Proc. Al_2O_3 , 1,5 Proc. Alkali. Sehr verschieden ist die Durchlässigkeit dieser Diaphragmen gegen Flüssigkeiten und gelöste Stoffe: die neue Masse ist erheblich durchlässiger als die alte und die Pukall'sche. Elektrischer Widerstand und Durchlässigkeit stehen, wie messende Versuche ergeben haben, in keinem engen Zusammenhang. Es gelingt, die Durchlässigkeit (z. B. durch Tränken mit Wasserglas und dann mit Säure) erheblich zu vermindern, ohne dass der Widerstand merklich erhöht wird.

Dr.

K. Koelichen. Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse. (Z. f. Elektroch. 7, 629.)

Wenn man Lösungen von Schwefelalkalien zwischen platinirten Platinelektroden elektrolysiert, erhält man periodisch wiederkehrende Stromschwankungen. Messungen der Potentialdifferenzen während des Maximums und Minimums der Schwingungen sowohl an der Anode wie an der Kathode ergaben, dass nur die Anode der Sitz der Erscheinung ist. Ferner wurde gefunden, dass nicht eine veränderliche Polarisation, sondern ein veränderlicher Widerstand der Anode die Ursache ist. Diese Veränderung des Widerstandes beruht auf der Abscheidung von Schwefel aus dem Schwefelalkali und einer Auflösung desselben durch nachdiffundirende S^{2-} -Ionen, wobei sich Polysulfide bilden. Die Stromschwingungen können mittels eines ähnlichen Apparates, wie ihn Ostwald bei seinen bekannten Untersuchungen über die Lösungerscheinungen beim Chrom angewandt hat, in Form von Schwingungskurven aufgezeichnet werden. Solche Curven wurden in den verschiedensten Formen erhalten, die abhängig sind von der Natur der Lösung, der Stromdichte, der Temperatur, der Grösse und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden u. s. w. Für die Hauptfrage, warum die Erscheinung periodisch erfolgt und sich kein stationärer Zustand ausbildet, hat sich noch keine genügende Erklärung finden lassen.

Dr.

F. Winteler. Ueber die Bildung von überchlor-sauren Salzen durch Elektrolyse. (Z. f. Elektroch. 7, 635.)

Verf. hat die Bedingungen festgestellt, die für die Bildung von Perchlorationen auf elektrolytischem Wege von Bedeutung sind. Es wurde gefunden, dass die Concentration an Chlorat keinen bedeutenden Einfluss auf die Stromausbeute ausübt, so lange sie nicht unter einen Minimalgehalt (von 8 Proc.) sinkt. Von grosser Wichtigkeit sind dagegen die Stromdichte und die Temperatur: je niedriger die letztere, um so geringer braucht die Stromdichte zu sein, um gute Ausbeuten zu liefern. So erhält man bei 0° und 1 Amp. pro qdm 50 Proc., bei 0° und 10 Amp. 90 Proc.; bei 50° und 1 Amp. beträgt die Stromausbeute kaum 5 Proc. und steigt

bei 20 Amp. erst auf 70 Proc. Die Stromdichte bezieht sich bei diesen Angaben auf die beiderseitige Anodenoberfläche, während nur auf einer Seite eine Kathode gegenüberstand. Ferner übt die Beschaffenheit der Anodenoberflächen einen grossen Einfluss aus: nur polierte Platinflächen zeigten gute Oxydationswirkung, platinirte Anoden lieferten erheblich geringere Ausbeuten. Die Bildung der Perchloratione erfolgt nur aus den Chloraten; bei der Kochsalzelektrolyse wird solange keine Spur Perchloration gebildet, als noch genügend Kochsalz im Bad ist, und erst wenn dessen Menge unter eine bestimmte Grenze gefallen ist (z. B. 5 Proc. bei reinen NaCl -Lösungen), setzt die Perchlorationbildung ein.

Dr.

Crotogino. Ueber Alkylammoniumamalgame. (Z. f. Elektroch. 7, 645.)

Bei der Elektrolyse der Salze von Alkylammoniumbasen mit Quecksilberkathode entstehen nicht in allen Fällen die entsprechenden Alkylammoniumamalgame. Bedient man sich eines aus einer feinen Öffnung austretenden Quecksilberstrahls als Kathode, so kann man durch das abfliessende Quecksilber das Amalgam in ein mit Salzsäure beschichtetes Zersetzungsgefäß überführen. Es zeigte sich, dass Mono- und Dimethylammonium Amalgame liefern, nicht aber Tri- und Tetramethylammonium. Man kann also durch Elektrolyse eines Gemisches der Methylaminbasen eine Abtrennung des Mono- und Dimethylamins bewirken. Monomethylammoniumamalgam liefert bei der Zersetzung Methylamin und Wasserstoff, Dimethylammoniumamalgam dagegen ebenfalls Methylamin und wahrscheinlich Athan. Äthylamin, Äthylendiamin und Hydrazin geben gleichfalls Amalgame. Diäthylamin scheinbar auch, aber nur schwer, gar nicht Diäthylendiamin, Hydroxylamin und Guanidin.

Dr.

K. Elbs. Ueber die elektrochemische Reduction von Ketonen. (Z. f. Elektroch. 7, 644.)

Ketone werden durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig leicht reducirt, wenn sie rein aromatisch sind, schwerer die fettaromatischen und gar nicht die fetten Ketone. Viel kräftiger wirkt die elektrolytische Reduction zwischen Bleielektroden, wobei man als Anodenflüssigkeit Sodalösung oder 10-proc. Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit die verdünnt weingeistige Lösung des Ketons unter Zusatz von 2 Proc. Natriumacetat oder 1 Proc. Schwefelsäure benutzt. Unter diesen Umständen liefern fettaromatische Ketone in schwach alkalischer Lösung Gemische von Alkohol und Pinakon, rein aromatische in vorzüglicher Ausbeute secundäre Alkohole (ausgezeichnetes Darstellungsverfahren für Benzhydrol), fette und fettaromatische Ketone in schwachsaurer Lösung geben Gemische aus Alkohol und Pinakon, aromatische hauptsächlich Pinakone.

Dr.

Patentbericht.

Klasse 6: Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe.

Gewinnung von Gährungssessig mittels
Pressluft. (No. 122 121. Vom 12. De-

cember 1899 ab. Karl Gotthart Witthoff in Riga.)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gährungssessig, welches sich