

AD gilt für Naphthenbenzine, die ausgezogene für Hydrierbenzin als Grundstoff.

Im Diagramm Abb. 2 wurde ferner das Gebiet der Kraftstoffgemische mit einem Wasserwert unter  $0,25 \text{ cm}^3$  je  $100 \text{ cm}^3$  Kraftstoff bei  $+20^\circ$  durch eine waagerechte Strichelung hervorgehoben und durch die Linien EF abgegrenzt; auch hier gilt die gestrichelte Linie für Naphthen-, die ausgezogene für Hydrierbenzin.

Alle Gemische, deren Zusammensetzung innerhalb des nicht gestrichelten Gebietes EBCDGE ablesbar ist, besitzen außer einer ausreichenden Kältebeständigkeit mit Trübpunkten unter  $-20^\circ$  auch eine befriedigende Wasserbeständigkeit mit Wasserwerten über  $0,25 \text{ cm}^3$  je  $100 \text{ cm}^3$  Kraftstoff bei  $+20^\circ$ . Wie man sieht, decken sich die beiden Linien AD und EF für Hydrier- und Naphthenbenzin

nahezu völlig. Das bedeutet, daß die zu den Gemischen verwendeten Grundbenzine — gleiches Siedeverhalten vorausgesetzt — nur von verhältnismäßig geringem Einfluß auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit der mit ihnen hergestellten Alkoholkraftstoffe sind.

Die für Benzin-Methanol-Äthan-Gemische angestellten Erwägungen lassen sich auch für die untersuchten Benzin-Benzol-Methanol-Äthan-Gemische anstellen, so daß es möglich ist, mit Hilfe der in der Originalarbeit wiedergegebenen Konzentrationsdreiecke alle die Kraftstoffgemische aus den genannten Komponenten zu bestimmen, die irgendwelchen für bestimmte Zwecke gestellten Anforderungen des Kälteverhaltens und der Wasserbeständigkeit entsprechen.

[A. 58.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die Einwirkung von Eisenoxydulhydrat auf Metallhydroxyde in ammoniakalischer Lösung

Von Prof. d. R. V. RÖDT, Berlin

Eingeg. 9. Juli 1938

Bei der Einwirkung von Eisenoxydulsalz auf Schwermetallsalzlösungen in überschüssigem Ammoniak entstehen, sofern überhaupt ein Niederschlag erfolgt, Ausscheidungen, die auffallenderweise je nach dem gegenseitigen Mengenverhältnis der sich umsetzenden Stoffe ganz verschieden gefärbt sind, die z. B. bei der Einwirkung des Eisenoxydulhydrates auf das Silbersalz bald gelb, bald braun, bald tief-schwarz sind.

Der Grund dieser verschiedenen Färbungen der Umsatzprodukte sollte durch die im folgenden mitgeteilten Versuche aufgeklärt werden.

Das in reinem Zustande rein weiße Eisenoxydulhydrat löst sich in Wasser nur spurenweise, ist in verd. Ammoniak jedoch merklich löslich (37 mg FeO in 11,5%ig. Ammoniak) und stark löslich, wenn dem Ammoniak noch Ammoniumchlorid zugesetzt wird (1480 mg FeO in 11,5%ig. Ammoniak mit Zusatz von 10 g Ammoniumchlorid<sup>1)</sup>).

Eine solche ammoniumchloridhaltige ammoniakalische Lösung von Eisenoxydulhydrat eignet sich demnach sehr gut für das Studium der Einwirkung auf diejenigen Metallhydroxyde, die ebenfalls in Ammoniak leicht löslich sind, wie die des Silbers, des Kupfers und auch des Bleis, wenn man in letzterem Falle bei Gegenwart von überschüssigem Bleihydroxyd an Stelle des Ammoniaks Natronlauge als Reaktionsflüssigkeit einschaltet.

Nach Untersuchungen von Weitz-Müller<sup>2)</sup> ist die hohe Löslichkeit des Eisenoxyduls in ammoniumchloridhaltigem Ammoniak darauf zurückzuführen, daß das  $\text{Fe(OH)}_6$ , darin Doppelverbindungen von der Form  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4]$  bildet, welche als Hexamminferrosalze bezeichnet werden.

Die Untersuchung des Verlaufes der Umsetzung in dieser ammoniumchloridhaltigen Ammoniaklösung bot gewisse Schwierigkeiten, die vorweg erörtert werden müssen.

Da die ammoniakalischen Lösungen der Metalloxydulsalze  $[\text{Fe}(\text{OH})_6, \text{Cu}(\text{OH})_6]$  bei Luftzutritt außerordentlich leicht oxydabel sind, mußten die Umsetzungen unter Luftabschluß auf die Weise durchgeführt werden, daß die von Sauerstoff befreiten Lösungen und das von Sauerstoff befreite Ammoniak (chlorammonium-haltig) in völlig damit angefüllten und verschlossenen Glasstopfenflaschen, die dann behufs Mischung dauernd um ihre Längsachse gedreht wurden, zur Reaktion gebracht wurden. Das Befreien der Lösungen von Sauerstoff geschah in sehr praktischer Weise durch Zusatz einer entsprechenden Menge Eisenchloridlösung unter Zugabe von überschüssigem Ammoniak, wodurch aus dem gebildeten Eisenoxydulhydrat unter Entzug des Sauerstoffs aus der Lösung schwarzes hydratisches Eisenoxyduloxyd und weiter dann auch gelbes Eisenoxydhydrat entstand, so daß schon aus der Farbe des

Niederschlages der genügende Zusatz zur Sauerstoffbefreiung erkannt werden konnte. Die über dem abgesetzten Niederschlag stehende klare Flüssigkeit wurde dann zu den Versuchen verwendet. Zur Entfernung des Sauerstoffs aus der in die Flaschen zutretenden Luft bei Entnahme der Lösung wurde die zutretende Luft durch eine 10-Kugel-Absorptionsröhre, die ebenfalls mit ammoniakalischer Eisenoxydulsalzlösung beschickt war, hindurchgeleitet. Zur Filtration unter Luftabschluß wurde die bereits bei der Herstellung von Eisentrisulfid vom Verfasser beschriebene Filtrationseinrichtung<sup>3)</sup> verwendet.

Es war bei der Einwirkung des Eisenoxyduls auf das Metalloxyd in der ammoniakalischen Lösung wohl ein Reduktionsvorgang anzunehmen. Dieser konnte z. B. im Falle des Umsatzes mit Silberoxyd entweder nach der Gleichung  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{FeO} = \text{Ag}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  zu einer Abscheidung von metallischem Silber führen, oder es könnte sich nach einer Reaktion wie etwa  $2\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{FeO} = \text{Ag}_4\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder einer ähnlichen eine neue Verbindung ohne Silberausscheidung bilden.

Im ersten Falle ist man geneigt anzunehmen, daß bei dem Lösen des Reaktionsproduktes in verd. Schwefelsäure das metallische Silber ungelöst zurückbleiben müßte. Beim Lösen in Schwefelsäure, die nicht stark verdünnt sein darf, wenn das gleichzeitig entstehende gelbe Eisenoxydhydrat  $\text{Fe}\cdot\text{O}\cdot(\text{OH})_4$  gelöst werden soll, bleibt jedoch keinerlei Rückstand von metallischem Silber zurück, sondern der Körper löst sich leicht und vollständig auf. Bei einem Übersättigen der Lösung fällt dann der ursprüngliche Körper von gleicher Farbe wieder aus. Das veranlaßte anfangs zu der Annahme, daß eine Reduktion zu metallischem Silber bei dieser Wechselwirkung nicht eintritt und sich ein neuer Körper mit einer niederen Oxydstufe des Silbers bildet<sup>4)</sup>.

Bei einer mikroskopischen Untersuchung des über Phosphorpentoxyd in der Luftleere getrockneten Einwirkungsproduktes bei 140facher Vergrößerung wurden jedoch in der Masse trotzdem deutlich weiße wurmförmige Gebilde mit Metallglanz beobachtet, die das Aussehen von metallischem Silber hatten.

Der getrocknete Körper wurde daher nunmehr mit Quecksilber bei gelinder Erwärmung behandelt. Bei Abdampfen des Quecksilbers blieb dabei ein Silberkorn zurück, das bewies, daß aus dem Körper durch Amalgabildung metallisches Silber ausgezogen worden war und daß daher die Wechselwirkung doch nach der ersten Gleichung verlaufen mußte.

Die Aufklärung für den Umstand, daß beim Lösen in Schwefelsäure kein metallisches Silber zurückblieb, brachten einschlägige

<sup>1)</sup> Rödt, Z. anorg. allg. Chem. 102, 138 [1918].

<sup>2)</sup> Rödt, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 441 [1930]; hier werden die Eigenschaften des gelben Eisenoxydhydrates eingehend behandelt.

<sup>3)</sup> Rödt, Mitt. staatl. Materialprüfungsamt, Sonderheft XXII, 52 [1933].

<sup>4)</sup> Weitz-Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 363 [1925].

Versuche, bei denen feinverteiltes, mit Ameisensäure reduziertes Silber sich in der oben angewendeten Schwefelsäure in keiner Weise löste, wogegen es bei Gegenwart des gelben Eisenoxydhydrates sehr leicht und vollständig in Lösung ging. Das metallische Silber löst sich demnach bei Gegenwart von Eisenoxydsalz (auch  $H_2O_2$ ) leicht in der Schwefelsäure.

Man hat sich demzufolge den Vorgang so vorzustellen, daß bei der Bildung des Körpers nach  $Ag_2O + 2FeO = Ag_2 + Fe_2O_3$  Silber abgeschieden wird, daß aber bei Behandlung dieses gebildeten Körpers mit Schwefelsäure nach  $Ag_2 + Fe_2O_3 \xrightarrow{H_2SO_4} Ag_2O + 2FeO$  die ursprüngliche Lösung wieder zurückgebildet wird. Daraus wird es auch erklärlich, warum der Körper beim Übersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak wieder in seiner ursprünglichen Form ausfällt.

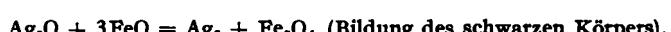
Wurden bei dem Versuche genau bestimmte Mengen der Lösungen von bekanntem Gehalt zur Einwirkung gebracht, nach erfolgter Einwirkung in den vollen Flaschen und in Drehung versetzten Stöpselflaschen aus der Flasche ein aliquoter Teil der klaren Lösung entnommen und dann die noch in Lösung befindlichen Metallmengen bestimmt und auf das Gesamtvolume der Lösung umgerechnet, so ergab sich ohne weiteres die in den Niederschlag eingegangene Menge beider Metalle. Daß das Silber darin als Metall enthalten war, konnte als erwiesen betrachtet werden. Es fragte sich nur noch, in welcher Oxydationsstufe das Eisen jeweils bei Anwendung veränderter Mengen von einwirkendem Eisenoxydul darin enthalten war und warum dabei die Farbe des Niederschlages so veränderlich war.

Wurde, wie in der ersten Gleichung angegeben, eine dem Silberoxyd gerade zur Reduktion entsprechende Menge von Eisenoxydul angewendet, so wurde ein ziemlich rein gelber Körper erhalten; je mehr Überschuß von Eisenoxydul angewendet wurde, desto tiefer braun wurde der Körper, um bei weiterem Zusatz bald ganz schwarz zu werden.

Dieser Farbenwechsel wird erklärlich, wenn man die bereits früher vom Verfasser veröffentlichten Beobachtungen über die Bildung von hydratischem Eisenoxydulhydrat ( $Fe_3O_4$  aq.)<sup>1)</sup> in wässriger ammoniakalischer Lösung bei Einwirkung von Eisenoxydulsalz auf Eisenoxydsalz heranzieht, wobei sich zeigte, daß dabei quantitativ 1 Mol FeO mit 1 Mol  $Fe_2O_3$  zu 1 Mol  $Fe_3O_4$  aq., zu dem tiefschwarzen hydratischen Eisenoxydulhydrat (wasserhaltiger Magnetit), zusammentritt. Es wird dann verständlich, daß bei der Reaktion:



das gebildete gelbe Eisenoxydhydrat, das dem Körper vorerst die gelbe Farbe verleiht, durch weiter im Überschuß zugesetztes Eisenoxydul immer mehr in schwarzes Eisenoxydulhydrat verwandelt werden muß, und daß der Körper dadurch immer dunkler und schließlich bei ausreichendem Zusatz von Eisenoxydul zur vollständigen Bildung dieses schwarzen Eisenoxydulhydrates völlig schwarz werden muß. Die Reaktion verläuft dann nach der Gleichung:



Bei dem Versuche, den Reaktionsverlauf analytisch quantitativ zu verfolgen, bieten sich jedoch fast unüberwindliche Schwierigkeiten. Dabei handelt es sich ersichtlicherweise im wesentlichen nur darum, in den Reaktionsprodukten bei Anwendung variabler Mengenverhältnisse der beiden Stoffe die Menge des darin enthaltenen Eisenoxyduls zu bestimmen, da die anderen Anteile, wie schon erwähnt, ja gemäß dem geschilderten Versuchsgang als bekannt gelten können.

Da gezeigt wurde, daß eine Lösung des Niederschlages in Säure zu diesem Zwecke unmöglich ist, da die Oxydationsstufe des Eisens dadurch geändert wird, blieb nur eine Bestimmung des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Alkali oder in neutraler Lösung gangbar, wofür es jedoch kein Verfahren gibt und wofür auch ein solches nicht ausfindig gemacht werden konnte<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Rodt, ebenda S. 45.

<sup>2)</sup> Auch eine Titration des Niederschlages durch Zusatz von überschüssigem Titanchlorid, darauffolgenden Säurezusatz und Rücktitration mit Eisenchlorid erwies sich als unmöglich, da auch dabei das metallische Silber in Lösung ging, also vor dem Titanchlorid seine reduzierende Wirkung ausübte, so daß sich stets fast sämtliches Eisen auf diese Weise fälschlich als Oxydul vorliegend ergab.

Die durch Quecksilberamalgamation vom Silber befreiten Produkte zu diesem Zweck nach Lösung in Schwefelsäure mit Permanganat zu titrieren, war wieder aus dem Grunde unzulässig, weil bei dieser unter Anwendung höherer Temperatur erfolgenden Behandlung schon eine teilweise, oft recht weitgehende Oxydation des  $Fe_3O_4$  aq. eintritt; es war auch bei den Versuchen über die Bildung des hydratischen Eisenoxyduloxides bereits beobachtet worden, daß sich dieser Körper schon bei längerer Lagerung an der Luft langsam oxydiert.

Die bekannte Tatsache jedoch, daß sich sowohl gelbes Eisenoxydhydrat  $Fe \cdot O \cdot (OH)$  als auch das über  $P_2O_5$  getrocknete hydratische Eisenoxyduloxid in verd. Säuren kaum löst, führte zu der Beobachtung, daß sich aus den Reaktionsprodukten bei Einwirkung von verd. Salpetersäure (etwa 1/10) und Anwendung gelinder Erwärmung sämtliches metallisches Silber herauslösen läßt, ohne daß dabei merkliche Mengen Eisen in Lösung gehen. Es ist freilich dabei auch unvermeidlich, daß eine geringe Oxydation des Eisenoxyduloxides eintritt. Diese bleibt aber, wenn der Körper vor der Behandlung mit der Salpetersäure gründlich im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet ist, in geringen Grenzen.

Auf diese Weise wurde es allein möglich, die Reaktionsprodukte, wenn auch nicht genau, so doch unter Zuhilfenahme der entsprechenden Korrektur für diese Oxydation bei der Silberherauslösung auf ihren Eisenoxydulgehalt zu untersuchen, indem das durch Salpetersäure von dem freien Metall befreite Umsetzungprodukt dann nach Lösung in Schwefelsäure bei Luftabschluß mit Permanganat titriert werden konnte.

Tabelle 1.  
Silbernitrat und Eisenchlorid.

	Eingewirkt in mg-Molen		In der Lösung in mg-Molen verblieben		Bodenkörper Zusammensetzung in mg-Molen			Molekulares Verhältnis	Farbe des Bodenkörpers
	Ag <sub>2</sub> O	FeO	Ag <sub>2</sub> O	FeO	Ag <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Silber- Überschuß	4	2	3,05	0	1	1	0	Ag <sub>2</sub> : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gelbgrün
	3	2	2,03	0	1	1	0	Ag <sub>2</sub> : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	braungelb
	3	4	1,14	0	1,86	2	0	Ag <sub>2</sub> : 1,08Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	braungelb
	1,15	2,3	0,36	0	1	1,15	0	Ag <sub>2</sub> : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	braungelb
Eisen- Überschuß	1	1	0	0	1	1	0	Ag <sub>2</sub> : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	braun
	1	3	0	0,38	0,87	0	0,87	Ag <sub>2</sub> : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarzgrau
	1	4	0	1,05	1	0	0,98	Ag <sub>2</sub> : 0,96Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz

Tabelle 2.  
Kupferchlorid und Eisenchlorid.

	Eingewirkt in mg-Molen		In der Lösung in mg-Molen verblieben		Bodenkörper Zusammensetzung in mg-Molen			Molekulares Verhältnis	Farbe des Bodenkörpers
	Cu <sub>2</sub> O	FeO	Cu <sub>2</sub> O	FeO	Cu <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Kupfer- Überschuß	1,87	2,67	0,58	0	1,29	1,34	0	Ag <sub>2</sub> : 1,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	braun
	1,96	1,65	1,18	0	0,83	0,83	0	Ag <sub>2</sub> : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotbraun
	1	1,64	0,15	0	0,85	0,82	0	Ag <sub>2</sub> : 0,98Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotbraun
Eisen- Überschuß	1	3	0	0	1	0	1	Ag <sub>2</sub> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz
	1	3,55	0	0,51	1	0	1,02	Ag <sub>2</sub> : 1,02Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz
	1	4	0	0,9	1	0	1,03	Ag <sub>2</sub> : 1,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz
	1,29	8	0	0,96	1	0	1,26	Ag <sub>2</sub> : 0,96Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz

Tabelle 3.  
Bleiacetat und Eisenchlorid bei Überschuß von Eisen  
in ammoniakalischer, bei Überschuß von Blei in 5%iger Natronlauge.

	Eingewirkt in mg-Molen		In der Lösung in mg-Molen geblieben		Bodenkörper Zusammensetzung in mg-Molen			Molekulares Verhältnis im Bodenkörper	Farbe des Bodenkörpers
	PbO	FeO	PbO	FeO	Pb	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Blei- Überschuß	2	2	1,05	0,09	0,95	0,95	0	1Pb : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	erst schwarz, dann braun werdend
	2	4	0,18	0,35	1,82	1,82	0	1Pb : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	erst schwarz, dann braun werdend
	2	0,87	1,36	0	0,43	0,87	0	1Pb : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	erst schwarz, dann braun werdend
Eisen- Überschuß	2	6	0,44	1,36	1,56	0	1,56	1Pb : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	fällt schwarz, bleibt schwarz
	2	7	0,34	2,03	1,66	0	1,66	1Pb : 1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	fällt schwarz, bleibt schwarz

Die Umsetzungen des Eisenoxyduls in alkalischer Lösung wurden auf diese Weise mit Silberoxyd, Kupferoxydul und Bleioxyd untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 in Molmengen ausgedrückt zusammengestellt, wobei

zugleich die jeweilige Färbung des erhaltenen Körpers angegeben ist.

Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß bei diesen Oxyden grundsätzlich folgende Reaktionen eintreten:

**A. Eisenoxydul und Silberoxyd.**

- a) bei Silberüberschuß:  $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{FeO} = \text{Ag}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  gelb
- b) bei Eisenüberschuß:  $\text{Ag}_2\text{O} + 3\text{FeO} = \text{Ag}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  schwarz

**B. Eisenoxydul und Kupferoxydul.**

- a) bei Kupferoxydulüberschuß:  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{FeO} = \text{Cu}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  hellbraun
- b) bei Eisenoxydulüberschuß:  $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{FeO} = \text{Cu}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  schwarz

**C. Eisenoxydul und Bleioxyd.**

- a) bei Bleioxydüberschuß:  $2\text{PbO} + 4\text{FeO} = \text{Pb}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  gelbgrau
- b) bei Eisenoxydulüberschuß:  $\text{PbO} + 6\text{FeO} = \text{Pb}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$  schwarzgrau

Bei zwischenliegenden Mengenverhältnissen treten naturgemäß bei den einzelnen Körpern die entsprechenden Mischfarben der Reaktionsprodukte auf.

Es wird demzufolge aus den Metallsalzen in alkalischer Lösung durch Eisenchlorür das Metall ausgeschieden und gelbes Eisenoxydhydrat gebildet, das bei überschüssiger Menge von Eisenoxydsalz seinerseits in schwarzes hydatisches Eisenoxydul oxyd übergeht.

Qualitative Versuche ergaben, daß auch Platin-, Gold-, Quecksilber- und Wismutsalze mit überschüssigem Eisenchlorür in alkalischer Lösung schwarze Reaktionsprodukte ergeben. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß auch bei diesen der Vorgang in entsprechender Weise vor sich geht, wogegen bei den anderen Metallen, bei denen beim Zusammenbringen der Lösungen in überschüssigem Ammoniak keine Ausscheidung erfolgt, auch keine derartige Reduktion zu Metall durch das Eisenoxydulsalz erfolgt. [A. 50.]

## RUNDSCHEAU

### Leopold Gmelin,

der Schöpfer von „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, wurde am 2. August vor 150 Jahren geboren. Aus diesem Anlaß wurden sowohl von der Deutschen Chemischen Gesellschaft als auch vom Hauptredakteur des Gmelin-Handbuchs Kränze auf dem Heidelberger Friedhof niedergelegt. Der Enkel Leopold Gmelins, Prof. der Agrikulturchemie Adolf Mayer, feiert am 9. August seinen 95. Geburtstag. (16)

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Dr. E. Stenger, Prof. für angewandte Photochemie an der T. H. Berlin, Bibliotheksrat an der Preußischen Staatsbibliothek, feierte am 5. August seinen 60. Geburtstag.

Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. W. Feit, Berlin, Generaldirektor a. D. (Kaliindustrie), dem 1934 für seine Verdienste um die Erforschung des Rheniums die Ehrenmitgliedschaft des VDCh verliehen wurde, feierte am 4. August sein 50jähriges Doktorjubiläum.

**Verliehen:** Dr. phil. habil. Th. Boehm, Doz. der Pharmazeutischen Chemie in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Berlin, die Dienstbezeichnung nichtbeamter a. o. Prof. — Dr. habil. H. A. Schweigart die Dozentur für das Fach Vorratspflege und landwirtschaftliche Gewerbeforschung in der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Berlin.

**Gestorben:** Dr. E. Goebel, Inhaber eines Chemischen Speziallaboratoriums für die Leim- und Gelatineindustrie, Siegen (Ruhr), am 25. Juli im Alter von 42 Jahren. — Dr. A. Großly, Frankfurt (Main), Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Maihkur, am 27. Juni im Alter von 61 Jahren. — Dr. Th. Wallis, seit 32 Jahren Mitarbeiter und Leiter des Analytischen Laboratoriums der I. G. Farbenindustrie A.-G., Farbenfabrik Wolfen, Mitglied des VDCh seit 1923, am 7. Juli in Lindau.

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

**Bezirksverein Hannover.** Sitzung vom 21. Juni 1938 im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule. Vorsitzender: Prof. Dr. Keppeler. Teilnehmerzahl: 75.

Kurzvorträge aus den Arbeitsgebieten der chemischen Institute der Technischen Hochschule Hannover.

W. Biltz: „Über Phosphide einiger Elemente der vierten Gruppe.“

Es wird über die folgenden Verbindungen bzw. Phasen berichtet:  $\text{SiP}$ ;  $\text{TiP}_{0.94}$ ;  $\text{TiP}_{0.5}$ ;  $\text{ZrP}_2$ ;  $\text{ZrP}$ ;  $\text{ZrP}_{0.8}$ ;  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ;  $\text{ThP}^1$ .

<sup>1)</sup> Näheres vgl. die bereits veröffentlichten oder für die Veröffentlichung vorbereiteten Abhandlungen: W. Biltz nach Versuchen von Hildegard Hartmann, Fr. W. Wrigge u. Fr. Wiechmann, Silicium-

H. Braune u. U. Brüggebors: „Über die Wärmeleitfähigkeit von Alkalihalogenidlösungen“ (vorgetragen von H. Braune).

Nach einer Relativmethode wurden die Wärmeleitfähigkeiten der wässrigen Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide von Li, Na, K, Rb und Cs über ein großes Konzentrationsintervall im Vergleich zur Wärmeleitfähigkeit des Wassers untersucht. In Übereinstimmung mit älteren Versuchen von Jäger ergibt sich, daß die Wärmeleitfähigkeit der Lösungen stets kleiner ist als die des Wassers. Für den Grenzfall verdünnter Lösungen lassen sich die Resultate deuten durch die Annahme, daß der Energietransport im wesentlichen nur durch das in den Lösungen enthaltene Wasser erfolgt.

H. Braune u. K. W. Stute: „Elektronenbeugungsversuche an  $\text{OsO}_4$  und  $\text{RuO}_4$ “ (vorgetragen von K. W. Stute).

Die Struktur von  $\text{OsO}_4$ - und  $\text{RuO}_4$ -Molekülen im Dampfzustande wird mit der Methode der Elektronenbeugung untersucht. Es ergibt sich, daß die O-Atome keine gleichen Abstände vom Zentralatom besitzen können. Die gefundenen Beugungsbilder lassen sich verstehen unter der Annahme, daß die Abstände je zu zwei und zwei gleich sind. Das Verhältnis beider Abstände ergibt sich beim  $\text{OsO}_4$  zu 1,57, beim  $\text{RuO}_4$  zu 1,65. Der kleinere Abstand Zentralatom—Sauerstoff ist beim  $\text{OsO}_4$  1,79 Å, beim  $\text{RuO}_4$  1,66 Å. Das Dipolmoment von  $\text{OsO}_4$  wurde von R. Linke u. K. H. Köpernik innerhalb der Versuchsfehler zu Null gefunden, wonach ein verzerrtes Tetraeder als Struktur unwahrscheinlich erscheint. Danach wäre am wahrscheinlichsten ebene Konfiguration mit rhombischer Symmetrie.

H. Braune u. F. Zehle: „Die Selbstdiffusion in  $\text{HBr}$  und  $\text{HCl}$ “ (vorgetragen von F. Zehle).

Die Diffusion von  $\text{HBr}$  gegen  $\text{DBr}$  und von  $\text{HCl}$  gegen  $\text{DCl}$  wurde gemessen. Die Analyse erfolgte durch die Wärmeleitfähigkeit, nachdem die Gase an Natriumamalgam zersetzt waren. Wegen der geringen Massenunterschiede der beteiligten Moleküle kann die Diffusion als Selbstdiffusion betrachtet werden. Die gefundenen Werte sind bei  $22^\circ$  und 760 mm Druck  $D_{\text{HBr}} = 0,0791 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_{\text{HCl}} = 0,125 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Der in der gaskinetischen Gleichung  $D = \frac{\eta}{p} \cdot f$  auftretende Faktor  $f$  ergibt sich bei  $\text{HCl}$  zu 1,34, bei  $\text{HBr}$  zu 1,44.

H. Haeußler: „Über Racemisierung von Aminen.“

Bei Kohlenwasserstoffen, sauerstoff- oder halogenhaltigen Verbindungen ist es ziemlich bekannt, an welche inneren (baulichen) und an welche äußeren (Temperatur, Lösungsmittel) Bedingungen die Racemisierbarkeit geknüpft ist und phosphid, S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1938, X; W. Biltz, Anneliese Rink u. Fr. Wiechmann, Über die Verbindungs-fähigkeit von Titan mit Phosphor, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; E. F. Strotzer u. W. Biltz, Über die Phosphide des Zirkoniums, noch unveröffentlicht; E. F. Strotzer u. W. Biltz mit röntgenographischen Beiträgen von K. Meisel, Thoriumphosphid, Z. anorg. allg. Chem. 238, 69 [1938]; K. Meisel, Kristallgitterstrukturen von  $\text{Th}_3\text{P}_4$  und  $\text{ThP}$ , noch unveröffentlicht.