

Die Anwesenheit von Phenol in den Reaktionsprodukten kann man als eine Stütze des angeführten Schemas betrachten.

Das in dem Destillationskolben gebliebene krystallinische Produkt wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert; dabei wurden 35.6 g Triphenyl-carbinol (dasselbe schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Äthylalkohol bei 164—165°, analysiert), was 75% der theoretischen Ausbeute entspricht, und ein nicht näher untersuchtes öliges Produkt (Ausbeute 6 g) erhalten.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Odessa, Mai 1914.

300. E. Wedekind und H. Rheinboldt: Adsorption durch Zirkonoxydhydrat.

(Eingegangen am 12. Juni 1914.)

Das in der Kälte gefällte Zirkonhydroxyd sieht schleimig und gequollen aus, ähnlich wie Kieselsäurehydrat oder Zinnsäuregel. Es war daher zu erwarten, daß das Zirkonhydroxyd, das den Charakter eines Hydrogels hat, auch adsorbierende Eigenschaften besitzt. Inwie weit das der Fall ist, scheint bisher kaum untersucht zu sein¹⁾.

Zunächst wurde qualitativ geprüft, auf welche Stoffe sich die Adsorption durch Zirkonoxydhydrat erstreckt. Von hauptsächlichem Interesse sind die folgenden: Jod, Brom, ferner Ammoniak, Borsäure, Phosphorsäure, kolloides Eisenhydroxyd, Molybdänblau, kolloide Metalle, sowie viele organische Farbstoffe, welche kolloiden Charakter haben.

Wichtiger war die quantitative Untersuchung, um zu sehen, wie stark die Adsorption der einzelnen Stoffe ist, bezw. ob diese der allgemeinen Adsorptionsgleichung folgt oder nicht.

Das erforderliche Zirkonoxydhydrat wurde hergestellt durch Fällen einer kaltgesättigten Auflösung von reinem Zirkonoxychlorid mit Ammoniak in der Kälte; es wurde über Leinwand koliert und unter häufigem Umrühren bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gründlich gewaschen. Die letzten Reste des Ammoniaks können nur durch

¹⁾ Arth. Müller (vergl. Z. a. Ch. 52, 321 [1907] hat Zirkonsalze als Adsorptionsverbindungen angesprochen; s. a. Abeggs Handbuch d. anorgan. Chemie III, 2, 507, 889, sowie W. Biltz und W. Mecklenburg, Z. Ang. 74, 215 [1912]; Zirkonhydroxyd selbst ist nach J. M. van Bemmelen (vergl. »Die Adsorption«, S. 495 ff.) eine Adsorptionsverbindung von Zirkonoxyd mit Wasser.

Dialyse entfernt werden (eine Probe der Gallerte darf nach dem Auflösen in einer Säure keine Reaktion mit Nessler's Reagens geben). Das so gereinigte Hydroxyd ließen wir in einem großen Trichter über Filtrierpapier abtropfen. Der Gehalt der feuchten Paste an Oxyd wurde ermittelt durch Trocknen und Verglühen mehrerer Proben zu Dioxyd. Für jede Versuchsreihe wurde frische Paste bereitet.

1. Adsorption von Jod.

In sechs Zylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen von je 500 ccm Inhalt wurden je 15 g Paste eingewogen, deren Gestalt durch gleichzeitige Entnahme mehrerer Proben bestimmt wurde. Die Zylinder wurden dann der Reihe nach mit 5, 10, 20, 30, 40 und 50 ccm Jod-Jodkaliumlösung (annähernd $n/10$) und mit so viel Wasser beschickt, daß das Gesamtvolumen stets 100 ccm betrug. Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, daß durch Schütteln mit der Hand übereinstimmende Resultate nicht zu erzielen sind, wurden die Zylinder 5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt; drei Zylinder (diese sind in der Tabelle mit * gekennzeichnet) wurden weitere 4 Stunden geschüttelt, um sicher zu sein, daß das Adsorptionsgleichgewicht erreicht war. Nach erfolgter Klärung der oberen Schichten, die ziemlich lange dauert, wurden je 10 ccm abpipettiert und mit $n/100$ -Natriumthiosulfat titriert. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Da von der Paste abgehobene klare Proben nach völligem Abdunsten des Jods getrübt erschienen, so wurden, um etwa kolloid in Lösung gehaltenes Hydroxyd niederschlagen, in einer weiteren Versuchsreihe nach beendetem Schütteln (5 Stunden) in jeden Zylinder 20 ccm Kaliumsulfatlösung gegeben; die Flaschen enthielten in diesem Falle 10, 20, 30, 40, 60 bzw. 80 ccm Jodlösung. Im Übrigen wurde wie bei der früheren Versuchsreihe verfahren. Die erhaltenen Zahlen finden sich in Tabelle II.

Adsorption von Jod an Zirkonoxydhydrat.

I. 15 g Zirkonoxydhydrat = 1.055 g ZrO_2 .

Nr.	10 ccm verbrauchen zur Rücktitration ccm $n/100-Na_2S_2O_3$	Entsprechend ccm Jod.	Angewendet ccm Jod	Adsorbiert ccm Jodlösung	Nicht adsorbiert
		10 ccm Jodlsg. = 101.32 ccm $n/100-Na_2S_2O_3$			
1	3.50	0.346	5.00	1.54	3.46
*2	8.11	0.801	10.00	1.99	8.01
3	16.85	1.663	20.00	3.37	16.63
*4	26.00	2.567	30.00	4.33	25.67
5	34.78	3.433	40.00	5.67	34.33
*6	44.03	4.347	50.00	6.53	43.47

II. 15 g Zirkonoxydhydrat entsprechen 1.1295 g ZrO_2 .

Nr.	10 ccm verbrauchen zur Rücktitration ccm $\frac{n}{100}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Entsprechend	Angewendet ccm Jod	Adsorbiert ccm Jodlösung	Nicht adsorbiert
		ccm Jod. 10 ccm Jodlsg. = 103.1 ccm $\frac{n}{100}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			
1	7.35	0.71	10.00	1.48	8.52
2	14.86	1.44	20.00	2.72	17.28
3	23.02	2.23	30.00	3.24	26.76
4	30.85	2.99	40.00	4.12	35.88
5	46.75	4.53	60.00	5.64	54.36
6	61.85	6.00	80.00	8.00	72.00

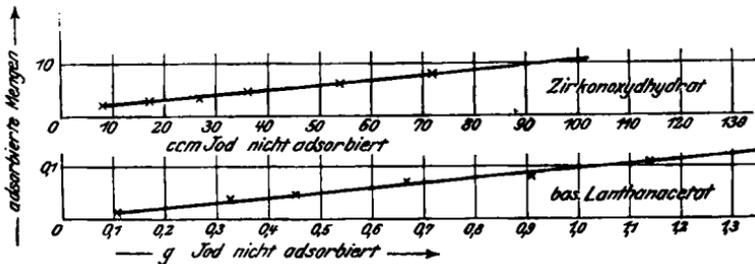


Fig. 1.

Stellt man die Ergebnisse in bekannter Weise durch ein Diagramm dar, so zeigen die Kurven aus allen Versuchsreihen annähernd dasselbe Bild: der absolute Gehalt an adsorbiertem Jod nimmt mit der Konzentration der Lösung zu; eine Annäherung an einen konstanten Wert läßt sich aber selbst bei großem Überschuß nicht beobachten. Die Adsorption von Jod an Zirkonhydroxyd folgt also nicht der allgemeinen Adsorptionsgleichung; sie erinnert durchaus an das bekannte Verhalten von Jod gegen basisches Lanthanacetat, das von W. Biltz¹⁾ untersucht wurde. Dies kommt besonders gut zum Ausdruck durch einen Vergleich der beiden Adsorptionskurven (vergl. Fig. 1); die Lanthanacetat-Kurve wurde an Hand von Tabelle II der zitierten Biltzschen Arbeit gezeichnet, die Jodkurve nach Tabelle II dieser Arbeit. Ob das Kurvenbild dasselbe bleibt, wenn der Jodkaliumgehalt konstant bleibt, als einzige Variable also die Konzentration des Jods in Betracht kommt, muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die Ähnlichkeit der Adsorptionsverbindungen von Jod mit Zirkonoxydhydrat einerseits, mit basischem Lanthanacetat andererseits macht

¹⁾ B. 37, 719 [1904].

sich bis zu einem gewissen Grade auch in der Farbe¹⁾ bemerkbar. Die Adsorptionsverbindung des Zirkonhydroxydes erscheint zwar zunächst hellbraun, und zwar meistens etwas heller als die überstehende Flüssigkeit; bei vorsichtigem Waschen mit Wasser zeigt sich aber vorübergehend eine violette Farbe. Durch andauerndes Waschen läßt sich sämtliches Jod entfernen.

Brom wird aus wäßriger Lösung durch Zirkonhydroxyd ebenfalls beträchtlich adsorbiert; eine quantitative Versuchsreihe wurde einstweilen noch nicht durchgeführt.

2. Adsorption von Ammoniak.

In sechs Schüttelzylinder wurden zu 15 g Zirkonhydroxyd-Paste 10, 20, 30, 40, 60 und 80 ccm Ammoniakwasser von bekanntem Gehalt mit den zu je 100 ccm entsprechenden Mengen Wasser gebracht; darauf wurde 14 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Da sich merkliche Peptisation²⁾ zeigte, wurden in jeden Zylinder 20 ccm Chlorkalium-Lösung gegeben und je 10 ccm der geklärten Lösungen mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure titriert. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle III zusammengestellt.

Adsorption von Ammoniak an Zirkonoxydhydrat.

III. 15 g Zirkonoxydhydrat = 1.168 g ZrO_2 .

Nr.	10 ccm verbrauchen zur Rücktitration ccm $\frac{1}{10}$ -HCl	Entsprechend ccm NH_4OH 10 ccm NH_4OH = 57.45 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl	Angewendet ccm NH_4OH	Adsorbiert ccm NH_4OH	Nicht adsorbiert
1	2.50	0.435	10.00	4.78	5.22
2	6.65	1.158	20.00	6.10	13.90
3	10.65	1.85	30.00	7.80	22.20
4	15.11	2.63	40.00	8.44	31.56
5	23.39	4.07	60.00	11.16	48.84
6	31.58	5.497	80.00	14.04	65.96

Das Diagramm ergibt eine der Jodkurve ähnliche Kurve, die der allgemeinen Adsorptionsgleichung nicht folgt. Die Adsorption des

¹⁾ Andre blau bis violett gefärbte Jod-Adsorptionsverbindungen sind — abgesehen von der Jodstärke — die Adsorptionsverbindungen mit basischem Praseodymacetat (Ch. Z. 31, 45 [1907]), mit Estern der Euxanthinsäure (B. 33, 3360 [1900]) und mit gelöschtem Kalk (Koll.-Ztschr. 11, 12 [1912]; außerdem soll eine Verbindung mit trockenem Kaliumacetat existieren (vergl. Kolbe, Organ. Chem. Bd. I, 622 [1854]). Mit brauner Farbe wird das Jod adsorbiert von Magnesiumhydroxyd, Tannin u. a.

²⁾ Die Lösung lief opaleszierend durch das Filter; das kolloid gelöste Hydroxyd koagulierte beim Erhitzen bezw. auf Zusatz von Elektrolyten.

Ammoniaks durch Zirkonoxhydroxydhydrat ist ziemlich stark; in verdünnter Lösung wird fast die Hälfte des vorhandenen Ammoniaks festgehalten. Hierdurch erklärt sich die Schwierigkeit, mit Ammoniak gefälltes Hydroxyd vom Überschuß des Fällungsmittels vollständig zu befreien.

3. Adsorption von Borsäure.

Die Versuche wurden in der oben beschriebenen Art mit je 15 g Zirkonoxhydroxydhydrat, 5, 10, 20, 30, 50 bzw. 90 ccm n_{10} -Borsäure und so viel Wasser ausgeführt, daß das Gesamtvolumen der Flüssigkeiten stets 100 ccm betrug. Schütteldauer: 6 Stunden; 3 Zylinder wurden zur Kontrolle noch weitere 6 Stunden geschüttelt. Auch hier ergab sich die Notwendigkeit, der Peptisation durch Zugabe von je 20 ccm Chlorkalium-Lösung zu begegnen. Je 10 ccm der geklärten Lösungen wurden mit n_{10} -Barytwasser unter Zusatz von Mannit in bekannter Weise titriert¹⁾. In einer zweiten Versuchsreihe wurde ebenso verfahren; die Zylinder enthielten auf je 15 g Paste 10, 20, 30, 40, 60 bzw. 80 ccm n_{10} -Borsäure. Schütteldauer: 5 Stunden; in 3 Kontrollflaschen 10 Stunden. Die erhaltenen Resultate sind aus den nachstehenden Tabellen IV und V zu ersehen.

Adsorption von Borsäure an Zirkonoxhydroxydhydrat.

IV. 15 g Zirkonoxhydroxydhydrat = 1.4855 g ZrO_2 .

Nr.	10 ccm verbrauchen zur Rücktitration ccm $Ba(OH)_2$	Entsprechend ccm $B(OH)_3$	Angewendet ccm $B(OH)_3$	Adsorbiert ccm $B(OH)_3$ c_1	Nicht adsorbiert ccm $B(OH)_3$ c_2
*1	0.50	0.16	5.00	3.03	1.97
2	1.17	0.38	10.00	5.39	4.6
*3	2.89	0.95	20.00	8.62	11.38
4	4.78	1.57	30.00	11.20	18.8
*5	8.53	2.80	50.00	16.41	33.59
6	16.49	5.41	90.00	25.08	64.92

V. 15 g Zirkonoxhydroxydhydrat = 2.0336 g ZrO_2 .

Nr.	10 ccm verbrauchen zur Rücktitration ccm $Ba(OH)_2$	Entsprechend ccm $B(OH)_3$	Angewendet ccm $B(OH)_3$	Adsorbiert ccm $B(OH)_3$ c_1	Nicht adsorbiert ccm $B(OH)_3$ c_2
1	1.05	0.35	10.00	5.86	4.14
*2	2.67	0.88	20.00	9.46	10.54
3	4.32	1.42	30.00	12.95	17.05
*4	6.10	2.01	40.00	15.92	24.08
5	9.95	3.27	60.00	20.72	39.28
*6	13.85	4.56	80.00	25.33	54.67

¹⁾ Z. a. Ch. 20, 212 [1899].

Aus beiden Versuchsreihen ergibt sich hier eine normale Adsorptionskurve. Die Konstante n in der Gleichung $\frac{c_1^n}{c_2} = k$ wurde für 30 Fälle berechnet. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

n berechn aus Nr.	$\frac{6}{5}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{6}{3}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{6}{1}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{1}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{4}{1}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{2}{1}$
Versuchs- reihe I	1.55	1.54	1.63	1.77	1.65	1.52	1.68	1.78	1.67	1.92	1.92	1.73	1.92	1.68	1.48
	im Mittel 1.70														
Versuchs- reihe II	1.65	1.77	1.74	1.67	1.77	1.86	1.78	1.68	1.78	1.67	1.59	1.76	1.53	1.78	1.95
	im Mittel 1.73														

4. Adsorption von Phosphorsäure

Zu je 10 g Paste wurden in 6 Schüttelzylinder 10, 20, 30, 50, 70 und 90 ccm annähernd $\frac{n}{1}$ -Phosphorsäure mit den zu 100 ccm Gesamtvolumen entsprechenden Mengen Wasser gegeben. Schütteldauer: 15 Stunden. Auch hier war Zusatz von je 20 ccm Chlorkalium-Lösung erforderlich.

Je 10 ccm der geklärten Lösungen wurden mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge titriert¹⁾. Die erhaltenen Zahlen sind in nachstehender Tabelle (VI) zusammengestellt.

Adsorption von Phosphorsäure an Zirkonoxydhydrat.

VI. 10 g Zirkonoxydhydrat = 0.6947 g ZrO_2 .

Nr.	10 ccm ver- brauchen zur Rück- titration ccm $\frac{n}{10}$ -KOH	Entsprechend	Angewendet	Adsorbiert c_1	Nicht adsorbiert c_2
		ccm Phosphorsäure. 10 ccm ur- sprüngliche Lösung ver- brauchen 95.5 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH			
1	2.37	0.25	10.00	7.02	2.98
2	7.04	0.74	20.00	11.15	8.85
3	12.90	1.35	30.00	13.80	16.20
4	26.68	2.79	50.00	16.52	33.48
5	40.68	4.26	70.00	18.88	51.12
6	54.55	5.71	90.00	21.48	68.52

Das Ergebnis ist, wie bei der Borsäure eine normale Adsorptionskurve. Die Konstanten der Adsorptionsformel wurde für 15 Fälle berechnet und ergab sich im Mittel zu 3.01.

¹⁾ Vergl. A. Classen, Theorie und Praxis der Maßanalyse, S. 210.

Das gesamte Verhalten der vier Stoffe gegen das Adsorbens ist am besten aus dem nachstehenden Diagramm zu ersehen:

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Adsorptionsverbindungen der beiden Säuren, Borsäure und Phosphorsäure, weil hier

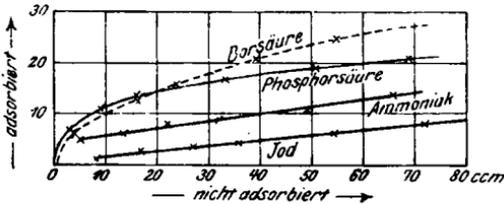


Fig. 2.

die Frage entsteht, ob die auf anderem Wege entstehenden Salze — Borat bzw. Phosphate — mit diesen identisch sind oder nicht, bzw. ob die Adsorptionsverbindungen unter geeigneten Bedingungen in die eigentlichen Salze übergehen können. Mit der Borsäure haben wir uns nach dieser Richtung einstweilen nicht befaßt, da Zirkonborate nicht bekannt zu sein scheinen¹⁾, ihre Bildung aus wäßrigen Lösungen auch sehr unwahrscheinlich ist. Anders liegt es mit der stärkeren Phosphorsäure. Nach Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie (III, 2, 513) sind die Angaben in der Literatur über Zirkonphosphate z. T. wahrscheinlich irrtümlich, insofern es sich vielfach nicht um einheitliche Verbindungen handelt. Bemerkenswert ist, daß die sogenannten Orthophosphate auch durch Fällung von Zirkoniumsalz-Lösungen mit freier Phosphorsäure in Form von gelatinösen Niederschlägen entstehen.

W. F. Hillebrand²⁾ hat die Phosphatfällung zur Bestimmung geringer Mengen Zirkoniums in Gesteinen benutzt; weitere Angaben über den qualitativen Nachweis des Zirkoniums in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung mittels Natriumphosphats stammen von W. Biltz und W. Mecklenburg³⁾, welche die Vermutung aussprechen, daß der Zirkonerde-Phosphorsäure-Niederschlag ein Analogon der bekannten Zinnsäure-Phosphorsäure-Adsorptionsverbindung⁴⁾ ist. So plausibel an sich diese Vermutung ist, so scheint doch nach einer Privatmitteilung, die wir Hrn. Dr. L. Weiß in Barmen-R. verdanken, ein wirk-

¹⁾ In Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. VI, S. 38, wird die durch den Borax erzeugte Fällung ohne nähere Angabe als Zirkonborat bezeichnet.

²⁾ Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, Deutsche Ausgabe von Wilke-Dörfurt, Leipzig 1910, S. 144; s. auch Treadwell, Analytische Chemie II.

³⁾ Z. Ang. 25, 2110 [1912]; vergl. auch L. Weiß und W. Trautmann, Fr. 51, 303 [1912].

⁴⁾ Vergl. W. Mecklenburg, Z. a. Ch. 74, 215 [1912].

liches Salz, das sekundäre Zirkonphosphat $Zr(H_2P_2O_7)$ zu existieren, welches durch Fällung in stark saurer Lösung mit sekundärem Natrium- bzw. Ammoniumphosphat oder auch mit freier Orthophosphorsäure entsteht; dieses Salz geht durch Glühen in das normale Pyrophosphat ZrP_2O_7 über. Wir haben uns nun davon überzeugt, daß dieses sekundäre Phosphat auch bei andauerndem Waschen mit warmem Wasser keine Phosphorsäure abgibt, während die oben beschriebene Adsorptionsverbindung, welche nach kurzem Waschen z. B. 31.2% Phosphorpentoxyd enthielt, bei weiterer Behandlung mit warmem Wasser fortwährend Phosphorsäure verlor; dieser Vorgang erfolgt zwar sehr langsam (nach fünfmaligem Waschen mit größeren Mengen heißen Wassers enthielt die Adsorptionsverbindung noch 30% Phosphorpentoxyd), geht aber stetig weiter, so daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß die Phosphorsäure mit dem Zirkonhydroxyd sowohl Adsorptionsverbindungen als auch wirkliche Salze zu bilden vermag. Die Entstehung der Salze scheint durch die Gegenwart starker Säuren begünstigt zu werden, in welchen das Phosphat — im Gegensatz zu sämtlichen andren Phosphaten — unlöslich ist. Die Adsorptionsverbindung löst sich ebenfalls nicht in Säuren, was wahrscheinlich auf Bildung von Zirkon-Ionen zurückzuführen ist, welche mit der Phosphorsäure das in Säuren unlösliche Salz bilden. Wir sind jetzt mit Versuchen beschäftigt, um die näheren Umstände kennen zu lernen, unter denen die Adsorptionsverbindung in ein Salz übergeht bzw. das Zirkonhydroxyd mit freier Phosphorsäure direkt ein Phosphat liefert.

Von qualitativen Adsorptionserscheinungen des Zirkonhydroxydes seien schließlich folgende angeführt:

Kolloidale Eisenhydroxyd-Lösung wird beim Schütteln mit etwas Zirkonhydroxyd-Paste fast augenblicklich entfärbt unter Bildung eines hellbraunen gemischten Gels; ähnlich verhalten sich Lösungen von frisch dargestelltem Molybdänblau und von andren gefärbten Hydrosolen (kolloides Zirkonmetall liefert z. B. in kurzer Zeit ein hellgraues gemischtes Gel von Zirkonhydroxyd und Zirkonium), auch Collargol-Lösung wird beim Schütteln mit der Paste sehr schnell entfärbt¹⁾.

Von Interesse ist das Verhalten der Zirkonhydroxyd-Paste gegen Jod-Stärke-Lösung, die beim Schütteln sofort entfärbt wird, indem die Paste tiefblau wird. Beim Erwärmen verschwindet die Farbe, um beim Erkalten wiederzukehren. Offenbar handelt es sich um eine doppelte Adsorption: einerseits wird das Jod von der Stärke adsorbiert, andererseits wird diese Adsorptionsverbindung wiederum vom

¹⁾ Ebenso verhalten sich Gold- und Platinhydrosol, sowie die Hydrosolen von Arsen- und Antimonsulfid.

Zirkonhydroxyd verschluckt; beim Erwärmen tritt die bekannte Jod-Hydrolyse ein, ohne daß die Bindung der Stärke an das Zirkonhydroxyd aufgehoben wird¹⁾.

Von Versuchen mit organischen Farbstoffen sei nur das entgegengesetzte Verhalten von Kongorot und Safranin erwähnt: ersteres wird als typisch kolloider Farbstoff sehr schnell und kräftig von dem Zirkonoxydhydrat aufgenommen, während Safranin — als echtes Salz — nicht adsorbiert wird. Die blaue Kongosäure bildet bei Zimmer-temperatur mit der Zirkonoxyd-Paste — unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit — eine blaue Adsorptionsverbindung, die beim Erwärmen in das rote Salz der Säure übergeht. Hier ist also der oben angedeutete Fall realisiert, daß der Salzbildung eine Adsorption vorangeht²⁾.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen — auch mit andren Oxyhydraten — fortgesetzt.

Den HHrn. A. Berkow und E. Freund sei für ihre Hilfe bei einigen Versuchen auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Straßburg, Chem. Inst. der Universität, Anorg. Abt., Mai 1914.

301. H. Rupe und K. Löffl: Die elektrolytische Reduktion des Carvoxims.

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Bei Gelegenheit einer in den Jahren 1911—1912 ausgeführten Arbeit über die elektrolytische Reduktion einiger cyclischer Oxime, Isonitrosoverbindungen und Nitrosochloride untersuchten wir auch die Reduktion des Carvoxims.

¹⁾ Kolloidale Zinnsäure zeigt dasselbe Verhalten.

²⁾ Wie wir erst nach Abschluß dieser Arbeit bemerkten, hat bereits W. M. Bayliss (vergl. C. 1911, II 1095) ähnliche Beobachtungen mit Aluminium-, Thorium- und Zirkonhydroxyd gemacht. Nach unseren Versuchen zeigt auch Zinnsäure-Gel dieselbe Erscheinung. Zu diesen Erscheinungen gehört auch ein von Hrn. Prof. Thiele privatim uns mitgeteilter Vorlesungsversuch zur Theorie des Färbens, den er schon vor 18 Jahren seinen Hörern gezeigt hat: Freies *p*-Nitrobenzalamino-guanidin gibt gelbe Lösungen, während seine Salze farblos sind. Die gelbe Lösung der Base färbt nun Wolle in der Kälte gelb an, d. h. durch Adsorption. Beim Kochen der Wolle tritt Entfärbung ein, die durch Salzbildung bedingt ist, denn Ammoniak ruft die ursprüngliche Gelbfärbung wieder hervor.