

ist, zerfällt er quantitativ in Schwefelsäure und einen rotbraunen Körper von der Formel $C_{13}H_{10}ON_2$, der also ein Isomeres des Phenyl-oxy-indazols darstellt. Die neue Verbindung löst sich sehr wenig in Alkohol, kaum in Äther und Benzol, leichter in Eisessig. Gegen Säuren und Alkalien ist sie indifferent. Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man sie in feinen, gelbbraunen, bei $250-251^{\circ}$ schmelzenden Nadelchen.

0.1224 g Sbst.: 0.3336 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1134 g Sbst.: 13.2 ccm N (18° , 724 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2$. Ber. C 74.29, H 4.76, N 13.33. Gef. C 74.35, H 4.79, N 13.2.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Methode von Rast¹⁷⁾ ergab:

0.0050 g Sbst.: 0.1076 g Campher, Schmelzpunkts-Erniedrigung 9° .

$C_{13}H_{10}ON_2$. Ber. Mol.-Gew. 210. Gef. Mol.-Gew. 206.5.

Durch Kochen mit Chromsäuregemisch wird der Körper nicht verändert, bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure geht er ebenso wie der Schwefligsäureester, aus dem er entstanden ist, in Anthranilsäure-anilid über.

Marburg, Chemisches Institut.

57. A. Miethe und H. Stammreich: Über die Destillation von gold-haltigem Quecksilber.

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

Unter diesem Titel erschien kürzlich eine Arbeit¹⁾ von Riesenfeld und Haase, die nähere Angaben zu einer bereits seit längerer Zeit veröffentlichten vorläufigen Mitteilung²⁾ der Verfasser enthält. Wir haben zu den damaligen Ergebnissen ausführlich Stellung genommen³⁾ und sehen heute keine Veranlassung zu einer Korrektur unserer Erklärung des Riesenfeldschen Befundes, die im wesentlichen besagte, „daß jeweils ein kleiner Teil des Goldes, ohne den dampfförmigen Zustand zu passieren, in die Vorlage gelangte und so ein gold-haltiges Ausgangsmaterial ein gold-ärmeres Destillat ergab“. Diesen Vorgang einer „Pseudo-Destillation“ im Gegensatz zur echten Destillation, bei der das Gold durch Kondensation einatomigen Gold-dampfes in die Vorlage gelangen müßte, lehnt Riesenfeld unter Hinweis auf seine Versuchsanordnung ab. Es sei aber daran erinnert, daß durch den Quecksilberdampfstrahl äußerst kleine Amalgamteilchen, die die Bezeichnung „Spritzer“ kaum noch verdienen, von der Oberfläche des „ruhig“ siedenden Quecksilbers abgetrennt und auf lange Wege mitgeführt werden können; die von Riesenfeld benutzte Apparatur 1 (nach Wetzel) bietet nach unseren Erfahrungen mit derartigen Apparaten nur einen beschränkten Schutz. Auch wir haben dauernd unter den gleichen Schwierigkeiten wie Riesenfeld zu leiden und begnügen uns bei unseren Versuchen selbstverständlich nicht, wie er im Gegensatz zu unseren Veröffentlichungen⁴⁾ annimmt, mit einer zweimaligen Destillation, sondern analysieren jedes Versuchsquecksilber und verwenden es nur, wenn sein De-

¹⁷⁾ B. 55, 1051 [1922].

¹⁾ B. 58, 2828 [1925]. ²⁾ Naturwiss. 13, Heft 35 [1925].

³⁾ Z. a. Ch. 149, 263 [1925] und Phys. Ztschr. 26, 843 [1925].

⁴⁾ siehe z. B. Ztschr. f. techn. Phys. 1925, 76.

stillationsrückstand gänzlich edelmetall-frei ist. Dabei nehmen wir mit Riesenfeld an, daß, wenn im Rückstand kein Gold gefunden wird, das Destillat gold-frei ist. Unser Versuchsquecksilber wurde bis zu 15-mal destilliert⁵⁾. Im übrigen haben wir uns bemüht, Destillationsapparate zu konstruieren, bei denen das Mitreißen vielatomiger Massen weitgehend wegfällt, und deren Verwendung vielleicht ratsamer als die des Wetzelschen Apparates ist.

Riesenfeld hat im ganzen zwei Versuche gemacht, von denen er den ersten wegen mehrerer Hundert Prozent Fehler selbst ausschließt. Beim zweiten Versuch wurde ein sehr stark gold-haltiges Ausgangsmaterial 3-mal destilliert. Die 1. und 2. Destillation wurden in der Apparatur 1 ausgeführt, ein Übergehen kleiner Gold-Mengen können wir in diesem Falle als wahrscheinlich bestätigen. Zur dritten Destillation wurde eine von den Verfassern selbst konstruierte Apparatur benutzt, die uns zur Feindestillation sehr geeignet zu sein scheint. Die Analyse des 3. Destillats ergab auf 2125 g Hg 0.003 mg Au, ein Befund, der schon durch den als zulässig angesehenen Wägefehler, der, wie die Verfasser auf der vorhergehenden Seite mitteilen, 0.003 mg, also genau so groß wie die gewogene Substanzmenge ist, zweideutig wird. Ganz besonders ungeeignet erscheint aber in diesem Falle die angewandte Analysenmethode, wenn man bedenkt, daß nicht die geringste Sicherheit besteht, daß die gewogene Substanz wirklich Gold ist; denn zur Wägung gelangen ja alle im Quecksilber enthaltenen bzw. adsorbierten und in Salpetersäure unlöslichen Verunreinigungen. Dazu gehören geringe Mengen von passiven Oxyden unedler Metalle⁶⁾, ferner eine gallertartige Masse, deren chemische Natur von uns noch nicht ermittelt werden konnte, und die beim Auflösen von in Glasapparaten destilliertem Quecksilber stets aus dem blanken Tropfen sich abscheidet. Wenn wir also selbst die Realität einer Substanzmenge, die nicht größer als der angenommene Wägefehler ist, anerkennen, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei dieser Menge um Gold handelt, nur eine sehr geringe.

Zur Stützung ihrer eigenen Versuchsergebnisse beziehen sich Riesenfeld und Haase mit Unrecht auf Veröffentlichungen von Hulett⁷⁾, Haber⁸⁾ und Tiede⁹⁾. Die Hulett'sche Arbeit will das Übergehen von Metall mit Quecksilber unter technischen Gesichtspunkten untersuchen. Hulett konnte in einem Destillationsgang die Konzentration des Goldes von 1.6×10^{-3} auf 2.7×10^{-8} herunterdrücken; der Gold-Gehalt des zweiten Destillats war nicht mehr meßbar. Trotzdem die von Hulett ausgeführte Trennung des Quecksilbers vom Gold sehr viel exakter als die Riesenfelds verlief (wir erkennen die Abhängigkeit des Verlaufs von der Apparatur), ging eine sehr geringe Gold-Menge mit dem Quecksilber über. Zum Beweise, daß dies nicht durch Verspritzen erfolgt ist, unterstellen die Verfasser einen Zusammenhang zwischen Dampfdruck bzw. Siedepunkt von Ag, Au und Pt und der mit dem Hg übergelassenen Menge des betreffenden Metalls. Die Beweiskraft dieses Schlusses braucht nicht weiter erörtert zu werden, sie wird beleuchtet durch die Tatsache, daß die Verfasser an Stelle der unbekannteren Siedepunkte

⁵⁾ siehe Phys. Ztschr. **26**, 844 [1925].

⁶⁾ siehe Stammreich, Z. a. Ch. **148**, 95 [1925].

⁷⁾ Phys. Review **33**, 309 [1911].

⁸⁾ Naturwiss. **12**, 635 [1924].

⁹⁾ Naturwiss. **13**, Heft 35 [1925].

bzw. Dampfdrucke die Schmelzpunkte der betreffenden Metalle unter der Bezeichnung Siedepunkte aufführen.

Die Notiz Habers wird von Riesenfeld in einer Weise gedeutet, gegen die wir Verwahrung einlegen müssen. Haber hat in dankenswerter Weise vor zwei Jahren, als wir selbst noch nicht über sichere Analysenmethoden verfügten, einige unserer Quecksilberproben, deren Herkunft und Vorbehandlung, wie er ausdrücklich betont, ihm nicht bekannt war, untersucht. Es handelte sich zum Teil um käufliches, ferner um eine Probe des von uns gereinigten, im übrigen um elektrisch behandeltes Quecksilber. Haber hat weder gesagt, „daß er in den Proben meist einen Gold-Gehalt von 10^{-9} gefunden hat“ (er betont vielmehr ausdrücklich die Goldfreiheit einiger Proben), noch war jemals die Rede davon, daß es sich bei den gold-haltigen Proben um unser Ausgangsmaterial gehandelt hat. Wir verstehen nicht, wie Riesenfeld und Haase zu Kenntnissen über die Art der untersuchten Proben gekommen sind, die Haber, wie er in der zitierten Notiz sagt, selbst nicht besaß. Die Proben, in denen Haber Gold gefunden hat, waren käufliches oder elektrisch behandeltes Quecksilber, dagegen erwies sich das Ausgangsmaterial unserer Versuche als gold-frei¹⁰⁾.

Zum Schluß nimmt Riesenfeld Bezug auf die „guten Erfolge“ Tiedes, dessen Versuchsergebnisse, wie wir an anderer Stelle¹¹⁾ betont haben, denen Riesenfelds völlig widersprechen. Tiede findet, daß von gleichartig angelegten Destillationen schon die erste alles unter den gegebenen Bedingungen abzuscheidende Gold abscheidet und durch weitere Destillation keine weitere Reinigung zu erzielen ist. Riesenfeld, dem wir uns anschließen, findet, daß das zweite Destillat stets weniger Gold enthält als das erste.

Unabhängig von den obigen Ausführungen möchten wir noch einmal betonen, daß die von Riesenfeld und Haase veröffentlichten Befunde in keinem Zusammenhang mit unseren Versuchen der Bildung von Gold aus Quecksilber, deren Fortschritte an anderer Stelle in Kürze veröffentlicht werden, stehen. Sie bieten daher kein Kriterium für die Richtigkeit oder Unrichtigkeit unserer Versuche; denn wir haben selbstverständlich unser Quecksilber erst dann zu Versuchen verwendet, wenn es durch Analyse als gold-frei erkannt worden war, bzw. wir haben so oft destilliert, bis kein Gold mehr nachweisbar war. Wenn dies häufig schon nach 2-maliger Destillation der Fall war, so liegt das einerseits an unserer günstigen Destillationsapparatur, andererseits daran, daß wir seit Jahren von einem großen Vorrat eines gold-armen Rohquecksilbers von der Konzentration 1.6×10^{-10} ausgehen.

Die zu Unrecht betonte Beziehung der Riesenfeldschen und Tiedeschen Versuche zur Umwandlungsfrage ist der Grund, daß in einem eben erschienenen anonymen Bericht¹²⁾ diese Befunde zur Stützung einer Arbeit herangezogen werden, die von einem amerikanischen technischen Unterhaltungsblatt¹³⁾ veranlaßt ist. Es handelt sich um einen Wettbewerb, den diese Zeitschrift angeregt hat, um in einem auf drei Monate festgelegten Termin Unterlagen über die Rentabilität einer fabrikatorischen Goldgewinnung zu erhalten. Wir nehmen auf diese Angelegenheit nur Bezug,

¹⁰⁾ siehe Naturwiss. 12, 1211 [1924].

¹¹⁾ Z. a. Ch. 149, 266 [1925].

¹²⁾ Naturwiss. 14, 50 [1926].

¹³⁾ Scientific American 1924, 389 [Dezember].

weil durch den Bericht der „Naturwissenschaften“ der Eindruck entstanden ist, es handle sich um eine exakte, aber erfolglose Nacharbeitung unserer Versuche. Andererseits findet sich a. a. O. in der gleichen Zeitschrift¹⁴⁾ ein Bericht über Arbeiten von Nagaoka ohne Quellenangabe, in dem unsere Ergebnisse im allgemeinen bestätigt werden. Ob der Referent oder Nagaoka unsere Veröffentlichungen nicht gekannt hat, ist daraus nicht ersichtlich. Es handelt sich u. a. um die Verwendung von Lichtbögen mit Selbstinduktion in Serienschaltung¹⁵⁾.

Charlottenburg, Technische Hochschule, Photochemisches Laborat.

58. Franz Hein und W. Eißner:

Über das Tetraphenylchrom $(C_6H_5)_4Cr$. (VI. Mitteilung über chromorganische Verbindungen¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Januar 1926.)

Unter den fast übereinstimmend orangeroten Organochromverbindungen $(Ar_5Cr.X, Ar_4Cr.X$ und $Ar_3Cr.X$) beanspruchen die Tetraphenylchromsalze, wie schon betont, ein besonderes Interesse, einmal im Hinblick auf ihre eigentümliche Bildung aus dem Pentaphenylchromhydroxyd²⁾, dann wegen ihrer relativen Beständigkeit, die die Gewinnung einer stattlichen Reihe dieser Salze ermöglicht hat, und schließlich in bezug auf die Wertigkeit des Chroms. Hinzu kommen noch die interessanten Eigenschaften des Tetraphenylchromhydroxyds, $(C_6H_5)_4Cr.OH$, das sowohl durch sein qualitativ-chemisches Verhalten wie auch durch seine elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methylalkohol als eine Base von beträchtlicher Stärke erwiesen wurde³⁾. Diese Tatsachen im Verein mit Beobachtungen, die bei der Elektrolyse von Tetraphenylchromjodid-Lösungen in Methyl- bzw. Äthylalkohol gemacht wurden⁴⁾, regten zu Versuchen an, das der Base und den Salzen zugrunde liegende Radikal $(C_6H_5)_4Cr$, das nach Lage der Dinge nicht zu Unrecht als ein zusammengesetztes Metall aufgefaßt werden konnte, in Substanz zu fassen und als solches näher zu untersuchen.

Der Verlauf der Elektrolyse des Tetraphenylchromjodids in Alkohol hatte erkennen lassen, daß bei geeigneten Stromverhältnissen primär an der Kathode ein rotorange gefärbter, krystalliner Belag sich abscheidet, der allem Anschein nach nichts anderes als Tetraphenylchrom sein konnte.

Die Beobachtung indessen, daß diese Abscheidung bei Stromunterbrechung bzw. beim Herausziehen der Kathode aus der Elektrolyt-Flüssigkeit sich fast momentan in dem anhaftenden Alkohol unter Bildung des stark alkalische Reaktion verursachenden Tetraphenylchromhydroxyds löste, zeigte, daß in Gegenwart von Alkohol eine erfolgreiche Darstellung des Tetraphenylchroms nicht gut möglich sei. Versuche, das Tetraphenylchromjodid

¹⁴⁾ Naturwiss. 13, 635 [1925]. ¹⁵⁾ Naturwiss. 14, 85 [1926].

¹⁾ Diese Untersuchung bildete den Gegenstand des einen Vortrages von Fr. Hein auf der Nürnberger Tagung des Vereins Deutscher Chemiker; vergl. auch das Referat, Z. Ang. 38, 801 [1925].

²⁾ B. 54, 2699 [1921]. ³⁾ B. 57, 8 [1924]. ⁴⁾ B. 54, 2726 [1921].