



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

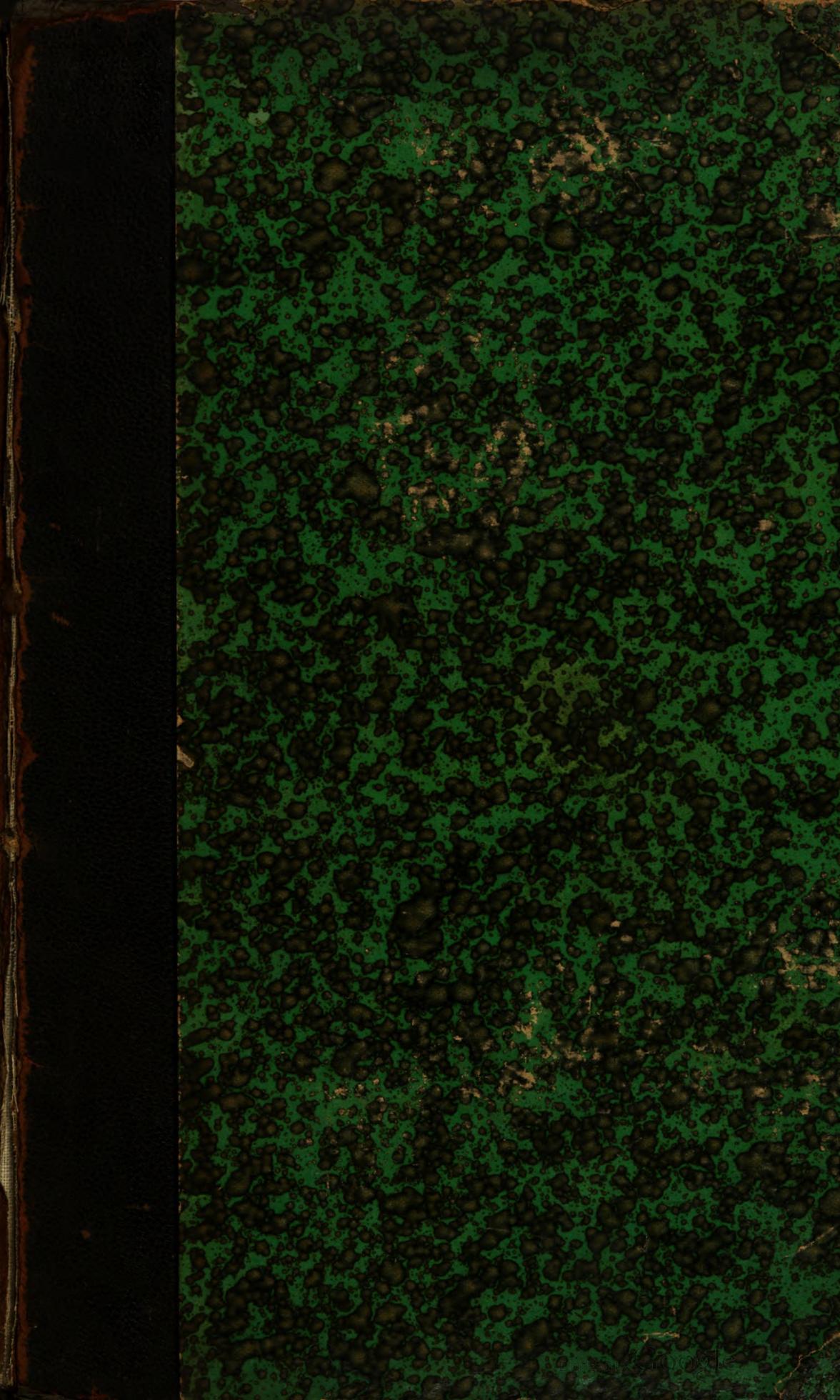
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



**THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY**

540.5
FO.
V.13

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des
Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung

zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Prof. Dr. Hermann Grossmann,
Privatdozenten an der Universität Berlin

Dreizehnter Band
1917/18

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTAEGER



Alle Rechte vorbehalten

Druck von A. W. Hayn's Erben, Potsdam.

540.5
FO
V. 13

Inhaltsverzeichnis

der im Band XIII (1917/18) der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ erschienenen Berichte

Inhalt	Verfasser
Chemische Geschwindigkeitslehre April bis Ende 1916, p. 1—6	B. Kremann
Chemische Gleichgewichts- und Geschwindigkeitslehre 1917, p. 177—188	R. Kremann
Chemische Komplexverbindungen Juli 1914 bis Juli 1916, p. 7—32	F. Ephraim
Analytische Chemie (Anorganische Chemie) 1916, p. 33—44 1917, p. 189—198	E. Kindscher
Photochemie 1916, p. 49—57	M. Blaschke
Kolloidchemie 1916, p. 59—74 1917, p. 129—142	E. Kindscher
Agrikulturchemie Juli 1916 bis Juli 1917, p. 75—92	E. Blanck
Atomgewichtsforschung 10. November 1916 bis 10. November 1917, p. 97—105	E. Kindscher
Mineralogische und geologische Chemie April 1916 bis September 1917, p. 107—123	B. Gossner
Radioaktivität 1 Februar 1915 bis Ende 1917, p. 143—174	V. F. Hess

2-2-0

23

443123

18326
244
208

Chemische Geschwindigkeitslehre.

(Bericht von April bis Ende 1916.)

Von

Prof. Dr. R. Kremann.

Bezüglich der Messung von Folgevorgängen mit einer analysierbaren Zwischenstufe führt A. Skrabal (Monatsh. f. Ch., Bd. 37, p. 137—171) aus, daß die bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen vorzugsweise nur mit einem nach beiden Teilvorgängen verschwindenden oder entstehenden Stoffe gerechnet haben und die Zeit-Gehaltskurve keinen charakteristischen Verlauf zeigt, sondern nur ein einfaches Abfallen oder Ansteigen. Mißt man dagegen den Zwischenstoff, so besteht die Kurve aus zwei Teilen, einem ansteigenden und einem abfallenden Ast und geht durch einen scharf ausgeprägten Höchstpunkt, dessen Lage durch die Geschwindigkeitsfestwerte bestimmt wird. Ein solcher Folgevorgang mit einer analysierbaren Zwischenstufe liegt in der über Monooxalmalonsäureester führenden Spaltung zu Malonester der Dioxalmalonsäure. A. Skrabal zeigt nun, daß die rechnerischen Schwierigkeiten in den besprochenen Fällen sich auf ein Mindestmaß beschränken lassen oder völlig verschwinden, wenn neben dem Zwischenstoff noch ein zweiter Reaktionsteilnehmer analysierbar ist. Ist der Gehalt des analysierbaren Ausgangsstoffes C_1 und der des Zwischenstoffes C_3 meßbar, so ergibt sich das Verhältnis der Bezugsgeschwindigkeiten x direkt aus dem Höchstwert von C_3 und dem zugehörigen C_1 nach der Gleichung

$$x = k_2/k_1 = C_1/C_3,$$

wo k_1 der Festwert des ersten, k_2 des zweiten Stufenvorganges ist. Infolge der Flachheit des Höchstwertes von C_3 und der Steilheit der C_1 -Zeitkurve läßt sich x im allgemeinen nur ungenau ermitteln. Wählt man jedoch das Verhältnis (b) der Anfangsgehalte des „Reagens“ zu dem des Ausgangsstoffes $A/b = 1,072$, so wird einerseits die C_1 -Kurve in der Nähe des C_3 -Höchstwertes schon weniger steil sein, andererseits dieses sicher erreicht werden müssen. Benutzt man das aus diesem Versuch berechnete x zur Berechnung von β , dem dem Höchstwert der Grenzgehalte des Zwischenstoffes zugehörigen Wert von b, nach der Gleichung:

$$\beta = 2 - \frac{1 - 2x}{1 - x} x^{\frac{1}{1-x}} + x^{\frac{1/2}{1-x}}$$

so läßt sich das x aus einem neuen Zeitversuch mit $b = \beta$ sehr genau berechnen. Die Festwertigkeit von x läßt sich nun prüfen, indem man nach der Gleichung:

$$C_3 = -\frac{1}{1-x} C_1 + \frac{A^{1-x}}{1-x} \cdot C_1^x$$

für alle C_1 die zugehörigen C_3 berechnet und mit den experimentell bestimmten vergleicht. Hat sich x als wahrer Festwert erwiesen, so genügt es zur restlosen Lösung der ganzen Aufgabe, wenn entweder k_2 aus dem gesonderten Vorgang der zweiten Stufe mit Hilfe von C_3 oder k_1 bei überschüssigem Reagens nach der Formel:

$$k_1 = \frac{1}{Bt} \ln \frac{A}{C_1} = \frac{1}{Bt} \ln \frac{1}{c_1},$$

berechnet, wo c_1 , der Grenzgehalt des Ausgangsstoffes ist. Der Bericht-erstatte r möchte es nicht unterlassen, auf die hohe Bedeutung dieser Arbeit besonders zu verweisen. Die Forschung auf dem Gebiete der chemischen Geschwindigkeitslehre, die anfangs mit großem Erfolge gekrönt war, ist bald auf einem toten Punkt angelangt. Der Grund hiervon lag darin, daß die mit genügender mathematischer Schulung begabten Forscher zu wenig geübte und ausgebildete Analytiker waren, die tüchtigen wissenschaftlich ausgebildeten Analytiker im Laufe der Zeit ziemlich selten geworden sind infolge der beklagenswerten Vorherrschaft der rein präparativen Tätigkeit im Unterrichtsgang an unseren Universitäten. Den tüchtigen Analytikern aber, die ihrerseits wieder meist aus der veralteten anorganischen Schule hervorgegangen, hat die mathematische Schulung gefehlt. Unser genannter Forscher vereinigt in glücklicher Weise beide Vorzüge, eine seltene Erscheinung unserer Zeit, und scheint hierdurch berufen, die Forschung in der chemischen Geschwindigkeitslehre aus dem Dornröschenschlafe zu wecken und ihr Bresche für neue Wege zu schlagen. Er hat uns in seiner Arbeit gezeigt, daß sich alle nicht integrierbaren und transzendenten Gleichungen vollständig umgehen lassen, und so können wir seine Schlußworte willkommen heißen, „daß eine hochentwickelte chemische Analyse, die alles nach physikalischen, chemischen oder physikalisch-chemischen Weisen analysieren kann, berufen ist, der chemischen Geschwindigkeitslehre den Ausweg aus der mathematischen Sackgasse zu zeigen“. Auf Grund seiner spekulativen Arbeiten über die Geschwindigkeit der Vorgänge zwischen idealen Gasen hat M. Trenitz (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 104–107) eine Formel für die Bezugsgeschwindigkeit aufgestellt, in die thermische Größen eingehen. An einem Vorgang dritter Ordnung (bei NOCl) konnte Verf. diese Formel bestätigen. Dabei sind vom Standpunkt des Verf. derartige Vorgänge in Wahrheit auf solche erster und zweiter Ordnung zurückzuführen. Die Geschwindigkeit der zeitlichen Neutralisation von Kohlensäure hat mittels Leitfähigkeitsmessungen Lotte Pusch (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 206–212, 293) bestimmt. Für die Geschwindigkeit der Neutralisation ist wie auch schon A. Thiel (Ber., Bd. 46, p. 291) gefunden, der Vorgang $\text{OH}' + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3'$ bestimmend. Da H.-Ionen beschleunigend wirken, ist in seiner Säure der Vorgang unmeßbar rasch verlaufend. Zeitlich meßbar ist der Neutralisationsvorgang nur in Kohlensäure-Natronlauge. Der Geschwindigkeitsfestwert betrug i. M. 0,043 bei 0°. Analoge Versuche mit Ammoniak, schwefeliger Säure und Essigsäure ergaben, daß die Neutralisation hier momentan vonstatten geht. Aus Leit-

fähigkeitsmessungen schließt Gertrude Kornfeld (Monatsh. f. Ch., Bd. 36, p. 941—943), daß beim Vermischen von Pyridin mit Wasser bzw. ihrer wässrigen Lösungen sowohl die Verdünnung als die Neutralisation in $\frac{1}{250}$ Sekunden praktisch bereits zu Ende sind. A. Skrabal und R. Hohlbaum (daselbst, Bd. 37, p. 191—203) maßen die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Hypojoditlaugen bei kleinen Jodgehalten und fanden, daß dieselbe von letzterer unabhängig und der zweiten Potenz des Hypojoditgehaltes direkt und dem Hydroxylionengehalt umgekehrt proportional ist. Elektrolyte beschleunigen den Vorgang. Der Gleichgewichtsfestwert wurde bei 25° zu 2, das Verhältnis der Bezugsgeschwindigkeiten für 10° zu $2,5$ ermittelt. G. Balarew (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 96, p. 99—107; Bd. 97, p. 139—143) hat den Vorgang der Hydratisierung von Metaphosphorsäure zu Orthosäure studiert. Sowohl bei Metasäure, die sich beim Auflösen von P_2O_5 in Wasser bildet, als solcher, die beim Erhitzen von Orthosäure entsteht, geht in Orthosäure über, indem sich Pyrophosphorsäure als Zwischenprodukt bildet, die langsamer verschwindet als Metasäure. Die Hydratisierung der Metaphosphorsäure ist kein einfacher Vorgang, indem sich in der Lösung Gleichgewichte zwischen Orthosäure und ganzen und gespaltenen Molekülen der Metasäure einstellen. Die Hydratationsfestwerte von Essigsäurepropionsäureanhydrid beträgt nach P. E. Verkade (Rec. trav. chim. Pays-Bas., Bd. 35, p. 299—308) $0,4343 k^{25} = 0,0524$ reduz. $0,0333$ von n-Buttersäureisopropylessigsäureanhydrid $0,4343 k^{25} = 0,0155$ reduz. $= 0,00993$. Einen neuen periodisch verlaufenden chemischen Vorgang hat John Stanley Morgan (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 109, p. 274—283) in der CO-Entwicklung aus einem Gemisch von Ameisensäure in H_2SO_4 aufgefunden. Ursache dieser Erscheinung dürften Verunreinigungen sein, indem bei Verwendung reiner Ameisensäure diese Erscheinung nicht eintritt. Zusätze von Orthoameisensäure, Alkoholen, Gelatine, Dextrin rufen die Erscheinung wieder hervor. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Übersättigungserscheinung. The Svedberg vergleicht (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 101—106) die vermittels Leitfähigkeitsmessungen verfolgte Zersetzungsgeschwindigkeit von Pikrinsäure, Trinitroresorcin, Rötenspikrat, Pyrogallol und Maleinsäure gelöst in Paraazoxyphenethol mit und ohne Anwendung eines Magnetfeldes. Dieses verwandelt das Lösungsmittel aus einer krystallinen Flüssigkeit in einen flüssigen Krystall. Die Zunahme der Leitfähigkeit und damit auch wahrscheinlich die Geschwindigkeit des betreffenden Vorganges wird durch das Magnetfeld wesentlich herabgesetzt. Wenn ein hydrolysierender, optisch inaktiver Stoff seinen Gehalt ändert und gleichzeitig auf einen optisch aktiven Stoff hydrolysierend wirkt, dessen Gehalt ungeändert bleibt, läßt sich durch polarimetrische Verfolgung der Hydrolysegeschwindigkeit des inaktiven Stoffes ermitteln. James Codrington Crocker (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 107, p. 1762—1765) fand auf diesem Wege für die Hydrolysegeschwindigkeit des Formamids durch HCl (bei Gegenwart von Rohrzucker $k_{25} = 13,80$ bzw. $k_{27,5} = 14,03$). Die Geschwindigkeit der Verseifung von Pyrrolderivaten hat G. Korschun eingehend studiert (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 19, p. 164—191) vgl. auch G. Korschun und A. Gaunder (daselbst, p. 221—242). Es wurden die folgenden Bezugsgeschwindigkeiten für den Verseifungsvorgang gefunden:

Gefunden	Temp.	k	Temp.	k
2, 5 Dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester	50°	27-9.10-5	98,3°	19-20.10-3
1, 2, 5 Trimethylpyrrol-3-	50°	44-47.10-5	—	—
1 Amino-2,5-dimethylpyrrol-3-	50°	38-42.10-5	—	—
1 Phenyl-2, 5-	50°	87-91.10-5	—	—
1 Ureido-2, 5-	50°	22-33.10-5	98,5°	<10.10-3
1, 2, 4, 5 Tetramethylpyrrol-3-	50°	3,8-4,8.10-5	—	—
1 Amino-2, 4, 5-trimethylpyrrol-3-	50°	5,1.10-5	—	—
1 Ureido-	50°	<21.10-5	98,5°	<5.10-3
1 Ureido-2-methyl-5-phenylpyrrol-3-carbonsäureäthylester	50°	18-45.10-5	—	—
2, 4-Dimethyl-5-acetylpyrrol-3-	50°	26.10-5	—	—
2, 4- " -3-acetylpyrrol-5-	50°	550-600.10-5	—	—
2, 5 Dymethylpyrrol-3, 4-dicarbonensäurediäthylester	50°	430-480.10-5	98,6°	1300.10-3
1, 2, 5 Trimethylpyrrol-3, 4-	50°	820-890.10-5	—	—
1 Amino-2, 5-dimethylpyrrol-3, 4-	50°	730-760.10-5	—	—
1 Ureido-2, 5-	50°	130-170.10-5	98°	ca. 100.10-3
1 Phenyl-2, 5-	50°	2000.10-5	—	—
2, 5 Diphenylpyrrol-3, 4-	50°	80.10-5	—	—
2, 4 " -3, 5-	50°	660.10-5	—	—
2, 5 " -3, 4-dicarbonensäure-4-äthylester	50°	110.10-6	98,5°	bis 820.10-5
1, 2, 5 Trimethyl-3, 4-dicarbonensäure-4-äthylester	50°	17.10-6	98,5°	14-16.10-3
1 Amino 2, 5-dimethylpyrrolsäure	50°	5.10-6	98,5°	<14.10-3
1 Ureido-2, 5-	50°	30.10-6	98,5°	<14.10-3
2, 5 Diphenylpyrrol-3, 4-dicarbonensäure-4-äthylester	50°	160.10-6	—	2,5.10-3
2, 4-Dimethylpyrrol-3, 5-	50°	191-324.10-6	98,5°	15.10-3

Man sieht, daß Substitution des am N haftenden H durch CH_3 , NH_2 , C_2H_5 eine Steigerung, Einführung der CH_3 -Gruppe in den Kern eine Verminderung der Verseifungsgeschwindigkeit bewirkt. Es sind also die Pyrrol-derivate schwerer zu verseifen, wenn ihre Carbaethoxylgruppe zwischen zwei Seitenketten liegt. Die Carbaethoxylgruppe ist leichter zu verseifen, wenn sie sich in α -Stellung befindet, als wenn sie sich in β -Stellung befindet. In den untersuchten Dicarbonsäureestern wird die eine der Carbaethoxylgruppen leichter verseift als die betreffende in den Monocarbonsäuren. Die zweite Estergruppe der 3,4-Dicarbonsäuren wird weit schwieriger verseift als die erste Estergruppe dieser Säuren und zugleich bedeutend schwerer als die gleiche Estergruppe der Monocarbonsäuren. Die Geschwindigkeit der Selbstverseifung des Kaliumcyanids in wässrigen Lösungen bei 100, 110 und 120°, haben Jan Zawidzki und Tadesisz. Mieczynski (Kosmos, Lemberg, Bd. 38, p. 1366—1375) studiert und gefunden, daß der Vorgang



in verdünnten wässrigen Lösungen nach der ersten Ordnung verläuft. Das Geschwindigkeitsverhältnis beträgt für 100—110° etwa 2,26 für 110—120° etwa 2,06. Gegenwart eines Überschusses der Zersetzungsprodukte NH_3 und HCOOR , sowie andere Salze und Basen üben keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Verseifungsprozesses aus. Schwach beschleunigend wirken Zusätze von organischen Säuren, stärker Alkohole im besonderen Glycerin. Bezüglich der Arbeiten von J. Zawidzki und seiner Mitarbeiter über autokatalytische Vorgänge (Anz. d. Krakauer Akad., A., p. 275—286, 1915; p. 75—158, 1916) sei auf den Bericht von A. Stern über Katalyse verwiesen.

Den Vorgang der Ätherbildung aus Benzylbromid, Benzylchlorid, Allylbromid und Äthylbromid in alkoholischer Lösung haben bei verschiedenen Wärmegraden H. v. Halban und Wilhelmine Gast (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 593—604) untersucht. Diese Vorgänge sind erster Ordnung und stark abhängig vom Wärmegrad. Durch Wasser tritt eine Beschleunigung ein. Versuche in Aceton als Lösungsmittel machen es wahrscheinlich, daß es sich hierbei nur scheinbar um eine Beschleunigung der Ätherbildung, tatsächlich aber um einen Vorgang des Wassers mit dem Halogenalkyl (Alkoholdbildung) handelt. Es ließ sich zeigen, daß die Ätherbildung in neutraler bzw. saurer Lösung nicht auf einer Wirkung des Halogenalkyls mit dem Alkoxyion, sondern mit dem ungespaltenen Alkoholmolekül beruht. J. Chander und S. F. Acree (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 607—623) finden, daß bei der Einwirkung von Äthyljodid und Natrium-1-phenyl-3-thiourazol in absolutem Alkohol sowohl Urazolionen als nichtgespaltenes Urazolsalz wirksam sind. Bei 25° sind die Geschwindigkeitsfestwerte $K_1 = 0,43$ und K_m von gleichem Wert wie sie auch von Nirdlinger, Rogers und Acree (Amer. Chem. Journ., Bd. 49, p. 116) gefunden wurden. Die Geschwindigkeit der Vereinigung von Thioharnstoffen mit Jodmethyl und Jodäthyl haben H. Goldschmidt und A. Hougen (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 329—349) bei 25° in alkoholischer Lösung bestimmt. Der Vorgang ist zweiter Ordnung. Jodäthyl wirkt viel langsamer ein als Jodmethyl. Das Geschwindigkeitsverhältnis ist bei den verschiedenen Thioharnstoffen ein verschiedenes. Thioharnstoff besitzt eine größere Anlagerungsgeschwindigkeit als seine Substitutionsprodukte. Monosubstituierte Thioharnstoffe wirken schneller als di- und

trisubstituierte. Die Geschwindigkeit der erwähnten Vorgänge würde auch in Methyl-Isobuthylalkohol, Acethylacetat, Nitrobenzol und Aceton bestimmt. Sie ist in Isobuthylalkohol am kleinsten in Methylalkohol ungefähr so groß wie in Äthylalkohol, in Aceton am größten. Die Geschwindigkeit der Drehungsänderung von Gelatinesolen läßt sich nach Wo. Ostwald

(Kolloid-ZS., Bd. 17, p. 113—119) durch die Gleichung $[\alpha]_D^t = K \cdot t^{0,96}$ aus-

drücken, wo $[\alpha]_D^t$ die Drehungswinkel für Natriumlicht beim Wärmegrad τ

bedeutet und t die Zeit nach Beginn der Drehungsänderung. K ändert sich mit dem Gehalt c linear nach der Gleichung $K = 0,687 (100c + 186)$ und mit dem Wärmegrad τ linear nach der Gleichung $K = 9,17 (38 - t)$. Die Koagulationsgeschwindigkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol durch NaCl , KCl , NH_4Cl , KBr , KJ , KCNS , Kaliumbenzoat, -salicylat, -oxalat, K_2SO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Natriumpikrat und -citrat hat mit Hilfe von Zähigkeitsmessungen John A. Gann (Kolloidchem. Beih., Bd. 8, p. 63—138) gemessen. Bei einwertigen Anionen wurde unabhängig von ihrem Gehalt die gleiche Endzähigkeit erreicht, entsprechend einer vollständigen Koagulation. Hier ist im besonderen bei geringen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalten der zeitliche Verlauf autokatalytisch und läßt sich weitgehend durch die Gleichung: $dx/dt = k_1(1 + b_1x)(1 - x)$ darstellen, wo x die Zunahme der Zähigkeit k_1 und b_1 Festwerte bedeuten und die Gesamtzunahme der Zähigkeit durch 1 ausgedrückt wird. Dieser zeitliche Verlauf ist, wie erwähnt, besonders bei kleinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalten deutlich. Bei größeren verschiebt sich der Wendepunkt mehr gegen Anfang der Koagulationsgeschwindigkeitskurve und ist mit steigendem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt immer schwerer zu erkennen. Der zeitliche Verlauf läßt sich dann für größere Zähigkeitszunahmen durch eine Gleichung zweiter Ordnung

$$dx/dt = k_2(1 - x)^2$$

wiedergeben. Die Festwerte k_1 und k_2 hängen bei den einwertigen Anionen nur wenig vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gehalt ab. Der Festwert b_1 ist weitgehend unabhängig von dem Koagulationsgehalt sowie von der Natur des Koagulators, ihr Wert beträgt ca. 3. Der Festwert k_1 nimmt außerordentlich stark mit dem Koagulationsgehalt zu. Bei mehrwertigen Anionen und dem Pikration wird bei verschiedenen Koagulationsgehalten nicht derselbe Endwert der Zähigkeit erreicht, sondern die Endzähigkeit nimmt mit dem Gehalt beträchtlich zu. Auch der Wendepunkt ist meist verwischt und der Verlauf eher zweiter Ordnung. Bei verschiedenen Koagulatorgehalten sind wahrscheinlich nicht mehr Teilchen gleicher Art vorhanden. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit dem Koagulationsgehalt ist hier ebenfalls sehr groß. Nach M. Le Blanc und G. Wuppermann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 143—154) ist die Verdampfungsgeschwindigkeit im untersuchten Wärmegradgebiet von 42—67° in bekannter Weise durch die Geschwindigkeit der Diffusion bedingt. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Jod in Jodkaliumlösungen wächst nach Graham Edgar und Sterling, H. Diggs (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 253—258) mit steigendem Gehalt an Jodkalium der Lösung.

Fortschritte auf dem Gebiete der Chemischen Komplexverbindungen.

(1. Juli 1914 bis 1. Juli 1916.)

Von

Fritz Ephraim.

I. Krystalle als Molekülverbindungen.

Der Begriff der chemischen Komplexverbindungen hat sich in neuester Zeit um eine gewaltige Klasse von Substanzen vermehrt: die Krystalle. Es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die krystallbildenden Kräfte mit den „Nebervalenzkräften“ aufs innigste verwandt, wenn nicht mit ihnen identisch sind. Wie die Valenzkraft zwischen Molekülen verschiedener chemischer Natur wirken kann, so kann sie sich auch zwischen gleichartigen Molekülen betätigen. Wie sie ferner zwischen zwei Molekülen wirkt, so kann sie auch von Molekül zu Molekül weiterhin fortwirken und so nicht nur chemische Bindung veranlassen, sondern auch richtende Wirkung ausüben. Daß die Krystalle als Molekülverbindungen aufzufassen sind, hat Stark bereits wiederholt hervorgehoben. Dieser Ansicht wird nun auch von rein chemischer Seite beigegeben. Pfeiffer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 92, p. 376) exemplifiziert auf den räumlichen Aufbau des Chloratriumkrystalls, der durch die an anderer Stelle dieser Jahresberichte wiedergegebenen höchst wichtigen Arbeiten von Laue sowie von W. L. Bragg und W. H. Bragg gewissermaßen in seiner atomaren Struktur dem Auge sichtbar gemacht worden ist. Im Kochsalzkrystall sitzen in Würfecken abwechselnd ein Na-Atom und ein Cl-Atom. Baut man nun mehrere solcher Würfel zusammen, so erkennt man, daß jedes Chloratom symmetrisch-oktaedrisch von sechs Natriumatomen umgeben ist und ebenso jedes Natriumatom von sechs Chloratomen. Da wir nun aus vielen Beispielen berechtigt sind anzunehmen, daß auch Chloratome als Zentren für Metallatome dienen können, so können wir im Kochsalz ebensowohl Natrium wie Chlor als Zentrum-atome annehmen und sehen dann, daß jedes dieser Elemente mittels sechs Valenzen an je sechs Atome des anderen gebunden ist. Die Koordinationszahl für Chlor- wie Natriumatome ist sechs. Da bereits wiederholt nachgewiesen worden ist, daß der Unterschied zwischen Haupt- und Nebervalenzen verschwinden kann, so braucht man keinen Anstoß daran zu nehmen, daß hier keine der sechs Valenzen bevorzugt ist.

Ist die Anschauung richtig, daß der Krystallaufbau durch Nebervalenzkräfte bedingt ist, so muß dies, wie der Ref. glaubt, eine Rückwirkung auf die Reaktionsfähigkeit der Substanzen ausüben. Man muß nämlich daraus unbedingt die Folgerung ziehen, daß die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung im Krystall eine geringere ist als in ihren Einzelmolekülen, sei es, daß dieselben in Gasform, in Lösung in der Schmelze oder in unorientiertem festen Zustande auftreten. Denn die zum Krystallbau verbrauchten Nebervalenzkräfte sind der frei verfügbaren chemischen Energie des Moleküls entzogen. Es verhält sich demnach ein unorientiertes Molekül zum orientierten, wie ein nascierendes Element zu

dessen stabiler Form. — Die bisher bekannten Ursachen für Reaktionsverzögerungen werden hierdurch um eine vermehrt, die nicht selten eine wesentliche Rolle spielen mag. Eine krystallisierte Verbindung ist stabilisiert nicht nur durch die in ihren Einzelmolekülen herrschenden Anziehungskräfte, sondern auch durch diejenigen, die von Molekül zu Molekül tätig sind. Wird die Beziehung zum Nachbarmolekül abgebrochen, so erfolgt nicht allein Losreißung des primären Moleküls, sondern die Affinitätskraftfelder der Nachbarmoleküle werden gleichfalls beeinflußt, müssen sich neu ordnen und befinden sich im Momente der Umordnung in einem labilen Zustand, der sie dem Angriff gegenwärtiger Fremdstoffen aussetzt — wodurch Anlagerungsreaktionen ausgelöst werden können, oder der sie der Wirkung der Wärmeschwingungen zugänglicher macht — wodurch Spaltungsreaktionen erfolgen können. Vom sekundären Molekül greift dann, nach dessen Umformung, die Reaktion zum tertiären über, und so fort. Wie sich die Karten eines Kartenhauses gegenseitig halten, um nach Störung des Gleichgewichtes unter der Wirkung der Erdschwere zusammenzubrechen, so stützen sich unter Umständen die Moleküle des Krystalls, um nach Anreißung des Krystallgebäudes der Wirkung äußerer Kräfte folgen zu müssen.

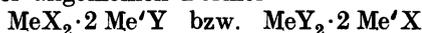
II. Nachweis, Konstitution und Stabilität von Nebervalenzverbindungen.

Zunächst sei über einige Arbeiten berichtet, die sich mit dem Nachweis der komplexen Natur von Verbindungen beschäftigen.

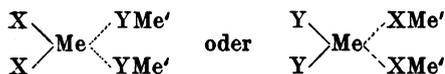
English und Turner (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 107, p. 774) zeigten die Unzuverlässigkeit der Viskositätskurven für die Konstatierung von Komplexverbindungen an Gemischen von Formamid mit Wasser oder aliphatischen Säuren. Während sich hier durch die Gefrierpunktskurven verschiedene Verbindungen feststellen lassen, ist das durch die Viskositätskurven nicht möglich, offenbar deshalb, weil die Verbindungen bei den in Betracht kommenden Temperaturen bereits zersetzt sind.

Zur Erkennung der innerkomplexen Natur von Verbindungen standen bisher zwei Methoden zur Verfügung: Die Untersuchung der Lichtabsorption und der elektrolytischen Dissoziationsfähigkeit. J. Lifschitz und E. Rosenbohm (ZS. f. Elekt., Bd. 21, p. 499) erkennen als ein neues, deutliches Kriterium die Größe der magnetischen Suszeptibilität. Innerkomplexe Stoffe geben nämlich viel höhere oder viel niedrigere Werte als die normalen Körper, wie an Kupfersalzen gezeigt werden konnte. Noch auffallender sind die Verschiedenheiten bei den Alkali- und Erdalkalisalzen chromoisomerer Verbindungen, bei denen direkt eine Umkehrung des Vorzeichens der Suszeptibilität stattfindet, wenn die Nebervalenzverteilung sich ändert. Chromoisomerie bei sonst weitgehend ähnlicher Struktur hat keine wesentliche Veränderung der magnetischen Suszeptibilität zur Folge.

Die Frage nach Unterschied oder Identität von Haupt- und Nebervalenzbindung hat Dubsky (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 90, p. 61), in einer ausführlichen Abhandlung behandelt. Er untersuchte Halogenverbindungen von der allgemeinen Formel



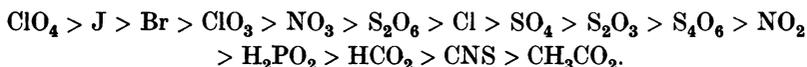
die man wie folgt formulieren könnte:



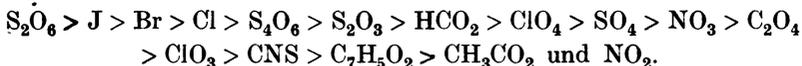
Es ließen sich aber in keinem Falle zwei Isomere erhalten, so daß hier ein Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenz nicht sichtbar wird. Das Versuchsmaterial bildeten Papaveriniumhalogenide und Metallhalogenide, die in absolut alkoholischer Lösung zur Reaktion gebracht wurden. Auf die in gleicher Richtung liegenden und mit gleichem Resultat unternommenen Versuche Dubskys, bei denen die Reaktionsprodukte von Essigsäureanhydrid mit ol-Salzen als Vergleichsmaterial dienten, läßt sich hier nur hindeuten.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Natur der Nebenvalenzen hat Ephraim gemeinsam mit Bolle (Ber., Bd. 48, p. 638, 1770) die Haftfestigkeit des Ammoniaks an Kupfer- und Zinksalzen studiert, nachdem bereits früher die Nickelammoniakate ausführlich auf ihre Beständigkeit untersucht wurden. Es zeigt sich, daß bei diesen drei Metallen der Wechsel des Anions einen durchaus verschiedenen Einfluß auf die Haftfestigkeit der Ammoniakmoleküle ausübt. Daher kommt es, daß die Beständigkeitsreihenfolge der Salze beim Nickel, beim Zink und beim Kupfer eine wesentlich verschiedene ist. Berücksichtigt man nur die Hexa- und Pentamine, so ist diese Reihenfolge die folgende:

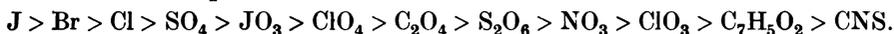
Bei den Nickelsalzen:



Bei den Zinksalzen:



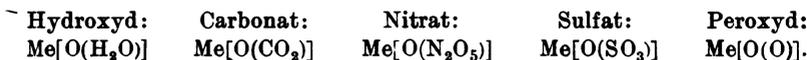
Bei den Kupfersalzen:



Die Haftfestigkeit des Ammoniaks wird durch mindestens zwei sich superponierende Einflüsse bedingt, durch den des kationischen Metalls und den des Anions. Diese Einflüsse sind nun, wie früher betont wurde und weiter unten noch näher erläutert wird, nicht gleichgerichtet, sondern entgegengesetzt. Die Richtung der Resultante dieser beiden Kräfte wird je nach dem Einfluß des anionischen und des kationischen Bestandteils so verschieden sein können, daß auch bei analog zusammengesetzten Verbindungen der Parallelismus verschwindet. Bei den Nickelverbindungen ist der Einfluß des Anions am bedeutendsten, bei den Zinkverbindungen am geringsten, denn bei ersteren ist die Zone zwischen der beständigsten und der unbeständigsten Verbindung über mehr als 200° ausgebreitet, bei den Zinkverbindungen nur über etwa 70°. Bemerkenswert ist, daß überwiegend die Salze zweibasischer Säuren nur Pentamine und keine Hexamine bilden, vielleicht weil ein Säurerest eine Koordinationsstelle des inneren Komplexes mit besetzt.

Für die Tatsache, daß diejenigen Erscheinungen, die am Kation eine intensive Komplexbindung bewirken, am Anion die umgekehrte Wirkung haben, bringt Ephraim (Ber., Bd. 48, p. 624) einige Beispiele. Bei kationischen Komplexen ist die Beständigkeit um so größer, je kleiner das Zentralatom ist (vgl. Jahresber. 1914, p. 211). Bei anionischen Komplexen tritt das Gegenteil ein. Z. B. steigt die Zerfallstemperatur bei den Hydroxyden, Karbonaten, Sulfaten, Nitraten und Peroxyden der Erdalkalien mit steigendem

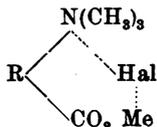
Atomvolum des Metalls, diese Verbindungen aber sind als anionische Komplexe aufzufassen:



Eine ähnliche Zunahme der Stabilität zeigt sich bei den Polyhalogeniden und Polysulfiden der Alkalien mit wachsendem Volumen des Zentralatoms. Im Anion wieder ist die Stabilität um so größer, je kleiner das Zentralatom ist, daher sind die sauren Fluoride die beständigsten Salze aller sauren Halogenide; sie sind als $\text{H}[\text{F}(\text{HF})]$ aufzufassen. Dies konnten Ephraim und Hochuli (Ber., Bd. 48, p. 629) sogar zahlenmäßig nachweisen, indem sie die Zerfallspunkte zahlreicher saurer Halogenosalze organischer Basen bestimmten. Merklich haben hier die Jodide die größte Zerfallstendenz, die Bromide und noch mehr die Chloride eine wachsende Beständigkeit. Handelt es sich schließlich um reine Anlagerungsverbindungen, bei denen keine Ionenbildung vorliegt, so wächst auch deren Beständigkeit mit der Verkleinerung des Kerns. Daher ist z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ beständiger als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2]$, die Beständigkeit der Halogenide von Schwefel, Phosphor, Eisen usw. steigt vom Jodid zum Fluorid. Auf Grund dieser Tatsachen hofft Ephraim, die Konstitution gewisser Komplexverbindungen aufklären und bisher unerklärliche Erscheinungen deuten zu können. Er bespricht z. B. die Gründe dafür, warum sich die Fähigkeit von Neutralsalzreihen, Aminosäuren auszusalzen, auf Zusatz von Alkali- oder Säurespuren umkehrt. Er sieht in den alkalischen Lösungen metallammoniakähnliche Komplexe (I), in den sauren dagegen mehr ammoniumsalzähnliche (II), so daß die alkalischen Lösungen kationisch, die sauren dagegen anionisch komplex sind.

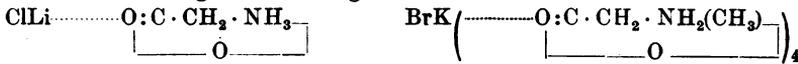


Eine wesentlich andere Anschauung von der Konstitution der „Neutralsalzverbindungen“ haben Pfeiffer und Wittka (Ber., Bd. 48, p. 1289) die zahlreiche neue Verbindungen dieser Körperklasse dargestellt haben. Sie halten es für unmöglich, daß in ihnen die Aminogruppe an das Metall des Neutralsalzes gekettet sei (entsprechend obiger Formel I), weil auch die Trimethylaminderivate, die Betaine, sich mit Neutralsalzen vereinigen können, in denen der Stickstoff schon koordinativ gesättigt ist. Nach Ephraims Anschauung könnte man diesem aber wohl die Formel



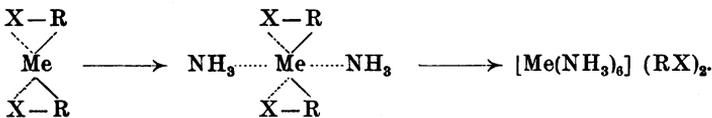
zuerteilen, denn es ist keineswegs nachgewiesen, daß in ihnen noch der Betainering unverändert vorliegt. Metall-Stickstoffbindung ist hier allerdings ausgeschlossen. Dies verallgemeinernd, betrachten Pfeiffer und Wittka die Metallstickstoffbindung auch für alle anderen Neutralsalzverbindungen als unmöglich

und sind der Ansicht, daß Nebervalenzbindung zwischen dem Carboxylsauerstoffatom und dem Metall des Neutralsalzes vorliegt. Sie geben für Neutralsalzverbindungen z. B. folgende Schreibweise:

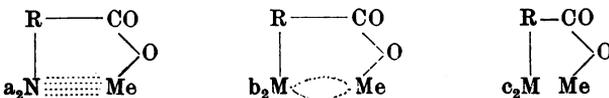


Die neu dargestellten Verbindungen umfassen Derivate vom Glycokoll, Sarkosin, Betain, Antipyrin und Diacipiperazin, die verschiedenen Typen angehören.

Auch Ley (Ber., Bd. 47, p. 2948), hat die Intensität der Komplexbildung bei Ammoniakaten gemessen, indem er die Stärke des Ammoniakdrucks als Maß für die Affinität betrachtete, und zwar hat er hauptsächlich innere Komplexe auf ihre Ammoniakadditionsfähigkeit geprüft. Er glaubt, daß die Summe der Stärke aller Bindungen an einem Zentralatom konstant sei, daß sich aber diese Summe aus den Teilsummen der Haupt- und der Nebervalenzen zusammensetze. Wenn nun der Ammoniakdruck einer Verbindung groß, also ihre Nebervalenzenergie klein ist, so ist umgekehrt die Hauptvalenzbindung intensiv. Es kann entweder annähernd der gesamte Valenzbetrag durch die Hauptvalenzen verbraucht werden, dann ist die Verbindung nicht mehr additionsfähig (Beispiel: Quecksilberdiphenyl); oder es können bedeutende Beträge für die Nebervalenzbetätigung zur Verfügung stehen (Beispiel: $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Xn}$); oder es kann eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Extremen eingenommen werden. Bei den Additionsverbindungen innerer Komplexsalze wird ein großer Teil der Nebervalenzenergie bereits durch die innere komplexe Bindung verbraucht, wie sich z. B. experimentell dadurch zeigen läßt, daß das Diammoniakat des Kupferacetats eine viel geringere Tension hat als dasjenige des innerkomplexen Kupferglykokolls. Übrigens kann schließlich durch genügende Behandlung mit Ammoniak der innere Komplex gelöst und ein gewöhnliches Komplexsalz gebildet werden, wobei Zwischenstufen erhalten werden, die an der Farbe kenntlich sind. Diesen Reaktionsgang konnte Ley beim Cuprisalz des Acetylacetons, des Benzoylacetons, Acetessigesters und Glycins feststellen und er gibt dafür folgendes Additionschema:



In gleicher Richtung bewegt sich eine interessante Arbeit von Ley und Hegge (Ber., Bd. 48, p. 70), über die Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. Sie muß zwar an anderer Stelle der Jahresberichte gewürdigt werden, soll aber hier doch in einer Beziehung gestreift werden. Ley und Hegge konstatieren nämlich, daß der innerkomplexe Charakter eines Salzes von der Stärke der Nebervalenzbindung bestimmt wird, wie etwa durch folgende Formeln anschaulich gemacht werden kann, in denen die punktierten Linien nicht die Zahl, sondern die Intensität der Nebervalenzbindungen andeuten:



Je stärker also die Nebenvalenzbindung ist, um so ausgesprochener gibt sich der innerkomplexe Charakter in den Eigenschaften zu erkennen.

Auch W. Peters (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89, p. 191) hat die Stabilität der Nebenvalenzbindung mit der Tension in Beziehung gebracht. Er hat im Ley-Wiegner'schen Apparat die Additionsfähigkeit von Metallsalzen für Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin untersucht und dabei ein umfangreiches Material gesammelt. Die verwendeten Salze waren die Halogenide des Silbers und einwertigen Kupfers, sowie die Doppelcyanide und -rhodanide des einwertigen Goldes und des zwei- und vierwertigen Platins. Er fand dabei, daß die Additionsfähigkeit für Methylamin bald größer und bald kleiner ist, als diejenige für Ammoniak, daß Dimethylamin und besonders Trimethylamin jedoch eine geringere Fähigkeit zur Addition besitzen. Die Aufnahmefähigkeit für Methylamin ist sehr groß, so addieren Kupfer- und Zinkplatinrhodanid nicht weniger als 24 Moleküle des Gases, andere Schwermetallplatinrhodanide addieren 18 Moleküle, selbst die Alkalisalze addieren 12 Moleküle Methylamin. Dagegen nehmen die Verbindungen des zweiwertigen Platins im Maximum 6 Mol. der Base auf, die Halogenide des Silbers und Kupfers sogar nur 1–3 Moleküle. Eine genauere Untersuchung solcher Verbindungen mit abnorm hoher Additionszahl wäre von hohem Interesse, denn selbst unter Annahme polymerisierter Methylaminmoleküle, einer Annahme, die an und für sich schon nicht viel Wahrscheinlichkeit besitzt, stößt die konstitutionelle Deutung dieser Salze auf Schwierigkeiten. Es zeigt sich auch hier wieder die vom Ref. bereits hervor gehobene Erscheinung, daß komplexe Salze für Wasser, Ammoniak usw. häufig ein gesteigertes Additionsvermögen im Vergleich mit den Komponenten besitzen.

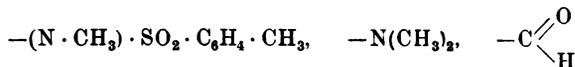
Schließlich hat auch W. Biltz wieder durch Untersuchung von Ammoniakaten die Gesetze der Stabilität von Komplexen zu ergründen versucht. Er hat zusammen mit B. Fetkenheuer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89, p. 97) seine Untersuchungen über den thermischen Abbau von Ammoniakaten erfolgreich fortgesetzt. Das Studium des Abbaues der Hexamin-kobalthalogenide war erschwert durch das Auftreten von Mischkrystallen. Der Abbau erfolgt im allgemeinen vom Hexamin über das Diammin zum Monamin. Von besonderem Interesse ist, daß Diammine in cis-trans-isomeren Formen aufgefunden wurden, die in ihren Farben durchaus verschieden waren und deren Tension sich bestimmen ließ. Auch die Abbaugesuche bei den Nickelaminen wurden fortgesetzt und es wurden schließlich interessante Betrachtungen über die Abhängigkeit der Valenzzahl von der Temperatur angestellt, die, wie schon früher, auch auf Hydrate, Oxyde und Chloride ausgedehnt wurden, also auf Verbindungen, die früher als Hauptvalenzverbindungen gesondert von den Nebenvalenzverbindungen betrachtet zu werden pflegten. Ausdrücklich betont Biltz, daß man durchaus berechtigt ist, z. B. die höheren Chloride als Nebenvalenzverbindungen der niederen Chloride aufzufassen, wie man ja z. B. KJ_3 schon längst als Komplexverbindung zu betrachten gewöhnt ist. Gleiches gilt nach Biltz auch für die höheren Oxyde. Dieser Auffassung ist durchaus zuzustimmen und es ist dann wohl nur ein Schritt zu der Annahme, daß auch die niederen Oxyde, Chloride usw. nichts von den Komplexverbindungen typisch Verschiedenes sind. Seine früheren Regeln über die Abhängigkeit von Affinität und Valenzzahl von der Temperatur glaubt Biltz trotz verschiedener Ausnahmen, die

er durch konstitutionelle Verschiedenheit erklärt, bestätigt. Die Zahl dieser Ausnahmen ist aber nicht unbeträchtlich und eventuelle Gesetzmäßigkeiten daher praktisch noch wenig verwendbar. —

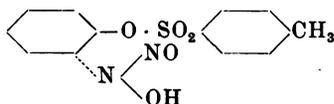
Im folgenden werden einige Abhandlungen wiedergegeben, in denen ein Zusammenhang zwischen der Konstitution der Komponenten und der Stabilität des Komplexes gesucht wird. O. Baudisch hat, gemeinsam mit einer ganzen Reihe von Mitarbeitern (Ber., Bd. 49, p. 172, 180, 191, 203) Untersuchungen über den Einfluß von Kernsubstitution auf innere Komplexsalze bildende Gruppen angestellt. Man weiß, daß ein und dieselbe chemische Verbindung aus den verschiedensten Metallen und Metallsalzen eine individuelle Auswahl bei der Bildung innerer Komplexe trifft, deren Beeinflussung durch Substitution im Benzol- bzw. Naphthalinkern ein Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist. Als Komplexbildner wurden die Nitroso-arylhydroxylamine herangezogen, deren einfachster Vertreter, das Nitroso-phenylhydroxylamin mit Eisen-, Kupfer-, Titan- und Zirkonverbindungen charakteristische innere Komplexsalze gibt, nicht aber mit den Salzen anderer Metalle. Diese Eigenschaft ändert sich nicht, wenn man in den Benzolkern die Gruppen



einführt. Dagegen verändern sich mit einem Schlage die Verhältnisse, wenn der Benzolkern in ortho- oder meta-Stellung durch folgende Gruppen substituiert wird:



Nunmehr ist nämlich die Fähigkeit, innere Komplexsalze zu bilden, nicht auf wenige Metalle beschränkt, sondern auf fast alle Metalle erweitert. So gab der p-Toluolsäure-(o-[nitrosohydroxylamino]-phenyl)ester



Salze mit Fe, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Ur, Pb, Cd, Hg, Bi, Al, Ce, La und Th. Durch verschiedenartige Substitution wurde ermittelt, daß nicht etwa das Schwefelatom für die Änderung des Charakters maßgeblich ist, sondern daß der Sauerstoff in der $-\text{OH}$ -Gruppe mit seinen Restaffinitäten dafür verantwortlich zu machen ist. Eine besondere Wirksamkeit besitzen auch die beiden Sauerstoffatome in der SO_2 -Gruppe. Baudisch glaubt schon jetzt sagen zu können, daß es durch Variation der Seitenketten gelingen wird, den individuell auswählenden Charakter der innere Komplexsalze bildenden Gruppen nach bestimmten Gesetzen zu beeinflussen. Das Studium dieser Frage dürfte einmal auch für die analytische Chemie gute Früchte zeitigen, in der das Nitroso-phenylhydroxylamin als „Cupferron“ schon heute benutzt wird.

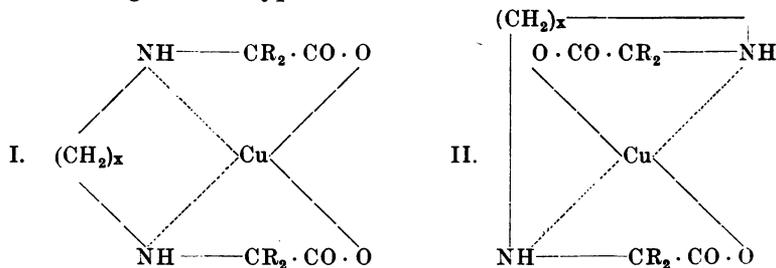
Fast alle inneren Komplexsalze besitzen noch Restaffinitäten, mittels welcher sie neue Moleküle bilden können. So auch das Nitroso-phenylhydroxylamin-Kupfer, das Salzsäuregas aufnimmt, um es an der Luft wieder abzugeben. Solche Restaffinitäten spielen nach Baudisch in der Immunochemie eine nicht zu unterschätzende Rolle. Die innere

Komplexsalze bildenden Gruppen müssen höchst wahrscheinlich zuerst die Brücke von der lebenden Substanz zu der zugeführten chemischen Verbindung schlagen, damit eine physiologische Wirkung zustande kommt. Die interessante und wichtige Abhandlung schließt mit dem Versuch einer Anwendung dieser Hypothese auf ein pharmakologisches Problem.

Auch Norris (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 702) hat Versuche angestellt, um die Ursachen festzustellen, die die wechselseitige Affinität zwischen Atomen in organischen Molekülen und deren Auswirkung bei der Bildung von Doppelverbindungen zu bestimmen. Definitive Schlüsse hat er noch nicht gezogen, beschreibt jedoch eine interessante Reihe von Doppelverbindungen halogener Kohlenwasserstoffe.

Dubsky (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 93, p. 142) untersuchte die Fähigkeit der Schwermetallsalze von Alkylxanthogensäuren, Ammoniak und Pyridin zu addieren. Er fand, daß die Natur des Alkyls keinen sehr wesentlichen Einfluß auf die Additionsfähigkeit ausübt, daß aber immerhin die Methylderivate stabiler sind als die Äthylderivate.

Price und Brazier (Journ. Chem. Soc., Bd. 107, p. 1713) fanden, daß trans-Dichlordiäthylendiamin-kobaltichlorid mit organischen zweibasischen Säuren saure Salze liefert, von denen einige noch ein zweites Molekül Säure zu addieren vermögen. Diese Fähigkeit hängt nicht mit der Stärke der Säure zusammen, sondern soll durch sterische Verhältnisse verursacht sein. Die Hydroxylgruppen der Säuren müssen so gelagert sein, daß die Restvalenzen ihrer Wasserstoffatome sich leicht mit den Restvalenzen der Chloratome vereinigen können. Auch Schlesinger (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 47, p. 1811) zeigte den Einfluß günstiger räumlicher Lagerung auf die Stabilität von Komplexen. Er stellte fest, daß, wie vorauszusehen, cis-Verbindungen vom Typus I beständiger sind als die analogen trans-Verbindungen vom Typus II.

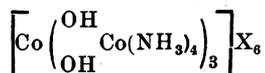


Häufig kann man labile Verbindungen fixieren, wenn man sie in Komplexform überführt. So lassen sich z. B. gewisse Nitrite oder Perchlorate, die nicht in kristallisierter Form erhalten werden können, in Form ihrer Ammine isolieren. Eine ähnliche Methode führte Barbieri (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 23 II, p. 8) zur Isolierung von Calciumpolysulfiden aus wässriger Lösung, in Form von Anlagerungsverbindungen mit Hexamethylentetramin. Die Verbindungen sind durch hohen Wassergehalt ausgezeichnet, sie enthalten pro Calciumatom nicht weniger als zehn Moleküle Wasser neben zwei Molekülen der Base. Sie hydrolysieren nicht unbedeutend und sind daher am besten bei Gegenwart eines Überschusses von Calciumsalz, z. B. Calciumchlorid, erhältlich; ihre Farbe ist orange-gelb.

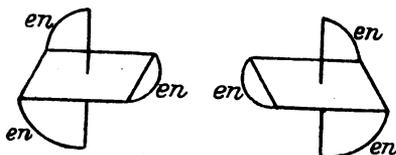
Schließlich sei noch auf die in einer Arbeit von E. Weitz (Ann., Bd. 410, p. 117) entwickelten interessanten Betrachtungen über das Wesen der Affinität hingewiesen, speziell über die von der Elektroaffinität unabhängige Atomaffinität, die sich z. B. in den schwer dissoziierenden Quecksilberverbindungen äußert. Auf diese Abhandlung sollen Interessenten hier wenigstens aufmerksam gemacht werden. Eine ausführliche Wiedergabe der Weitzschen Anschauungen kann hier nicht erfolgen, da es sich nicht speziell um die Erklärung der Komplexaffinität handelt.

III. Konstitution und optische Aktivität.

A. Werner (Ber., Bd. 47, p. 3087) gelang der bedeutungsvolle Nachweis, daß die Moleküle optisch aktiver Verbindungen nicht unbedingt kohlenstoffhaltig sein müssen. Dadurch ist wiederum einer der bisher noch bestehenden Scheidewände zwischen organischer und anorganischer Chemie verschwunden. Die Lösung des Problems war dadurch erschwert, daß nur wenig rein anorganische Verbindungen bekannt sind, welche sich für den Aufbau komplexer Moleküle mit nicht deckbaren Spiegelbildern eignen. Es fand sich schließlich eine passende Verbindungsreihe in den Dodekammin-hexol-tetra-kobaltisalzen der folgenden Konstitution:



Diese Verbindungen entsprechen den früher bereits erhaltenen Spiegelbildformen der Triäthylendiamin-kobaltisalze:



indem im Kerne der en-Rest durch den Rest $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \\ \text{OH} \end{array} \right]$ ersetzt ist. Die recht schwierige Spaltung gelang in der Tat und wurde durch das ungewöhnlich hohe Drehungsvermögen von über 4000° erleichtert.

Ferner wurde eine sehr interessante neue Methode zur Spaltung racemischer Komplexverbindungen von Werner (Ber., Bd. 47, p. 2171) aufgefunden. Er hatte versucht, aus einem Gemisch von racemischen und aktiven Oxalo-diäthylendiamin-kobaltisalzen durch Fällung mit Alkohol das schwer lösliche aktive Salz vom leichter löslichen Racemat zu trennen, machte aber dabei die auffallende Beobachtung, daß nach Ausschcheidung des aktiven Salzes die Mutterlauge das entgegengesetzte Drehungsvermögen angenommen hatte, daß also auch das Racemat gespalten worden war. Man kann also durch einfache Fällung eine Spaltung bewirken, wenn man vorher etwas aktives Salz zugesetzt hat. Die gleiche Erscheinung ließ sich auch bei Dinitro-äthylendiamin-kobaltisalzen beobachten, ja sogar, wenn das Racemat der Dinitro-Reihe mit etwas aktivem Salz der Oxalo-Reihe versetzt wird. Sie tritt jedoch nicht auf, wenn das Zentralmetall ein anderes ist, wenn also z. B. Oxalo-diäthylendiamin-chromsalz

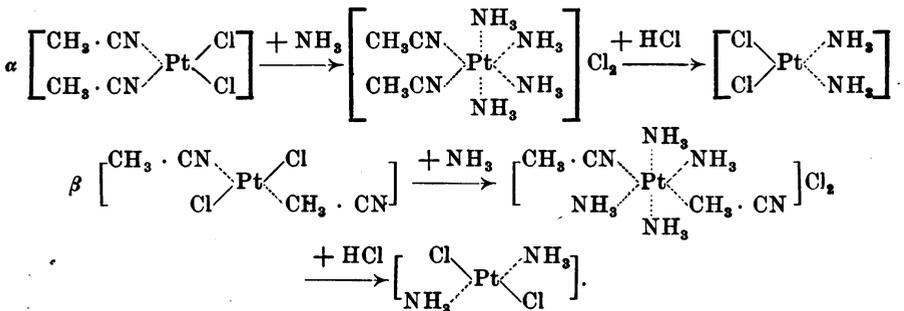
mit aktivem analogen Kobaltisalz vermenget wird; andererseits kann das Chromsalz für sich durch Alkohol gespalten werden, wenn man ihm aktives Chromsalz beifügt. — Zur Erklärung dieser bemerkenswerten Erscheinungen nimmt Werner vorläufig an, daß durch den Zusatz des Alkohols die Lösungen für die im Überschuß vorhandene Komponente übersättigt werden, wodurch diese veranlaßt wird, sich auszuschcheiden. Die aktiven Salze dienen dann infolge von Isomerieerscheinungen als Impfstoffe für weiteres aktives Salz und hierdurch tritt dann eine vermehrte Ausscheidung der aktiven Komponente des Salzes ein, das in Lösung jedenfalls in Form eines Konglomerats vorhanden ist.

Auch Delépine (C. r., Bd. 159, p. 239) hat seine Studien über die Spaltung komplexer Verbindungen in optische Antipoden fortgesetzt. Das Kaliumiridotrioxalat $[\text{Ir C}_2\text{O}_4]_3\text{K}_3$ läßt sich mit Hilfe von Strychnin spalten, die Spaltprodukte sind in trockenem Zustande noch bei 125° beständig, in Lösung werden sie bei Siedehitze racemisiert. Ihre optische Drehung ist sehr bedeutend, so zeigt das Silbersalz eine Molekularrotation von 513° .

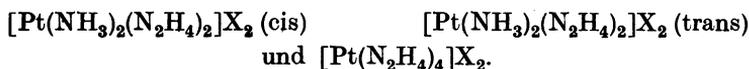
IV. Komplexe mit Aminin und verwandten Verbindungen.

Soweit diese Körperklasse zur Herleitung theoretischer Folgerungen über die Natur der Komplexverbindungen benutzt worden ist, ist bereits im vorhergehenden Abschnitt über sie berichtet worden. Es liegen jedoch auch eine Anzahl von Untersuchungen mit hauptsächlich synthetischen Zielen vor, die reges Interesse verdienen. Dazu gehören zunächst einige Arbeiten Tschugaeffs und seiner Schüler über Komplexverbindungen des Platins.

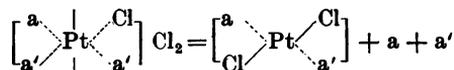
Als besonders geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung komplexer Verbindungen des zweiwertigen Platins lehrte Tschugaeff (C. r., Bd. 159, p. 188), das leicht darstellbare Tripropylammoniumplatochlorid kennen, das mit Hilfe doppelter Umsetzung Komplexe des Platochlorids mit Hydrazin, Methylcarbylamin, aromatischen Phosphinen, Arsinen und Stibinen gibt. Der Typus der entstehenden Verbindungen ist z. B. $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$ oder $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NC})_4]\text{PtCl}_4$. Diese erwiesen sich dann als dankbares Material für weitere Untersuchungen. So konnten Tschugaeff und Lebedinski (C. r., Bd. 161, p. 563) die Verbindung $(\text{Pt} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_2)$ durch Erhitzen in ein Isomeres überführen. Beide Isomere lagern vier Moleküle Ammoniak an, wodurch die Chloratome titrierbar werden. Das Ammoniak ist fest gebunden und wird erst in der Hitze teilweise beim Kochen mit Salzsäure ausgetrieben, wobei gleichzeitig das Acetonitril entweicht. Der Vorgang wurde folgendermaßen erklärt:



Die gleichen Autoren beschreiben (C. r., Bd. 162, p. 43) Salze der komplexen Säure $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_3 \cdot \text{CN})]\text{H}$. Gemeinsam mit Teearu hat ferner Tschugaeff (Ber., Bd. 47, p. 2643) Verbindungen des Platocyanids mit Isonitrilen untersucht. Die meisten davon sind monomer, leiten den elektrischen Strom nicht und entsprechen daher der Formel $[\text{Pt} \cdot 2 \text{Is}(\text{CN})_2]$, nur das tertiäre Butylcarbylamin bildet auch eine dimere Verbindung, die also als $[\text{Pt} \cdot 4 \text{Is}]\text{Pt}(\text{CN})_4$ zu bezeichnen ist. — Von besonderem Interesse ist dann, daß es Tschugaeff und Grigorjeff (Ber., Bd. 47, p. 2446) gelang komplexe Verbindungen des zweiwertigen Platins mit Hydrazin darzustellen. Dies war bisher nicht möglich gewesen, da Hydrazin bekanntlich Platinverbindungen zu Metall reduziert. Arbeitet man aber bei möglichstem Ausschluß von Wasser, so kann man Vertreter der folgenden drei Reihen erhalten:

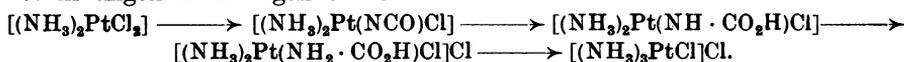


Auf Grund der Bildungsweisen dieser Verbindungen, ihrer Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften läßt sich folgern, daß jedes Hydrazinmolekül in ihnen durch nur je ein Stickstoffatom an das Platinatom gebunden ist und somit nur je eine Koordinationsstelle besetzt. Interessant ist, daß bei der Untersuchung auch ein Fall aufgefunden wurde, bei dem eine Tetramminverbindung durch Abspaltung von zwei Amminmolekülen in eine cis-Verbindung verwandelt wurde, während diese Reaktion bisher nach dem Schema

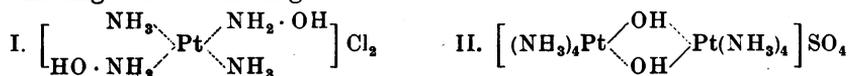


stets zu trans-Verbindungen geführt hatte.

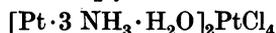
Chloro- und Bromotriammin-platinohalogenide erhielt Tschugaeff (Journ. Chem. Soc., Bd. 107, p. 1247) durch Hydrolyse von Cyanatoverbindungen nach folgendem Schema:



Triammino-aquosale des zweiwertigen Platins beschreiben ferner Tschugaeff und Tscherniajew (C. r., Bd. 161, p. 792). Leitet man in die Lösung der Verbindung I



bei Gegenwart gewisser Kontaksubstanzen (z. B. Sulfaten) Luft ein, so wird das Hydroxylamin oxydiert. Es entsteht ein Niederschlag von Verbindung II und eine Lösung, aus der Kaliumplatinchlorid die Verbindung



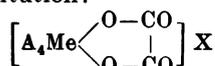
fällt, die beim Erhitzen in Salzsäure den Körper $(\text{Pt} \cdot 3 \text{NH}_3 \cdot \text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ liefert. Die gleichen Verfasser vermochten (C. r., Bd. 161, p. 637) sämtliche Glieder der Reihe $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_n(\text{NH}_3)_{4-n}]\text{X}_2$ zu erhalten, von der man bisher nur die Endglieder kannte. Besonderheiten besitzen diese Körper nicht. Gemeinsam mit Chlopin beschreibt Tschugaeff (C. r., Bd. 161, p. 699) fernerhin Hydroxopentamminplatinsalze $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{X}_3$, deren Sulfat sich durch Unlöslichkeit in Wasser auszeichnet. — Tschugaeff und Wladimirow (C. r., Bd. 160, p. 840) erhielten schließlich durch Ein-

wirkung von flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bei gewöhnlicher Temperatur auf das Ammoniumplatinchlorid neben der Verbindung $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, die im flüssigen Ammoniak leichter lösliche neue komplexe Base $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$, in der ein Chloratom nicht abdissoziiert und völlig maskiert ist. Diese Base liefert zahlreiche Salze.

Auch Gutbier hat, besonders in Gemeinschaft mit Fellner (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 95, p. 129, 169), seine Untersuchungen über die Additionsprodukte organischer Basen an die Halogenide des Platins fortgesetzt.

Eine große Anzahl von Tetrammin-aurisalzen $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_3$ findet sich in der bereits zitierten Arbeit von Weitz über das Knallgold beschrieben.

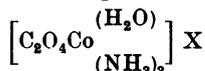
Eine weitere Reihe von Untersuchungen liegt über die Kobaltiate vor. A. Werner hat mit mehreren Mitarbeitern deren Monooxaloverbindungen näher untersucht. Die Oxalotetramminverbindungen besitzen die folgende Konstitution:



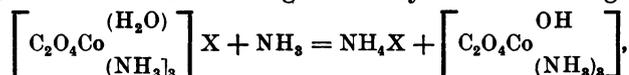
die Oxalogruppe besetzt also zwei Koordinationsstellen, und zwar nur solche in cis-Stellung, wie sich daraus ergibt, daß nur eine Reihe von Verbindungen $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{MeA}_4]\text{X}$ existiert und diese so beschaffen ist, daß sie sich als $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{X}$ in optisch-aktiven Isomeren erhalten läßt, was nur bei Besetzung von cis-Stellen durch die Oxalogruppe möglich ist. — Die Oxalopentaminsalze, die äußerlich den Tetramminsalzen ähneln, unterscheiden sich von diesen dadurch, daß sie mit Säuren saure Salze zu bilden vermögen. In ihnen besetzt der Oxalorest nämlich nur eine Koordinationsstelle (I.), so daß den sauren Salzen Formel II zugeschrieben werden kann.



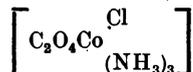
Von Oxalotriamminverbindungen hat Werner die Reihe



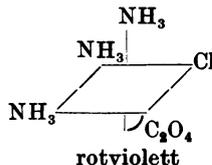
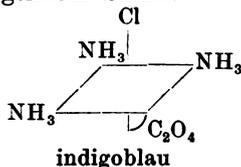
untersucht, die durch Ammoniak glatt in Hydroxoverbindungen übergeht:



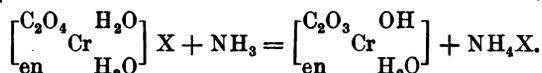
Die Hydroxoverbindungen liefern mit konzentrierten Säuren dann wieder die Oxaloacidotriamminsalze, z. B. die Verbindung



Bei diesen gelang der Nachweis der geometrischen Isomerie, z. B. in folgendem Sinne:



Die Konstitution ergibt sich daraus, daß die indigoblaue Klasse aus 1,6 Dichloro-aquotriamin-kobaltichlorid und Oxalsäure entsteht. Auch beim Nitro-oxalo-triamminkobalt wurde eine analoge Isomerie aufgefunden. — Schließlich wurden noch die Oxalodiaquaethylendiamminchromisalze untersucht, die sauer reagieren und mit Ammoniak folgende Umsetzung geben:



Mit Säuren liefern diese Verbindungen wieder die Diaquosalze zurück.

Price und Brazier (Journ. Chem. Soc., Bd. 107, p. 1367) gelang die Darstellung von cis-Sulfondiacetato-diäthylendiamin-kobeltisalzen $[\text{SO}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Co en}_2]\text{X}$, einer Körperklasse, die dadurch von Interesse ist, daß sie einen achtgliedrigen Ring enthält. Es werden viele Verbindungen beschrieben, in denen X durch verschiedene Säureradikale ersetzt ist.

Untersuchungen über die Hydratation der Kobaltionen mit wechselnder Temperatur und Konzentration hat schließlich Kotschubej (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 46, p. 1055) ausgeführt. Er konstatierte dabei in wässrigen Lösungen die Ionen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_n^{++}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{++}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ und das Molekül $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$, nicht aber das Ion $[\text{CoCl}_4]^{--}$. Ob dieses Ion in Kobaltchloridlösungen vorkommt, die gleichzeitig Alkalichlorid enthalten, ist noch nicht aufgeklärt. Mit Zink-, Cadmium- und Antimonchlorid entstehen Lösungen, die die Ionen $\left[\text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}_4 \\ (\text{ZnCl}_2)_2 \end{array} \right]^{--}$ usw. enthalten.

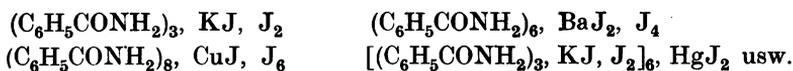
Die blauen alkoholischen Kobaltchloridlösungen schließlich verdanken ihre Farbe den Ionen $[\text{CoCl}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2 \cdot \text{CoCl}_4]^{--}$ bzw. dem Molekül $\text{CoCl}_2(\text{CH}_3\text{O})_2$.

Die folgende Körperklasse besitzt größtes Interesse durch ihre Einfachheit. Schüttelt man metallisches Natrium mit zwei Molekülen Pyridin oder Picolin, so verwandeln sich Metall und Flüssigkeit in eine schwarzgrüne Masse, die sich an der Luft von selbst entzündet. Ein Überschuß von Metall oder Flüssigkeit bleibt unverändert. Diese Masse ist jedenfalls, wie ihr Entdecker B. Emmert (Ber., Bd. 47, p. 2598) betont, ein Analogon der Verbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen mit Ammoniak, also als $\text{Na} \cdots (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ anzusprechen und sicher auch verwandt mit den Metallketylen von Schlenk und Thal, denen der Ref. im Jahresbericht 1914, S. 247

bereits die Formel $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CO} \cdots \cdots \text{K} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ zusprach.

Verbindungen mit Säureamiden. — Den früher beschriebenen Verbindungen von Chromi-, Ferri- und Vanadisalzen mit Harnstoff findet Barbieri (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 24, p. 435, 916) solche von Aluminiumsalzen völlig analog. Die Verbindungen enthalten pro Metallatom sechs Moleküle Harnstoff. Additionsverbindungen von Harnstoff und einigen seiner Derivate mit Wasserstoffperoxyd beschreibt Stolzenberg (Ber., Bd. 49, p. 1545).

Eine hierher gehörige interessante Gruppe von Verbindungen haben Moore und Thomas (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 1928) beschrieben. Es sind Additionsprodukte von Säureamiden an Metallpolyjodide. Diese leicht entstehenden, meist roten oder grünen Verbindungen besitzen z. B. die Formeln:



Verschiedene andere Verbindungen. — Man kennt nur wenige Metallammoniake, die aliphatische Amine im Komplex enthalten. Diese werden von Hj. Mandal (Ber., Bd. 48, p. 2055; Bd. 49, p. 1307) durch eine Reihe von äthylaminhaltigen Chromiaken vermehrt, die zur Purpurereihe gehören. Von den erhaltenen Verbindungen zeichnen sich u. a. das Bichromat, Pikrat und Phosphormolybdat durch Schwerlöslichkeit aus, auch ein Polyjodid ist erhältlich. Auch Pieroni und Pinotti beschreiben Verbindungen von Nickelsalzen mit Allylamin (Gazz. Chim. ital., Bd. 44 II, p. 366). Unter ihnen sind zwei durch ihre Zusammensetzung von Interesse, nämlich das Chlorid $\text{NiCl}_2 \cdot 7 \text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$ und das Chlorid $\text{NiCl}_2 \cdot 9 \text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}$. Analoge Verbindungen dürften noch kaum mit Sicherheit bekannt sein. In einer späteren Arbeit beschreiben sie dann (Gazz. chim. ital., Bd. 45 II, p. 100) noch die interessante Kobaltverbindung $\text{CoCl}_3 \cdot 8 \text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$, die nach kryoskopischen Versuchen in vier Ionen zerfallen soll. Die Verbindung ist theoretisch von so großem Interesse, daß eine Nachprüfung der Angaben erwünscht wäre.

Eine Reihe von Additionsprodukten von Ammoniak und organischen Basen an Tetrathionate zweiwertiger Metalle beschreibt Calzolari und findet sie bezüglich Aussehen und Löslichkeit ähnlich den komplexen Persulfaten. Er glaubt daher eine Analogie in der Konstitution der Perschwefelsäure und der Tetrathionsäure aufstellen zu dürfen.

Auch das Vanadintetrachlorid gibt Verbindungen mit Ammoniak und organischen Aminen. Mertes und Fleck (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 7, p. 1037) erhielten z. B. die Verbindungen $\text{VCl}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{VCl}_4 \cdot 6 \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{VCl}_4 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und ähnliche.

Eine spektrophotometrische Untersuchung der Kupferkomplexe mit Aminen, Proteinen und Peptiden führt Kober und Haw (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 457) zu der Auffassung, daß die Biuretreaktion mit Proteinen keine andere Ursache hat, als Ringbildung zwischen Kupfer und N-Gruppen.

Beschäftigen sich alle diese Untersuchungen mit Additionsprodukten von Aminen an Einzelkörper, so beanspruchen Arbeiten von Spacu (Ann. scient. Univ. Jassy, Bd. 9, p. 117, 337; Bd. 10, p. 175) deshalb ein besonderes Interesse, weil sie Additionsprodukte des Ammoniaks an Doppelsalze kennen lehren. Daß Wasser einen Bestandteil lockerer Doppelsalze zu bilden vermag, wissen wir längst und um so mehr muß es Wunder nehmen, daß Basen bisher hier die Stelle des Wassers nicht, oder nur in wenigen Ausnahmefällen, vertreten konnten. Spacu beschreibt nun eine ganze Anzahl von Doppelsulfaten vom Typus der Alaune oder des Mohrschen Salzes, in denen das Wasser ganz oder teilweise durch Pyridin oder Ammoniak ersetzt ist. Auch Doppelchloride mit angelagertem Ammoniak oder Pyridin hat er erhalten. Er erteilt solchen Verbindungen z. B. die Formel $[(\text{CdCl}_4)(\text{CuPy}_4)]$. Sollten sich seine Erfahrungen verallgemeinern lassen, so wäre hier der Grund für eine außerordentlich reichhaltige Klasse von Komplexverbindungen gelegt.

E. Franklin (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 847, 852) berichtet schließlich über Doppelverbindungen, welche Metallamide enthalten. So entsteht aus einer ammoniakalischen Lösung von Silberamid und Kaliumamid

die Verbindung AgNH_2 , KNH_2 , aus Lösungen von Aluminiumjodid in flüssigem Ammoniak auf Zusatz von Kaliumamid aber die ammonobasische Verbindung $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$, AlJ_3 , 6NH_3 , die noch bei 200° beständig ist.

Perjodide des Phenacetins, Methacetins und Triphenins erhielt Emery (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 140). Es sind teils Tri- teils Pentajodide.

V. Doppelhalogenide.

Das Studium der Doppelhalogenide und verwandten Verbindungen ist im behandelten Zeitabschnitt auffallend wenig gefördert worden. Vom Lithiumchlorid zeigte Korreng (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 91, p. 194) auf thermoanalytischem Wege, daß es, außer mit Caesiumchlorid mit keinem Alkalichlorid Doppelverbindungen zu geben vermag. LiCl , CsCl und LiCl , 2CsCl sind die einzigen existierenden Verbindungen. E. Rimbach und K. Fleck (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 94, p. 139) beschrieben eine Anzahl von Stanno- und Plumbo-alkali-doppelhalogeniden. Sie ermittelten gleichzeitig die Grenzen, in denen sich diese Salze ohne Zersetzung in Wasser zu lösen vermögen. — A. Gutbier (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89, p. 307, 313, 333, 340, 344; Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 91, p. 103) hat mit zahlreichen Schülern seine ausgedehnten Studien über die Komplexverbindungen der Platinmetallhalogenide und verwandten Körper fortgesetzt. Die sehr zahlreich dargestellten neuen Verbindungen umfassen Hexabromoosmeate, Hexachloroosmeate, Chloroirideate, Chlororutheniate und Hexabromseleneate, in denen die verschiedensten organischen Basen die Rolle des Metalls spielen. Besonders erwähnt seien seine Untersuchungen mit Fellner (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 95, p. 129, 169) über die Verbindungen der Halogenide organischer Basen mit den Halogeniden des zwei- und vierwertigen Platins.

O. Olsson (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 88, p. 49) macht ausführliche Mitteilung über seine bereits im letzten Jahresbericht erwähnten Untersuchungen über die komplexen Cyanide des vierwertigen Wolframs, die ganz besonderes Interesse verdienen, weil sie infolge der starken Besetzung des Wolfram-Zentralatoms mit Nebervalenzen dieses zur völligen Oxydation unfähig machen. Permanganat führt sie, seiner Ansicht nach, nur bis zur fünfwertigen Stufe, eine höchst eigenartige Erscheinung, auf deren große theoretische Bedeutung bereits in diesem Jahresbericht 1914, p. 243, hingewiesen wurde. Olsson beschreibt nunmehr zahlreiche Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{Me}_4\text{W}(\text{CN})_8, x\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Me}_2\text{W}(\text{CN})_8, x\text{H}_2\text{O}$, bei denen das Metall zum Teil noch Ammoniakmoleküle gebunden enthält. Neue theoretische Gesichtspunkte bringt er dabei nicht. Rosenheim und Dehn (Ber., Bd. 48, p. 1167) dagegen, welche unter Verwendung einer speziellen Oxydationsmethode aufs neue zu beweisen versuchen, daß in den angeblich fünfwertigen Verbindungen Olssons in Wahrheit die fünfwertige Stufe bereits überschritten ist, sprechen jetzt ihre frühere Vermutung präziser aus, nach der hier eine Verbindungsklasse vorliegt, in welcher ein Teil der Hauptvalenz sich durch Addition gewissermaßen als Nebervalenz betätigt. Der Unterschied zwischen Haupt- und Nebervalenzen wäre, wenn ihre Anschauung richtig ist, abermals geringer geworden.

Rossi (Gazz. chim. ital., Bd. 45 I, p. 6) untersuchte die Leitfähigkeit verschiedener Mischungen von Nickel- und Kobaltchlorid mit Cyankalium, von dem Gedanken ausgehend, daß ein entstehender Komplex ein geringeres

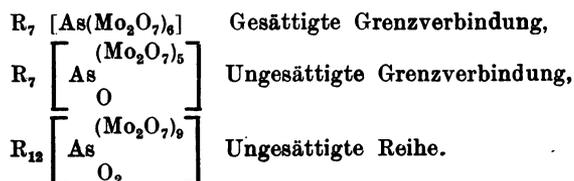
Leitvermögen besitzt, als seine Komponenten gesondert. Die der Komplexverbindung entsprechende Mischung muß also ein Minimum auf der Leitfähigkeitskurve der verschiedenen Mischungen bilden. Solche Minima fand er in der Tat bei den Zusammensetzungen $K_2Ni(CN)_4$ und $K_4Co(CN)_6$.

W. N. Rae (Journ. Chem. Soc., Bd. 107, p. 1286), erhielt durch Einwirkung berechneter Mengen von Brom und Jod auf Ammoniumbromid die Verbindung NH_4Br, JBr . Ähnliche Substanzen entstanden auch aus den Jodiden von Kalium, Rubidium und Caesium mittels Brom. Er nimmt teils in Übereinstimmung mit früheren Autoren an, daß in derartigen Verbindungen ein Halogenatom mit dem niedrigsten Atomgewicht direkt mit dem Alkalimetall verbunden ist, während die anderen Halogenatome durch Nebenvalenzen mit jenem Halogenatom verkettet sind. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß die gegenteilige Annahme A. Werners, der das Jod als negatives Zentralatom ansieht, nicht widerlegt wird. — Rae bestimmte auch die Halogenverluste von Polyhalogeniden mit der Zeit und fand deutliche Knickpunkte in der Zeit-Gewichts-Kurve bei der Zersetzung von Pentahalogeniden, sobald die Zusammensetzung des Trihalogenids erreicht war.

Schließlich ist hier noch eines Patentes von K. H. Schmitz (D.R.P. 284259, 284260) Erwähnung zu tun, das sich mit der Darstellung von Doppelverbindungen verschiedener Schwermetallhalogenide und verwandter Verbindungen mit den analogen Salzen von Hexamethylentetramin-alkylhydroxyden befaßt.

VI. Polysäuren.

A. Rosenheim und A. Traube (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 91, p. 75) haben eine wertvolle Untersuchung über ungesättigte Molybdänarsenate und -phosphate veröffentlicht. Unter „ungesättigten“ Molybdänarsenaten verstehen sie solche Verbindungen, in denen nicht sämtliche mit dem Zentralatom verbundenen Sauerstoffatome durch Molybdänsäurereste ersetzt sind. Indem sie dann noch als „Grenzreihen“ solche Verbindungen bezeichnen, deren Anionen die höchstmögliche Basizität besitzen, ergibt sich für die Molybdänarsenate und entsprechend für alle Heteropolysalze folgende sehr einleuchtende Systematik:



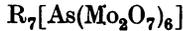
Für die gesättigten Grenzreihen hat die Werner-Miolatische Theorie eine lückenlose Erklärung gegeben, die unendlich viel größere Zahl der ungesättigten Heteropolysalze harrt jedoch noch größtenteils der konstitutionellen Aufklärung, zu der die vorliegende Arbeit einen wichtigen Beitrag liefert. Die Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen Wasser und Hydroxylionen, die sich in der leicht erfolgenden Hydrolyse äußert, hat bisher ihrer Konstitutionsbestimmung große Schwierigkeiten in den Weg gelegt.

Für die Systematisierung der Heteropolysalze werden als Beispiele nur die Molybdänsäurephosphate bzw. -arsenate benutzt, für die anderen

Verbindungen sind Analogieschlüsse zulässig. Es ergibt sich folgende Systematik:

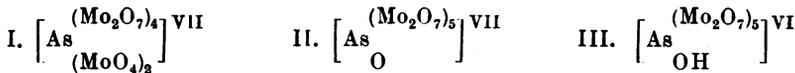
A. Einkernige Verbindungen.

Gesättigte Grenzreihe, 12-Molybdänsäurearsenate. Die Konstitution



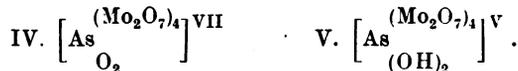
ist erwiesen durch Nachweis der Heptabasizität und durch die Erkenntnis, daß Dimolybdatreste koordinativ um das anionische Zentralatom gelagert sind.

10-Molybdänsäurearsenate. Folgende drei Möglichkeiten kommen in Betracht:



III. scheidet aus, weil die Verbindungen siebenbasisch sind. I. ist sehr unwahrscheinlich, weil die Mo_2O_7 -Gruppen sehr beständig gegen Hydroxylionen sind und ihre Hydrolyse durch Wasser in MoO_4 nicht eintritt. Bleibt Konstitution II.

8-Molybdänsäurearsenate. Es ergeben sich zunächst folgende Möglichkeiten:



Da zahlreiche fünfbasische Salze bekannt sind, so ist Formel V die wahrscheinlichere.

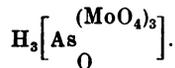
6-Molybdänsäurearsenate. Solche wurden bisher nicht dargestellt. Analoge Verbindungen existieren, wie es scheint, nur bei schwach elektro-negativem Zentralatom, wie J^{VI} oder Te^{VI} . In ihnen erfolgt die Substitution, wie des näheren ausgeführt wird, wahrscheinlich durch MoO_4 -Reste, nicht durch Mo_2O_7 -Reste. Sie haben daher die Konstitution



zu dieser Klasse gehören auch die unten erwähnten Verbindungen.



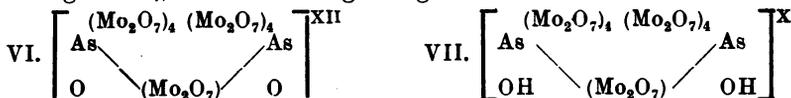
Andere Verbindungen mit (MoO_4) -Resten. Hierzu gehören wahrscheinlich die 3-Molybdänsäurearsenate



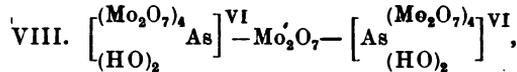
B. Mehrkernige Verbindungen.

Zu diesen gehören solche mit einer ungeraden Anzahl von Säureresten am Zentralatom.

Verbindungen vom Typus $3 R_2O, As_2O_5, 18 MoO_3$. Von den unter Benützung einer „Brückenbindung“ aufgestellten Formeln

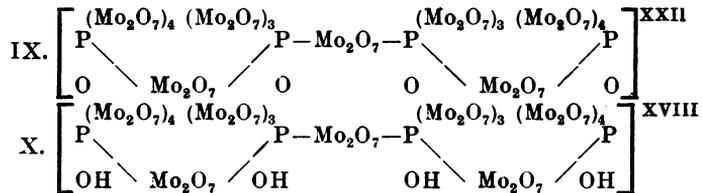


hat Formel VI den Vorzug, da zwölfbasische Salze aufgefunden wurden. Gleiche Berechtigung besitzt aber auch eine früher von Miolati aufgestellte Formulierung:



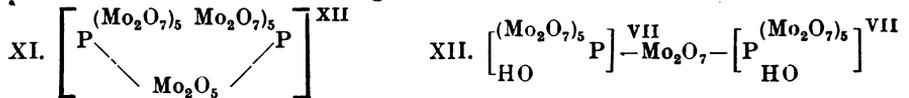
die sogar für andere Verbindungsgruppen unzweifelhafte Vorzüge hat.

Verbindungen vom Typus $5 \text{R}_2\text{O}$, P_2O_5 , 17WO_3 . In Betracht kommen die Formeln

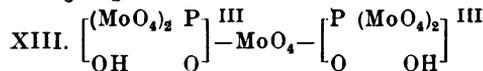


oder die der obigen analoge Formulierung nach Miolati. Das experimentelle Material läßt bindende Schlüsse über die Richtigkeit der einen oder anderen Formulierung nicht zu.

Verbindungen vom Typus $7 \text{R}_2\text{O}$, P_2O_5 , 22MoO_3 . Da diese Verbindungen vierzehnbasisch sind, ist die Formel XI ausgeschlossen und die Formel XII von Miolati richtig.



Verbindungen mit Säureresten vom Typus $(\text{XO}_4)^n$. Hierher gehören die „weißen“ Molybdänsäurephosphate $3 \text{R}_2\text{O}$, P_2O_5 , 5MoO_3 , aq und $5 \text{R}_2\text{O}$, $2 \text{P}_2\text{O}_5$, 10MoO_3 , aq, für die nur die Miolatische Formulierung



in Betracht kommt.

Zur Prüfung dieser Anschauungen haben Rosenheim und Traube eine Anzahl von Molybdänsäurearsenaten und -phosphaten kritisch untersucht. Der einwandfreie Nachweis für die Richtigkeit der gegebenen Strukturformeln würde sich, wie sie betonen, allerdings erst erbringen lassen, wenn Molekulargewichtsbestimmungen möglich wären; diese scheiterten bisher an der elektrolitischen und hydrolytischen Dissoziation der Körper. Immerhin wurde es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die 3-Molybdänsäurearsenate Verbindungen vom Typus $\left[\begin{array}{c} (\text{MoO}_4)_3 \\ \text{As} \\ \text{O} \end{array} \right]$ sind, ferner wurden die Verbindungen

vom Typus VI wirklich als obiger Konstitution entsprechend erkannt. Bei beiden Salzreihen vorkommende verschiedene Hydratationsstufen sonst gleich zusammengesetzter Salze müssen vielleicht als Ausdruck einer Isomerie betrachtet werden. Schließlich wurden noch die 9-Molybdänsäurephosphate und ihre Hydrolyse zu 17-Molybdänsäure-2-phosphaten studiert.

Die Reihe der neunbasischen Heteropolysäuren haben Rosenheim und Schwer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 89, p. 224) vergrößert. Bisher kannte man nach Untersuchungen von Copaux bzw. von Rosenheim nur die 12-Wolframsäure-Borsäure $\text{H}_9[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, aq, als neunbasisch, und selbst von dieser lag nur ein einziges Salz vor, in welchem sämtliche neun Wasserstoffatome dem Metall Platz gemacht hatten, nämlich das

Mercurosalz. Bekanntlich sind in solchen Komplexsalzen sowohl Zentralatom wie Säurereste durch analoge Gruppen ersetzbar. Zwar gelang es auch jetzt nicht, die den 12-Wolframsäureboraten analogen Molybdänsäureborate darzustellen, dafür aber konnten Molybdate des dreiwertigen Chrms, Eisens und Aluminiums als Analoga der erwähnten neubasischen Verbindung erwiesen werden. Der Konstitutionsbeweis wurde in hier nicht näher zu erörternder Weise durch Bestimmung des Konstitutionswassers der Salze sowie durch Leitfähigkeitsbestimmungen geliefert. Die entsprechende Konstitution $H_9[Me^{III}(MoO_4)_6]$ wurde weiterhin für die 6-Wolframsäureferrite, für die Molybdänsäureverbindungen des dreiwertigen Kobalts und Rhodiums und schließlich für die Wolframsäureverbindungen des dreiwertigen Mangans ermittelt, so daß also eine ausgedehnte Verbindungsklasse vorliegt. Bedauerlich ist nur, daß die Darstellung der normalen Salze auch weiterhin nicht gelang. Selbst die Silber- und die Guanidiniumsalze, die sonst häufig die höchste Sättigungsstufe besitzen, enthalten noch mehrere Atome unersetzten Wasserstoff.

Als nahe verwandt mit diesen Polymolybdaten erwiesen sich nun auch die Pyrophosphate. Das eigenartige Verhalten des Ferri-orthophosphats hatte bereits Weinland und Ensgraber, wie im vorigen Jahre berichtet wurde, zum Ausgangspunkt einer Untersuchung gedient, die zur Isolierung verschiedener Phosphato-ferrisäuren führte. Rosenheim und Triantaphyllides (Ber., Bd. 48, p. 582) haben nun eine ganze Reihe von Salzen komplexer Metall-pyrophosphatosäuren beschrieben, in denen das Zentralatom durch ein dreiwertiges Metall gebildet wird. Diesen kommt meistens die Formel $M \left[MP_2O_7, aq \right]$ zu, in denen das dreiwertige Metall durch Mangan, Chrom, Eisen, Wismut, Thallium, Cer, Molybdän und Vanadin repräsentiert werden kann. Beim Kobalt wurde sogar eine Verbindung $H[Co(NH_3)_6P_2O_7]$ isoliert. Rosenheim und Triantaphyllides schließen hieraus, daß in der Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$ drei Wasserstoffatome eine andere Rolle spielen, als das vierte, und daß man ihre Salze als die einer Säure $H \left[M \begin{matrix} III \\ P_2O_7 \end{matrix} \right]$ oder $H \left[M \begin{matrix} III \\ P_2O_7 \\ (H_2O) \end{matrix} \right]_3$ zu betrachten hat.

Noch einige weitere Untersuchungen über Polymolybdate sind zu verzeichnen:

In Anlehnung an die Untersuchungen Rosenheims deutet Barbieri (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 23 II, p. 357) die Alkalinickelmolybdate als Salze einer zehnbasischen Säure. Sie entsprechen meist der Formel $Me_4H_8[Ni(MoO_4)_6], aq$. Nur das Guanidinsalz entspricht mit der Formel $(CN_3H_6)_6H_4[Ni(MoO_4)_6], 7 H_2O$ einer höheren Sättigungsstufe. — Ferner untersuchte F. Mawrow (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 93, p. 170) einige schon früher von ihm beschriebenen Verbindungen der unterphosphorigen Säure mit Molybdänoxyden näher und erteilt ihnen jetzt die Formeln $2 Mo_2O_5, MoO_3, 6 H_3PO_2, 3 H_2O$ und $Mo_2O_5, 3 MoO_3, 6 H_3PO_2, 4 H_2O$. Mit Metallchloriden gibt die zweite Verbindung Salze der Zusammensetzung $M_2O, Mo_2O_5, 5 MoO_3, 3 H_3PO_2, aq$.

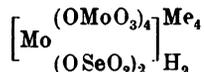
Die von Großmann eingeführte Methode des Studiums von Komplexen durch Beobachtung der optischen Drehung haben Mazzucchelli und Ranucci (Gazz. chim. ital., Bd. 43, II, p. 116) benutzt, um die Komplexe

zwischen Molybdänsäure einerseits, Äpfel-, Wein- und Chinasäure andererseits zu studieren. Sie haben ihre Resultate dann noch durch Anwendung der kryoskopischen Methode überprüft und auf Oxal-Molybdänsäure ausgedehnt. Auf gleichem Wege und durch Leitfähigkeitsbestimmungen haben sie schließlich die Ionisations- und Polymerisationsverhältnisse bei diesen Komplexen näher untersucht.

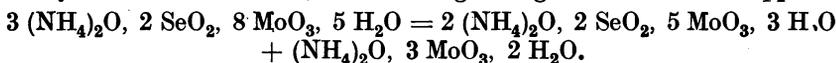
Zum Schluß noch eine Untersuchungsreihe, bei der auf die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden verzichtet wird:

W. Prandtl (Ber., Bd. 48, p. 692) gibt eine neue Deutung der Konstitution der „sauren“ Wolframate. In Anlehnung an frühere Betrachtungen über die Konstitution der Vanadate und Molybdate faßt er die Parawolframate als Doppelsalze von saurem Monowolframat mit Trimolybdat auf, z. B. der Verbindung $3 K_2O, 7 WO_3, 6 H_2O$ als $K_2H_4W_3O_{12}, 4 KHWO_4, 2 H_2O$. Diese entstehen durch Hydrolyse der normalen Wolframate, Me_2WO_4 , und geben bei weiterer Hydrolyse die Metawolframate, $Me_3HW_6O_{20}$, aq, denen bisher die Formel $Me_2O, 4 WO_3, aq$ beigelegt wurde. Prandtl's Formulierung stimmt mit den früher gefundenen Analysenzahlen vorzüglich überein und deutet eine Anzahl von Reaktionen gut, die bisher dunkel waren. Auch die Salze noch saurerer Wolframsäuren lassen sich nach ihr als Metawolframate auffassen, z. B. $Na_2O, 8 WO_3, 12 H_2O$ als Gemisch von $Na_2H_2W_6O_{20}, 8 H_2O$ und $NaH_3W_6O_{20}, 8 H_2O$. Obgleich ein Beweis für die neuen Formeln nicht vorliegt, gestalten sie doch die Erscheinungen übersichtlicher und einheitlicher als die gebräuchlichen, und zeigen vor allem Analogie mit der Prandtl'schen Formulierung der Vanadate und Molybdate. Es verschwindet allerdings z. B. bei den Parawolframaten die Möglichkeit der Formulierung nach Miolati.

Eine ausführliche Mitteilung über Selenit-Molybdate auf ähnlicher Basis hat Prandtl (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 93, p. 45) veröffentlicht. Er findet diese Verbindungen völlig analog den Sulfitmolybdaten $2 M_2O, 2 SO_2, 5 MoO_3, aq$, und verwandt mit den zum Teil basisreicheren Phosphatmolybdaten wie $3 M_2O, P_2O_5, 5 MoO_3, aq$. Die sehr beständigen Verbindungen haben die Formel $2 M_2O, 2 SeO_2, 5 MoO_3, aq$, das Ammoniumsalz kann auch unter Bildung des Körpers $3 (NH_4)_2O, 2 SeO_2, 8 MoO_3, aq$ zerfallen. Wahrscheinlich sind die Salze saurer Natur, denn es wurden auch Fälle beobachtet, bei denen der Basisgehalt etwas größer war. Mit konzentrierter Salpetersäure liefern sie gelbe Niederschläge von der Formel $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2} Me_2O, 2 SeO_2, 12 MoO_3, aq$, die den gelben Phosphormolybdaten ähneln. Mehr als zwei Molybdängruppen sind in den Paramolybdaten durch SeO_2 nicht ersetzbar, diese zwei Gruppen spielen also in den Paramolybdaten eine besondere Rolle. Deshalb glaubt Prandtl die Werner-Miolatische Formulierung $Mo[OMoO_3]_6M_6$ ablehnen zu sollen, die für die Selenverbindungen zu der Formel



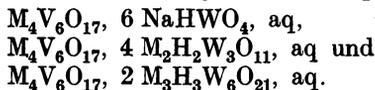
führen würde. Eine andere Konstitutionserklärung gibt er vorläufig nicht, deutet jedoch die erwähnte 2,8-Verbindung in folgender Weise als Doppelsalz:



Gemeinsam mit H. Hecht hat W. Prandtl (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 92, p. 198), außerdem noch die schon früher bekannten Vanadinwolframate einer erneuten Untersuchung unterworfen. Es gelang ihm, die scheinbar große Mannigfaltigkeit der Verbindungen unter gemeinsamem Gesichtspunkt zu vereinigen, indem er annahm, daß alle Vanadinwolframate je ein Molekül Hexavanadat enthalten. Es gibt danach solche mit

sechs Molekülen Monowolframat,
vier Molekülen Triwolframat oder
zwei Molekülen Hexawolframat.

Die beobachteten Verbindungsklassen entsprechen den Formeln:



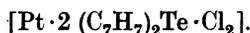
Bei diesen Untersuchungen verschmäht Prandtl ausdrücklich die Anwendung physikalischer Methoden; er hält die Benutzung der Substitutionsmethoden der organischen Chemie für die allein aussichtsreichen. Gegen diese Anschauung wendet sich Rosenheim (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 93, p. 273) in einer ausführlichen Polemik. Die Formelzerlegungen Prandtls erscheinen ihm willkürlich, die Annahme saurer Salze darin völlig unwahrscheinlich, die heutige Gleichgewichtslehre nicht genügend berücksichtigt. Im Gegensatz zu Prandtl erhofft er gerade von den physikalisch-chemischen Untersuchungen die Aufklärung der Natur der Heteropolysäuren. Die Ausführungen Rosenheims haben viel Überzeugendes.

VII. Komplexe mit organischen Verbindungen.

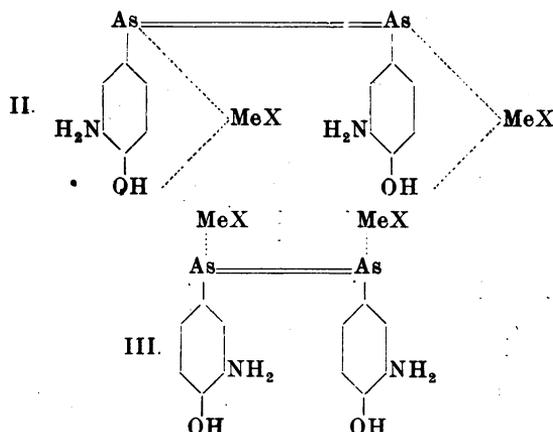
Mit Hilfe thermischer Analyse studierte Vanstone (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 1491) die Fähigkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe und ähnlicher Verbindungen zur Anlagerung von Antimonhalogeniden. Seine Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Anlagerungsfähigkeit des Antimontrichlorids ist größer als die des Tribromids.
2. Es verbinden sich je zwei oder je vier Moleküle des Antimonhalogenids mit einem Molekül des organischen Körpers.
3. Die Reaktionsfähigkeit nimmt ab in der Reihe Benzol, Diphenyl, Triphenylmethan; sie nimmt dagegen zu in der Reihe Diphenyl, Diphenylmethan, Diphenyläthan.
4. Konjugierte Doppelbindungen setzen die Additionsfähigkeit herab. Benzil gibt keine Verbindung, Stilben gibt eine solche mit zwei Molekülen Trichlorid, Azobenzol sogar eine solche mit vier Molekülen.

K. Lederer (Ber., Bd. 48, p. 1422) beschreibt Doppelverbindungen der Mercurihalogenide mit Diphenyl, Ditolye und Dianisyl. Diese Doppelverbindungen enthalten je ein Molekül der Bestandteile und sind meist gelb gefärbt. Dibenzyltellurid als Bestandteil einer komplexen Platinverbindung beschreibt E. Fritzmann (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 47, p. 588). Die betreffende Verbindung hat die Formel

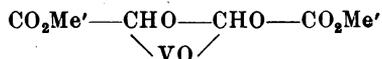


Die Addition von Alkalimetall an ungesättigte organische Verbindungen, die von Schlenk (Jahresber. p. 247, 1914) beschrieben wurde, findet nach

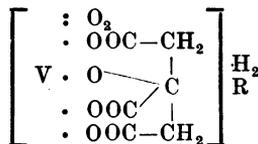


entscheiden sich die Autoren für die dritte, da auch das unsubstituierte Arsenobenzol die gleichen Metallkomplexsalze zu bilden vermag. Die entstehenden Verbindungen sind sehr fest, so daß in ihnen das Arsen vor Oxydation geschützt ist. —

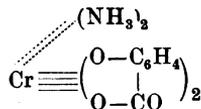
Komplexe mit organischen Säuren. — Die Bildung intensiv violetter Verbindungen aus ammoniakalischen Vanadylsalzen und Weinsäure hat bereits Berzelius beobachtet. Barbieri (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 23 II, p. 47) gelang es, solche Verbindungen zu isolieren und für sie die Formel



festzustellen. Als Koordinationszentrum betrachtet Barbieri die Gruppe (VO). Einer Gruppe wohlcharakterisierter Alkali-Vanadinsäure-Citrate kommt nach seinen Untersuchungen (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 24 I, p. 724) die folgende Formel zu:



Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die aus Chromalaun und Alkalisalicylat entstehende Chromisalicylsäure gebildet werden, erkannte Barbieri (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 24 I, p. 605) als Salze einer Disalicylatodiaminchromsäure:



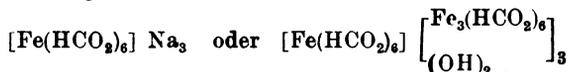
Weinland und Spanagel (Ber., Bd. 49, p. 1003) haben nachgewiesen, daß die Benzoate des Chroms in ähnlicher Weise komplex sind, wie dies schon früher für die fettsauren Salze dieses Metalls gezeigt wurde. Durch Umsetzung von Natriumbenzoat mit verschiedenen Mengen von grünem Chromchlorid wurden zwei verschiedene Verbindungstypen erhalten, eine grüne, alkohollösliche, und eine violette, alkoholunlösliche Reihe. Die grüne

Reihe enthält, wie durch Umsetzungsreaktionen bewiesen werden konnte, ein komplexes Kation der Formel $[\text{Cr}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2]$, von dem eine ganze Reihe von Salzen gewonnen werden konnte. Durch diese Verbindungsreihe wird ein paralleles Verhalten zwischen Chrom und Eisen gegen einbasische Monokarbonsäuren erwiesen. Die Konstitution der violetten Reihe konnte vorläufig noch nicht aufgeklärt werden.

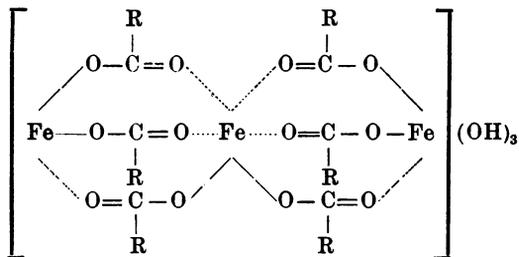
Weinland und Denzel (Ber., Bd. 47, p. 2753) berichten weiter über Aluminiumverbindungen des Brenzkatechin und dehnten ihre Untersuchungen nunmehr auch auf Magnesiumverbindungen aus. Sie fanden ferner (Ber., Bd. 47, p. 2990) interessante Verbindungen von Brenzkatechin mit benzolsulfosaurem Kalium, mit Calciumchlorid und mit saurem Natriumacetat, z. B.



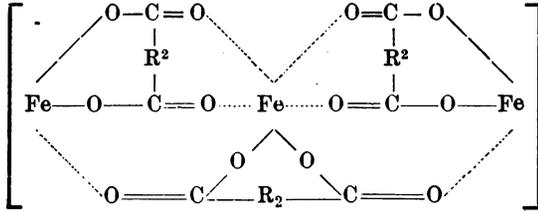
Schließlich beschreiben sie eine Verbindung von Phenol mit Calciumacetat $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}, 2 \text{ C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Eine ausführliche Untersuchung widmen Weinland und Paschen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 92, p. 81) den Ferrisalzen organischer, ein- und mehrbasischer Säuren. Diese entsprechen niemals in ihrer Konstitution etwa dem Ferrinitrat $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, sind auch keine Acido-aquosalze, wie etwa das grüne Chromchlorid $[\text{Cr} \begin{matrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_4 \end{matrix}] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sondern enthalten entweder ein komplexes Kation mit drei Eisenatomen und sechs oder weniger Säureresten, z. B.



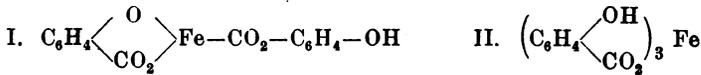
oder sie enthalten komplexe Anionen. Hierüber wurde im Jahresbericht für 1914, p. 250, ausführlich Mitteilung gemacht. Weinland und Paschen untersuchten nunmehr die Eisensalze der Naphthoö-, Zimt-, Brenzschleim-, Laurin-, Campher-, Bernstein-, Hemimellith- und anderer Säuren verschiedenster Natur. Eine kurze Wiedergabe der sehr mannigfaltigen Beobachtungen ist kaum möglich, das Resultat läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Ferrisalze nicht substituierter, beliebiger Monocarbonsäuren durchweg die gleiche Konstitution besitzen: sie enthalten alle ein Kation, das aus drei Eisenatomen und sechs oder weniger Säureresten besteht; einzig die Ameisensäure vermag auch das erwähnte komplexe Anion zu bilden. Von Dicarbonsäuren schließen sich Oxal- und Malonsäure der Ameisensäure an, die übrigen bilden auch den basischen Komplex; die dreibasischen Säuren schließlich zeigen nur basische Komplexe. Die Hexaacido-triferribase besitzt nach Weinland und Paschen folgende Konstitution, wenn sie einbasische Säurereste enthält:



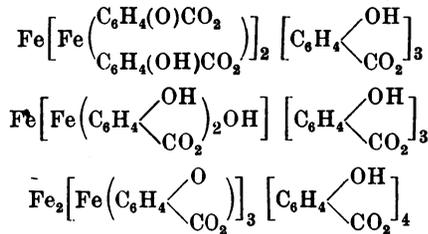
die Konstitution bei Gehalt zweibasischer Säurereste wird folgendermaßen gedeutet:



Schließlich ist hier noch eine Untersuchung von M. Claasz (Arch. Pharm., Bd. 253, p. 360) zu erwähnen. Er hält die von Weinland und Herz (diese Jahresber., p. 251, 1914) beschriebenen Di- und Trisalicylatoferrisäuren für Doppelsalze des Ferridisalicylats (I) und -trisalicylats (II).



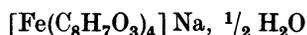
Durch Umsetzung von Natriumsalicylat mit Ferrichlorid erhielt er je nach den Bedingungen die Verbindung II oder eine der folgenden



Komplexe mit Alkoholen, Estern, Aldehyden und Ketonen. — G. Baume (Journ. chim. phys., Bd. 12, p. 216) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die Schmelzpunktskurven flüchtiger Systeme veröffentlicht, bei der eine Reihe interessanter komplexer Verbindungen aufgefunden wurden. Die bemerkenswertesten derselben sind solche von je einem Molekül Methyläther mit je einem Molekül Chlorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Acetylen und Äthan, auch mit zwei Molekülen Stickoxyd und mit vier Molekülen Chlorwasserstoff; ferner Verbindungen von je einem Molekül Methylalkohol mit Ammoniak, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Schließlich eine Verbindung von zwei Molekülen Methylalkohol mit einem Molekül Schwefeldioxyd.

Additionsverbindungen von Lithiumhalogeniden an Alkohole untersuchten Turner und Bissett (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 1777). Die Lithiumsalze addieren drei Moleküle Methylalkohol oder vier Moleküle höherer Alkohole. Die Haftfestigkeit des Alkohols verringert sich jedoch vom Methyl- zum Amylalkohol, die Beständigkeit steigt an vom Chlorid zu Jodid. — Alkalimerkurijodide und Alkalisilberjodide, die gleichzeitig Wasser und Kohlensäuremethylester enthalten, beschreibt J. Marsh (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 2368). — Im Anschluß an eine Mitteilung von Hauser und Levite (Ber., Bd. 48, p. 213) über Verbindungen des vierwertigen Titans mit Phenolen, Naphtholen und deren Carbonsäuren veröffentlichte Rosenheim (Ber., Bd. 48, p. 447) eine Mitteilung

über die Einwirkung von Titantetrachlorid auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen, in der vom Standpunkt der Komplexchemie aus besonders die Verbindungen der Titanchloridchlorwasserstoffsäure wie $[\text{Ti}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH})_3]_2\text{TiCl}_3$ interessieren. — Eisenverbindungen des Eugenols und Vanillins beschreiben Weinland und Neff (Arch. Pharm., Bd. 252, p. 600). Sie erhielten ein Natriumsalz der Tetravanillinferrisäure



sowie der analogen Tetraeugenolferrisäure, ein Kaliumsalz der Pentavanillinferrisäure $[\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_5] \text{K}_2, \text{H}_2\text{O}$ und andere, ähnliche Verbindungen.

In einer bemerkenswerten Abhandlung zeigt Reddelien (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 91, p. 213) die Additionsfähigkeit von Salpetersäure an aromatische Aldehyde, Ketone und Azokörper; noch größer ist das Additionsvermögen der Pikrinsäure, die sich auch an Kohlenstoffdoppelbindungen anlagert. Auch 100prozentige Schwefelsäure vermag sich, wie Kendall und Carpenter (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 2498) fanden, mit vielen sauerstoffhaltigen organischen Körpern verbinden, so mit Benzoe- oder Toluylsäure, Zimtsäure, Phenol und dessen Abkömmlingen, aromatischen Ketonen u. a. m. Die Verbindungen sind sämtlich fest. Die gleichen Autoren untersuchten (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 149) die Komplexe der Trichloressigsäure mit Ketonen und Aldehyden, die in großer Zahl existieren.

Die Fortschritte der analytischen Chemie im Jahre 1916 (Anorganische Chemie).

Von

E. Kindscher.

Qualitative Analyse.

Nach G. A. Le Roy (C. r., Bd. 163, p. 226—228, 1916) ist das Hydrochlorid des Hexamethyl-p-triamino-triphenylmethan ein äußerst empfindliches Reagens auf freies Chlor. Man löst 1 Teil des Amins in 10 Teilen halbverdünnter Salzsäure und füllt dann auf 100 ccm mit Wasser auf. Diese Lösung gibt mit freiem Chlor in wässriger Lösung sofort oder nach wenigen Minuten eine violette Färbung, deren Intensität von der vorhandenen Chlormenge abhängt. Die Empfindlichkeitsgrenze ist etwa $\frac{3}{100\,000\,000}$ Chlor. Gegen Nitrite ist das Reagens weniger empfindlich als Jodstärke und Spuren von Peroxyd beeinflussen das Reagens überhaupt nicht.

J. Meunier (C. r., Bd. 163, p. 332—334, 1916) verwendet zum Nachweis kleiner Selenmengen die Marshsche Probe auf Arsen, da ja selenige Säure und ihre Salze durch Wasserstoff zu Selenwasserstoff reduziert werden und dieser sich in der Hitze unter Selenabscheidung zersetzt. Man erhält also unter den gleichen Bedingungen als beim Arsen im Marshschen Apparat bei Anwesenheit von Selen eine Abscheidung, die bei einigermaßen erheblichen Selenmengen leicht an ihrer roten Färbung zu erkennen ist. Sind die Selenmengen allerdings äußerst gering, so ist der im Rohr auftretende schwache Ring nur schwer von Arsen zu unterscheiden. Leitet man nun in eine Selenlösung in der Wärme einen Strom von Schwefelwasserstoff ein und setzt etwas schweflige Säure zu, so scheidet sich dann Schwefel in sehr fein verteiltem Zustande aus, der Selen und eventuell vorhandenes Arsen in Form ihrer Sulfide mitreißt. Der Niederschlag ballt sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade und Schütteln leicht zusammen und er erscheint bei Anwesenheit von Selen braun gefärbt, während seine gelbe Farbe durch Arsen nicht verändert wird. Erhitzt man den Niederschlag nach dem Trocknen vorsichtig im einseitig geschlossenen Glühröhr, so sublimiert der Schwefel weg und das Selen verbleibt als schwarzer Rückstand.

Ein vorzügliches Reagens auf Selensäure, selenige Säure, Tellursäure und ihre löslichen Salze ist nach G. Denigès (Ann. Chim. anal. appl., Bd. 20, p. 57—61, 1915) eine Auflösung von 10 g Mercuronitrat in 10 ccm Salpetersäure (1,39) und 100 ccm Wasser. Selensäure und ihre Salze geben in Lösung mit dem halben oder gleichen Volumen des Reagenzes versetzt, einen weißen Niederschlag von Mercuroseleniat, der bei einem Gehalt der Lösung von $1\frac{0}{100}$ rasch krystallinisch wird. Selenige Säure und ihre Salze werden noch in Verdünnungen von 0,01 g pro Liter und darüber durch das Reagens gefällt. Tellursäure und ihre Salze scheiden aus Lösungen von 3—4 % einen gelben Niederschlag von Mercurotellurat ab. In der Originalarbeit gibt der Verf. die mikroskopischen Bilder der einzelnen Verbindungen. Bei Anwesenheit winziger Spuren von Selen wird die Reaktion mikroskopisch durchgeführt.

J. Clarens (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 19, p. 154—158, 1916) beschäftigte sich mit der Trennung der Metalle, deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind. Zunächst sind drei Gruppen zu unterscheiden:

1. Die neutralisierte Lösung wird mit dem halben Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierbei fallen Kupfer, Quecksilber, dreiwertiges Arsen und Antimon aus.
2. Die Mutterlauge der ersten Gruppe wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei Zinn und Wismut gefällt werden.
3. Die Mutterlauge von 2 wird nahezu neutralisiert und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei Cadmium und Blei ausfallen.

Die Niederschläge der 1. Gruppe werden zuerst mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist und schließlich mit Wasser. Dann behandelt man sie mit 10prozentiger Kalilauge, wobei As_2S_3 und Sb_2S_3 und beträchtliche HgS-Mengen in Lösung gehen. Die gelösten Sulfide fällt man mit Salzsäure aus, löst den Niederschlag von neuem in Kalilauge und erhält so eine alkalische Lösung, die nur noch Spuren von HgS enthält, die nicht mehr stören. Das ungelöste HgS vereinigt man mit dem bei der Behandlung mit Kalilauge erhaltenen Rückstand von CuS und HgS. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure schwach sauer gemacht und heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Abfiltrieren spült man den Niederschlag vom Filter, versetzt mit $1\frac{1}{2}$ Volumen konzentrierter Salzsäure und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein. Ein bleibender gelber Niederschlag zeigt Arsen an. Gibt das heiße Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser einen orangefarbenen Niederschlag, so ist Antimon zugegen. Die Trennung von CuS und HgS kann durch verdünnte Salpetersäure (1 : 1) erfolgen, in der CuS löslich ist.

Die Niederschläge der 2. Gruppe wäscht man mit Salzsäure (1 : 5), die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist und dann mit Wasser. Man behandelt hierauf mit schwach angewärmter 10prozentiger Kalilauge und löst auf diese Weise das Zinn heraus, während Bi_2S_3 ungelöst verbleibt. Die alkalische Lösung scheidet bei der Neutralisation das Zinn wieder ab, das in überschüssiger Salzsäure wieder löslich ist, während etwa noch beigemengtes As_2S_3 ungelöst verbleibt. Den Niederschlag der 3. Gruppe wäscht man mit Wasser und behandelt ihn dann auf dem Filter mit heißer verdünnter Salpetersäure. Bleisulfid ist leichter löslich als Cadmiumsulfid, das zum Schluß als gelber Körper zurückbleibt. Man löst das Cadmium in konzentrierter Salpetersäure und neutralisiert die Lösung mit Natriumcarbonat unter Zusatz von Cyankalium, wobei Bleicarbonat ausfällt, während Cadmium in Lösung bleibt.

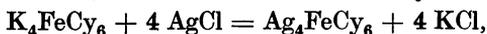
W. Vaubel und A. Knocke (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 209—210, 1916) beobachteten des öfteren, daß bei der Prüfung von Antimonflecken, wie sie mit dem Marshschen Apparate erhalten werden, mit Hypochlorit, daß diese sich im Hypochlorit lösten, und daß somit der vermeintliche charakteristische Unterschied zwischen Arsen- und Antimonflecken nicht bestand. Es zeigte sich nun bei der Überprüfung dieser Tatsachen, daß sich der positive Ausfall der Hypochloritreaktion zum Nachweis von Arsen nur dann mit Sicherheit verwerten läßt, wenn es sich um frisch bereitete Lösungen handelt, da in älteren Hypochloritlösungen anscheinend Chlorit anwesend ist, das auf Antimonflecke lösend wirkt.

Ein neues Reagens zum Nachweise von Aluminium fand F. W. Atack (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 34, p. 936—937, 1915) im Alizarin S, das mit

Aluminiumionen ein purpurrotes Salz liefert, das einen geringen Überschuß an Aluminium enthält. Nach der Formel $[\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3]_3\text{Al}$ berechnet sich der Aluminiumgehalt zu 2,76 %. Das lufttrockene Salz enthält 10 Moleküle Wasser. Zum Nachweis wird eine 0,1prozentige Alizarin-S-Lösung verwendet. Etwa 5 ccm der neutralen oder sauren Aluminiumlösung versetzt man mit 1 ccm des Reagenzes und fügt Ammoniak hinzu bis Purpurfärbung eintritt. Dann kocht man kurz auf, kühlt ab, säuert mit verdünnter Essigsäure an. Verbleibt dabei eine Rotfärbung oder ein Niederschlag, so ist Aluminium anwesend. Die roten Salze von Ca, Sr, Ba, Zn und Mg und der anderen Metalle sind in kalter verdünnter Essigsäure löslich und stören den Nachweis des Aluminiums nicht. Bei Gegenwart von Kobalt muß ein großer Ammoniaküberschuß vermieden werden, da sonst der mit Kobalt entstehende Niederschlag unlöslich ist. Nach dem Verfahren kann noch ein Teil Aluminium in 10 Millionen Teilen Wasser nachgewiesen werden. Phosphate oder Chrom, sowie Eisen, wenn letzteres nicht in verhältnismäßig großer Menge vorliegt, stören die Reaktion nicht. Ist dies aber der Fall, so kann das Eisen mit Zitronensäure in Lösung gehalten werden.

N. von Zweigbergk (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 93, p. 320—326, 1915) berichtet über die qualitative Trennung des Silbers und einwertigen Quecksilbers in Form ihrer Chloride mittels Ammoniaks. Diese Art der Prüfung gibt keinen Aufschluß über die Größenordnung der vorhandenen Mengen und versagt völlig bei im Verhältnis zum Quecksilber geringen Silbermengen infolge der Bildung von Silberamalgam. Zum Nachweis von Silber neben einwertigem Quecksilber muß man die gefällten Chloride oxydieren und kann dies entweder mit Brom oder bequemer Natriumhypochlorit und Salpetersäure vornehmen.

Ein rascher Nachweis von Chlorsilber stammt von E. Valenta (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 398, 1916). Läßt man auf Chlorsilber eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz einwirken, so setzt es sich zu Ferrocycansilber um:



das von Salpetersäure leicht zu orangerotem Ferricycansilber oxydiert wird. Brom- und Jodsilber werden hierbei nicht verändert.

A. Monnier (Ann. chim. analyt. appl., Bd. 20, p. 1—4, 1915) verwendet in der qualitativen Analyse eine Lösung von Titansesquichlorid. Durch eine 0,8prozentige Lösung von Titanchlorid werden in neutraler oder schwachsalzsaurer Lösung in der Hitze die Chloride des Platins, Iridiums und Palladiums unter Abscheidung von schwarzem Metall reduziert. Goldchloridlösung wird in der Kälte momentan reduziert und es entsteht eine im durchfallenden Lichte blaue, im auffallenden Lichte rote Flüssigkeit, die mit der Zeit einen graublauen Niederschlag gibt. Die Reaktion ist empfindlich und charakteristisch und gestattet den Nachweis von Gold in Anwesenheit von Platin und Iridium, wenn man in der Kälte in salzsaurer Lösung arbeitet. Salzsaure oder schwefelsaure Lösungen der Alkaliwolframate geben in der Kälte sofort eine intensive, charakteristische Blaufärbung, während sich Alkalinvanadate entfärben und in der Hitze eine blaßblaue Färbung annehmen. Chromate und Bichromate werden zu grünen Chromsalzen reduziert. Lösungen von Selenioxyd werden in der Kälte zu rotem Selen reduziert, während solche von Tellurioxyd in der Hitze schwarzes Tellur abscheiden. Schweflige Säure, Sulfite und Hyposulfite scheiden in der Hitze Schwefel ab.

Um bei der qualitativen Analyse der Eisengruppe in Gegenwart von Phosphaten Schwierigkeiten zu vermeiden, schlägt R. Gilmour (Chem. News, Bd. 113, p. 1 u. 13, 1916) folgendes Verfahren vor. Nach Ausfällen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe und Vertreiben des Schwefelwasserstoffs werden die Erdalkalien mit Schwefelsäure unter Zufügen von Alkohol gefällt und zur weiteren Untersuchung in die Carbonate übergeführt. Im Filtrat wird der Alkohol verjagt und mit Natronlauge und Natrium-superoxyd gefällt. Im Niederschlag wird Eisen und Phosphorsäure nach dem Lösen in Salzsäure nach der Acetatmethode getrennt und das Filtrat auf Aluminium, Chrom und Zink geprüft.

Zum Nachweis von Mangan schmilzt M. J. A. Taverne (Chem. Weekblad, Bd. 13, p. 269—270, 1916) im Reagenzrohr Kaliumchlorat. Bei Anwesenheit von Mangan im Niederschlag der Sulfide der 4. Gruppe erscheint auf Zusatz zum Kaliumchlorat die Kaliumpermanganatfärbung. Versetzt man eine Kaliumpermanganatlösung mit wenig Jodkalium und verdünnter Lauge, so tritt bereits in der Kälte die grüne Manganatfärbung auf.

Zum Nachweis von Nickel in Kobaltsalzen bedienen sich A. R. Middleton und H. L. Miller (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1705—1711, 1916) folgender Reaktion. Wird zu einer Lösung der Alkalisalze des Nickel- und Kobaltcyanids mit geringem Überschuß von Cyanid Dimethylglyoxim und dann allmählich verdünnte Silbernitratlösung zugefügt, so wird durch die Fällung von Silberargenticyanid $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, das Cyanidion entfernt und die Zersetzung des Nickelocyanidions bewirkt, wobei die Konzentration des Nickelions erhöht wird, während das Kobaltcyanidion als $\text{Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ gefällt oder nur wenig zersetzt wird. Hierbei genügt schon eine geringe Menge Dimethylglyoxim zum Fällen der geringen Nickelmengen. Zu der zu prüfenden Lösung gibt man 10prozentige Cyankaliumlösung, bis sich der gebildete Niederschlag gerade wieder löst, erwärmt und rührt nach eingetretenem Farbenumschlag 5 Minuten lang. Dann wird die Lösung mit Wasser bei 85° auf 50 ccm verdünnt, 1 ccm Dimethylglyoximlösung (1 % in Alkohol) zugefügt, und unter beständigem Rühren tropfenweise 1prozentige Silbernitratlösung zugefügt, bis sich ein bleibender Niederschlag zeigt. Bei Spuren von Nickel (0,0205 mg) trat die charakterische Rotfärbung nach 30 Minuten ein.

P. N. Raikow (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 781, 1916) stellte fest, daß Strontium- und Bariumcarbonat durch Glühen im offenen Porzellantiegel mit einem Teclubrenner keine, Calciumcarbonat dagegen sehr leicht Zersetzung erleidet und aus diesem Grunde die nach dem Glühen mit Wasser verrührte Masse der Carbonate bei Anwesenheit von Calcium Phenolphthalein rot färbt. So können noch 0,002 g Calciumcarbonat in 1 g anderer Erdalkalicarbonat nachgewiesen werden. Strontium- und Bariumcarbonat werden erst in der Gebläseflamme zersetzt.

Maßanalyse.

F. Lierbert (Chem. Weekblad, Bd. 12, p. 1088—1091, 1915) macht auf Färbungen einiger Farbstoffe aufmerksam, die mit konzentrierten Laugen und konzentrierter Schwefelsäure auftreten und den zu erwartenden gerade entgegengesetzt sind. Kalilauge 1:1 entfärbt Phenolphthalein augenblicklich, bei unmittelbar darauffolgender Verdünnung tritt die Farbe nach einiger Zeit teilweise zurück. Bei vorsichtigem Zusatz von Säure zur entfärbten

alkalischen Lösung tritt die rote Farbe in voller Stärke wieder auf. Konzentrierte Schwefelsäure gibt mit Phenolphthalein, Dimethylaminoazobenzol und Methylorange einen scheinbaren Umschlag, indem sie sich mit diesen rot bzw. gelb färbt, d. h. alkalische Reaktion zeigt. Bei Verdünnen tritt die Farbe zurück. Verf. gibt dann die Färbungen einiger Farbstoffe unter diesen Bedingungen.

J. M. Kolthoff (Chem. Weekblad, Bd. 13, p. 284–297, 1916) untersuchte den Einfluß von Neutralsalzen auf die Indikatorfärbung. Versuche wurden mit verdünnten und gesättigten Kohlensäurelösungen angestellt. Die Dissoziationskonstante von Kohlensäure wird nur wenig von Neutralsalzen beeinflusst. Ebenso verhalten sie sich in verdünnten Lösungen starker Säuren. Die Farbe einer verdünnten mit 1 ccm Stärkelösung + 1 ccm Kaliumjodat-Kaliumjodid-Lösung versetzten Kohlensäure- oder Salzsäurelösung wird durch Neutralsalze folgendermaßen beeinflusst (geordnet nach der Intensität der Farbe). NaCl, KCl, (NaNO₃, KNO₃), Mg₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄. Natriumsalze üben demnach einen größeren Einfluß aus als Kaliumsalze. Alle alkaliempfindlichen Indikatoren werden unter dem Einfluß von Natrium- und Kaliumchlorid säureempfindlicher. Auf Methylviolett üben Neutralsalze einen starken Einfluß nach der sauren Richtung hin aus. Sehr groß ist ihr Einfluß auf Kongorot; $\frac{1}{50}$ -normale mit NaCl gesättigte Schwefelsäurelösung wird durch Kongorot rot gefärbt. 1 % Natriumchlorid macht Kongorot als Indikator unbrauchbar.

Hingewiesen sei auf eine Arbeit von B. Wegscheider (ZS. f. phys. Ch., Bd. 90, p. 641–680, 1915) zur Theorie der acidimetrischen Indikatoren.

G. Bruhns (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 93, p. 312–338, 1916) kommt entgegen der Annahme Wagners auf Grund von Versuchen zu dem Schlusse, daß von einer stärkeren katalytischen Wirkung der Dichromsäure gegenüber der gewöhnlichen Chromsäure bei der Oxydation von Jodwasserstoff oder Jodkalium in saurer Lösung nicht die Rede sein kann und somit auch eine Erklärung des am Kaliumdichromat beobachteten Überwertes gegen Kaliumchromat und gegen zuverlässige Urmaße auf diesem Wege nicht zu erlangen ist. Nach allen Versuchen des Verf. kann man von einer regelmäßigen katalytischen Einwirkung von Chromsäure auf Jodwasserstoff und gebundenen Sauerstoff unter den vorliegenden Verhältnissen nicht sprechen.

Bruhns (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 93, p. 73–105, 1916) konnte feststellen, daß zunächst einmal Kaliumbichromat sich durchaus nicht so leicht chemisch rein darstellen läßt, wie man bisher angenommen hat. Weiter ergab sich aber, daß die Oxydationsvorgänge bei Dichromat und Permanganat gegenüber Jodkalium und Ferrosulfat in saurer, lufthaltiger Lösung, gleichartig verlaufen, daß also der Dichromsäure ein zu hoher Wirkungswert nicht zukommt. Es ergab sich, daß der Säurewert des Kaliumdichromats um so mehr abnimmt, je stärker die Lösung ist, daß es also als Urstoff für Säuremessung mit Phenolphthalein unbrauchbar ist. Auch ein Vergleich des Bichromats mit Oxalsäure und Permanganat ergab, daß es sich bei dem Überwert des Kaliumdichromats nicht um eine gleichmäßige, sondern vielmehr um eine den verschiedenen Proben in erheblich wechselnder Stärke zukommende Eigenschaft handelt.

A. W. C. Menzies und F. N. Mc Carthy (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 2021–2024, 1915) benutzen arsenige Säure als Normalflüssigkeit in der Alkalimetrie, indem sie gereinigtes As₂O₃ durch Abdampfen mit

Salpetersäure in Arsensäure überführen und mit einem bestimmten Volumen Wasser auffüllen. Unter Zusatz von Phenolphthalein und Bariumchlorid wird dann das Alkali mit der Arsensäure titriert.

Nach W. S. Hendrixson (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 2352 bis 2359, 1915) geben Silber, Benzoesäure und saures Natrium- und Kaliumphthalat als Ur-titersubstanzen in der Alkali- und Acidimetrie völlig identische Werte. Die Phthalate sind ihrer höheren Löslichkeit, des höheren Molekulargewichts sowie der großen Leichtigkeit der Reindarstellung wegen als Ur-titer vorzuziehen.

Kaliumhydrocarbonat hat als acidi- und alkalimetrisches Urmaß nach G. Incze (ZS. f. anal. Chem., Bd. 54, p. 585—602, 1915) den Vorzug des größeren Äquivalentgewichtes. Es ist weder an der Luft hygroskopisch noch der Verwitterung unterworfen.

Die Einstellung von Oxalsäurelösungen erfolgt nach Blanchetière (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 19, p. 300—308, 1916) am zuverlässigsten durch Fällung als Calciumoxalat in essigsaurer Lösung und darauffolgende Wägung des Calciumcarbonats, nachdem die geringe Menge des durch die reduzierende Wirkung der Filterkohle gebildeten Kalkes durch Behandlung mit Ammoncarbonat in Carbonat zurückverwandelt worden ist. Die Titerstellung auf alkalimetrischem Wege in der Siedehitze oder auf jodometrischem Wege mit Schwefelsäure als Hyposulfittiters kann gut angewandt werden. Die Herstellung der Oxalsäurelösung durch einfaches Wägen und Einstellen auf alkalimetrischem Wege in der Kälte ist unzuverlässig.

G. Bruhns (ZS. f. anal. Chem., Bd. 55, p. 23—51 u. 321—338, 1916) stellte fest, daß reine krystallisierte Oxalsäure als Ur-titersubstanz wohl geeignet ist, da sie leicht auf Unreinheiten zu prüfen und da sie sich viele Jahre unverwittert in Flaschen mit Glasstopfen hält. Sie läßt sich in Gegenwart von Alkalien mit Methylorange sehr scharf messen, wenn man mindestens die gleichwertige Menge Chlorcalcium hinzufügt. Die Fällung mit Chlorcalcium darf erst dann erfolgen, wenn die Oxalsäure mit Alkali nahezu neutralisiert ist, da sonst überschüssige Oxalsäure in erheblichem Maße von dem Calciumoxalat mitgerissen wird. Es konnte auch eine deutliche Neigung der Oxalsäure beobachtet werden, auch in sehr verdünnten Lösungen mit den Erdalkalien saure Salze zu geben. Die Bicarbonate der Erdalkalien einschließlich Magnesia lassen sich ohne weiteres mit Oxalsäure und Methylorange messen, wenn Alkalien nicht oder nur in ganz geringen Mengen zugegen sind. Die Bestimmung der Alkalien, auch in Gegenwart von Bor- oder Kohlensäure, mit Oxalsäure und Methylorange gelingt nicht nur bei Zusatz von Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid, sondern auch mit Zinksulfat, Cadmium- und Magnesiumsulfat, Blei- und Silbernitrat. Ammoniak läßt sich ebenfalls mit Oxalsäure und Methylorange unter Zusatz von Calcium- oder Bariumchlorid genau messen.

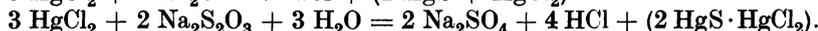
B. Brauner (ZS. f. anal. Chem., Bd. 55, p. 225—267, 1916) untersuchte die Titration mit Permanganat in stark alkalischer Lösung, insbesondere wie die Oxydationswirkung des Permanganats auf verschiedene Kationen bzw. Anionen erfolgt, wie sich das Mn^{VII} hierbei reduziert und welches die Oxydationsprodukte sind.

Für die Titration von Wasserstoffsperoxyd verwendet J. v. Bertalan (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 373—374, 1916) Stannochlorid. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit festem Kaliumhydrocarbonat und darauf

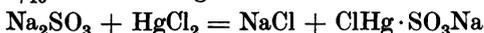
mit überschüssiger Stannochloridlösung versetzt und dann mit Stärke als Indikator mit Jod zurücktitriert.

Nach O. L. Barnebey (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 330—341, 1915) können gewisse oxydierende Agenzien in Gemischen jodometrisch auf verschiedenen Wegen bestimmt werden durch Regulierung der Konzentration der Reagenzien, besonders der Säure, der Temperatur und der Reaktionsdauer: Perjodat reagiert mit Jodid in gesättigter Borsäurelösung, die genügend Borax enthält, um die Acidität auf einem geringen Wert zu verringern unter Bildung von Jodat und freiem Jod. Jodat wirkt auf $\frac{1}{10}$ -n-Jodid in $\frac{1}{4}$ -n-Essigsäurelösung ein und das freie Jod kann titrimetrisch bestimmt werden. In $\frac{1}{5}$ -n-Salzsäure, die $\frac{1}{10}$ -n-Jodidlösung enthält, wird Bromat vollständig zersetzt und das gebildete freie Jod ist titrimetrisch bestimmbar. 6-n-Salzsäure in Gegenwart von $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{5}$ -n-Jodid zersetzt Chlorat vollkommen. Durch Alkalischemachen und nachherigem Ansäuern kann das Jod mit Thiosulfat titriert werden. Durch Kompination der verschiedenen Reaktionen können so Perjodat, Jodat, Bromat und Chlorat in Gemischen nebeneinander, sowie auch in Gegenwart von Perchlorat bestimmt werden.

Ein neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Sulfid neben Thiosulfat von A. Sander (Chem.-Ztg., Bd. 39, p. 945—947, 1915) beruht auf folgendem:

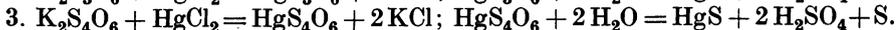
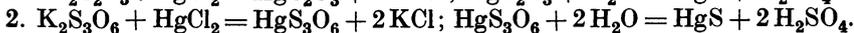


Durch Titration der Salzsäure kann man demgemäß die Menge des im Gemisch enthaltenen Thiosulfats bestimmen. Vorher bestimmt man mit Jod die Summe an Sulfid und Thiosulfat. Hierbei konnte nachgewiesen werden, daß sich Schwefelnatrium bei längerem Aufbewahren zu Thiosulfat oxydiert. Auch Thiosulfat kann man neben Sulfid und Sulfit bestimmen, indem man zunächst mit Jod die Summe (A) der Schwefelverbindungen ermittelt. In der gleichen Lösung bestimmt man dann durch Titration mit Natronlauge und Methylorange den aus dem Sulfit gebildeten Jodwasserstoff und ermittelt so die vom Sulfit verbrauchte Jodmenge (B). In einer zweiten Probe wird mit HgCl_2 unter Zugabe von Ammoniumchlorid und Methylorange mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge auf Gelb titriert.



Zur Neutralisation der aus dem Thiosulfat gebildeten Salzsäure ist doppelt soviel Alkali (C) erforderlich als bei der ersten Titration Jod für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht wurde. Der Jodverbrauch ist für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = C/2$, für das Sulfit = B und für das Sulfid = $A - (B + C/2)$.

Die Bestimmung von Trithionat neben Tetrathionat kann nach A. Sander ebenfalls mit Quecksilberchlorid in Verbindung mit dem maßanalytischen Verfahren von Eliasberg durchgeführt werden (ZS. f. angew. Ch., Bd. 29, p. 11—12, 1916):



Nach Eliasberg:

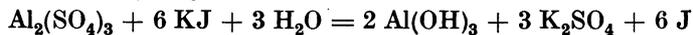


Es wird also zunächst nach Eliasberg das Gemisch maßanalytisch bestimmt. Eine zweite Probe wird mit HgCl_2 behandelt und die gebildete Schwefelsäure mit Natronlauge titriert. Nach der Umsetzung mit HgCl_2 verbraucht Tri- und Tetrathionat die gleiche Alkalimenge zur Neutralisation, während bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd der Alkaliverbrauch verschieden ist.

D. Crispo und R. W. Tuinzing (Landw. Vers.-Stat., Bd. 88, p. 131 bis 141, 1916) geben eine Phosphorsäuretitration. Die Lösung, die neben Phosphorsäure Fe, Al, Mn, Ca und Mg enthalten kann, wird mit ammoniakalischer Citratlösung und nachher mit Magnesiamixtur versetzt. Das ausgefällte Ammonmagnesiumsulfat wird nach dem Abfiltrieren in Essigsäure gelöst, die Phosphorsäure mit einer Lösung von Uranylacetat bekannter Stärke niedergeschlagen, indem der geringste Überschuß von Uran mit gelbem Blutlaugensalz nachgewiesen wird. Bei reinen Phosphorsäurelösungen kann natürlich die vorherige Abscheidung unterbleiben.

J. M. Kolthoff (Pharmaceut. Weekblad, Bd. 53, p. 909–916, 1916) oxydiert Hypophosphit mit Kaliumbromid, -bromat und Schwefelsäure und titriert das überschüssige Brom zurück.

J. Ossipow und T. Kowscharowa (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 47, p. 613–615 u. 616–624, 1915) bedienen sich zur titrimetrischen Aluminiumbestimmung folgender Reaktion:



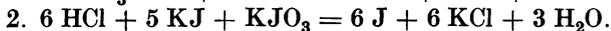
Nach Zugabe der Reagenzien wird 20–30 Minuten erhitzt. Die Lösung soll möglichst neutral reagieren.

Zur titrimetrischen Bestimmung von Zink-, Kadmium- und unter gewissen Bedingungen auch Magnesiumsalzen verwendet F. W. Sjöström (Farmaceutick Revy, p. 489–491, 1916; Apoth.-Ztg., Bd. 31, p. 453–454) folgende Beobachtung. Wird eine alkalische Lösung von Zinkchlorid, -nitrat oder -sulfat von bekanntem Alkaligehalt mit einem Überschuß von reinem säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so fällt das Zink quantitativ als Zinkperhydroxyd aus, wobei eine gewisse Menge Lauge von dem vorhandenen negativen Ion gebunden wird. Der Alkaliüberschuß wird volumetrisch bestimmt und aus der Menge der vom negativen Ion gebundenen Lauge die Menge der Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure, die anfänglich in Form des Zinksalzes vorhanden war, berechnet. War die Lösung von vornherein sauer, so muß die Säure gesondert bestimmt werden. Bei Anwesenheit von anderen Metallen und anderen Säuren ist das Verfahren nicht anwendbar.

Cadmium wird nach Enell (ZS. f. anal. Chem., Bd. 54, p. 537–546, 1916) folgendermaßen titrimetrisch bestimmt. Die Cadmiumsulfatlösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach Absitzen bei 40–50° C wird Ammonsulfat darin gelöst. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags mit ammoniumsulfathaltigem Wasser wird Filter und Niederschlag in ein verschließbares Glasgefäß übergeführt und mit 50 ccm Wasser und 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung versetzt. Nach Schütteln und Zugabe von 5 ccm 25prozentiger Salpetersäure, Filtrieren durch Watte, Nachwaschen mit Wasser wird das Filtrat mit Ammonrhodanidlösung titriert. In ähnlicher Weise kann auch Zink volumetrisch bestimmt werden.

Nach den Erfahrungen von L. Vanino und F. Hartwagner (ZS. f. anal. Chem., Bd. 55, p. 377–388, 1916) liefert die jodometrische Bestimmung

des Goldes nach Peterson (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 19, p. 59) stets zu hohe Werte. Eine Erhöhung der Brauchbarkeit erzielt man; wenn man die Salzsäure, die sich im Molekül $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ befindet, in die Reaktion mit einbezieht, indem man ein Gemenge von 5 Teilen Jodkalium und 1 Teil Kaliumjodat einwirken läßt:



Da nun das durch Salzsäure abgeschiedene Jod etwa den dritten Teil der Gesamtmenge des abgeschiedenen Jod ausmacht und die zweite Reaktion quantitativ verläuft, so wird der Fehler des Petersonschen Verfahrens auf ein Drittel verkleinert. Die Verwendung des Jodid-Jodatgemisches bedingt aber die Abwesenheit jeder anderen freien Säure.

Nach G. Rebière (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 17, p. 306—309, 1915) verschärft die cyanometrische Silberbestimmung in Gegenwart von Jodkalium, indem er in eine Flasche mit parallelen Flächen 100 ccm der zu untersuchenden Silberlösung mit 10 ccm einer Lösung (aus 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Cyankalium, 20 ccm Ammoniak und Wasser ad 100 ccm) sowie einigen Tropfen 5prozentiger Jodkaliumlösung versetzt, ein Bündel paralleler Lichtstrahlen durch die Flüssigkeit hindurchsendet und im verdunkelten Zimmer mit $\frac{1}{100}$ -n-Silbernitratlösung titriert bis zum Auftreten der charakteristischen bläulichen Opaleszenz. Von dem verbrauchten Silbernitrat ist $\frac{1}{20}$ ccm für die Endreaktion in Abzug zu bringen.

R. Schöller und A. R. Powell (The Analyst, Bd. 41, p. 124—131) verwenden die alkalimetrische Bestimmung zweiwertiger Metalle wie Magnesium, Zink, Cadmium und besonders des Kobalts und Nickels in Form der tertiären Phosphate. Dieses Verfahren gestattet eine genaue direkte Titration des Kobalts und eine Trennung vom Nickel, dessen Hauptvorteil darin liegt, daß es beide Metalle in einer der Titration direkt zugänglichen Form liefert. Nach dem Ausfällen des Kobalts als Kobaltoammoniumphosphat erhält man ein schwach ammoniakalisches Filtrat, in dem das Nickel ohne weiteres nach Moore als Cyanid titriert werden kann.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Eisen und Kupfer in derselben Lösung von G. Edgar (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 884—887, 1916) titriert Kupfer als Cuprothiocyanat mittels $\frac{1}{10}$ -n-Ammoniumrhodanidlösung und Eisen mit $\frac{1}{10}$ -n-Kaliumpermanganatlösung.

Nach G. L. Kelley und J. Br. Conant (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 341—351, 1916) lassen sich vanadinsaure Salze in schwefelsaurer Lösung mit Ferrosulfat titrieren, wenn man die Änderung der elektromotorischen Kraft einer geeigneten Zelle als Indikator benutzt. Günstige Versuchsbedingungen sind niedere Temperatur (10°), hohe Säurekonzentration und nicht zu große Vanadatmengen. Die Ergebnisse, die man so erhält, stimmen mit den Resultaten der gebräuchlichen Vanadinbestimmungsarten gut überein. Für Oxydation des Vanadin zur fünfwertigen Form eignet sich nicht Salpetersäure, dagegen Kaliumpermanganat oder Ammoniumpersulfat in Anwesenheit von Chrom.

V. Lenher und C. C. Meloche (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 66 bis 70, 1916) erkannten Zinkoxyd und Magnesiumoxyd als bestes Neutralisationsmittel bei der volumetrischen Bestimmung des Cers mittels Per-

manganats. Die Verwendung von Borax und Natriumbicarbonat ergab ziemlich gute Resultate. Obgleich Natriumcarbonat ebenfalls gute Ergebnisse liefert, ist es doch zur Neutralisation wenig geeignet. Die Bestimmung eignet sich auch zur Bestimmung von trivalentem neben tetravalentem Cer.

H. J. Hamburger (Biochem. ZS., Bd. 71, p. 415–463, 1915; vgl. dazu Bd. 74, p. 414–415, 1916) arbeitete die Abscheidung des Kaliums als Kaliumnatriumkobaltnitrit zu einem volumetrischen Verfahren um. Auf die Gesamtflüssigkeit sollen etwa 3,9 % Kobaltnitrat kommen. 1,5 ccm des Reagensgemisches gibt man zu 5 ccm der kaliumhaltigen Lösung bei Zimmertemperatur. Enthält die Lösung mehr als 0,02 g Kalium, so ist mehr Reagens anzuwenden, gleichzeitig aber die Kaliumlösung entsprechend zu verdünnen. Man läßt 16 Stunden bei 37° C stehen, anfangs unter zeitweiligem gelinden Schütteln. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur füllt man trichterförmige kalibrierte Röhrchen und zentrifugiert. Der kalibrierte Teil des Röhrchens enthält 0,05 ccm und ist in 100 Teile geteilt. Die Tourenzahl der Zentrifuge beträgt 3000. Große Natriummengen sind ohne Einfluß, ebenso wie solche von Calcium, Magnesium und Schwefelsäure. Störungen ruft Phosphat hervor, wenn mehr als 0,006 g P₂O₅ zugegen sind, diese müssen also vorher entfernt werden.

Gewichtsanalyse.

Nach F. Pisani (C. r., Bd. 162, p. 791–793, 1916) fällt Thoriumnitrat aus Lösungen von Alkalifluorid, die mit Essig- oder Salpetersäure schwach angesäuert sind, einen gelatinösen, stark voluminösen, sich rasch absetzenden Niederschlag von Thoriumfluorid ThFl₄·4 H₂O. Hierbei sind große Reagensüberschüsse zu vermeiden, da der Niederschlag hierin etwas löslich ist. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt etwa 0,01 g Fluor pro 100 ccm Lösung. Den Niederschlag überführt man am besten durch Glühen in Thoriumoxyd und wägt dieses. In Wasser unlösliche Fluoride schmilzt man vorher im Platintiegel mit Soda, nimmt mit Wasser auf, neutralisiert mit Essigsäure, säuert schwach an und fällt in der Kälte mit Thoriumnitrat. Phosphorhaltige Fluoride, Calciumfluorid und Kryolith schmilzt man mit Kieselsäure und Sodagemisch und entfernt die Phosphorsäure wie gewöhnlich. Auch Kieselfluorwasserstoffsäure wird in schwach salzsaurer Lösung durch Thoriumnitrat selbst in Gegenwart von Cer, Lanthan und Didym in der Kälte vollständig gefällt. Sie ist daher auch ein vorzügliches Reagens zum Nachweis von Thorium.

V. Lenher und E. Truog (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1050 bis 1063, 1916) stellten fest, daß bei der Bestimmung von Kieselsäure eine Dehydratation über 110° und zu langes Erhitzen größerer Mengen zu Fehlern führt.

Beobachtungen W. Blums (Journ. of the Washington Acad. of Sciences, Bd. 6, p. 421–422, 1916) mit einer Wasserstoffelektrode und geeigneten Indikatoren zeigten, daß die Fällung des Aluminiumhydroxyds durch Ammoniak eine vollständige ist bei $[H^+] = 10^{-6.5} - 10^{-7.5}$ also bei Punkten, die angenähert durch den Umschlag von Methylrot und Rosolsäure angezeigt werden. Zur Lösung die auf 200 ccm 5 g Ammonchlorid oder die äquivalente Menge Salzsäure enthält, gibt man Methylrot. erhitzt zum Sieden, versetzt tropfenweise mit Ammoniak bis zur deutlichen Gelbfärbung und kocht dann

noch 1–2 Minuten. Ausgewaschen wird mit heißen Lösungen von 2% Ammonchlorid oder Ammoncarbonat. Nach Veraschen im Platintiegel wird 5 Minuten geglüht, im bedeckten Tiegel erkalten gelassen und dann schnellstens gewogen.

Eine Trennung des Aluminiums vom Beryllium läßt sich nach H. D. Minning (Am. Journ. Science, Silliman [4], Bd. 40, p. 482–485, 1915) unter Verwendung von Acetylchlorid in Aceton durchführen. Die durch Eindampfen konzentrierte Chloridlösung wird unter Kühlen tropfenweise mit dem Acetylchlorid-Acetongemisch (1 : 4) versetzt. Das ausgefallte wasserhaltige Aluminiumchlorid wird in einem gewogenen Platin-Siebteigel mit dem Fällungsgemisch gewaschen und durch Glühen in das Oxyd verwandelt. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt; das Aceton durch Erwärmen vertrieben und das Beryllium in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt. Wird bei der Aluminiumfällung zuviel Fällungsmittel zugegeben, so scheidet sich auch Berylliumchlorid aus und es empfiehlt sich daher eine zweimalige Fällung des Aluminiums.

Nach F. Chancel (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 19, p. 59, 1916) ist für die elektrolytische Bestimmung des Zinks eine möglichst gleichmäßige Stromdichte an der Kathode und eine ziemlich konstante Acidität der Lösung erforderlich. Nicht mehr als 0,3 g Zink werden daher mit 1,5 g Schwefelsäure und ca. 2 g Salpetersäure behandelt und die Lösung bis zum völligen Verschwinden der Salpetersäure eingedampft. Die Zinksulfatlösung wird in Gegenwart von Methylorange mit Ammoniak neutralisiert, mit 0,25 ccm Schwefelsäure angesäuert und pro 0,1 g Zink mit 0,2 g Natriumformiat versetzt. Gesamtvolumen 30 ccm. Die Elektrolyse erfolgt in mäßiger Wärme am besten mit einer amalgamierten Kathode (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 13, p. 74, 1913). Die Elektrolyse ist in 2–3 Stunden bei einer Stromstärke von 4–5 Ampère pro qdm Kathodenfläche beendet.

Ein Trennungsverfahren von Zinn und Wolfram wurde von E. Dittler und A. von Graffenried (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 681–682, 1916) ausgearbeitet. Danach sind 1 g Substanz mit 6–8 g Natriumsuperoxyd bisbeinahe zum Festwerden der Schmelze bei voller Flamme des Teclubrenners im Eisentiegel aufgeschlossen und die noch warme Schmelze im Becherglas mit destilliertem Wasser gelöst. Lösung samt Rückstand wird auf 500 ccm gebracht und 250 ccm für Wolframbestimmung verwendet, die nach der Mercuronitratmethode erfolgt. Für die Zinnbestimmung genügen 200 ccm. Die Trennung gründet sich darauf, daß die Wolframsäure durch Phosphorsäure in die wasserlösliche komplexe Phosphorwolframsäure verwandelt wird, die sich aus dem Zinnsulfidniederschlag leicht auswaschen läßt. Ein Vorteil der Methode liegt auch darin, daß die Lösung kein Zink enthält, das sonst zur Reduktion der Wolframsäure verwendet wird. Die Lösung wird also mit einer konzentrierten Lösung von Natriumphosphat in Wasser versetzt und angesäuert. Entsteht hierbei eine leichte Trübung, so handelt es sich um Kieselsäure. Löst sich die Trübung aber nicht, so liegt Zinnsäure vor. Es wird nun bis zum Zerstören des Natriumsuperoxyds gekocht und dann in der Siedehitze und nachherigem Verdünnen das Zinn als Sulfid gefällt und später entweder als Zinnsäure oder elektrolytisch bestimmt.

Nach E. P. Schoch und F. M. Crawford (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1682–1683, 1916) läßt sich Silber aus ammoniakalischer Silberchloridlösung zu 99,6% durch Elektrolyse in guter Form abscheiden, wenn

man die Leitfähigkeit der Lösung durch Zusatz von Ammoniumchlorid erhöht und bei gewöhnlicher Temperatur mit geringer Stromdichte arbeitet. Anfangs verwendet man 0,35 Ampère bei einer Spannung zwischen den Elektroden von 1,1 Volt, später, wenn der Strom auf 0 zurückgegangen ist, 1,3–1,4 Volt. Zur Bestimmung des in der Lösung verbleibenden Silberrestes gibt man zur Lösung nach 25–30 Minuten Elektrolysendauer 3 g krystallisierte Oxalsäure und soviel konzentrierte Salzsäure, daß schwachsaure Reaktion eintritt. Nach weiteren 20 Minuten ist dann alles Silber abgeschieden.

Eine elektroanalytische Bestimmung und Trennung der Metalle der Kupfer-Zinngruppe wurde von E. P. Schoch und D. J. Brown (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1660–1681, 1916) angegeben. Sie fanden, daß Antimon, Kupfer, Blei, Zinn und Cadmium quantitativ aus salzsaurer Lösung abgeschieden werden können, wenn geeignete Reduktionsmittel anwesend, Stickoxyde oder Salpetersäure aber abwesend sind. Man geht von soviel Substanz aus, daß man von jedem Bestandteil $\frac{1}{10}$ – $\frac{2}{3}$ g erhält, fügt 8–12 ccm konzentrierte Salzsäure und ebensoviel Wasser zu, gibt 2 g Hydroxylaminchlorhydrat zu, erhitzt auf 70°, verdünnt auf 150–200 ccm und elektrolysiert im Apparat von Sand und Fischer. Arsen muß vorher durch Destillation entfernt werden. Sind die Chloride von Hg^I, Ag, Au und Pt anwesend, so verdünnt man nicht so stark, filtriert, wäscht den Niederschlag aus und verdünnt Filtrat + Waschwasser weiter bis auf 150–200 ccm. Aus der so erhaltenen Lösung werden zunächst mit der geringsten elektromotorischen Kraft Wismut, Kupfer und Antimon abgeschieden; dann folgen Zinn und Blei und zuletzt wird Cadmium abgeschieden. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Eine Arbeit über die Löslichkeit der Sulfate des Baryums, Strontiums, Calciums und Bleis in Ammonacetatlösung bei 25° und eine Kritik der Trennungsmethode dieser Salze mittels Ammoniumacetatlösung stammt von J. W. Marden (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 310–316, 1916).

Zum Schlusse sei noch auf eine Arbeit von A. Quartaroli (Gazz. chim. ital., Bd. 45 II, p. 406–423, 1915) hingewiesen über die Anwendung der magnetischen Eigenschaften bei quantitativen Analysen. Man braucht einen Elektromagneten mit einem Intensitätsfeld von 15000–20000 Gauß. Die Methode beruht darauf, daß auch ziemlich konzentrierte Lösungen der Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- und anderer Salze, die diamagnetisch sind im allgemeinen eine magnetische Verteilung zeigen, die von der des Wassers kaum abweicht, während der Unterschied zwischen der Verteilung konzentrierter Lösungen magnetischer Salze und der Verteilung des Wassers hunderte Male größer ist.

Bücherbesprechungen.

Aug. Föppl, „Vorlesungen über technische Mechanik“, in sechs Bänden. Erster Band: Einführung in die Mechanik, 5. Auflage, Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1917. XVI u. 431 S.

Der Physiker ist gewohnt, die Mechanik als Grundlage und einleitendes Kapitel der mathematischen Physik anzusehen. Er wird daher beim Anblick eines sechsbändigen Werkes über diese Disziplin überrascht sein, wenn ihm dieses trotz seines bedeutenden Umfanges nicht zunächst mit dem ganzen kanonischen Formelapparat entgegentritt. Aber Verf., der für Techniker schreibt, betrachtet die Mechanik bewußt als einen Teil der Experimentalphysik. Da dieser Standpunkt unbestreitbar ebenso berechtigt ist wie der von den reinen Physikern eingenommene, wenn man nur die Verschiedenheit der Zwecke berücksichtigt, so ist es müßig, auf Vorzüge oder Mängel der Darstellung, die sich hieraus ergeben, aufmerksam zu machen. Referent muß sich vielmehr damit begnügen, die charakteristischen Eigentümlichkeiten der technischen im Gegensatz zu der nur physikalischen Behandlungsweise der Mechanik kurz anzudeuten.

Soweit überhaupt mathematische Hilfsmittel benutzt werden, sind die geometrischen vor den analytischen stark bevorzugt. Dem zeichnenden Techniker liegen eben die ersteren weit näher. So wird in der Lehre von der Reibung vom Reibungskreis und Reibungskegel eingehender Gebrauch gemacht. Auch die stark hervortretende Vektoranalysis ist ja halbe Geometrie. Dem Stoß wird ein verhältnismäßig breiter Platz eingeräumt, da gewisse unregelmäßige und kurz dauernde Kraftwirkungen wie die Wirkungsweise der Ramme und des Beils den Physiker wegen ihrer Unbestimmtheit abschrecken, dem Techniker, dem das Material durch das praktische Bedürfnis aufgedrängt wird, aber unentbehrlich sind. Dies hat zur Folge, daß der Leser das Zeitintegral der Kraft als Hilfsmittel der Behandlung solcher Erscheinungen besser kennen lernt, während es sonst hinter dem Wegintegral (Arbeitsleistung) allzusehr zurücktritt.

Am auffälligsten macht sich der spezifisch technische Charakter des Buches in der Behandlung der Reibung bemerkbar. Schon bei der Einführung des instabilen Gleichgewichts wird auf eine Stabilisierung durch Reibungsvorgänge in gewissen Fällen aufmerksam gemacht. Die Maschine im elementaren Sinne wie Zahnräder und Schrauben, die die Faktoren des konstanten Produkts Kraft \times Weg abzuändern gestatten, sind sonst gewöhnlich die ersten Beispiele rein mechanischer Energieumwandlung ohne Verlust. Und doch behandelt Verf. sie erst im Kapitel über die Reibung, indem er gerade diesen Energieverlust als wesentliche Eigentümlichkeit des Vorgangs ansieht. Sehr mit Recht von seinem Standpunkt aus; denn wann etwa eine Schraube selbstsperrend ist, kann nur unter Berücksichtigung der Reibung ermittelt werden; und was würde denn in der Praxis eine nicht selbstsperrende Schraube nützen? In der Elastizitätslehre werden die irreversiblen reibungsähnlichen Vorgänge gleich von vornherein mit eingeführt; das ganze Kapitel heißt „Elastizität und Festigkeit“.

Dem technischen Bedürfnis erhöhter Anschaulichkeit und korrektionsmäßiger Berücksichtigung komplizierter Nebenerscheinungen kommt die Einführung von Begriffen wie der reduzierten Masse beim exzentrischen Stoß oder des Massendruckes beim Dampfmaschinengestänge entgegen.

Daß die Beispiele überall der Praxis entnommen und daher komplizierter sind als in der reinen Mechanik, kann nicht wundernehmen. Verf. verläßt sich hierbei wie auch sonst vielfach auf das ausgebildete Anschauungsvermögen seiner Leser und hält es nicht für nötig, Begriffe wie Wirbel und die verschiedenen Arten der elastischen Beanspruchung, die bei anderen Autoren einen ziemlichen mathematischen Apparat erfordern, weiter zu definieren. Dies mag zum Teil auch damit zusammenhängen, daß ein Einführungsband wie der vorliegende gleichzeitig auch als eine Art Zusammenfassung des ganzen Werkes angesehen werden kann und daß bei einem reiferen Leser die mehr oder weniger vollständige Kenntnis der übrigen Bände vorausgesetzt wird.

Der Physiker wird jedenfalls das vorliegende Sammelwerk über technische Mechanik mit großem Nutzen zur Erweiterung seines Gesichtskreises lesen. Byk.

„*Die Biochemie in Einzeldarstellungen.*“ Herausgegeben von **Aristides Kanitz**. Berlin. Gebr. Bornträger. 1915 u. 1916.

I. Aristides Kanitz, Temperatur und Lebensvorgänge.

II. F. Röhmann, Über künstliche Ernährung und Vitamine.

III. M. Siegfried, Über partielle Eiweißhydrolyse.

Die drei bisher erschienenen Bände der neuen Sammlung machen einen ausgezeichneten Eindruck.

Zunächst die Arbeit von Kanitz. Ein großes Material, an dem der Verf. selbst erheblich mitgearbeitet hat, ist hier zusammengetragen und übersichtlich und kritisch zusammengestellt. Eine solche Monographie fehlte bisher. Es scheint, daß nichts vergessen ist, was zur Frage gehört: vom Einfluß der Temperatur auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bis zu den kompliziertesten physiologischen Vorgängen, dem Einfluß auf die Lebensdauer. Die Entwicklung und das Wachstum. Das Buch verdient viele Leser, besonders auch, da es auf Gebiete aufmerksam macht, an denen viele achtlos vorbeigehen.

Röhmanns Buch ist ein polemisches. An Hand einer reichen Literatur und eigener Versuche und Überlegungen wendet er sich gegen die Vitaminlehre, die neuerdings in etwas übertriebener Weise Verbreitung gefunden hat, obgleich ihre Grundlagen noch durchaus nicht so sichergestellt erscheinen. „Unvollständige“ Eiweißstoffe können durch Ergänzungsstoffe vollwertig gemacht werden, eine Vitaminannahme ist durchaus nicht notwendig, auch „Avitaminosen“ gibt es nicht. Wenn auch über alle diese Dinge noch keine Klarheit herrscht und man weder der einen noch der anderen Seite ganz recht geben kann, ist das Lesen des Röhmannschen Buches jedenfalls sehr lohnend. Es bildet ein Gegengewicht gegen die Überschätzung mancher Ergebnisse, es ist gut geschrieben und enthält die einschlägige Literatur anscheinend ziemlich vollständig.

Die Siegfriedsche Monographie endlich gibt ein übersichtliches Bild über ein Gebiet, an dem der Verf. selbst in hervorragender Weise mitgearbeitet hat. Es ist flüssig und anschaulich geschrieben und dürfte seinen Zweck sehr gut erfüllen.

Alle Bände haben Autoren- und Sachregister. Hoffentlich stehen auch die weiteren Darstellungen auf der Höhe der bisher erschienenen.

Pincussohn.

Löffl, V. K. — „*Die chemische Industrie Frankreichs.*“ Eine industriegewirtschaftliche Studie über den Stand der chemischen Wissenschaft und Industrie in Frankreich. Bd. XXIV der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von W. Herz. 312 Seiten mit 15 Kurven. 1917. F. Enke, Stuttgart. 10 M.

Eine eingehende Studie über die chemische Industrie Frankreichs in deutscher Sprache fehlte bisher, was denjenigen kaum in Erstaunen versetzen wird, der weiß, daß auch in Frankreich eine moderne Arbeit über die Entwicklung der chemischen Industrie unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Verhältnisse nicht vorhanden ist. Der Verf., der längere Zeit in Frankreich tätig gewesen ist, hat nun versucht, diese Lücke auszufüllen. So sehr ein solcher Versuch an sich jede Anerkennung verdient, so scheint dem Referenten doch noch mit der Arbeit des Münchener Chemikers Löffl das letzte Wort über die chemische Industrie Frankreichs nicht gesagt zu sein. Der Verf. ist sich übrigens anscheinend selbst auch gewisser Mängel seiner Studie bewußt, die trotzdem in ihrer Bedeutung als Materialsammlung nicht im geringsten unterschätzt werden soll. Viele Einzelheiten historischer und wirtschaftlicher Natur wird man in dem Buche finden, aber die Entwicklung der letzten Jahre läßt leider doch ein Material, das sich statistisch beispielsweise vor allem auf die beiden Jahre 1910 und 1911 stützt, für die Zukunft wenig beweiskräftig erscheinen. Daß der Verf. der Politik wenig Raum vergönnt hat, ist jedenfalls sehr verständlich. Die Zeit ist für Propezeigungen ja heute auch nichts weniger als günstig anzusehen. Der Verf. behandelt die chemische Industrie im weiteren Sinne einschließlich Bergbau, Hüttenwesen und landwirtschaftliche Gewerbe. Eine reichhaltigere Wiedergabe von Zitaten wäre übrigens für künftige Arbeiten zweifellos sehr erwünscht gewesen, um so mehr als dem Umfange nach die verschiedenen Abschnitte erhebliche Unterschiede aufweisen. Vielleicht unternimmt es der Verf. später einmal selbst, seine Studie zu einem Standardwerk über die chemische Industrie Frankreichs umzuarbeiten. H. Großmann.

Wegener, Alfred, Dr. — „*Die Entstehung der Kontinente und Ozeane.*“ Sammlung Vieweg, Heft 23. Braunschweig 1915. 90 Seiten, 20 Abbild. 3,20 M.

Der durch seine Gebokoroniumuntersuchungen bekannte Marburger Forscher faßt in dem vorliegenden Werkchen das Material für seine „Horizontalverschiebungshypothese“ (1913) zusammen und gibt in hervorragend anschaulicher Weise ein Stück Erdgeschichte, das in der geradezu fesselnden Art wie die Darstellung durchgeführt wird, die weitesten Kreise interessieren dürfte.

Die seit langem entdeckte Tatsache, daß die Westküste Europas mit der Ostküste Amerikas Eigenarten teilt, welche das Versinken einer verbindenden Landbrücke vermuten ließen, zieht Verf., zusammen mit der auffallenden Parallelität der Küstenkonturen dieser beiden „Kontinentalschollen“ zu einer anfangs bizarr anmutenden, später natürlich und selbstverständlich erscheinenden Hypothese heran. Die Erdteile sollen im Tertiär, also vor rund einer Million Jahren, noch im Zusammenhang gestanden haben, dann durch unbekannte Kräfte von Süden nach Norden aufgespalten sein, so daß Amerika nunmehr ganz allmählich wie eine krystallinische Kruste auf einer tieferen Erschicht, dem sehr zähflüssigen „Sima“, schwimmend, abtreiben konnte. Zahlreiche Beweise, so z. B. die dabei stattfindende Aufstülpung des Andengebirges am Westrande der wandernden Scholle, die

Schlichtheit, d. h. die gleichmäßige Tiefe der Ozeane, deren Boden von eben jener Simaschicht gebildet wird, bringen mit logischer Schärfe ein einheitliches Gesamtbild zustande, das fast die Schwierigkeiten vergessen läßt, mit der einerseits die einzelnen Argumente gesammelt wurden, und die andererseits zur vollständigen Festigung der Hypothese noch zu überwinden sind.

J. Eggert.

Fonrobert, Ewald. — „*Das Ozon.*“ Bd. IX der Sammlung „*Chemie in Einzeldarstellungen*“ herausgegeben vom Prof. Dr. J. Schmidt. 282 Seiten mit 1 Abbildung im Text. Stuttgart 1916. F. Enke. 10,80 M.

Eine zusammenfassende Darstellung der sehr zerstreuten Literatur über das Ozon, die bisher fehlte, hat der als Assistent am chemischen Institut der Universität Kiel tätige Verf., der sich früher an den bekannten Harriesschen Ozonarbeiten beteiligt hat, in sehr dankenswerter Weise mit dem vorliegenden Buche geliefert. Die Wissenschaft vom Ozon ist besonders auf dem Gebiete der organischen Chemie jetzt an einem gewissen Abschluss gelangt, dagegen wird auf dem Gebiete der physikalischen Eigenschaften des Ozons und vor allen in bezug auf die technische Verwertung dieses interessanten Gases dauernd angestrengt von verschiedenen Forschern gearbeitet.

Da der Verf. seine schwierige Aufgabe auch mit sachverständiger Kritik in Angriff genommen hat, so verdient seine Arbeit, die besonders die deutsche Literatur sehr eingehend bis Ende 1915 berücksichtigt, während die letzten ausländischen Arbeiten zum Teil nur in Form von Referaten zur Berücksichtigung gelangen konnten, jedenfalls grosse Anerkennung, um so mehr, als der Verf. auch weiterhin bestrebt ist, seine Arbeit durch Berücksichtigung aller neueren Arbeiten, die bei einer eventuellen Neuauflage ebenfalls in Zusammenhang dargestellt werden sollen, fortzusetzen. Die ausführlichen Sach- und Autorenregister verdienen noch besonders hervorgehoben zu werden.

H. Grossmann.

Glikin, W. — „*Methodik der Stoffwechselanalyse.*“ Ein Handbuch zum Laboratoriumsgebrauch. Mit einem Vorwort von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. N. Zuntz. 407 Seiten mit 44 Abbildungen im Text. 1916. G. Thieme. Leipzig.

Der Verf. dieses Buches hat sein Erscheinen nicht mehr erlebt, da er einem chronischen Leiden erlag, als der Satz nahezu vollendet war. Der Berliner Physiologe N. Zuntz hat als langjähriger Lehrer seines von ihm hochgeschätzten Mitarbeiters im Verein mit Freunden die definitive Drucklegung dieses Werkes besorgt, das nach den einleitenden Worten von Zuntz die ausserordentliche Belesenheit und Geschicklichkeit der Darstellung Glikins sowie sein hohes Mass praktischer Erfahrungen beweist. Die einzelnen Kapitel enthalten die Darstellung der analytischen Bestimmungsmethoden der verschiedenen Nahrungsstoffe, die Untersuchungsmethoden der Fette, über die Glikin bereits früher ein sehr umfangreiches Werk veröffentlicht hat, die Analyse der Mineralstoffe und die wichtige Artenanalyse, die Methodik der Verbrennungswärmen, die organische Elementaranalyse, Blut, Blutplasma und Serum, Blutfarbstoffe, Galle und Gallenfarbstoffe; Verdauung, die Muskeln, Milch, Ei, die Stoffwechselprodukte im Harn und Kot. Stichproben zeigten, dass der Verf. ein sehr brauchbares Werk geliefert hat, dessen praktische Benutzung im Laboratorium natürlich erst einen ganz sicheren Anhalt über seine allgemeine Verwendbarkeit ermöglichen kann. Die Ausstattung ist jedenfalls sehr zu loben.

H. Grossmann.

Die Fortschritte der Photochemie im Jahre 1916.

Von

M. Blaschke.

Die Plancksche Hypothese des Vorhandenseins einer Nullpunktsenergie in den chemischen Atomen erweiterte in letzter Zeit W. Nernst (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 83, 1916) unter der Annahme, daß auch ohne Vorhandensein strahlender Materie der Lichtäther mit Strahlung erfüllt und dieser atomistischer Struktur sei. Die Nullpunktsenergie in den körperlichen Atomen ist aber nach L. Zehnder elektrischer Natur und ebenso die im Lichtäther steckende Energie des Hin- und Herbückens der Ätheratome (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 181, 1916).

Zur Planckschen Strahlungsformel führen nach A. Einstein drei die Aus- und Einstrahlung betreffende Hypothesen, für die Quantentheorie spricht auch der Umstand, daß das für die Ausstrahlung angenommene statistische Gesetz nichts anderes ist als das Rutherford'sche Gesetz des radioaktiven Zerfalls und sich in gewissen Fällen eine Identität ergibt mit der zweiten Grundhypothese von Bohrs Theorie der Spektra. Eine Einheitlichkeit der Theorie scheint möglich zu sein, durch Ersetzen der elektromagnetisch-mechanischen Betrachtungen bei der Ableitung der Planckschen Gleichung (Beziehung zwischen Strahlungsdichte und Resonatorenenergie) durch quantentheoretische Betrachtungen über die Wechselwirkung von Materie und Strahlung (A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges., p. 318, 1916). Überträgt man die Betrachtungen über Quantentheorie und Strahlung auf Fälle, welche dem photochemischen Äquivalenzgesetz gehorchen, so kann man folgende annehmen: fast alle Moleküle eines Gases befinden sich im Zustande Z_n , im Zustande Z_m sei das Molekül außer zu $Z_m \rightleftharpoons Z_n$ (das Molekül geht aus dem Zustand Z_m in den von Z_n über durch Emission von Strahlung bestimmter Frequenz und umgekehrt von $Z_n \rightleftharpoons Z_m$ durch Absorption von Strahlung) noch zu einem „chemischen“ Elementarvorgang fähig, zu einem monomolekularen Zerfall, und die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Zerfalls sei groß gegenüber der Geschwindigkeit der Reaktion $Z_m \rightleftharpoons Z_n$.

Wird dieses Gas mit wirksamer Frequenz bestrahlt, so kehren beständig Moleküle aus $Z_n \rightleftharpoons Z_m$ über, wenige kehren in den Zustand von Z_n zurück und die meisten erleiden den chemischen Zerfall unter Absorption einer gewissen Strahlungsenergie. Die Lichtabsorption führt also nicht direkt, sondern über den Quantenzustand Z_m zum Molekülzerfall, und es ist kein Unterschied zwischen einer chemisch wirksamen und einer chemisch unwirksamen Strahlungsabsorption, Lichtabsorption und chemischer Vorgang erscheinen vielmehr als selbständige Vorgänge.

Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen behandelt nun E. Warburg

(Chem.-Ztg., p. 236, 1916) die Photolyse des Bromwasserstoffs, welche durch die Wellenlänge $\lambda = 0,209$ und $0,253 \mu$ dem Einsteinschen Äquivalenzgesetz folgt. Die photochemische Wirkung nimmt zu für die Einheit absorbiertes Strahlungsenergie mit wachsender Wellenlänge im angenäherten Verhältnis wie es die Theorie fordert. Zutreffen kann das Gesetz nur dann, wenn die Arbeit, welche die Zersetzung des Moleküls erfordert, kleiner ist als das Quantum der zersetzenden Strahlung. Dies trifft zu für die Photolyse des Bromwasserstoffs durch $\lambda = 0,209$ und $0,253$, nicht aber für diejenige von Ammoniak durch $\lambda = 0,209$ und von Sauerstoff durch $\lambda = 0,253$ und daraus erklären sich die Abweichungen dieser vom Gesetz. Die Störungen photochemischer Gasreaktionen führen Weigert und Bodenstein (ZS. f. phys. Ch., p. 189, 223, 1915) zurück auf Einflüsse der Gefäßwände, Lichtabfall im System, ungenügend rasche Verteilung der Reaktionsprodukte durch Diffusion u. a. m. Das Vorhandensein von Wasserstoff z. B. stört sehr die Ozonzersetzung und innerhalb einer Stunde findet im Dunkeln keine merkliche Reaktion zwischen Wasserstoff und Ozon statt. Bei Bestrahlung wird gleichzeitig $2 O_3 = 3 O_2$ und $H_2 + O_3 = H_2O + O_2$, und zwar überwiegt bei großem H_2 -Überschuß die mit Kontraktion verbundene Wasserbildung, bei großem O_3 -Überschuß die mit Dilatation verbundene Ozonzersetzung. Ist H_2 nicht vorhanden, so beschleunigen geringe H_2 -Zusätze den relativ langsamen photochemischen Ozonzerfall und Messungen des Reaktionsverlaufs bei verschiedenen H_2 -Konzentrationen ergaben, daß der Effekt zweier gleichzeitig verlaufenden photochemischen Reaktionen nicht durch die Summe der Effekte der Einzelvorgänge darzustellen ist.

Untersuchungen aber über die Dauer der im Lichte erworbenen Aktivität des Chlors im Dunkeln zeigten, daß $1/1600$ Sek. oder vielleicht noch etwas weniger genügen, um diese im Licht entstandene Aktivität vollkommen zum Abklingen zu bringen, und daß es eine Aktivität des Chlors von nennenswerter Dauer nicht gibt (ZS. f. Elekt., p. 202, 255, 1916). Läßt man nämlich reines Chlor von veränderlicher Strömungsgeschwindigkeit durch ein weites belichtetes Glasrohr gehen und dann durch eine enge Kapillare von schwarzem Glas, in die in kurzer Entfernung vom belichteten Gefäß ein Strom von Wasserstoff seitlich einmündet, so ergeben sich folgende Größen:

1. Die Zeit zwischen Belichtung und Beimischung des Wasserstoffs aus der Strömungsgeschwindigkeit, und dem Volumen der schwarzen Kapillare;
2. der Grad der Umsetzung und damit der Grad der Aktivität des Chlors aus der Analyse des eintretenden Gases.

Weitere Arbeiten siehe unter III, 4 der halbm. Literaturverz. der „Fortschritte der Physik“, 15. Jahrg., 1916.

Im folgenden sind die hauptsächlichsten neueren Arbeiten kurz erwähnt über die chemischen Wirkungen des Lichtes, Lichtempfindlichkeit, Absorption, Spektre u. dgl.

Wird Chlorwasser der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, so ist nach A. Benrath (ZS. f. wiss. Phot., p. 238, 1915) die Zunahme der Konzentration des HCl und der Leitfähigkeit proportional zu setzen der Abnahme der Chlorkonzentration. Belichtung von Indican führt bei Gegenwart von Spuren von Eisen-, Mangan-, Uransalzen als Katalysatoren zu

Indigo, auch bei Gegenwart von organischen Stoffen, welche mit diesen Metallsalzen in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten (C. Neuberg und E. Schwenk, Biochem. ZS., p. 219, 1915). Wie unter der Einwirkung des Lichtes auf die Eiweißkörper der Linse und des Blutes aus leichtlöslichen schwerlösliche Substanzen werden, so wird dies auch in der Pflanze ähnlich vor sich gehen und das Chlorophyll als Photokatalysator wirken, wie es bei Paramäcien und Blutkörper und Blutserum der Fall ist (Fr. Schanz, Biochem. ZS., p. 406, 1915). Zu diesen Photokatalysatoren für die Eiweißkörper des Blutes (bisher waren es Traubenzucker, Aceton und Alkohol) kommen noch Milchsäure, Harnstoff und Hämatoporphyrin. Auch Farbstoffe zeigen solche Wirkungen (Münch. med. Wochenschr., p. 1315, 1915); wirksame Katalysatoren sind ferner Mineralsalze, und verschiedene Mineralwässer zeigen sich an Blutserum als negative Katalysatoren. Durch die Wirkung des Lichtes auf Mischungen von Ferrocyankalium und p-Nitrosodimethylanilin scheint nach W. Gallenkamp (Chem.-Ztg., p. 235, 1916) ein Katalysator aus dem Ferrocyankalium freigemacht zu werden, welcher aus der p-Nitrosolösung einen Körper erzeugt, durch den aus dem Ferrocyankalium Berlinerblau abgespalten wird. Eine Mischung der obengenannten Lösungen ist ungemein lichtempfindlich und ändert unter der Einwirkung des Lichtes ihre Farbe von gelb in grün und entfärbt sich durch einfaches Kochen. Vermutlich wird die Färbung bedingt durch kolloidales Berlinerblau, denn verdünnte kolloidale Berlinerblaulösungen werden durch Erhitzen farblos.

Von der 10-Bromphenanthren-3-oder-6-sulfosäure existieren zwei Formen und bei Belichtung geht die eine in die andere über. H. Sandquist (Arkiv Kemi, Nr. 17, 1915) nennt es eine hochviskose **lichtempfindliche** Wasserlösung zweier starken Säuren. In einer gewissen Beziehung steht die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide zu ihrer geringen Löslichkeit (Lüppo-Cramer, Kolloid-ZS., p. 152, 1915), denn nach Verlusten von Cl_2 im Licht ist das Ag im AgCl fast gelöst und dadurch einer Umkehrung der Reaktion schwer zugänglich.

Im allgemeinen identisch mit dem **Absorptionsverfahren** ist die Reflexionsmethode und die Reflexionsspektroskopie tritt an die Stelle der gewöhnlichen absorptionspektroskopischen Methoden, wenn der zu untersuchende Körper unlöslich und wenig lichtdurchlässig ist. Sie gestattet unter anderem die Ermittlung des Farbstoffs in Färbereiprodukten, pflanzlichen und tierischen Gebilden (Chem.-Ztg., p. 919, 1916).

Aus Versuchen fand K. Buch (Chem.-Ztg., p. 73, 1916), daß das Spektrophotometer ebensogute Werte bei Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentration liefert wie das elektrometrische, sobald man einmal eine Kurve für den Verlauf der Lichtabsorption in einer gewissen Art Lösungen aufgezeichnet hat, dabei kann das Lösungsmittel auch gefärbt und die Lösung salzarm sein.

Eine geeignete Apparatur zur Messung des Absorptionsvermögens von Oxydkörperchen gibt H. Miething (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 201, 1916), welche das Absorptionsvermögen des Aluminiumoxyds im glühenden Zustand in Abhängigkeit von Temperatur und Farbe festzustellen gestattet. Dabei ergab sich keine Änderung des Absorptionskoeffizienten des reinen Aluminiumoxyds mit der Temperatur, wohl aber mit der Farbe, und eine Änderung desselben mit der Temperatur bei mit Eisen verunreinigtem

Aluminiumoxyd. Die schmutzigblaue Farbe von Goldlösungen sucht B. Pogány (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 298, 1916) dadurch zu erklären, daß mit abnehmender Teilchengröße die Absorption im blauen Ende des Spektrums abnimmt und im roten Ende zunimmt, bis schließlich bei $1,5 \mu\mu$ sich im blauen die kleinste Absorption befindet unter Verflachung des übrigen Teiles der Kurve mit breiten Maxima. Die schmutzige blaue Farbe entspricht dieser Absorptionskurve. Zur Methode der Lichtabsorptionsmessung äußerte sich Lifschütz (Chem.-Ztg., p. 896, 1916).

Auf die Grenzen der **Serienspektren** und die Viskosität der Gase suchte A. L. Bernoulli die Plancksche Konstante h anzuwenden (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 308, 1916) und kommt zu dem Resultat, daß z. B. bei den Alkalimetallen mit wachsendem Atomgewicht, also wachsendem Atomquerschnitt, die Grenzen der Hauptserien stufenweise nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden müssen. Für Sauerstoff und Wasserstoff verhalten sich die Schwingungszahlen der Grenzen der Hauptserien wie die freien Weglängen unter gleichem Druck beider Gase. Die relative Intensität der bei der Glimmentladung in Gasgemischen auftretenden Gase erklären T. Franck und G. Hertz (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 213, 1916) auf Grund der Gesetze über den Energieumtausch zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen, und zwar muß in einem Gemisch von Gasen geringer Elektronenaffinität stets das Gas kleinerer Ionisierungsenergie vorwiegend sein Spektrum emittieren. Mit einem Vakuumspektrographen untersuchte M. Siegbahn eine weitere Reihe (M-Reihe) in den Hochfrequenzspektren der Elemente (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 278, 1916), und zwar statt Bi das schwerste überhaupt vorkommende Element, Uran (als Uranoxyd), um die kleinsten möglichen Wellenlängen zu erhalten. Dabei ergab sich, daß bei Uran eine Liniengruppe mit Wellenlängen zwischen $3,10^{-8}$ und $4,10^{-8}$ cm vorkommt und der allgemeine Charakter der Gruppe den K- und L-Linien sehr ähnlich ist, die Linienstärke nimmt mit den Wellenlängen zu.

Von den optischen Spektren unterscheiden sich die X-Strahlen-Emissionen dadurch, daß ihnen der Fluoreszenzcharakter anzuhaften scheint, Absorptionsserienlinien bisher völlig unbekannt sind. W. Kossel bemerkt nun zum Seriencharakter der Röntgenspektren u. a., daß sich die Emissionslinien nur bis an die Absorptionsgrenze erstrecken, die als wirkliche Serienlinie anzusehen ist, während die Frequenz der wasserstoffähnlichen Grenze (K- und L-Therme) durch nichts ausgezeichnet ist.

Optische Beobachtungen über Interferenzerscheinungen an Quarz sind von Liebisch und solche über omiotrope Flüssigkeiten von M. Born und F. Stumpf (Chem.-Ztg., p. 896, 1916), verschiedene andere in den halbm. Literaturverz. der „Fortschritte der Physik“, 1916, unter IV, 10, V, 1, 2, 3, 4, 5 und 6.

Neuerscheinungen über die lichtelektrische Empfindlichkeit, die Wirkungen der ultravioletten Strahlen, des elektrischen Lichtbogens, der Röntgenstrahlen behandelt der folgende Abschnitt der **lichtelektrischen Wirkungen**.

Schon früher teilte G. Wiedemann mit, daß die **lichtelektrische Empfindlichkeit** des Kaliums beträchtlich sinkt mit fortschreitender Entfernung des Gases aus dem Metalle (Pohl und andere bemerkten dagegen keine

Abnahme derselben mit Zunahme der Entgasung) und zugleich die selektive lichtelektrische Wirkung aus dem Wellengebiet von $436 \mu\mu$ schwindet. Nun besitzt Kalium im gewöhnlichen Zustand eine große Menge Wasserstoff, mit dessen Entfernung seine selektive lichtelektrische Wirkung schwindet und wieder auftritt unter der Wirkung eines schwachen Stromes zwischen einer Platinelektrode und einer Kaliumschicht, so daß eben die selektive lichtelektrische Wirkung des Kaliums mit seinem Wasserstoffgehalt zusammenzuhängen scheint. Um dieses Verhalten festzustellen, untersuchte nun G. Wiedmann den Einfluß verschiedener Gase (Argon, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Leuchtgas) auf die Lichtelektrizität reichlich entgasten Kaliums (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 333, 1916). Dabei zeigte sich, daß Argon und Stickstoff keine Veränderung der Lichtelektrizität des Kaliums in dem Wellengebiet von 436 bis $365 \mu\mu$ verursacht, Leuchtgas dieselbe vermindert und Sauerstoff sie erhöht. Für die drei Spektrallinien schwindet aber der Empfindlichkeitsunterschied fast und für keine war eine selektive Wirkung zu beobachten. Den größten Einfluß auf die Lichtelektrizität des Kaliums übte wieder der Wasserstoff, und es ergab sich eine Abhängigkeit der großen lichtelektrischen Empfindlichkeit und der selektiven Wirkung bei der Wellenlänge $436 \mu\mu$ vom vorhandenen Wasserstoff im Kalium. Wasserstoff bewirkt auch eine Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Platins, Sauerstoff aber eine Abnahme, ebenso Blausäure, Schwefelkohlenstoff und der Einfluß solcher Gifte nimmt nach F. Krüger und E. Taege (ZS. f. Elekt., p. 562, 1915) ab in derselben Weise, wie ihre Giftigkeit gegenüber dem menschlichen Organismus sinkt. Beträchtlich sinkt die lichtelektrische Wirksamkeit des Platins durch Kohlenoxyd, bei Erholung der Oberfläche mit der Zeit, doch wird die Anfangsempfindlichkeit erst nach längerer Zeit wieder erreicht. Gänzlich unwirksam ist der chemisch indifferente Stickstoff. Eine geringe Erhöhung der lichtelektrischen Wirkung gibt Kohlendioxyd, eine Steigerung von etwa 15% Wasserstoff und von 50% Ammoniak.

Umkehrbar ist das System $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HgCl}_2\text{Hg}$ und schnell die tiefgehende Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die meisten Quecksilbersalze. Sie widerstehen nach F. Pougnet (Chem.-Ztg., p. 160, 1916) trocken besser der Einwirkung der als „konzentrierte Sonne“ wirkenden ultravioletten Strahlen, weshalb veränderliche Quecksilbersalze besser in besonderen orangeroten Flaschen aufzubewahren sind.

Gemische von Chromsäure und Schwefelsäure verändern nach T. Swensson (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 624, 1916) bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen ihr elektrisches Potential und eine Mischung von Phosgen mit Wasserstoff bildet bei 10°C . Formaldehyd, nicht mehr aber bei 80°C . Dabei unterliegt nach A. v. Goldberger (Diss., Karlsruhe 1915) das primär entstandene Formaldehyd (Temperaturkoeffizient negativ) einerseits einer Polymerisation, andererseits einer Zersetzung durch das Licht (Temperaturkoeffizient positiv). Es entstehen H_2 , CO , CO_2 , CH_4 bei der Photolyse des gasförmigen Formaldehyds und dazu kommen bei 195°C . noch feste Produkte.

Geht der elektrische Lichtbogen durch Tetrachlorkohlenstoff, so entsteht neben einer groben Suspension von Kohlenstoff eine sehr stabile kolloide Lösung von Kohlenstoff, Chlor, Perchloräthylen, Perchloräthan und

Hexachlorbenzol. Auch liefert nach St. Tarczynski (ZS. f. Elekt., p. 252, 1916) Chloroform unter den gleichen Bedingungen noch Salzsäure, Acetylen-tetrachlorid und Pentachloräthan.

Sobald ein **Röntgenstrahl** auf eine Substanz trifft, werden in derselben sekundäre Röntgenstrahlen bestimmter Wellenlänge erregt und nur solche, welche zu den erregenden Wellenlängen in bestimmter Beziehung stehen. Zuerst wird die Wellenlänge der Sekundärstrahlung nur von solchen Primärstrahlen erregt, deren Wellenlänge kleiner ist als die der Sekundärstrahlen, ferner wird nur ein Teil der Energie der Primärstrahlen in Sekundärstrahlen umgewandelt. R. Glockner (Phys. ZS., p. 488, 1916) gibt nun Formeln an zur Berechnung der Stärke der Erregung von Sekundärstrahlung.

Die Ermittlung des Feinbaus der Materie mittels Röntgenstrahlen ist möglich nach F. Rinne (Chem.-Ztg., p. 916, 1916). Er zeigt, daß bei Anwendung der X-Strahlen auf krystalline Stoffe die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und die Dimensionen zwischen den Elementen des Feinbaus in einfachen Beziehungen stehen. Vielleicht gelingt es noch die Feinbauelemente (Moleküle, Atome und Elektronen sind die Feinbauelemente der Stoffe Leptone) mittels Röntgenstrahlen mittelbar photographisch abzubilden, und so dieses zwar nicht brechbare aber spiegelungsfähige Licht bildnerisch zu verwerten. Es gäbe dann Mikroskopieren, Ultramikroskopieren und Leptoskopieren, die Sichtbarmachung des Kleinbaus und die Photographie des Feinbaus.

Abhandlungen über **lichtelektrische Wirkungen** enthalten auch die halbmonatl. Literaturverz. der „Fortschritte der Physik“, 1916, IV, 9, 10 u. 14.

Von den **Lichterscheinungen** sind einige wenige Arbeiten besonders erwähnenswert über Lumineszenz, Phosphoreszenz und Fluoreszenz.

Eine **Chemilumineszenz-Reaktion** zeigte S. Möller (Chem.-Ztg., p. 400, 1916), welche auf einer Oxydation von Bromphenylmagnesiumbromid in absolut ätherischer Lösung beruht. **Elektrolumineszenz-Erscheinungen** lassen sich beobachten bei Zerlegung von Gasgemischen unter dem Einfluß von dieselben passierendem Gleichstrom. Ein Rohr mit einem Gemisch von Neon und Argon leuchtet in solchem Falle schon nach kurzer Zeit sehr ungleich an beiden Enden. Analog verhalten sich Heliumargongemische. Sollen nun Gase und Dämpfe die Leuchtkraft eines in einer längeren Röhre befindlichen gleichstromdurchflossenen Edelgases beeinflussen, so sind sie nach F. Skaupy (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 230, 1916) von der Anode aus in die Strombahn einzuführen. Damit wäre eine neue Art von Gleichstromröhrenlampen möglich.

Zu den **phosphoreszierenden Substanzen** gehören die jetzt viel für besondere Zwecke verwandten radioaktiven Leuchtfarben (G. Berndt, Dtsch. Optische Wochenschr., p. 804, 1915/16 und Prometheus, p. 193, 1916), in welchen nur die α -Strahlen wirksam sind. In einer Mischung von radioaktiver Substanz mit Sidotblende (Zinksulfid) wirken nämlich die verschiedenen von den radioaktiven Substanzen ausgehenden Strahlen auf jene wie Lichtstrahlen ein und erregen durch ihre fortdauernde eigene Strahlung immer wieder die Phosphoreszenz der Sidotblende und dadurch eine ständige Lichtaussendung derselben, so daß die radioaktiven Leuchtfarben keine

vorhergehende Lichtbestrahlung brauchen, bevor sie in der Dunkelheit leuchten.

Zur Herstellung von phosphoreszierendem Schwefelcalcium hält man nach P. Breteau (Chem.-Ztg., p. 309, 1916) eine Mischung von 100 g gefällttem reinem Calciumcarbonat (frei von Alkalicarbonat und -chlorid) und 30 g Schwefelpulver in bedecktem Tiegel eine Stunde lang in einem Muffelofen in dunkler Rotglut. Dem erkalteten Calciumsulfidpulver setzt man dann 0,0001 g seines Gewichtes Wismut zu (Wismutnitrat in absolutem Alkohol und ein paar Tropfen Salpetersäure gelöst) und läßt die Mischung nochmals in einem bedeckten Tiegel zwei Stunden lang auf schwacher Rotglut, um endlich langsam im Ofen abkühlen zu lassen.

Bei dem System Schwefel-Calcium beobachtete José-Rodriguez Mourels (Chem.-Ztg., p. 40, 1916) bei Zusatz kleiner Mengen Mangan eine auffallende Farbenänderung bei der Phototropie, zuerst rosa, dann rötlich, violett und schließlich wieder Übergang in die ursprünglich weiße Farbe. Wird außer Mangan noch Wismut zugesetzt, so nimmt die Lichtempfindlichkeit des Systems zu, die Farbenerscheinungen bleiben aber dieselben wie mit Manganzusatz allein.

Deutliche Phosphoreszenz, welche auffallend langsam abklingt, läßt sich an reinem Magnesiumsulfid beobachten, welches an sich eine rötlichweiße Färbung und amorphe Beschaffenheit aufweist (Ber., p. 1745, 1916).

Phosphoreszenz-Fluoreszenzerscheinungen scheinen übrigens auf quantenhaften Vorgängen zu beruhen (Naturw. Wochenschr., p. 583, 1916).

Die Fluoreszenz von Schwefel-, Selen- und Tellurdampf untersuchte D. Diestelmeier (ZS. wiss. Phot., p. 18—32, 1915) und die Erscheinungen an „künstlich dichroitischen“ Flüssigkeiten W. Biegon v. Czudnochowski (Verh. d. D. Phys. Ges., p. 360, 1916). Er nahm eine Geißler-Röhre, füllte sie mit der Lösung (Kastanienrindenauszug oder Fluoreszin + Methylviolett) unter Verwendung des Apparates von De la Rire als Fluoreszenzerreger und erhielt bei auffallendem hellem Tageslicht die Fluoreszenzfarbe des Fluoreszeins, in der Durchsicht die wenig geänderte Farbe des Methylvioletts. Ein mit Kastanienrindenauszug gefülltes Glas war in der Sonne wie mit einer hellblauen milchigen Flüssigkeit gefüllt. Beziehungen zwischen den Absorptions- und den Fluoreszenzspektren ließen sich noch nicht feststellen.

Veröffentlichungen über Lichterscheinungen bringen die halbm. Literaturverz. der „Fortschritte der Physik“, 1916, unter IV. 9, V. 7.

Zum Schluß sei auf die fortschrittlichen Bestrebungen in der Farben- und Leuchttechnik hingewiesen, statt der willkürlichen Einheiten eine rationelle Einheit einzuführen zur Bestimmung der Farben und des Lichtes und gewisse Probleme der Photometrie zu lösen.

Allen Körperfarben sind Verunreinigungen eigen in Gestalt von Weiß, Schwarz und Nebenfarben, dazu kommt noch, daß das menschliche Auge keinen Farbton analysieren kann und Täuschungen unterworfen ist infolge von Kontrastwirkung. Daher sucht man ein neues Farbensystem auf-

zustellen und von W. Ostwald (Chem.-Ztg., p. 305, 917, 1916) stammt ein „absolutes“, denn es ist unabhängig von den Einheiten der Zeit, des Raumes und der Energie und umfaßt Größen, welche „Urvariable“ sind und nur in ihrer eigenen Größe variieren. Die drei Faktoren sind: Reinheit, Grau und Farbton, und diese Funktionen lassen sich je nach Konvention ausdrücken durch Zahlen oder Buchstaben und gestatten die eindeutige Benennung jeder Farbe. Die Gleichung $r + w + s = 1$ stellt alle Beziehungen dar, welche unter den Farben bestehen oder bei ihrer Mischung zutage treten (r = Anteil an reiner oder gesättigter Farbe in irgendeiner vorgelegten, w = Anteil Weiß und s = Anteil Schwarz). Bei Messung einer vorgelegten Farbe bestimmt man erst ihren Farbton, dann ihre Reinheit und schließlich ihren Gehalt an Weiß und Schwarz. Die Summe dieser drei ist Eins. Den Farbton mißt man mit Hilfe eines Farbkreises, den Weiß- und Schwarzgehalt durch Photometrierung und nur die Reinheit läßt sich gegenwärtig noch nicht unmittelbar messen. Sechs Ziffern geben die Form jeder Farbe an und aus der Analyse der Farbe ergibt sich ungefähr ihre Synthese.

Die farbigen Eigenschaften eines Farbstoffes werden nach F. Weigert (Chem.-Ztg., p. 918, 1916) am schärfsten durch sein Absorptionsspektrum definiert, durch Ermittlung des quantitativen Extinktionsspektrums. Durch Auftragung der Absorptionskonstanten in logarithmischer Skala erhält man die „typische Farbkurve“, welche nur von der Natur des Farbstoffs abhängig ist und das Verhältnis der Absorptionen in den verschiedenen Spektralgebieten angibt. Zur Ermittlung der farbigen Eigenschaften eines Farbstoffes dienen ferner das „Helligkeitsspektrum“, die „Empfindungsspektren“ und die „Farbtonspektren“.

Unter den Vorschlägen für Lichteinheiten sei erwähnt derjenige von Warburg (Chem.-Ztg., p. 51, 1916), welcher die Hohlraumstrahlung als solche empfiehlt. Diese für eine Lichteinheit zugrunde gelegt, erfordert Festsetzung und Reproduzierung der Temperatur. Die Fixierung derselben könnte nach Lummer und Kurlbaum erfolgen durch Bestimmung der Größe der Verminderung der Gesamtstrahlung durch eine festgesetzte Absorption. So ließe sich die Temperatur von 2000°C . bis auf 1°C . reproduzieren, wobei einer Temperaturänderung von 1°C . bei 2000°C . eine Helligkeitsänderung von $\frac{1}{2}\%$ entsprechen würde.

Der völligen Lösung harret noch die Frage, ob bei der photometrischen Bewertung einer Lichtquelle, die mittlere räumliche oder die untere hemisphärische oder die mittlere horizontale Lichtstärke gemeint ist. Bei der Messung der Beleuchtung fragt es sich, ob vertikale oder horizontale Beleuchtung oder beide in Frage kommen, welcher Art der Auffangeschirm ist und in welcher Höhe über dem Erdboden die Messungen angestellt werden.

Die lichtelektrischen Alkalizellen zu verschiedenen Messungen an denselben Lampen sind noch nicht alle gleichmäßig gestaltet, und sie sind noch nicht ganz gleich zu machen, da die spektrale Empfindlichkeit von der Färbung abhängig ist. Für praktische Messung ist ein großer Übelstand dieser Zellen die langsame Einschaltung der Spiegelgalvanometer, Schwierigkeiten bereitet auch die elektrometrische Meßmethode und das Saitengalvanometer erfordert eine unbedingt gute Isolation und einen großen konstanten Widerstand. Schaltet man nach Voegel eine zweite Zelle als Vorschaltwiderstand ein, so wird die ganze Anordnung überaus empfindlich,

doch ist der Meßbereich begrenzt, und man muß sich auf ähnliche Lampen beschränken. Für das Laboratorium eignet sich die Methode mit dem Spiegelgalvanometer, für den Fabrikbetrieb diejenige mit dem Elektrometer. Für Beleuchtungsmessungen kann man auch die Alkalizelle mit dem Galvanometer und dem Elektrometer verbinden und so relative Messungen ausführen, die absoluten aber spektrographisch anstellen. Karr empfiehlt Flüssigkeitsfilter, welche der Augenempfindlichkeit angepaßt sind.

Die Bestimmung der wahren Temperatur eines Körpers erfolgt nach O. Lummer (Chem.-Ztg., p. 51, 1916) hauptsächlich nach der Vergleichslichtquelle. Mit ihrer Hilfe beobachtet er die logarithmischen Isochromaten des schwarzen Körpers. Aus dem Gesamtstrahlungsgesetz desselben und unter Benutzung der Solarkonstanten ermittelt Warburg die schwarze Temperatur der Sonne zu 5722°C. , während ihre wahre Temperatur 6000° absolut nicht überschreiten kann.

Zu unterscheiden sind an Glühlampen die: technische Ökonomie (Wattverbrauch pro Hefnerkerze), energetische Ökonomie (Beziehung von Gesamtstrahlung zur selektiven Strahlung) und photometrische Ökonomie (Beziehung der Flächenhelligkeit zur Gesamtstrahlung). Ideale Lichtkörper und Strahler senden nur sichtbare Strahlen aus und ergeben eine bessere photometrische Ökonomie als Kohlenfaden- und Wolframlampen. Der maximale ideale Strahler hat dieselbe Energieverteilung wie die Zapfenkurve und deren Empfindlichkeitsmaximum würde mit dem Energiemaximum der Sonne zusammenfallen, wenn für unsere Augen die photometrische Ökonomie der Sonne ein Maximum würde.

Abhandlungen über Photometrie suche in den halbm. Literaturverz. der „Fortschr. der Physik“, 1916, unter V. 6.

Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1916.

Von

E. Kindscher.

Kolloidherstellung.

Nach D.R.P. 288965 erhält man durch Einwirkung wässriger Casein-natriumlösungen auf Lösungen von Alkaliquecksilberjodiden und Fällung mit organischen Säuren und darauffolgender Behandlung mit Alkali therapeutisch rasch wirkende kolloidale Caseinquecksilberjodidverbindungen, die die bei ähnlichen Mitteln auftretenden intensiven Giftwirkungen nicht entfalten.

Durch Einverleiben der Lösungen von Salzen des zweiwertigen Platins, des Palladiums, Rutheniums, Iridiums, Osmiums und Rhodiums in Wollfett oder die daraus durch Verseifung darstellbaren Wollfettalkohole und Zusatz von Alkalicarbonat oder Seifenlösung erhält man nach D.R.P. 289620 kolloidale Hydroxydule bzw. Seifen dieser Metalle enthaltende Salbenkörper.

A. Lang (Montan. Rundschau, Bd. 19, p. 1—3, 1916) stellte fest, daß die Graphitsäuren, die man durch Oxydation von Graphiten mit Übermangansäure oder Gemischen von konzentrierter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat erhält, durch längeres Auswaschen in eine kolloide Modifikation übergehen.

D.R.P. 292729 schützt ein Verfahren zur Herstellung von Graphit in kolloidaler Form. Der Graphit wird mit starken Oxydationsmitteln wie Lösungen oder Aufschwemmungen von Permanganaten, Chromsäure, Chromaten, Perchromaten, Chloraten, Perchloraten in Schwefel- oder Salpetersäure, Bleisuperoxyd in Salpetersäure oder Braunstein in Schwefel- oder Salpetersäure peptisiert, wobei man durch Anwendung geeigneter Temperaturen die Bildung von Graphitsäure vermeidet. Rauchende Salpetersäure zeigt die gewünschte zerteilende Wirkung nicht. Um ein Ausflocken der Sole durch Elektrolyte oder die Kohlensäure der Luft zu verhindern, kann man die fertig gebildeten Sole durch Schutzkolloide stabilisieren.

Wird nach den Angaben von P. C. Thorne (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 109, p. 202—209, 1916) ein elektrischer Strom von 0,4—4,0 Ampère bei 200 Volt Spannung unter Verwendung von Kohleelektroden durch eine verdünnte Natronlauge von 2—3 g Natriumhydroxyd im Liter geleitet, so färbt diese sich dunkel durch kolloidalen Kohlenstoff. Die größte Dispersion erreicht man, wenn die positive Elektrode, von der fast das ganze Sol stammt, gerade die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Die Beständigkeit des Sols kann man erhöhen, wenn man die Lösung sofort nach ihrer Bildung verdünnt. Bei Entfernung des Alkalis durch Dialyse erfolgt eine Ausflockung des Sols, das jedoch durch schwach alkalisches Wasser zum Teil wieder suspendiert werden kann. Das braune bis schwarze Sol zeigt einen deutlichen Tyndallkegel und unter dem Ultramikroskop sind zahlreiche in lebhafter Bewegung befindliche Teilchen zu beobachten, die negativ geladen sind. Das Sol ist gegen Elektrolyte sehr empfindlich, das entstehende Koagulum ist schwarz und wird durch langes Waschen mit destilliertem Wasser nur zum Teil wieder verteilt. Bei der Zerstäubung der Elektroden tritt starke Oxydation unter Bildung organischer Verbindungen auf, deren Anwesenheit

für die Beständigkeit des Sols notwendig zu sein scheint. Auch erscheint ein besonderer Zustand der zu suspendierenden Kohle erforderlich, denn während fein gepulverter Achesongraphit in Gegenwart von Gerbsäure sofort ein violettes Sol gibt, konnte mit Salzsäure gewaschene Tierkohle trotz ihres Gehaltes an organischen Stoffen durch Alkali oder Gerbsäure nicht in den Solzustand versetzt werden.

Hydrosole des Quecksilbers und seiner Sauerstoffverbindungen erhält C. Amberger (Kolloid-ZS., Bd. 18 p. 97—101, 1916), indem er gewisse Albuminate wie Glutin, Gummiarten, insbesondere Dextrin oder Pflanzenschleime mit Pyrogallol, Brenzkatechin und gewissen Aminophenolen mischt und diesen Mischungen Quecksilbersalze zugibt. Es entstehen weiße bis gelbe Niederschläge, die durch Zusatz von Alkohol noch vermehrt werden können. Setzt man nun diesen Suspensionen Alkali zu, so erfolgt momentane Reduktion und das Quecksilber gelangt kolloidal zur Abscheidung, und zwar ziemlich frei von Reaktionsnebenprodukten. Anorganische Reduktionsmittel wie Hydroxylamin oder Hydrazin sind für den Zweck ungeeignet, da durch sie schon vor der Bildung der vorerwähnten Niederschläge die Reduktion zu elementarem Quecksilber erfolgt, das dann kein beständiges Sol bildet. So können feste Quecksilberhydrosole mit einem Quecksilbergehalt bis 80 % erhalten werden, die sich leicht in Wasser zu einer im auffallenden Lichte stahlblauen, in der Durchsicht rotbraunen Flüssigkeit auflösen und bei intravenöser Anwendung therapeutische Wirksamkeit besitzen. Ohne Anwendung eines organischen Reduktionsmittels wie Pyrogallol erhält man beim Vermischen des Schutzkolloid-Quecksilberoxydsalzgemisches mit Alkalilaugen Hydrosole des Quecksilberoxyds, die man, durch Alkohol aus ihrer Lösung gefällt, in kolloidalem Zustande gewinnt.

Ein Verfahren zur Herstellung kolloidaler Lösungen in mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen schützt D.R.P. 293 848. In die wässrige Lösung eines irreversiblen Kolloids, das mit einem Schutzkolloid versehen sein kann, bringt man einen amorphen Niederschlag einer organischen Verbindung, die in der als Dispersionsmittel gewählten organischen Substanz löslich, quellbar oder fein verteilbar ist bzw. denselben in der Lösung entstehen läßt. Hierauf trennt man den Niederschlag, der das Kolloid enthält von der Flüssigkeit ab und mischt ihn mit organischen Substanzen. Kolloidale Lösungen von Schwefel, Selen, Tellur, Silber, Quecksilber, Wismut, Osmium oder von anorganischen Verbindungen u. dgl. in pflanzlichen oder tierischen Fetten, Ölen oder in Wachsarten, in Vaseline, Paraffin, Lanolin usw. sind pharmazeutisch verwendbar. Kolloidale Lösungen von Graphit in Schmieröl, konsistenten Schmierfetten usw. sollen als Schmiermittel Anwendung finden. Kolloidale Lösungen von Metallen oder Metalloxyden können als Katalysatoren z. B. bei der Fetthärtung dienen. Kolloidale Lösungen von Berlinerblau, Chromgelb und anderen Mineralfarben in Leinöl, Firnis usw. sollen als Ölfarben von hervorragender Deckkraft verwendet werden, die den Vorzug besitzen, daß sie sich gar nicht oder nur ungemein langsam entmischen.

Nach V. Kohlschütter und A. Frey (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 145—161, 1916) erhält man ein vollständig kolloidisierbares Thoriumoxyd, indem man das Oxalat bei höchstens 700° zersetzt und das Produkt auch nicht längere Zeit Temperaturen von 500° aussetzt. Das sehr lockere, wasserfreie Oxyd adsorbiert leicht Kohlensäure und Wasserdampf und verliert dadurch seine Kolloidisierbarkeit, läßt sich aber durch kurzes Erhitzen wieder regenerieren.

Die Kolloidisierung erfolgt durch Säuren, wie Salpeter-, Salz-, Jodwasserstoff- und Schwefelsäure, sowie gewisse leicht hydrolysierbare Salze derselben. Temperaturerhöhung befördert den Vorgang. Konzentrierte Lösungen wirken stärker als verdünnte. Um eine gegebene Menge festes Oxyd zu kolloidieren, bedarf es einer bestimmten geringsten Menge Säure. Das Verhältnis Säure : Oxyd verschiebt sich nach oben mit abnehmender Säurekonzentration und ebenso auch mit zunehmender Menge des angewandten Oxyds. Die in einer kolloidierbaren Flüssigkeit sich vollziehende Zerteilung des Oxyds ist mit einer Volumverringerung verbunden und Leitfähigkeit und Titer der Säure nehmen ab. Die aus festem Oxyd bereiteten Sole sind milchig trüb, opalisieren selbst bei größter Verdünnung und sind gegen Elektrolytzusatz empfindlich. Die Teilchen sind positiv geladen und die Sole verändern sich nur wenig beim langen Stehen. Sie sind recht beständig gegen Temperatureinflüsse. Die durch Eindunsten erhaltenen Gele zerteilen sich in Wasser spontan. Die Kolloidisierung mag dadurch zustandekommen, daß die Säure mit Oberflächenmolekülen der festen Oxydteilchen reagiert und dadurch Ionen entstehen, die direkt oder indirekt ein Bestandteil der Teilchen werden und damit diesen die für den Solzustand nötigen Ladungen erteilen. Das kolloidale Thoroxyd ist dann eine Stufe auf dem Wege vom festen Oxyd zur gelösten chemischen Verbindung.

A. Gutbier (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 1, 57, 65, 201, 263; Bd. 19, p. 22, 90, 177, 230, 235, 280, 287, 291, 298, 1916) setzte in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern seine Studien über Schutzkolloide fort und zwar wurde über das Verhalten und die Wirkung von Extrakten des isländisch Moos, des Leinsamenschleims, des Flohsamenschleims, des Eibischwurzelschleims und des Quittenschleimes sowie über die Eigenschaften der durch sie geschützten anorganischen Kolloide gearbeitet. Die in den Pflanzen sich findenden Kolloidsubstanzen können aus den wässerigen Extrakten durch genügend starken Alkohol ausgefällt werden und erweisen sich dann als äußerst beständig. Die durch solche kolloiden Stoffe geschützten anorganischen Kolloide sind durch das gleiche Verhalten Alkohol gegenüber charakterisiert und lassen sich durch das einfache Verfahren der fraktionierten Fällung mit Alkohol zu unerwartet hohen Konzentrationen im festen Kolloide anreichern. Die so bereiteten festen Kolloide besitzen hervorragende Beständigkeit im allgemeinen und besonders auch bezüglich ihrer Wiedertzerteilbarkeit in Wasser. Durch Behandlung der wässerigen Lösungen der Chloride bzw. der Nitrate, die die Schutzkolloide enthielten, mit geeigneten Reduktionsmitteln, wie z. B. Hydrazinhydrat wurden kolloidales Gold, Palladium, Platin, Silber und Quecksilber enthaltende Präparate gewonnen.

Nach D.R.P. 295164 erhält man haltbare kolloidale Lösungen, indem der zu lösende Stoff der Einwirkung eines Lösungsmittels, welches den betreffenden Stoff in krystalloidalen Hinsicht nicht nennenswert lösen kann, bei einer so weit erhöhten Temperatur und entsprechendem Überdruck und während so langer Dauer ausgesetzt wird, daß eine kolloidale Lösung zustande kommt. Diese wird dann einer schnellen Abkühlung unterworfen, um sie bei normalem Druck und normaler Temperatur haltbar zu machen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung der Lösungen von Wollfett, Harz, Rizinusöl und Phosphor.

Zur Herstellung von Metalladsorptionen wird nach D.R.P. 295222 das Metall in Gegenwart eines Suspensionskolloides in geeigneter Weise, zweck-

mäßig durch elektrische Zerstäubung in feine Verteilung gebracht. Hierbei adsorbiert das Kolloid das Metall und bildet eine feste Adsorptionsverbindung, die abfiltriert und gewaschen werden kann. Als Suspensionskolloid werden zweckmäßig Carborund, reiner Ton, fein verteilte Kohle, Kaolin, amorphe Kieselsäure u. a., wie überhaupt alle solche Substanzen verwendet, die die Eigenschaft haben, in fein verteiltem Zustande kolloide Metalle zu adsorbieren. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung solcher Suspensioide, die der elektroosmotischen Reinigung unterworfen werden können. Die so hergestellten Metalladsorptionen, insbesondere eine an Kieselsäure gebundene Nickeladsorption, läßt sich als Katalysator vorteilhaft verwenden.

Eine Arbeit von H. T. Beans und H. E. Eastlack (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 2667—2683, 1915) behandelt die elektrische Synthese von Kolloiden. Die spezifische Leitfähigkeit von metallischen Hydrosolen mittlerer Konzentration ist, soweit sie dem Kolloid als solchem zuzuschreiben ist, von einer Größenordnung von 10^{-10} reziproke Ohm oder sie beträgt ungefähr 0,0001 von der Leitfähigkeit des Wassers. Die Oxydation von Metall, d. h. die Bildung von Ionen, die sich während elektrischer Dispersion von Platin in Wasser vollzieht, ist beträchtlich größer als beim Gold. Auf elektrischem Wege hergestellte Platinsole von einer Leitfähigkeit, die weniger als $1,2 \times 10^{-6}$ reziproke Ohm beträgt, sind viel stabiler als ähnliche Goldsole. Die Anwesenheit von Chlor-, Brom-, Jod- oder Hydroxylionen bei Konzentrationen von ca. 0,00005 bis 0,005-n hat eine deutliche stabilisierende Wirkung auf Goldsole und liefert eine schnelle und zuverlässige Methode zur Darstellung dieser Sole. Diese stabilisierende Wirkung kann nicht durch Dispersion von Gold in reinem Wasser unter späterem Zusatz des Elektrolyten bewirkt werden. Die obere Grenze der möglichen Elektrolytenkonzentration für ein bestimmtes Anion scheint etwas von der niederschlagbildenden Wirkung des Kations abhängig zu sein. Die untere Grenze, die für die Bildung eines roten Sols erforderlich ist, ist in einem weiten Bereich von der Konzentration des gebildeten Sols unabhängig. In all diesen roten Solen sind die Partikelchen negativ geladen. Für Fluor-, Nitrat-, Sulfat- und Chlorationen wird die stabilisierende Wirkung bei gleichen Konzentrationen nicht beobachtet und scheint diese Fähigkeit des Ions mit der Bildung stabiler Verbindungen mit dem Gold in engem Zusammenhang zu stehen. Vermutlich besteht die elektrische Synthese von Kolloiden in einer mechanischen Dispersion des Metalls, der die Bildung eines kolloidalen Komplexes zwischen dem verteilten Metall und bestimmten in dem Medium enthaltenen Ionen folgt.

P. von Weimarn (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 47, p. 2133 bis 2139, 2163—2176, 2177—2214, 1916) lieferte wieder drei Beiträge zur experimentellen Dispersoidologie. Er berichtet zuerst über die Darstellung einer beliebigen Substanz in einem beliebigen Dispersitätsgrad und erläutert am Beispiel Natriumchlorid, daß jede Substanz in Abhängigkeit von den Fällungsbedingungen in verschiedenen Dispersitätsgraden erhalten werden kann. Gießt man z. B. einige cem einer gesättigten oder verdünnten methylalkoholischen Lösung unter starker Kühlung in Äther, so erhält man dispersoide Lösungen von immer höherem Dispersitätsgrade bis zur molekularen. Die Niederschläge unterscheiden sich nicht von gewöhnlichem Aluminiumhydroxyd und in reinem Äther bei tiefen Temperaturen bleibt der hohe Dispersitätsgrad der Niederschläge sehr lange erhalten. In den beiden anderen Abhandlungen verbreitet sich der Verf. über „Gallerten und den Gelatinierungsvorgang“

(an den Beispielen Bariumsulfatgallerten, Eisgallerten und Natriumoleatgallerten), sowie „über Schwefellösungen aller Farben des Spektrums“ im Zusammenhang mit der Frage über die Existenz einer neuen Modifikation des Schwefels und mit den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten in den Adsorptionsfarben und der Bildung von dispersen Systemen.

Über kolloidale feste Lösungen berichtet McIntosh und R. Edson (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 613—615, 1916). Eine mit flüssiger Luft oder fester Kohlensäure plötzlich abgekühlte Salzlösung erstarrt rasch durch die ganze Masse, ohne daß sich Eis oder Salz abscheidet. Derartige „kolloide feste Lösungen“ lassen sich im gekühlten Mörser in jeder gewünschten Feinheit pulvern und leiten die Elektrizität bei niedrigen Temperaturen schwach. Der Widerstand nimmt mit wachsender Temperatur rasch ab. Eine einmal feingepulverte kolloidale feste Lösung gibt beim Schmelzen genau die Temperatur, bei welcher die ursprüngliche Flüssigkeit im Gleichgewichte mit reinem Eis sein würde. Man kann also beliebige Temperaturen von großer Konstanz erhalten, indem man eine Lösung herstellt, die bei der gewünschten Temperatur gefriert, sie rasch abkühlt, pulvert und sie dann schmelzen läßt.

G. Wegelin (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 225—237, 1916) beschreibt ein neues Verfahren zur Reinigung kolloider Lösungen, das darin besteht, daß die zu reinigende kolloide Lösung in einen Behälter gebracht wird, der oben durch ein Ultrafilter von großer Durchlässigkeit für Wasser und wässrige Lösungen abgeschlossen ist und durch den von unten Waschflüssigkeit in einer der Schwerkraft entgegengesetzten Richtung durchströmt. Das Verfahren kann auch angewendet werden zur Herstellung von Kolloiden bestimmter Teilchengröße, zur Konzentration verdünnter Kolloide, zur Ermittlung der Teilchengröße, zur Reinigung schwer filtrierbarer Niederschläge, zur Ultrafiltration usw.

Eigenschaften.

A. Westgren (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 94, p. 193—206, 1916) arbeitete ein Verfahren aus zur Bestimmung der Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen in dispersen Systemen. Die Teilchen eines in einer rektangulären mikroskopischen Kammer eingeschlossenen Hydrosols werden durch Sedimentation längs einer der durch Picein hergestellten Kanten angehäuft. Durch darauffolgende Aufstellung des Präparats mit dieser Kante nach oben in vertikaler Richtung fallen die Teilchen. Hierbei trennen sie sich infolge ihrer verschiedenen Fallgeschwindigkeit in angenähert gleichförmige Teilchen. Durch Drehen des Präparates um 90° werden sie gegen eine andere gerade Piceinkante sedimentiert. Nach genügend langer Zeit wird dann die Höhenverteilung der Teilchen in verschiedenen Abständen von der Ausgangslage bestimmt, wodurch mittels der Einsteinschen Gleichung für die Schwebverteilung der Teilchen in gleichförmigen dispersen Systemen Aufschluß über die im Sol vorkommenden Teilchengrößen, sowie deren relative Häufigkeit erhalten wird. Stellt sich das untersuchte Sol als annähernd gleichförmig heraus, so kann auch durch Vergleich der beobachteten Teilchenverteilung mit der theoretischen Diffusionsverbreitung der gleichförmigen Hauptmenge der Teilchen Aufschluß über die Inhomogenität des Sols erhalten werden. Drei Goldhydrosole, die nach Zsigmondys Keimmethode erhalten waren, wurden so als angenähert gleichförmig befunden.

Auch Sven Oden (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 33—48, 1916) veröffentlicht eine neue Methode zur Bestimmung der Körnerverteilung in Suspensionen, bei der durch indirekte Messung der Sedimentiergeschwindigkeit der Teilchen die Verteilungskurven von Suspensionen ermittelt wurden. Das Verfahren beruht auf der Wägung der in einem zylindrischen Gefäß sedimentierten Teilchen, der Ermittlung der Fallkurve und der mathematischen Transformation derselben in eine Verteilungskurve.

H. Diebelhorst und H. Freundlich (Phys. ZS., Bd. 16, p. 419—425, 1915) berichten über die Doppelbrechung von Vanadinpentoxydsol. Läßt man dieses zwischen gekreuzten Nicols im konvergenten Lichte parallel zur Verbindungslinie des Nicols fließen, so erhält man das Achsenkreuz mit den konzentrischen Linien. Mittels einer Viertelwellenglimmerplatte läßt sich nachweisen, daß das fließende Vanadinpentoxydsol sich wie ein positiv einachsiger Krystall verhält. Fließt das Vanadinpentoxydsol durch ein prismatisches Rohr von dreieckigem Querschnitt und wird dieses als Prisma zur Zerlegung von Spektrallinien benutzt, so wird beim Fließen eines konzentrierten Vanadinpentoxydsols die rote Wasserstofflinie in zwei entgegengesetzt polarisierte Linien aufgespalten. Entsprechend einer positiven Doppelbrechung wird der außerordentliche Strahl stärker gebrochen. Bei einem verdünnten Vanadinpentoxydsol beobachtet man beim Fließen nur eine Verbreiterung der Linie. Die Beobachtung, daß der außerordentliche Strahl vom fließenden Vanadinpentoxyd auch stärker absorbiert wird als der außerordentliche steht im Einklang mit der Regel von Babinet. Durchaus ebenso wie Vanadinpentoxyd verhielt sich ein altes Eisenhydroxydsol; nur waren die Wirkungen merklich schwächer. Die Schwärme der anisotropen Stoffe lassen sich auch mechanisch richten.

In einer zweiten Arbeit von H. Diebelhorst und Freundlich (Phys. ZS., Bd. 17, p. 117—128, 1916) berichten sie über Schlierenbildung in kolloidalen Lösungen und ein Verfahren, die Gestalt von Kolloidteilchen festzustellen. Bei kugelförmigen Teilchen kann sich nach den theoretischen Erörterungen der Verff. das Tyndalllicht bei Bewegungen des Sols nicht ändern, hingegen bei nicht kugeligen Teilchen. Hier tritt je nach den Versuchsbedingungen entweder eine Verstärkung oder eine Schwächung des Tyndalllichtes ein. Scheiben- und stäbchenförmige Teilchen lassen sich nun wieder durch Fließversuche unterscheiden. Die Folge der Änderung des Tyndalllichtes bei Bewegung des Sols ist die Schlierenbildung, die sich beim Umrühren der Flüssigkeit und Betrachten im auffallenden oder seitlich auffallenden Lichte beobachten läßt. Diese Erscheinung kann nur bei nicht kugeligen Teilchen auftreten. Ferner ist von der Bewegung des Sols die Lichtadsorption abhängig, so daß bei kugelförmigen Teilchen keine Änderung eintritt, wohl aber bei nichtkugeligen. Durch analoge Fließversuche kann man wieder scheiben- und stäbchenförmige Teilchen unterscheiden. Durchgehendes und Tyndalllicht verhalten sich stets komplementär. Mit den erwähnten Erscheinungen ist eine merkliche Doppelbrechung nicht notwendig verbunden. So wurde ermittelt, daß kugelige Teilchen in Silbersol (Kollargold), Goldsol (durch Reduktion mit Acetylen erhalten), Platinsol (Zerstäubung), Aluminiumhydroxydsol, Arsentrisulfidsol und Mastixsol enthalten sind. Scheibenförmige Teilchen waren in Graphitsol (de Haën, technisch) und Eisenhydroxydsol (stark gealtert) zu finden. Stäbchenförmige Teilchen endlich kommen im Vanadinpentoxydsol und im Wolframsäuresol (nach

Lottemoser) vor. Soweit Schlüsse daraus gezogen werden konnten, stimmten die Ergebnisse mit den mikro- und ultramikroskopischen Befunden überein. Starke Doppelbrechung wurde nur beim Vanadinpentoxydsol und beim gealterten Eisenhydroxydsol beobachtet, jedoch keine Doppelbrechung beim Wolframsäure- und Graphitsol. Dies spricht stark zugunsten der Auffassung, daß die Doppelbrechung wesentlich durch den anisotropen Molekülbau bedingt ist, weniger durch die anisotrope Gestalt der Teilchen.

Im Anschluß an diese Arbeit sei auf eine solche von H. Ambronn (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 90—97, 273—281, 1916) über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung hingewiesen.

Fernerhin sei auf eine Arbeit von H. R. Kruyt (Kolloid-ZS., Bd. 19, p. 161—165, 1916) aufmerksam gemacht, die durch die Arbeit von Freundlich und Dießelhorst angeregt wurde und deren Ergebnisse bezüglich des Verhaltens von Vanadinpentoxydsol voll bestätigen und ergänzen.

Nach A. Westgren (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 95, p. 39—63, 1916) kann die Kompressibilität eines Kolloids entweder direkt durch Beobachtung der zeitlichen lokalen Konzentrationsschwankungen innerhalb des Kolloids oder auch durch die Bestimmung der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration ermittelt werden. Der Verf. gelangte aber auf beiden Wegen zu widersprechenden Ergebnissen und erörtert die Ursachen dieser Erscheinungen. Bestimmungen von Konzentrationsschwankungen innerhalb eines scharf abgegrenzten Volumens mittels einer verbesserten Versuchseinrichtung zeigten, daß für das Goldhydroxydsol, dessen Konzentration nicht 72 Teilchen pro 1000 μ^3 überschreitet, das Boyle-Gay-Lyssacsche Gesetz gültig ist.

Nach Messungen A. Westgrens (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 93, p. 231—266, 1915) an kolloidalen Goldlösungen läßt sich eine Abhängigkeit des durchschnittlichen Wertes der kinetischen Energie eines Teilchens von seiner Masse nicht nachweisen. Der Betrag der kinetischen Energie ist vielmehr für alle untersuchten Teilchengrößen gleich dem für ein Mol auf verschiedenen Wegen gefundenen Wert. Für das Avogadrosche Gesetz ergab sich der Wert $60,5 \cdot 10^{22} \pm 0,3 \cdot 10^{22}$. Das Stockessche Gesetz ist für die Fallgeschwindigkeit der Teilchen in den untersuchten Goldhydroxydsolen gültig.

W. Rickenbacher (Kolloidchem. Beih., Bd. 8, p. 139—170, 1916) unternahm Leitfähigkeitsmessungen an Seifenlamellen.

F. van der Feen (Chem. Weekblad, Bd. 13, p. 453—458, 1916) maß den osmotischen Druck von basischen Eisenchloriden verschiedener Zusammensetzung direkt im Osmometer. Ob sich aber in den kolloidalen Lösungen Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat befindet, ließ sich weder durch die Versuche entscheiden noch waren hierüber in der Literatur Angaben enthalten.

Über den Einfluß des Gefrierens auf gewisse anorganische Hydrogele berichtete H. W. Foote und Bl. Saxton (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 588—609, 1916). Es war anzunehmen, daß das in Hydrogelen als Flüssigkeit enthaltene Wasser bei geeigneter tiefer Temperatur gefriert, selbst wenn es in feinen Capillaren enthalten ist, während dies bei dem als festes Hydrat gebundenem Wasser im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Die Bestimmung des Eises, das beim Abkühlen eines Hydrogels entsteht, müßte es also ermöglichen, zwischen „capillarem“ und gebundenem Wasser zu unterscheiden. Man läßt demgemäß den Niederschlag bekannten Wassergehalts im Dilatometer gefrieren und mißt die durch das Gefrieren des ungebundenen Wassers

verursachte Volumvermehrung, woraus sich die Menge des gebundenen Wassers berechnen läßt. Eine scharfe Unterscheidung zwischen „capillarem“ und „freiem“ Wasser läßt sich allerdings nicht durchführen, da unter den gegebenen Verhältnissen stets Unterkühlung eintritt. Beim Tonerdehydrat ergab sich u. a., daß bei wiederholtem Gefrierenlassen der größte Teil des capillaren Wassers in die „freie“ Form übergeht, während das „gebundene“ Wasser nicht beeinflußt wird. Beim Kieselsäuregel wird das capillare Wasser bei wiederholtem Gefrierenlassen von neuem von der Kieselsäure absorbiert (nicht gebunden). Ebenso wird beim Eisenoxydhydrat die Menge des capillaren Wassers beim Gefrieren nicht beeinflußt.

Aufmerksam gemacht sei auf eine theoretische Studie M. von Smoluchowski (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 190—195, 1916) über die Viskosität der Kolloide.

H. Sandqvist (Kolloid-ZS., Bd. 19, p. 113—121, 1916) beobachtete, daß sich Brom-10-phenanthren-3-und-6-sulfonsäure, die sich bei geringer Konzentration oder hoher Temperatur wie ein gewöhnlicher Elektrolyt verhält, bei Erhöhung der Konzentration, Erniedrigung der Temperatur und durch gewisse Fremdstoffe gewissermaßen so verhält, als enthielte sie ein lyophiles Kolloid, als wäre sie ein Kolloidelektrolyt, ohne die elektrolytischen Eigenschaften einzubüßen. Mit zunehmendem Gehalt an Sulfonsäure steigt die Viskosität der Lösungen, und zwar ist der Temperaturkoeffizient der Viskosität viel größer als bei krystalloiden Lösungen. Die elektrische Leitfähigkeit ist von der Viskosität unabhängig. Die Lösungen bilden leicht einen sehr beharrlichen Schaum, sie sind optisch inhomogen, zeigen im Ultramikroskop einen amikroskopischen Lichtkegel, der mit der Zeit schwächer wird. Konzentriertere Lösungen dialysieren durch Kollodium erheblich langsamer als verdünntere. Entgegen dem Verhalten gewöhnlicher Kolloide scheinen aber die Eigenschaften durch die Versuchsbedingungen, Konzentration, Temperatur usw. völlig bestimmt zu sein und somit vom Alter oder von der thermischen oder mechanischen Vorgeschichte unabhängig zu sein.

Diffusion.

Eine Arbeit R. Liesegangs (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 16—18, 1916) behandelt die Einflüsse von Neutralstoffen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in Gelen. Es kommen in zwei Reagenzgläser je 15 ccm einer Lösung, die 10 % Gelatine und 1 % Silbernitrat enthält. Nach dem Gelatinieren kommen auf die 1. Gallerte 3 ccm einer 10prozentigen Kochsalzlösung und 3 ccm Wasser. Auf die 2. Gallerte gibt man ebenfalls 3 ccm einer 10prozentigen Kochsalzlösung und dazu 3 ccm einer konzentrierten Kaliumnitratlösung. Die Frage ist nun, ob das Kochsalz in die zweite Gallerte in der gleichen Zeit tiefer eindringt als im ersten Falle. Es ergab sich, daß bei Vorgängen der bezeichneten Art der Verlauf fast ausschließlich das Konzentrationsverhältnis der aufeinander reagierenden Stoffe maßgebend ist, nicht aber zugleich der osmotische Druck von Neutralstoffen. Daneben ist aber eine noch unerklärte Anfangsbeschleunigung bei derartigen Diffusionsversuchen zu beobachten.

J. Tillmans und O. Heuhlein (Umschau, Bd. 19, p. 930—933, 1915) füllten einen Glaszylinder mit gewaschenem Flußsand und brachten letzteren unter eine Mangansulfatlösung, die mit Wasserstoffsperoxyd versetzt war.

Auf den mit dieser Lösung durchfeuchteten Sand gaben sie Ammoniak in der Annahme, daß das eindiffundierende Ammoniak unter Mitwirkung des Wasserstoffsperoxyds gleichmäßig Braunstein entstehen lassen würde. Das eingedrungene Ammoniak erzeugte jedoch eigenartige Bildungen, die auf das Liesegangsche Phänomen zurückzuführen sind. Auch bei Verwendung von Gelatine an Stelle des Sandes wird die Erscheinung beobachtet.

In einer Veröffentlichung über den morphologischen Charakter der Liesegangschen Ringe macht E. Küster (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 107—116, 1916) Mitteilungen über die Entstehung von Ringen wasserunlöslicher Substanzen durch Fällung in Gelplatten und über Erscheinungen der rhythmischen Krystallisation wasserlöslicher Stoffe.

F. Köhler (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 65—87, 1916) untersuchte die rhythmische Fällung von Silberchromat nach der Reaktionsgleichung: $2 \text{AgNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$, und zwar wurde das Silbernitrat und das andere Mal das Ammoniumbichromat in die das andere Salz enthaltende Gelatine hineindiffundieren gelassen. Es wurde die Abhängigkeit von der Konzentration des Chromates in der Gelatine verfolgt. Je geringer die Silbernitratkonzentration ist, desto kleiner ist die Ausdehnung des Ringsystems und desto schlechter die Ausbildung der Ringe. Je größer die Konzentration der Gelatine ist, desto geringer und schlechter sind die Ringe ausgebildet. Den Ringen geht eine Vordiffusion des Silbernitrats voraus, die Zwischenlinien bildet, worauf die Hauptdiffusion, die Ringbildung folgt. Für die Hauptdiffusion gilt bei kleiner Chromatkonzentration das Ficksche Gesetz der Diffusion, daß das Verhältnis der Diffusionswerte zur Quadratwurzel aus der Zeit konstant ist. Die Zwischenlinien bestehen aus Krystallen von Ammonnitrat. Diese besitzen die Fähigkeit, Silberchromat aufzunehmen, sich zu färben und anomale Mischkrystalle zu bilden. Es sind zwei Arten von Silberbichromatniederschlägen vorhanden, helles kolloidales Silberchromat und tiefdunkles braun bis schwarzes in den Zwischenlinien. Der Niederschlag der Ringe wirkt hemmend auf den Diffusionsstrom. Es ist wahrscheinlich, daß für die rhythmische Fällung ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Substanzen und der Krystallisationsgeschwindigkeit der gefällten Stoffe notwendig ist.

Es sei noch auf eine Arbeit von M. v. Smoluchowski (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 48—54, 1916) über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion aufmerksam gemacht.

Zustandsänderungen.

H. Nordensen (ZS. f. phys. Ch., Bd. 90, p. 603—627, 1915) untersuchte die koagulierende Wirkung des Lichtes, sowie der Radium- und Röntgenstrahlen ultramikroskopisch und spektrometrisch. Es ergab sich, daß das Licht auf Metallkolloide eine langsam koagulierende Wirkung ausübt, die der eines schwachen Elektrolyten sehr ähnlich ist. Die für deutliche Wirkung erforderlichen Lichtmengen sind sehr groß. Die disperse Phase erlitt beim Gold im Lichte keine chemische Veränderung. Die Lichtwirkung ist auch nicht auf chemische Umwandlungen im Dispersionsmittel und dadurch erzeugte neue Verbindungen zurückzuführen. Die Wirkung findet nur statt, wenn das Kolloid gerade während der Bestrahlung im Dispersionsmittel anwesend ist und sie ist von der Ladung der Teilchen unabhängig. Ultraviolette und β -Strahlen wirken sowohl auf positive wie negative Teilchen

ein. Der Vorgang kann daher weder als eine lichtelektrische Elektronenemission, noch durch Zufuhr gewisser Ladungen erklärt werden. Immer ist die Lichtkoagulation von einer Verminderung der Totalladung des Kolloids begleitet.

T. Marusawa (Intern. ZS. f. Biol., Bd. 2, p. 430—443, 1916) studierte die Flockung kolloidaler Systeme durch Säuren, Schwermetallsalze und Farbstoffe und kommt zu dem Schlusse, daß die Theorien von Hardy und Bredig, nach denen die Flockung allein von der Wertigkeit der entgegengesetzt geladenen Ionen abhängig sein soll, nicht ausreichen, sondern, daß auch das Potential der Ionen in erster Linie die Flockung bedingt. Das Flockungsvermögen kehrt sich in der Säurereihe um, je nachdem das zu flockende kolloidale System elektropositiv oder elektronegativ ist. Elektropositive Systeme werden am besten durch Weinsäure usw., elektronegative durch Salpetersäure usw. geflockt. Im großen und ganzen ist die Flockungsreihe für verschiedene kolloide Systeme in erster Annäherung additiver Natur und setzt sich aus zwei Konstanten zusammen deren eine vom kolloiden System die andere vom flockenden Agens herrührt.

R. Zsigmondy (ZS. f. Elekt., Bd. 22 p. 102—104, 1916) beobachtete, daß gut bereitete hochrote Goldlösungen, entgegen den Literaturangaben, nach denen sich alle Kolloidlösungen durch Schütteln mit organischen, wasserunlöslichen Flüssigkeiten koagulieren lassen, auch bei 80stündigem kräftigen Schütteln mit reinem Benzol, Toluol, Äther usw. unverändert bleiben. Koagulation tritt aber sofort bei Laboratoriumsäther ein. Entfernt man aber mit Kalilauge die sauren Oxydationsverbindungen, so verliert der Äther die koagulierende Wirkung. Ebenso tritt Koagulation ein, wenn man Goldlösungen nach Donau mit Äther schüttelt, der geringe Mengen Eiweißstoffe, Gelatine, Casein, Pepton, Albumin usw. enthält, und zwar wirken schon Mengen in 2—3hunderttausendstel Prozent Verdünnung. Stickstofffreie Schutzkolloide wie Dextrin, Gummi lassen selbst saure Goldlösungen unverändert. Alle untersuchten Eiweißstoffe wirken bei gleichem Prozentgehalt annähernd gleich stark fallend, unabhängig von ihrer molaren Konzentration, ihrer Teilchenzahl und ihrem Verhalten als Schutzkolloid gegenüber alkalischen oder neutralen Goldlösungen. Die Grenze der Beständigkeit reiner oder schwach saurer Goldlösungen gegen Ausschütteln mit Benzol liegt bei etwa 200 $\mu\mu$.

In einer weiteren Abhandlung ergänzt R. Zsigmondy (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 96, p. 265—288, 1916) diese Versuche. Größere Suspensionen lassen sich im Gegensatz zu den in reinen Goldlösungen enthaltenen Ultramikronen mit Benzol leicht ausschütteln, selbst wenn sie, wie Benzol, negativ geladen sind. Die Koagulation von Gold durch Salze der Leichtmetalle wird durch die Gegenwart von Salzsäure (bis 10^{-3} Mol/l) wenig beeinflusst. Die Koagulation von Gold durch Eiweiß ist auf fallende Wirkung entgegengesetzt geladener Kolloide zurückzuführen. 0,002—0,004 mg aller untersuchten Eiweißstoffe genügen, um 10 cm³ der roten sauren Goldlösungen unter Blaufärbung zu koagulieren. Ähnlich wie Pepton wirken auch basische Farbstoffe. Bei bestimmten Mengenverhältnissen von Gold und Casein bewirken kleine Mengen von Säuren in caseinhaltigen hochroten Goldlösungen Farbenumschlag in Blau, der durch Ammoniak wieder rückgängig gemacht wird. Es liegt also ein Indikator auf H- und OH-Ionen vor, dessen Farbänderung nicht auf Konstitutionsänderung oder auf Dissoziation zurückzuführen ist.

Nach J. Mukhopadhyaya (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 2024 bis 2031, 1915) wächst die Stabilität von Arsentrisulfidsolen mit der Verdünnung. Stark disperse Sole sind weniger stabil als solche mit großen Teilchen von gleicher Gesamtkonzentration. Die Koagulation durch Elektrolyte wird hauptsächlich durch eine Vereinigung der Teilchen durch die ganze Lösung hindurch hervorgebracht, wobei die Sedimentierung eine verschwindend geringe Rolle spielt und die Geschwindigkeit von der Natur und Konzentration des Elektrolyten abhängt. Gelöster Schwefelwasserstoff stabilisiert das Arsentrisulfid gegenüber Elektrolyten. Eine Adsorption der Elektrolyte findet nicht in merklicher Weise statt.

Über die Koagulation kolloidalen Arsentrisulfids durch Elektrolyte und ihre Beziehung zur Potentialdifferenz an der Oberfläche der Teilchen berichtet F. Powis (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 109, p. 734—744, 1916). Bei Koagulation mit Bariumchlorid gibt es keine bestimmte Bariumchloridkonzentration, bei welcher Koagulation eintritt, unterhalb welcher sie aber ausbleibt. Die Existenz von Teilchen sehr verschiedener Größe ist wahrscheinlich hierfür die Ursache. Schütteln der Mischung hat nur Einfluß auf die Koagulation, wenn die Elektrolytkonzentration derjenigen sehr nahe kommt, bei der sofortige Trübung eintritt. Bei der Koagulationskonzentration wird die Potentialdifferenz nicht Null, sondern hat noch einen verhältnismäßig hohen Wert. Das Verhalten von Bariumchlorid usw. bestätigt die Existenz einer kritischen Potentialdifferenz, die die Beständigkeit oder Unbeständigkeit einer kolloidalen Lösung bestimmt.

J. A. Gann (Kolloidchem. Beih., Bd. 8, p. 63—138, 1916) maß nach der Durchflußmethode an der Zunahme der Zähigkeit die Koagulationsgeschwindigkeit von Aluminiumhydroxydsol durch Elektrolyte. Bei einwertigen Anionen, außer Pikrat, wurde unabhängig von der Koagulationskonzentration die gleiche Endzähigkeit, entsprechend einer vollständigen Koagulation, erreicht. Der zeitliche Verlauf war autokatalytisch und ließ sich weitgehend durch die Gleichung $dx/dt = k_1(1 + b_1x)(1 - x)$, integriert $k_1 \frac{1}{t(1 + b_1)} \ln \frac{1 + b_1x}{1 - x}$, darstellen, in der x die Zähigkeitszunahme, 1 die Gesamtzunahme, k_1 und b_1 Konstanten darstellen. Dieser zeitliche Verlauf ist besonders bei kleineren Aluminiumhydroxydgehalten deutlich. Bei größeren verschiebt sich der Wendepunkt augenscheinlich mehr an den Anfang der Koagulationsgeschwindigkeitskurve und ist zunehmend schwer zu erkennen. Der zeitliche Verlauf läßt sich dann vielfach für größere Zähigkeitszunahmen durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k''(1 - x^2), \text{ integriert } k'' = \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{1 - x}$$

wiedergeben, worin die Konstante k , bzw. k'' bei den einwertigen Anionen nur wenig vom Aluminiumhydroxydgehalt abhängt. Die Konstante b_1 ist weitgehend unabhängig von der Koagulatorkonzentration sowie von der Koagulatornatur, ihr Wert beträgt etwa 3. Die Konstante k_1 nimmt sehr stark mit der Koagulatorkonzentration zu; es gilt die Beziehung $k_1 = x \cdot c^p$, in der k und p Konstanten sind. Aus dem autokatalytischen Verlauf der Koagulation läßt sich der Schluß ziehen, daß vor allem koagulierte Teilchen sich mit nicht koagulierten zusammenlagern, weniger nicht koagulierte untereinander. Bei mehrwertigen Anionen und dem Pikration wird bei

verschiedener Koagulatorkonzentration nicht derselbe Endwert der Zähigkeit erreicht, sondern die Endzähigkeit nimmt mit der Konzentration beträchtlich zu. Auch der Wendepunkt ist meist verwischt. Bei verschiedener Koagulatorkonzentration sind anscheinend nicht mehr Teilchen gleicher Art vorhanden. Auch hier ist die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration sehr groß. Für jeden Koagulator gibt es entsprechend dem starken Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration nur ein enges Konzentrationsgebiet mit meßbarer Geschwindigkeit, so daß man für jeden Koagulator einen Schwellenwert angeben kann, unterhalb dessen die Koagulation so gut wie nicht mehr verfolgbare ist. Zum Vergleich eignet sich besser der Fällungswert: bei einwertigen Anionen die Konzentration, bei der die Konstante $k_1 = 0,01$ ist, bei den mehrwertigen Anionen und Pikrat kann man mit genügender Sicherheit die mittlere Konzentration in dem meßbaren Konzentrationsbereich als Fällungswert zum Vergleich heranziehen. Da das Aluminiumhydroxydsol positiv ist, kommt es beim Fällungswert vor allem auf die Anionen an. Maßgebend ist ihre Wertigkeit, ihre organische Natur usw. Die Theorie von Freundlich erfährt eine gute Bestätigung, denn die Fällungswerte sind diejenigen Konzentrationen, denen äquivalente Mengen des adsorbierten Anions zugehören. Die Zähigkeit des reinen Aluminiumhydroxydsols wächst geradlinig mit dem Aluminiumhydroxydgehalt entsprechend der Theorie von Einstein und Hatschek, die der koagulierten Sole nimmt dagegen sehr viel stärker mit steigendem Aluminiumhydroxydgehalt zu. Die nach der Dämpfungsmethode gemessenen Zähigkeiten stimmten bei reinen Solen mit den nach der Durchflußmethode erhaltenen genügend überein, während bei koagulierten Solen die nach der Dämpfungsmethode erhaltenen Werte um ein Vielfaches größer waren als die nach der Durchflußmethode ermittelten. Eine Erklärung gibt die Theorie von Hatschek über die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit.

Adsorption.

C. Kühn (Kolloid-ZS., Bd. 19, p. 122—133, 1916) versuchte auf Grund der Tatsache, daß ein fester Körper mehr von einem gelösten Stoffe adsorbiert, wenn sich seine Oberfläche vergrößert, die Oberfläche und somit die Teilchenzahl feinkörniger Substanzen zu bestimmen und die Abhängigkeit der Adsorption von der Oberfläche festzustellen. Das Ziel, mittels der Adsorption die Teilchenzahl zu bestimmen, wurde nicht erreicht. Die Versuche ergaben, daß der Tangentenwinkel der Totaladsorptionsformel nicht abhängig ist von dem Feinheitsgrad resp. der Oberfläche, jedoch von der chemischen Zusammensetzung des Adsorbens und des Adsorbendums. Die Größe des Faktors β der Totaladsorptionsformel hängt bei derselben Substanz von dem Feinheitsgrad resp. der Oberfläche ab und ist der Faktor β um so größer, je größer die Substanz ist. Die Teilchenzahl bedingt bei derselben Substanz mit die Geschwindigkeit der Adsorption, weil eine größere Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit dem Adsorbendum Gelegenheit gibt, die Adsorptionsfläche schneller und öfter zu treffen. Die Stärke der Adsorption hängt wahrscheinlich nur von der Oberfläche bei gleichen Bedingungen ab.

G. C. Schmidt und B. Hinteler (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 103—123, 1915) untersuchten die Adsorption von Benzol-, Hexan-, Schwefelkohlenstoff-, Chloroform-, Aceton-, Alkohol-, Methylalkohol- und Wasserdämpfen an

Kohle. Die Sättigung ist bei normalen Flüssigkeiten angenähert umgekehrt proportional dem Molekularvolumen im flüssigen Zustande, während bei assoziierten Flüssigkeiten das Produkt aus Sättigung und Molekularvolumen teils größer, teils kleiner als bei den normalen ist. Die Exponentialformel

$c_1 = k c_2^a$ oder $\pi = \left(\frac{c_2}{S}\right)^a$, in der c_1 die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck, c_2 die adsorbierte Menge, k und a 2 aus den Beobachtungen zu berechnende Konstanten, π die Dampftension und S die Sättigung bedeuten, gibt die Versuche zur Sättigung gut wieder. Die G. C. Schmidtsche Formel $\frac{(a-x)}{v} S = K_0 \frac{A(s-x)}{S} \cdot x$, in der $\frac{a-x}{v}$ die Konzentration oder

den dieser proportionalen Druck, S die Sättigung, x die adsorbierte Menge, K und A zwei Konstanten bedeuten, gibt die Versuche bei Benzol wieder, versagt aber bei allen anderen Substanzen. Sie darf also als Adsorptionsisotherme nicht benutzt werden.

F. Oryng (Elektrochem. ZS., Bd. 22, p. 176–177, 1915) stellte fest, daß Leitfähigkeitsmessungen allein nicht imstande sind, ein richtiges Bild vom Kohleadsorptionsverlauf zu geben.

Über gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbentien berichtet H. Lachs (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 155–170, 1916). Es ergab sich, daß unabhängig von der Adsorbentienatur, falls die verwendeten Lösungen nicht allzu verdünnt waren, eine Art Koexistenzprinzip gilt, d. h. daß die vom Gemische zweier Adsorbentien adsorbierte Mengen der Summe der von ihnen einzeln adsorbierten Mengen gleich ist. Bei sehr verdünnten Lösungen wird eine kleinere Menge adsorbiert als man erwarten könnte. Bei Lösungen von Säuren, Basen und zum Teil auch bei Aceton ist es gleichgültig, ob die beiden Adsorbentien zusammen oder räumlich getrennt sind, während sich bei Farbstofflösungen verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen einzustellen scheinen.

A. Guggenheim (Therap. Monatshefte, Bd. 29, 1915) erkannte den nach Magnus isolierten überlebenden Meerschweinchendarm als brauchbares Testobjekt zur Prüfung der Adsorptionskraft von Blutkohle und anderen Adsorbensmitteln. Schüttelt man die zu prüfenden Adsorbensmittel mit einer darmaktiven Giftlösung (z. B. Imidazolyläthylamin), so erfährt diese eine weitgehende Inaktivierung, so daß der Darmtonus nicht mehr verändert wird. Dieselbe Dosis eines Adsorptionsmittels bewirkt je nach der Wirksamkeit eine mehr oder weniger vollkommene Inaktivierung. Die Mengen, die nötig sind, um eine vollkommene Entgiftung hervorzubringen, sind umgekehrt proportional der Adsorptionskraft des geprüften Präparates.

J. A. Gann (Kolloidchem. Beih., Bd. 8, p. 63–138, 1916) bestimmte die Adsorption von Salicylat-, Pikrat-, Oxalat-, Ferri- und Ferrocyanionen durch Aluminiumhydroxydsol und stellte fest, daß in allen Fällen die Adsorptionsisotherme $a = ac \frac{1}{n}$ galt. $\frac{1}{n}$ war immer ziemlich klein (etwa 0,2). Salicylat-, Oxalat- und Ferricyanionen wurden in Molekülen gerechnet nahezu gleich stark, Ferrocyan stärker und Pikration schwächer adsorbiert.

V. Kubelka (Collegium 1915, p. 389–408 und Kolloid-ZS., Bd. 19, p. 172–176, 1916) studierte die Adsorption nichtchromierten Hautpulvers und aliphatischer Säuren wie Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure. Es fanden bei der Einwirkung der Säuren auf Hautpulver in den Lösungen

Konzentrationsänderungen statt, die rasch Gleichgewichtszuständen zustreben, die ihrerseits umkehrbar sind. Die Geschwindigkeit des Vorgangs ist sehr groß, so daß innerhalb der ersten 5 Sekunden weit über 50 % der Gesamtänderung beendet sind. Die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Konzentration ab. Beim Gleichgewichte lassen sich die quantitativen Verhältnisse durch die Adsorptionsformel ausdrücken. Es wurde die Proportionalität der Dissoziationskonstante und der Adsorptionskonstante β festgestellt, jedoch näherte sich bei Ameisensäure dieses Verhältnis der Proportionalität um so mehr, je niedriger die Konzentration war.

H. Freundlich und H. Kämpfer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 90, p. 681—716, 1915) bestätigten die Versuche von Ritzel (ZS. f. phys. Ch., Bd. 67, p. 784, 1909) über die Verdrängung des Uran x_1 von der Blutkohle durch die Gegenwart von Thorium. Die Wirkung ist nicht spezifisch für Thorium, sondern findet sich bei einer größeren Zahl von Stoffen, wie z. B. Zirkonsalzen, Benzoesäure, Strychninnitrat und basischen Farbstoffen. Die Adsorption solcher Stoffe läßt sich mittels der Radioaktivität messen. Man bestimmt die Endkonzentration in der Lösung dieser Stoffe auf Grund der verdrängenden Wirkung, die sie auf Uran x_1 ausüben, wenn sie mit diesem zusammen mit Kohle aufgenommen werden. Eine Thoriumnitratlösung, die mit Blutkohle geschüttelt worden ist, vermag nachher in viel geringerem Maße das Uran x_1 bei der gleichzeitigen Aufnahme von der Kohle zu verdrängen. Es vermag nicht bloß bei gleichzeitiger Adsorption das Uran x_1 zu verdrängen, sondern auch dann, wenn es nachträglich zu einer Kohle zugegeben wird, die Uran x_1 aufgenommen hat. Hierdurch unterscheidet es sich von anderen sonst gleichwirkenden Stoffen.

W. Graf zu Leiningen (Kolloid-ZS., Bd. 19, p. 165—172, 1916) studierte die Adsorption organischer Farbstoffe durch kolloid veranlagte Bodenarten, Tone usw.

A. Reichard (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 195—201, 1916) berichtet über Adsorptionserscheinungen bei der Kalkfällung aus einem Karbonatwasser.

Praktische Kolloidchemie.

Verschiedene Verfahren zum Trennen der Kolloide von anderen Substanzen stammen von der Elektro-Osmose Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. So schützt D.R.P. 291 672 ein Verfahren zum Trennen von Komponenten aus Gemischen, die Suspensions- oder Emulsoidkolloide, echte Kolloide, Ionen oder gelöste Körper enthalten. Man unterwirft die Gemische dem elektroosmotischen Verfahren, gemäß welchem in den Stromkreis Diaphragmen eingeschaltet sind, deren Potential so gewählt ist, daß diejenige Komponente, die von den übrigen Bestandteilen getrennt werden soll, das bzw. die Diaphragmen nicht passieren können, während andere Komponenten hindurchwandern. Nach diesem Verfahren kann z. B. das Kolloidgemisch des Leimes in Eiweißkörper, Gelatosen, klebende Bestandteile unbestimmten Charakters und Gelatine aufgeteilt werden. D.R.P. 293 762 dient zum Reinigen leim- bzw. gelatinegebender Körper und beruht auf dem gleichen Prinzip. D.R.P. 295 043 endlich schützt ein Verfahren zum Trennen adsorbierter kolloider, löslicher und fein verteilter Körper von den ihnen als Träger dienenden Stoffen. Der Durchgang schwach wandernder Substanzen durch das Diaphragma wird dadurch erleichtert, daß durch Rühren die Bildung

von Schichten an den Diaphragmen verhindert wird, die die Wanderung beeinträchtigen und die Substanz in den Wirkungskreis gebracht wird.

P. Rohland setzte seine Veröffentlichungen über das Kolloidreinigungsverfahren von Abwässern und ähnliche Gebiete fort. So veröffentlichte er folgende Arbeiten: Die Klärung, Reinigung und Desinfektion der städtischen und Fabrikabwässer (ZS. f. Hygiene u. Infekt.-Krankh., Bd. 80, p. 350—354, 1915). Das Kolloidreinigungsverfahren für die Abwässer der Zuckerfabriken (ZS. f. Zuckerind. Böhmens, Bd. 40, p. 191—193, 1916). Die Adsorptionsfähigkeit der Tone, Kaoline und Talke (Apoth.-Ztg., Bd. 31, p. 40—42, 1916). Die kolloidveranlagten Silikate in der Seifenfabrikation (Deutsch. Parfümerie-Ztg., Bd. 2, p. 60—61, 1916). Kolloidchem. und Parfümeriefabrikation (Deutsch. Parfümerie-Ztg., Bd. 1, p. 266—269 u. 341—343, 1915).

K. Sack (Gesundheitsingenieur, Bd. 38, p. 525—528, 538—543 u. 549—555, 1915) fand in einer Arbeit über die Filterwirkung von Boden auf kolloidhaltige Wasser, daß neben der rein mechanischen Wirkung durch Zurückhalten der Schwebestoffe die adsorbierende Wirkung des Bodenmaterials von größter Bedeutung ist. Durch diese werden die gelösten, fäulnisfähigen Stoffe festgehalten, die weiterhin durch chemische Vorgänge, bei denen katalytische Wirkungen des Bodens eine große Rolle spielen, abgebaut werden.

D.R.P. 290656 schützt ein Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von Entfärbungskohle großer Entfärbungskraft. Hiernach werden kohlenstoffhaltige Substanzen wie Holz, Cellulose, Kohle, tierische Abfälle usw. der Einwirkung von Zinkchlorid in der Wärme unterworfen bzw. erschöpfte Entfärbungskohle beliebiger Herkunft oder Mischungen erschöpfter Entfärbungskohle mit Cellulose usw. zusammen mit Zinkchlorid erhitzt. Die wasserentziehenden verkohlenden Eigenschaften des Chlorzinks scheiden Kohlenstoff in einer außerordentlich feinen, stark entfärbenden, aktiven Form ab.

Wässrige sowie ölige Präparate der Graphitschmiermittels Kollag und Oildag enthalten nach H. Freundlich (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 358—359, 1916) reichlich Submikronen, also Teilchen mit einem kleineren Durchmesser als 500 $\mu\mu$ neben beträchtlichen Mengen von Mikronen.

P. Pfeiffer und F. Wittka (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 357, 1916) kommen zu dem Schlusse, daß beim Anfärben von Wolle und Seiden sich nicht nur Salze der Fasersubstanzen mit Farbbasen und Farbsäuren, sondern auch Molekülverbindungen mit Farbsalzen bilden. Auch ist anzunehmen, daß sich beim Anfärben der Baumwolle mit substantiven Farbstoffen der Kongorotgruppe Molekülverbindungen bilden.

Eine Theorie der Zusammensetzung und Wirkung pflanzlicher Gerbstoffkolloide auf kolloidchemischer Grundlage veröffentlichte W. Moeller (Collegium, p. 441ff., 1915; p. 1ff., 1916). Danach enthalten alle pflanzlichen Gerbmittel zwei verschiedene Körper, eine lösliche krystallinische Verbindung und ein unlösliches Gel, die bei der Auslaugung mit Wasser in Wechselwirkung treten. Je nach dem Mengenverhältnis dieser beiden, die der Verf. als Peptisator und peptisierende Substanz bezeichnet, zeigen die wässrigen Auszüge verschieden starke kolloidchemische Eigenschaften. Der Peptisator ist derjenige Stoff, der als „Tannin“ oder „Gerbsäure“ aus zahlreichen Gerbmitteln gewonnen wird, während die peptisierten Substanzen Polymerisationsprodukte des Tannins sind. Hierzu gehören Ellagsäure, Catechin bzw.

deren Phlobaphene. Der Peptisator spielt beim Gerbprozeß eine doppelte Rolle: Überführung der Suspension in eine kolloide Lösung und Beförderung der peptisierten Teilchen an die Oberfläche der Hautfibrillen. Bei der Depeptisation findet auf den Fibrillen der Hautfaser eine Trennung des Peptisators von der peptisierten Substanz statt. Es wurde gefunden, daß die Veränderungen, die mit den Gerbstoffkolloiden nach der Aufnahme durch die Hautsubstanz vor sich gehen, lediglich auf kolloiden irreversiblen Zustandsänderungen beruhen und dabei keine rein chemischen Umwandlungsvorgänge stattfinden. Die alte Grubengerbung stellt einen sehr langsamen Peptisationsvorgang unmittelbar während der Gerbung dar. Die Brühengerbung bildet die Grundlage einer sachgemäßen und gleichmäßigen Zuführung peptisierter Stoffe für die Hautfaser, die durch Bewegung der Brühe beschleunigt werden kann. Bei der Faßgerbung wird nicht nur eine beschleunigte Zuführung der peptisierten Stoffe zu den Hautfasern erreicht, sondern es werden auch die vorhandenen nicht peptisierten Stoffe während der ganzen Gerbdauer in tropfbarflüssigem Zustande erhalten und somit fortwährend neue Mengen peptisiert.

Im Anschluß an diese Arbeit sei auf eine solche von W. Moeller (Kolloid-ZS., Bd. 19, p. 205–213, 1916) über ultramikroskopische Untersuchungen über Gerbvorgänge in Gallerten aufmerksam gemacht.

Zum Schlusse sei noch auf die Arbeiten von Lüppo-Cramer (Kolloid-ZS., Bd. 18, p. 18–20, 1916; Bd. 19, p. 17–22, 241–242 u. 278–279, 1916) über Kolloidchemie und Photographie hingewiesen.

Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie.

(Juli 1916 bis Juli 1917.)

Von

E. Blanck.

1. Boden.

Während bekanntlich die Bodenkunde im Anfange ihrer Entwicklung gänzlich in Abhängigkeit von der Geologie stand und erst später unter den Einfluß der Agrikulturchemie geriet, hat sich in neuerer Zeit immermehr das Bestreben nach ihrer Selbständigkeit geltend gemacht, worauf an diesem Orte verschiedentlich hingewiesen worden ist. Man ist sogar in der Auffassung vom Wesen und Begriff der Bodenkunde so weit gegangen, daß man der Geologie jeden Einfluß auf die Tochterwissenschaft abgesprochen hat. Wenn nun hier auch nicht der Ort ist, das gänzlich Unzutreffende einer solchen Ansicht darzutun, so ist doch anderseits mit großer Befriedigung festzustellen, daß namentlich in neuerer Zeit die engen Beziehungen zwischen Geologie und Bodenkunde wieder eifriger gepflegt werden denn sonst, und zwar nicht zum Schaden beider Forschungszweige. Im vorliegenden Berichtsjahre gelangt die hervorgehobene Erscheinung besonders zur Geltung und verdienen die diesbezüglichen Arbeiten daher an erster Stelle genannt zu werden.

Ganz bezeichnend erscheint es demnach, daß H. L. F. Meyer (ZS. f. prakt. Geol., Bd. 24, p. 127, 1916) die Anhäufungen von „nutzbaren Verwitterungsprodukten“ als Verwitterungslagerstätten bezeichnet, wobei es gleichgültig bleibt, ob das Material aus Erzen, sonstigen Mineralien oder Gesteinen besteht. Die Neubildungsprodukte, zumeist Gele, sind entweder Verwitterungsrückstände oder sie entstammen den Verwitterungslösungen. Auf die Natur der Verwitterungslagerstätten wirken die klimatischen Verhältnisse entscheidend ein, die auch das Absteigen der Lösungen in humiden Gegenden und das Aufsteigen der Lösungen in ariden Regionen bedingen. Von diesen Gesichtspunkten aus werden die Kaolin-, Ton-, Hydraterdeverwitterung und ihre Produkte unter Berücksichtigung des geologischen Alters besprochen und wird dabei eine jungtertiäre Lagerstättengruppe, bestehend aus Bauxit, Brauneisen, Quarzit, Opal und Schwerspat, von einer präoligozänen Lagerstättengruppe unterschieden. Letztere kennzeichnet sich durch Kaolin-, Ton-, Quarzit-, Glassand-, Eisenmanganerz-, Phosphat- und Schwerspatvorkommnisse. Von noch weittragenderer Bedeutung in der angedeuteten Richtung erweist sich des gleichen Autors Arbeit über die Klimazonen der Verwitterung und ihre Bedeutung für die jüngste geologische Geschichte Deutschlands (Geol. Rundsch., 7., p. 193, 1916). Hier wird ein abgerundetes Bild der klimatischen Bodenzonelehre in Verbindung mit den geologischen Befunden vorzeitlicher Bodenbildungen entworfen und damit die Grundzüge einer „fossilen Verwitterungslehre“ gegeben. Es stellt sich das aride Gebiet als das Auflagerungsgebiet des Festlandes dar, das humide Gebiet als das der Abtragung, die sich hieraus ergebenden Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich des Vorkommens und der Erhaltung fossiler Bodenbildungen erweisen sich von nicht zu unterschätzender Bedeutung

für Geologie und Bodenkunde. M. Bräuhäuser (Jahresh. d. Ver. f. vaterl. Naturkd. i. Württbg., Bd. 72, p. 210, 1916), der einen Beitrag zur Kenntnis alter Landflächen des Schwäbischen Stufenlandes bringt, kommt hinsichtlich der Bohnerzbildung zu der Ansicht, daß sie ein Zeichen der Alterserscheinung der Böden sei. Die Bohnerzlehme sind fossile Roterden, Reste von Verwitterungsrinden, die zur Tertiärzeit unter tropischem Klima gebildet wurden. Bei ihrer Entstehung dürften die von E. Blanck für die Mediterranroterdebildung in Anspruch genommenen Diffusions- und Konzentrationsvorgänge gleichfalls tätig gewesen sein. Dem Begriff „Laterit“ wünscht der Autor den Begriff „Roterden“ an die Seite zu stellen, und zwar in dem Sinne, daß letztere nur in Kalkgesteinsgebieten unter tropischen oder subtropischen Klimaten als entstanden anzusehen sind. Ganz besonders wird schließlich noch darauf hingewiesen, daß die nur die klimatischen Verhältnisse berücksichtigende bodenkundliche Richtung besonders zur Klärung mancher Fragen der Sedimentgeologie berufen erscheine und damit zur Förderung der historisch-geologischen Forschung. H. Vater (Intern. Mitt. f. Bdk., Bd. 6, p. 159, 1916) stellt sodann in einer kritischen, wertvollen Studie der Beschreibung des Standortes als Grundlage zur Beurteilung seines Einflusses auf den Pflanzenwuchs den Grundsatz auf, daß sich nach einer anderen Ordnungsgrundlage als der geologischen eine eingehende Darstellung des Einflusses des Bodens auf die Pflanzen nicht geben läßt und Th. Remy (Landw. Jahrb., Bd. 49, p. 147, 1916) bespricht die Methoden der Bodeneinschätzung und Bodenuntersuchung. Er betont u. a. die Wichtigkeit der geologisch-agronomischen Aufnahme als Vorbild für ein einheitliches Verfahren bei umfassenden Bodenprüfungen.

Das in jüngster Zeit vielfach von rein bodenkundlichen Gesichtspunkten behandelte Problem der Entstehung des Laterits und der Roterden erfährt durch Joh. Walther (Peterm. Mitt., Bd. 62, p. 1, 1916) rein geologische Behandlung. Hinsichtlich des Alters des Laterits gelangt der Genannte zu der Auffassung, daß sich derselbe nicht mehr zur Jetztzeit an der Erdoberfläche zu bilden vermöge, sondern eine Bildung der Interglazialzeiten darstelle. Laterit, Roterden, Ferretto und Terra rossa bilden nach ihm einen gemeinsamen geologischen Horizont, der die allgemeine Verbreitung dieser Roterdebildungen zur Interglazialzeit zu verfolgen gestatte. Ein pluviales Klima mit kurzer Regenzeit im Winter und starker Hitze und Verdunstung im Sommer wird für die Bildung des Laterits in Anspruch genommen, dagegen geht nach Ansicht Walthers unter den heutigen klimatischen Bedingungen, selbst in dem pluvialen Tropenklima, der Laterit in Braunerde über, wie aus der stets dem Laterit überlagernden Braunerdeschicht zu schließen sei. Wo eine solche Schicht nicht vorhanden sei, dort sei sie durch Denudation entfernt worden. Indem E. Blanck (ebenda, Bd. 63, p. 233, 1917) die gegen die Auffassung J. Walthers, namentlich vom Standpunkt neuzeitlicher Bodenforschung, sprechenden Gründe und Tatsachen zusammenstellt, nimmt er Stellung zu den vorgenannten Erörterungen. H. Stremme (Naturw., Bd. 5, p. 213, 1916) vertritt dagegen die Meinung, daß der Laterit eine Illuvialbildung der tropischen Wälder im Sinne der russischen Forscher sei. Sie ist ausgezeichnet durch bunte, überwiegend türkischrote Farbe und durch Konkretionen und Eisenkrusten von Sesquioxiden. In bezug auf den Entstehungsvorgang der Roterde des Mittelmeergebietes beanstandet P. Ehrenberg (Intern. Mitt. f. Bdk., Bd. 6, p. 277, 1916) einige Punkte der Aus

führungen E. Blancks über diesen Gegenstand (vgl. vor. Ber.) und beansprucht ebenso wie W. Graf zu Leiningen (Mitt. d. geol. Ges. Wien, 3/4, p. 139, 1915) die Berücksichtigung äolischer Staubzufuhr. Kurze kritische Bemerkungen zu den Ausführungen E. Blancks liefert außerdem besonders noch W. Graf zu Leiningen (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 455, 1917). Weitere Fragen betreffend die Verwitterung und Bodenbildung erfahren durch die Untersuchungen V. Vincents (C. r., Bd. 162, p. 259) über die Zirkulation des Mangans in natürlichen Gewässern und R. C. Wells' (Journ. Washington Acad., Bd. 5, p. 617, 1915) über die Löslichkeit von Calcit in Wasser in Berührung mit der Atmosphäre und bei verschiedener Temperatur Beantwortung. E. Haselhoffs und Fr. Isernhagens (Landw. Jahrb., Bd. 50, p. 115, 1916) Studien bezüglich des Einflusses des Pflanzenwachstums auf die Zersetzung bodenbildender Gesteine bestätigen und vervollkommen die früheren Untersuchungen Haselhoffs in genannter Richtung. Beachtenswert erscheint das abermalige Ergebnis, daß im Buntsandstein die Kaliverbindungen am leichtesten gelöst und für die Pflanzenernährung bereitgestellt zu werden scheinen. Auch scheint für die P_2O_5 gleiches Geltung zu haben, obschon diese im Ursprungsgestein nur in sehr geringer Menge zugegen ist. Den Arbeiten Vincents (C. r., Bd. 164, p. 409), die der Feststellung der Phosphorsäureformen in den granitischen Böden der Bretagne gewidmet sind, ist zu entnehmen, daß sich die angebliche Armut solcher an P_2O_5 vielfach nur auf den mineralisierten, durch HNO_3 ausziehbaren Anteil erstreckt. Daneben kommt aber meist eine recht beträchtliche Menge in organischer Form vor, die erst nach Neutralisation mit $Ca(OH)_2$, Trocknen und Glühen ausgezogen werden kann. Aus dem Vorkommen des organischen Phosphors im Humus erklären sich nach Ansicht des Autors die Erfolge, die man auf solchen Böden nicht nur durch Zugabe von Phosphaten, sondern auch durch Kalken erreicht hat. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß G. Wiegner (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 653, 1916) in seinen „neuen Problemen der Kolloidchemie“ die klimatischen Bodenbildungsprozesse vom Standpunkte dieses Forschungszweiges in eingehender und klarer Weise behandelt und V. Pollack (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 33, 1916) eingehend die Literatur über Bodenbeweglichkeit gleichfalls von kolloidchemischen Gesichtspunkten diskutiert. Einen interessanten, besonderen Fall des Weiterwachsens von Orthoklas im Ackerboden erwähnt O. Mügge (Centralbl. f. Min. usw., p. 121, 1917). Es ist dadurch der Nachweis geführt, daß das Zustandekommen dieses Minerals auch bei niederen Temperaturen erfolgen kann.

L. J. Briggs und J. F. Breazeale (Journ. Agr. Res., Bd. 8, p. 21) schütteln feingemahlene Proben von Pegmatit und Orthoklas mit wässrigen Lösungen von $Ca(OH)_2$ und $CaSO_4$ verschiedener Konzentration. Sie finden, daß die $Ca(OH)_2$ -Lösungen die Löslichkeit des K_2O nicht zu beeinflussen vermögen und die Gipslösungen mit zunehmender Konzentration die Löslichkeit des K_2O sogar herabsetzen. Auch auf jungfräuliche Granitböden wird kein merklicher Einfluß durch die Lösungen erzielt. Die Autoren ziehen daraus den Schluß, daß ein Nutzen des Ca-Zusatzes in keiner Weise zu bestehen scheint. D. J. Hissink (Intern. Mitt. f. Bdk., Bd. 6, p. 142, 1916), der seine Versuchsergebnisse hinsichtlich des Einflusses des $NaCl$, KCl , NH_4Cl und $CaCl_2$ auf die Durchlässigkeit des Bodens für Wasser mitteilt, schließt aus denselben, daß die übliche, rein physikalische Erklärung nicht genüge, sondern daß dem Vorgange der chemischen Umwandlung der im

Boden vorhandenen zeolithartigen Substanzen hierbei der Haupteinfluß zugeschrieben werden müsse. R. Gans habe auf den Unterschied der Alkali- und Erdalkalzeolithe im Boden in stofflicher Beziehung hingewiesen, indem erstere zäh-schleimig und schwer durchlässig für H_2O sind, letztere sich locker und leicht durchlässig erwiesen haben. Je nach der Art der Düngung und Menge der Düngesalze sei daher die Bildung jener Verbindungen zu erwarten und hänge von ihrer Natur die entweder verlangsamte oder verstärkte Durchlässigkeit des Bodens für H_2O ab. Auch A. G. Mc Call, F. M. Hildebrandt und E. S. Johnston (Journ. of phys. Ch., Bd. 20, p. 51, 1916) schenken der Kaliabsorption des Bodens eingehende Beachtung. Sie ließen KCl-Lösung durch einen sehr feingemahlten Lehm Boden sickern und fanden im Filtrat den Gehalt an K_2O gestiegen. Diese merkwürdige Zunahme führen sie als nur zum Teil bedingt durch den lösenden Einfluß von KCl auf den Boden zurück, sondern glauben sie als wahrscheinlich darauf beruhend, daß das Lösungsmittel H_2O schneller adsorbiert als den gelösten Stoff. Der beschriebene Fall ist der erste bisher bekannt gewordene einer sogenannten negativen Adsorption, die als solche sofort auftritt.

Wichtige Feststellungen über die Bodenlösung liegen im Berichtsjahre vor, die eine willkommene Ergänzung der im vorigen Bericht mitgeteilten Untersuchungen E. Ramanns u. a. darstellen. J. P. van Zyl (Journ. f. Landw., Bd. 64, p. 201, 1916) vermag gleichfalls die Gewinnung der Bodenpreßsäfte als ein geeignetes und vorzügliches Mittel darzutun. Nach seinen Untersuchungen schwankt die Konzentration der Bodenlösung nicht nur in verschiedenen Böden, sondern auch Proben desselben Feldes zeigen gelegentlich merkliche Abweichungen. Trotzdem läßt sich die im ersten Falle beobachtete Verschiedenheit zumeist sehr gut durch die Düngung und die klimatischen Faktoren erklären. Die prozentische Zusammensetzung der Bodenlösung in einem schweren Tonboden bleibt dagegen ziemlich dieselbe bei verschiedener Düngung usw., was zweifellos durch die starke Adsorptionskraft des Bodens bedingt erscheint. Diese Feststellungen stützen bis zu einem gewissen Grade die Ansichten Whitneys und Camerons über die Natur der Bodenlösungen, doch verwahrt sich der Verf. ausdrücklich gegen eine Verallgemeinerung seiner durch die Untersuchung nur eines Bodens gewonnenen Ergebnisse. Weiter vermochte der Genannte zu ermitteln, daß, um die absolute mechanische Zusammensetzung des Bodens in Einzelkonstrukt zu erfahren, die Analyse mit destilliertem H_2O das beste Verfahren sei. Die Methode Aterberg-Hissink ist hierfür zu empfehlen. Der Schlämмовorgang mit Bodenlösung verläuft ganz anders als mit Wasser. Der Einfluß von Düngung und Jahreszeit tritt hierbei deutlich zutage. Letzten Endes gelangt man aber auch beim Schlämмен mit der Bodenlösung zu ähnlichen Werten als bei der Trennung mit Wasser. In einer sehr eingehenden Studie bringt O. Nolte (Journ. f. Landw., Bd. 65, p. 1, 1917) seine Ansichten über den Boden und die Bodenlösung in ihren Wechselbeziehungen und zur Pflanze vom Standpunkt des chemischen Massenwirkungsgesetzes zur Darstellung. Sie sind sehr beachtenswert, eröffnen neue Wege und werden sich sicherlich fruchtbringend erweisen. Es werden u. a. behandelt: Die Wirkung des Meerwassers auf den Boden, die Bildung des Kricks auf den Marschen, die Sodaböden, die Beeinflussung der Bodenreaktion durch Düngemittel, die Magnesiumsalzböden, die Loewische Hypothese vom Kalkfaktor und der Gehalt der Niederschläge an NaCl.

Im Anschluß an seine früheren Untersuchungen stellt H. Kappen (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 39, 1916) die Ursachen der Azidität der durch Ionenaustausch sauren Böden fest. Da es bei dem Umfange der vorliegenden Untersuchungen nicht möglich ist auf Einzelheiten hier einzugehen, so sei nur so viel angedeutet, als daß man es bei den Erscheinungen und Ursachen der Azidität der Böden gegen Neutralsalzlösungen mit nichts anderem zu tun hat, als mit dem bekannten Vorgange des Basenaustausches. Der einzige Unterschied zwischen den schon bekannten Vorgängen und den bei den sauren Böden besteht darin, daß es sich in ersteren zur Hauptsache um den Austausch ein- und zweiwertiger Kationen handelt, während bei den sauren Böden dreiwertige Ionen gegen ein- oder zweiwertige ausgetauscht werden. Einzig und allein diese Verschiedenheit ist es, die infolge der hydrolytischen Wirkung der Ionen des Wassers auf die Al- und Fe-Ionen und die zu diesen gehörigen Anionen die Erscheinung der sauren Beschaffenheit der nach den Ionenaustausch sich ergebenden Lösungen hervorbringt. Ursächlich dürfte hiernach die Azidität der gegen Neutralsalzlösungen sauren Böden ziemlich klar zu durchschauen sein. Allerdings nur bis zu dem Punkte der Entstehung der Al- und Fe-Salze, die den neutralen Böden die Eigenschaften der Austauschazidität verleihen. Die Untersuchungen des Verf. setzen hier ein und führen zur weiteren Aufklärung. Nach L. T. Sharps und D. R. Hoagland (Journ. Agr. Res., Bd. 7, p. 123, 1916) wird die Bodensäure durch einen Überschuß von H-Ionen in der Bodenlösung bedingt. Die H-Ionenkonzentrationen verschiedener Bodenlösungen können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Böden, welche Ca im Gleichgewicht mit Kohlensäure enthalten, haben eine sehr schwach alkalische Reaktion. Durch Zusatz von NaCl, KCl und BaCl₂ zu gewissen Bodenaufschwemmungen konnte eine Zunahme der H-Ionenkonzentration erzielt werden. Auch der Einfluß des Mahlens, Erhitzens und des Wassergehaltes der Böden auf die H-Ionenkonzentration wurde zu ermitteln gesucht und ein elektrometrisches Verfahren zur Ermittlung des Kalkbedarfes der Böden vorgeschlagen. Die Bodenadsorptionskraft wurde in Hinsicht auf die Entfernung von OH-Ionen durch die Böden aus Lösungen verschiedener Hydrate geprüft. Hiernach dürften gleichzeitige Aufnahme positiver und negativer Ionen durch die Böden aus Lösungen erfolgen. Sven Odén (Intern. Mitt. f. Bdk., Bd. 6, p. 81, 1916), der sich nochmals zum Humussäureproblem und Bodenazidität äußert, kann von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus gewisse Bedenken gegen Gullys Ansichten nicht unterdrücken. Zwar wurden gewisse als Humussäuren bezeichnete Stoffe aus Humus verschiedenen Ursprungs isoliert, von kolloiden Verunreinigungen befreit und als Säuren erkannt. Die von Gully behauptete „lebhaftere Sauerstoffaufnahme“ bei der Behandlung der Humusstoffe mit Alkalien konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Zur Oxydation waren energisch wirksame Mittel wie KMnO₄ notwendig. Vom humifizierten Sphagnumtorf und getrockneten frischen Sphagnen enthielten erstere nach Auswaschung Stoffe, die mit NH₃ unter Bildung größerer Mengen von Humationen reagieren, während bei den letzteren nur geringe Mengen solcher Stoffe vorhanden sind. Einwandfreie Beweise für die kolloidchemische Theorie der Basenadsorption liegen bisher nicht vor. Wahrscheinlich handelt es sich in den beobachteten Erscheinungen nur um Reste nicht ausgewaschener Säurespuren, welche bei Salzzusatz verdrängt werden. Bei Gullys Azidität dürften daher folgende Punkte zu berücksichtigen sein:

1. Verdrängte Säuren;
2. Umsetzung mit Humussäuren, wobei schwerlösliche Humate entstehen;
3. eventuell, infolge größerer Adsorption der Kationen, bedingtes Auftreten von H-Ionen.

Seiner Ansicht nach dürfte es jedoch wenig geeignet erscheinen, diesen komplexen Vorgang beim Vermischen mit Salzlösungen als Maß für die Azidität zu benutzen.

Zur Methodik der mechanischen Bodenanalyse liegen mehrere Untersuchungen vor. So hat W. Nowák (Intern. Mitt. f. Bdk., Bd. 6, p. 110, 1916) vergleichende Bestimmungen nach den Methoden Kühn, Kopecky, Schöne, Appiani-Atterberg ausgeführt. Es ergibt sich u. a., daß ein unmittelbarer Vergleich zwischen den Skalen der Atterbergschen Sedimentiermethode und der Schöneschen Spülmethode nicht angängig ist. Doch führen die nach der Atterbergschen Skala für einzelne Korndurchmesser durch hydraulische Werte ausgedrückte Absetzzeiten zu den gleichen quantitativen Verhältnissen wie die Schönesche Skala, was auch als Folgerung gleicher Abschlämm- und Sedimentiergeschwindigkeit anzunehmen ist, nur die Bezeichnung der Korndimensionen ist verschieden. Durch mikroskopische Untersuchung wird die bekannte Tatsache erhärtet, daß die quantitative Sortierung der Körner in Gruppen mit gleichem Durchmesser nicht möglich ist. Es erscheint zweckentsprechend, die Resultate der mechanischen Bodenanalyse nach den hydraulischen Werten oder nach bestimmten Absetzzeiten zu bezeichnen. Um eine sichere Einheitlichkeit zwischen Spül- und Sedimentiermethoden zu ermöglichen, hält Verf. es für am geeignetesten, wenn Spül- und Sedimentiermethoden einander als gleichgestellt und mit denselben Grundzahlen ausgedrückt werden. Die hierfür einzuschlagenden Wege werden vom Verf. näher besprochen. G. Richter (ebenda, p. 193) hält dagegen die Atterbergsche Methode und Apparatur für ungeeignet und gibt dem Kopeckyschen Verfahren den Vorzug. Für die Vorbereitung des Bodens zur mechanischen Analyse liefert nach ihm Hissinks Verfahren des Schüttelns der Bodenproben mit Wasser nach vorhergegangenen längeren Aufweichen des Bodens die besten Resultate. Die Frage nach dem Zusammenhange zwischen mechanischer Bodenanalyse und Hygroskopizität wird von W. Nowák (Landw. Jahrb., Bd. 50, p. 446, 1916) wie folgt beantwortet: Böden mit gleicher Hygroskopizität können eine ganz verschiedene mechanische Zusammensetzung besitzen. Die Hygroskopizität steht in keinem gesetzmäßigen Verhältnis zu den kleinsten hydraulischen Werten nach Schöne; ebenfalls besteht auch kein allgemein geltender Zusammenhang zwischen Hygroskopizität und Rohtongehalt infolge der Gegenwart von organischer Substanz im Boden. Gewöhnlich hat ein hoher Anteil an abschlämmbaren Teilen nach Schöne bzw. hoher Rohtongehalt eine höhere Hygroskopizität zur Folge, was für den Rohton wahrscheinlicher ist als für die abschlämmbaren Teilchen und für humusfreie Bodenarten vielmehr wahrscheinlicher als für humose. Das vom Autor beigebrachte Material beweist, daß weder die mechanische Analyse noch die Hygroskopizität allein ein klares Bild der Bodenstruktur zu liefern imstande sind, so daß beide Methoden als zwei sich ergänzende aufgefaßt werden müssen. Ein Verfahren zur Bestimmung des Einheitsgewichtes von Böden wird von E. Krüger (ebenda, p. 152) angegeben und Béla von Horwáth (ebenda, p. 230) zeigt,

daß eine Einteilung der Böden auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeit derzeit unmöglich erscheint. O. Nolte und Erna Hahn (Journ. f. Landw., Bd. 65, p. 75, 1917) widmen der Wirkung des Frostes auf den Boden von kolloidchemischen Gesichtspunkten nähere Untersuchung und O. Nolte (Intern. Mitt. f. Bdk., Bd. 6, p. 347, 1916) weist darauf hin, daß das Unbenetztwerden von Sandkörnern und feinen Tonteilchen durch Wasser nicht auf die Gegenwart einer Umhüllung von organischer Substanz, sondern auf stattgefundene Adsorption von Luft zurückzuführen ist. Die Adsorptionsfähigkeit des Torfmoors behandelt schließlich noch P. Rohland (ebenda, p. 269).

Über den Vorgang der Wasserverdunstung aus dem Boden liegen Untersuchungen von G. de Angelis d'Ossat (Stag. sper. agr. ital., Bd. 59, p. 563, 1916) vor. Derselbe findet, daß die Tonböden infolge ihres Gehaltes an kolloiden, die Oberfläche verkittenden Substanzen, ihren Wassergehalt viel langsamer als die Sandböden abgeben. Br. Tacke und A. Densch (Mitt. Ver. z. Förd. Moork. i. D. R., Bd. 34, p. 454, 1916) vermögen erneut festzustellen, daß durch die Bedeckung des Moorbodens mit Sand die Wasserverdunstung aus dem Moorboden herabgesetzt wird. Und zwar wurde insbesondere auch bei dem stark mit Wasser gesättigtem Moorboden die Verdunstung als gehemmt erwiesen. Nur in dem außergewöhnlichen Fall, daß die Sanddecke selbst mit Wasser übersättigt ist, kann durch die Verdunstung des Wasserüberschusses aus der Sanddecke selbst eine stärkere Verdunstung aus dem mit Sand bedeckten Moorboden vorgetäuscht werden. Die Erfahrungen der Geologie und Wassertechnik werden von W. Salomon (Gesundheitsingenieur, Bd. 39, p. 477, 1916) für die Wasserbeschaffung des kämpfenden Heeres zusammengestellt. Poren, Spalten, Porenvolumen, Gesamthohlraum und Wasserkapazität, Durch- und Undurchlässigkeit, Geschwindigkeit der Wasserbewegung im Gestein und Boden werden behandelt und das Aufsuchen von Grund- und Quellwasser sowie Entwässerung gezeigt.

In Hinsicht auf die Beschaffenheit und das Vorkommen einzelner Bodenbestandteile ist zunächst auf die Untersuchungen von E. C. Shorey, W. H. Fry und W. Hazen (Journ. Agr. Res., Bd. 8, p. 57) hinzuweisen, welche 23 Bodenarten der Vereinigten Staaten auf die verschiedenartigsten Calciumverbindungen hin prüften. Von A. K. Brynildsen (Tidskr. f. Kemi, Kristiania, Nr. 21, 1915) wird sodann mitgeteilt, daß der Gehalt an Mn von 40 untersuchten Böden Norwegens, bestimmt durch Behandlung derselben mit konz. HCl, 0,02—0,2% betrug. O. Nolte (Intern. Mitt. f. Bdk., Bd. 6, p. 351, 1916) bringt einen Beitrag betreffend das Vorkommen von elementarem S im Ton und weist zugleich darauf hin, daß die Plastizität des Tons nichts mit der Anwesenheit von organischer Substanz in demselben zu tun habe. B. v. Horwáth (ebenda, p. 288) ermittelte die in den Böden vorhandene amorphe SiO_2 als nur sehr gering. Er empfiehlt zur Bestimmung dieser die Benutzung einer 1 prozentigen Na_2CO_3 -Lösung, welche auf 5 g Boden in einer Menge von 100 cm^3 bei einer Temperatur von 100° und Zeitdauer von 15 Minuten zur Anwendung zu gelangen hat. F. J. Alway und Earl S. Bishop (Journ. Agr. Res., Bd. 5, p. 909, 1916) vermögen die Ansicht Hilgards zu stützen, wonach ein hoher Prozentgehalt an Humusstickstoff nur in dünnen, nicht aber in feuchten Böden vorkommt. α -Crotonsäure als Bestandteil eines sandigen Lehm Bodens zu isolieren, gelang E. H. Walters und L. E. Wise (Journ. Agr. Res., Bd. 6, p. 1043, 1916). L. C. Maillard

(Ann. Chim. et Phys., Bd. 7, p. 113, 1916) vertritt die Identität der aus Aminosäuren und Zucker gewonnenen synthetischen Huminsubstanzen mit den natürlichen Humussubstanzen und auch M. L. Roxas (Journ. Biol. Chem., Bd. 27, p. 71, 1916) nimmt als wahrscheinliche Ursache der Huminbildung die Reaktion zwischen Aminosäuren und Kohlenhydraten in HCl-saurer Lösung an. Als starke Huminbildner beim Erhitzen mit 20prozentiger HCl und Zucker haben sich erwiesen: Tyrosin, Cystin, Arginin, Lysin, Histidin und Tryptophan. Beiträge zur Bestimmung des Ammoniaks im Boden wie auch in der Gülle liefern W. J. Baragiola und O. Schuppli (Landw. Vers.-Stat., Bd. 90, p. 123, 1917).

Von neueren Forschungen auf dem Gebiete der Bodenbakteriologie sind zu verzeichnen: W. P. Kelleys Bericht (Journ. Agr. Res., Bd. 7, p. 417) über das Nitrifikationsvermögen halbbunfruchtbarer Böden. Die Feststellung der nitrifizierenden Kräfte feuchter und dürerer Böden von C. B. Lipman, P. S. Burgeß und M. A. Klein (ebenda, Bd. 7, p. 47, 1916) ergeben, daß die dürrer Böden keine höhere Nitrifikationskraft aufweisen als die feuchten, wie dieses schon von Hilgard gelehrt wurde. B. Heinze (Fühling, Bd. 65, p. 463, 1916) liefert einen Überblick über den günstigen Einfluß einer vermehrten Kalkzufuhr auf die Ernährung der gesamten höheren und niederen Lebewesen, insonderheit der Bodenbakterien und H. R. Christensen (Centralbl. f. Bakt., Bd. 46, p. 282, 1916) bringt Versuche und Untersuchungen betreffend verschiedene Impfmittel mit besonderer Berücksichtigung auf das Verhältnis der Impfwirkung und Bodenbeschaffenheit bei. Herm. Fischer (ebenda, p. 304) gedenkt der qualitativen und quantitativen Leistungen stickstoffsammelnder Bakterien im Wasser und im Boden unter Wasserbedeckung, während von C. R. Wright (ebenda, p. 74) der Einfluß gewisser organischer Substanzen auf die Umwandlung des Bodenstickstoffs studiert wird. Ferner geben N. Kopeloff, H. Clay Lint und D. A. Coleman (ebenda, p. 28) eine zusammenfassende Übersicht der Kenntnisse der Bodenprotozoen und Bodensterilisation. Des Einflusses einiger gewöhnlicher, humusbildender Stoffe von engerem und weiterem Verhältnis von N : C auf die Bakterientätigkeit wird von P. E. Brown und F. E. Allison (Soil Science, Nr. 1, p. 49, 1916) gedacht.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß O. Vibrans (Bl. f. Zuckerrübenbau, p. 205, 1916) die Beziehungen der atmosphärischen Luft zum Ackerboden und zur Vegetation in einer Abhandlung darlegt, und daß von C. B. Lipman und D. D. Wagnick (Soil Science, Nr. 1, p. 5, 1916) eine ausführliche Besprechung der Einwirkung der Klimate auf wichtige Eigenschaften der Böden gegeben wird. Nach Untersuchungen Br. Tackes (Mitt. d. Ver. z. Förd. Moorklt., Bd. 35, p. 3, 1917) über den Einfluß der Durchlüftung auf die Erträge auf Moorböden konnte unter den gewählten Versuchsbedingungen keine deutlich günstige Wirkung bei stärkerer Bodendurchlüftung beobachtet werden.

Pflanze und Düngung.

Die Untersuchungen nach der Feststellung der Löslichkeit und des Wirkungswertes der Bodennährstoffe sind auch im Berichtsjahre wiederum sehr rege. O. Lemmermann, A. Einecke und L. Fresenius (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 91, 1916) glauben, daß es durch die Bestimmung der

relativen Löslichkeit der im Boden vorhandenen P_2O_5 und K_2O -Verbindungen in den meisten Fällen möglich sein wird, den physiologischen Wirkungswert dieser Substanzen zutreffend auszudrücken. Zur Ermittlung derselben hat sich für P_2O_5 die 1prozentige Zitronensäure am besten bewährt. Das Auslaugen des Bodens kann erfolgen nach der Methode ständigen Durchtropfens oder auch Schüttelns. Für K_2O lieferte die 1prozentige HCl brauchbare Ergebnisse. Will man den physiologischen Wirkungswert der in den Böden enthaltenen Nährstoffverbindungen an und für sich vergleichend studieren, so muß der Einfluß des physikalischen Bodencharakters ausgeschaltet werden. Der Vergleich der Löslichkeit der Nährstoffe in leichteren und schwereren Böden ergibt nach vorliegender Methode, daß die Annahme, nach der die K_2O -Verbindungen der besseren Böden schwerer löslich sind als die der leichteren, nicht zutreffend ist. Eher trifft dieses für die P_2O_5 -Verbindungen zu, was auf den höheren Gehalt der besseren Böden an Ton und Fe zurückzuführen sein dürfte. Es scheint, als ob die Pflanzen imstande sind, die Nährstoffe (P_2O_5) relativ um so besser auszunutzen, je ärmer der Boden daran ist. Th. Pfeiffer, W. Simmermacher und M. Spangenberg (ebenda, Bd. 89, p. 203) sprechen sich dagegen dahin aus: Die chemische Düngemittelanalyse wird auch bei Zusatz der im Vegetationsversuch benutzten Nährsalze mit diesem keine allgemein gültige Übereinstimmung der Ergebnisse zutage fördern können. Die im Boden im Laufe einer Vegetationsperiode sich abspielenden mannigfachen Umsetzungen lassen sich bei der chemischen Düngemittelanalyse ebensowenig wie bei der chemischen Bodenanalyse künstlich nachahmen und hieran dürften alle Bemühungen zur Erlangung einer einfachen Methode für die Bestimmung des Gehaltes eines Bodens oder Düngemittels an für die Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffen scheitern, sofern nicht zufällig Bedingungen gewählt werden, die eine Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der pflanzenphysiologischen und der chemischen Analyse zutage fördern. Ein befriedigender Anschluß der genannten beiden Wege wird sich daher immer nur in seltenen Ausnahmefällen erreichen lassen. Im besonderen konnte durch die Untersuchungen der Genannten festgestellt werden, daß der Buchweizen ein stärkeres Nährstoffbedürfnis für P_2O_5 als der Hafer besitzt. Auch vermag er seinen Bedarf an P_2O_5 aus schwer löslichen Phosphaten besser zu decken. Größere Gaben leicht löslicher P_2O_5 -Verbindungen, die vom Hafer gut vertragen werden, bewirken aber bei ihm umgekehrt eine erhebliche Schädigung. J. Jakouchkine (Journ. Opitnoi Agr., Bd. 16, p. 118, 1915) stellt durch seine Studien über die Beziehungen des Phosphorsäuregehaltes zwischen Pflanze und Boden fest, daß das Stroh in seinem Gehalte an P_2O_5 die Eigentümlichkeiten des Bodens viel mehr als das Korn wiederzugeben vermöge. Dagegen erweist sich der Reichtum des Körns an Phytin zum großen Teil vom Boden abhängig. Die Bodenfruchtbarkeit kann nach ihm am genauesten durch den Gehalt des Strohs an mineralischen Phosphaten ermittelt werden. Ist dieser geringer als 0,07—0,10 %, so erfordert der Boden P_2O_5 -Zufuhr, ein Gehalt von 0,15 % oder mehr erübrigt diese. Hinsichtlich der Wirkung eines verschiedenen Verhältnisses von $CaO : MgO$ auf das Pflanzenwachstum gelangen O. Lemmermann und A. Einecke (Landw. Jahrb., Bd. 50, p. 617, 1916) zu der Ansicht, daß es wahrscheinlich sei, daß nicht nur ein optimales Verhältnis von $CaO : MgO$, sondern auch noch ein solches zwischen anderen Nährstoffen bestehe. Da jedoch noch nicht alle Beziehungen zu übersehen

sind, die den Gehalt der Böden an assimilierbaren Nährstoffen, das relative Minimum der Pflanzennährstoffe regeln, so können die von Loew angegebenen Zahlen keine allgemeine Bedeutung beanspruchen. Umfangreiche Versuche über die Beziehungen zwischen Bodenfeuchtigkeit, Pflanzenentwicklung und Nährstoffaufnahme werden von E. Haselhoff (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 1, 1916) beigebracht.

A. Koch hat bekanntlich die günstige Beeinflussung eines reinen Quarzsandes durch Kaolinzusatz dahin zu deuten gesucht, daß hierdurch den Pflanzenwurzeln das Eindringen in den reinen Sand erleichtert werde, so daß der Ton gewissermaßen als Schmiermittel für die Wurzeln wirke. L. Hiltner (Prakt. Blätter f. Pflanzenbau, Bd. 14, p. 101, 1916) teilt zwar die Annahme Kochs, doch glaubt er darauf hinweisen zu müssen, daß die Ursache der Erscheinung in der Annahme der durch die Pflanzentätigkeit sich bildenden schädlichen alkalischen oder sauren Salze gegeben sei, die durch den Kaolin unschädlich gemacht werden. Nach O. Lemmermann, A. Einecke und H. Weißmann (Landw. Jahrb., Bd. 50, p. 649, 1916) ist die Ursache der ertragssteigernden Wirkung des Tonzusatzes zum Sandboden nicht durch die Beeinflussung der Energieverhältnisse der Pflanzen zu erklären, ebensowenig durch eine günstigere Gestaltung der Wasserversorgung, sondern es scheint der günstige Einfluß auf Beseitigung ungünstiger Eigenschaften der Nährlösung (Reaktion) zu beruhen. Diese Eigenschaft ist aber neben anderen eine wichtige Funktion des Tons. Auch A. Stutzer betont (Fühling, Bd. 66, p. 130, 1917) den schädlichen Einfluß der alkalischen Bodenreaktion auf die Pflanzen, welche Veranlassung zur Erzeugung von Pflanzenkrankheiten und Befall hervorrufe.

Über die Verarbeitung und Anstellung von Feldversuchen bringt J. M. de Geerts (Mddlg. v. d. Proefst. v. d. Java-Suikerind., Bd. 5, 21, p. 893) beachtenswerte Beiträge. Ferner wird von ihm (ebenda Bd. 6, 6, p. 139) die Wirkung des sog. Boengkil (Preßkuchen, ungeschälter Erdnußkuchen usw.) im Vergleich zum schwefelsauren Ammoniak studiert.

Wesentliche Fortschritte sind auf dem Gebiete der Gewinnung und Behandlung sowie Anwendung der Jauche zu verzeichnen. Zunächst haben G. Andrä und J. Vogel (Arb. a. d. Gebiete d. sächs. Landw. 1916) ihr reiches Material an Untersuchungen und Prüfungen zur Veröffentlichung gebracht und damit klärend gewirkt. Sodann hat A. Piekarski (Diss., Leipzig 1917) zu zeigen vermocht, daß das Ortmannsche Verfahren der Jauchekonservierung darin seine Erfolge zu suchen habe, daß durch dasselbe eine Verdunstung der Jaucheflüssigkeit verhindert werde. Die N-Verluste einer Jauche seien aber nur auf diese Erscheinung zurückzuführen. Dieses Ergebnis vermag E. Blanck (Fühling, Bd. 66, p. 265, 1917), unabhängig von Piekarski zu gleicher Zeit gefunden, vollauf zu stützen und noch ausführlicher zu erhärten, während von H. Geilinger (Centralbl. f. Bakt., Bd. 47, p. 245, 1916) auf bakteriologischem Wege dargetan wird, daß es beim Schependorfer Verfahren nicht die Unterdrückung der Harnstoffvergärer ist, welche die hervorragend günstigen Ergebnisse in der Konservierung des Jauchestickstoffs bedingt, sondern lediglich die wirksame Absperrung des in der Jauche gebildeten Ammoniaks. Alle neuzeitlichen Ergebnisse über die Behandlung und Anwendung der Jauche zusammenfassend, kommt daher E. Blanck zur Aufstellung der Forderung, eine Verhinderung der Verdunstungsmöglichkeit der Jaucheflüssigkeit mit allen Mitteln zu erstreben und eine Bindung des

Ammoniakstickstoffs durch Zusatz saurer Stoffe, jedoch nicht bis zur sauren Reaktion der Jauche herbei zu führen. Von K. Rippert (Mitt. d. D. L. G., p. 797, 1916) ist schließlich noch das Formalin als stickstoffkonservierende Substanz für den Harn-Jauche-Stickstoff vorgeschlagen worden.

W. B. Bottomley (Journ. Soc. Chem. ind., Bd. 35, p. 871, 1916) empfiehlt einen mit Bakterien behandelten Torf als besonders günstig zur Steigerung der Erträge. Im wasserlöslichen Extrakt enthält ein solcher Torf einen Stoff, der den tierischen Vitaminen verwandt ist und dem die düngende Kraft als wahrscheinlich zugeschrieben wird. W. Mayer (Mitt. d. Ver. z. Förd. Moorklt., Bd. 35, p. 213, 1917), der Bottomleys Bakterientorf sowohl hinsichtlich seiner Darstellung, Verwendung und insbesondere Düngewirkung, eingehende Besprechung widmet, gelangt zu dem Schluß, daß das Problem der N-Gewinnung vermittelt N-bindender Bakterien noch durchaus nicht als gelöst zu betrachten gelten kann, und daß die Arbeiten Bottomleys in dieser Richtung noch sehr der Bestätigung bedürfen. Das Produkt selbst vermag sogar wegen seines hohen Preises vielleicht nur beim Gemüse- und Blumenanbau Eingang finden. Auf dem gleichen Standpunkt wie schon früher steht Th. Pfeiffer (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 241, 1916) hinsichtlich der Brachehaltung, denn die Wirkung der freilebenden N-sammelnden Bakterien im Brachlande scheinen ihm auch nach seinen neuesten Untersuchungen bisher bedeutende Überschätzung erfahren zu haben. „Jeder Landwirt, dessen Felder zur Verbesserung ihrer physikalischen Bodenverhältnisse nicht unbedingt gebracht werden müssen, bei denen sich der angedeutete Zweck also noch auf andere Weise erreichen läßt, wird hiernach unzweifelhaft dem Leguminosenanbau der Brachehaltung gegenüber den Vorzug zu erteilen haben“ bleibt auch heute noch in der aufgeworfenen Frage sein Grund- und Lehrsatz. Th. Pfeiffers und W. Simmermachers Untersuchungen (Fühling, Bd. 66, p. 33, 1917) betreffend die Ausnutzung des N im Ackerboden durch Gramineen und Cruziferen zeigen die Haltlosigkeit der Behauptungen L. Hiltners, nach welchem der Ackersenf als hervorragend N-förderndes Mittel gepriesen worden ist.

Stickstoffdüngungsversuche mit neuen N-Düngern sind von L. Hiltner (Prakt. Blätter f. Pflanzenbau, Bd. 14, p. 33, 1916) angestellt worden. Desgleichen werden solche von W. Schneidewind (Arb. d. D. L. G., H. 283, 1916), ausgeführt in den Jahren 1911—1915, mitgeteilt. Auch „Kalidüngemittel“, wie Phonolith, Vulkanphonolith, Leucit und Kalktraß fanden dabei Berücksichtigung. Jedoch war ihre Wirkung äußerst bescheiden. Versuche über die Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak in verschiedenen Bodentiefen zu Zuckerrüben liegen von L. Malpeaux (Centralbl. f. Kunstgd.-Ind., Bd. 21, p. 109, 1916) vor und C. H. van Harreveld-Lako (Arch. v. d. Suikerind. i. Needl. Ind., Bd. 6, 1916) entwirft ein anschauliches Bild über die Aufnahme und den Verlust von N durch Düngung und Ausspülung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in den Bodenarten Javas. Frl. Hövermann und A. Koch (Journ. f. Landw., Bd. 64, p. 317, 1916) tun dar, daß der Gehalt des Kalkstickstoffs an Dicyandiamid schädigend auf die N-Umwandlung, insbesondere Nitrifikation, anderer N-Dünger wie auch des Bodenstickstoffs einwirkt. Das Dicyandiamid beeinflusst also nicht nur, wie bekannt, die höheren Pflanzen in ungünstiger Weise, sondern auch die Lebenstätigkeit der Mikroorganismen. Es wird daher empfohlen, auf die Gegenwart von Dicyandiamid im Kalkstickstoff mehr Wert, als bisher geschehen ist, zu legen. D. Meyer (Ill. Landw.

Ztg., Nr. 34, 1916) schließt aus seinen Untersuchungen über die Vorgänge der Umwandlung des Kalkstickstoffs beim Lagern derselben, daß die Aufnahme von CO_2 und H_2O am besten durch Aufbewahren in trockenen Räumen unter Bedeckung mit einer Schicht von Thomasmehl zu verhindern sei. Auch er tritt für eine Bestimmung nicht nur des Gesamt-N, sondern auch des Cyanamid- und Dicyandiamid-N ein, damit Kalkstickstoffe mit größeren Mengen von Dicyandiamid zurückzuweisen und von der Verwendung auszuschließen seien. Dem Bericht V. Malys (ZS. f. Ldw. Verswes. i. Österr., Bd. 19, p. 445, 1916) ist zu entnehmen, daß der Calciumkarbidgehalt des Kalkstickstoffs bei seiner Aufbewahrung in den der Luft zugänglichen Schichten nur langsam eine Veränderung erfährt. E. Haselhoffs (Fühling, Bd. 66, p. 105, 1917) Versuche über das Vermischen des Kalkstickstoffs mit Superphosphat bestätigen das Zurückgehen bzw. Unlöslichwerden der wasserlöslichen P_2O_5 des letzteren und führen zu dem Schluß, daß das Kalkstickstoffsphosphat-Gemisch dem Ammoniaksuperphosphat in der Wirkung nachsteht, was zum Teil auf die Unlöslichkeit der P_2O_5 zurückzuführen ist. Auch die nachteilige Wirkung des Kalkstickstoffs auf die Keimung der Samen bzw. auf den Aufgang der Pflanzen wird durch das Vermischen mit Superphosphat nicht aufgehoben, so daß die genannte Maßnahme nicht empfohlen werden kann.

Der bakteriologisch-chemische Umsatz der Eiweißstoffe im Boden, insbesondere der des Galaliths, wird von E. Blanck (Landw. Vers.-Stat., Bd. 90, p. 17, 1917) einer Prüfung unterzogen, und der Galalith im Sandboden als eine im großen und ganzen nur langsam aber stetig fließende N-Quelle für die Ernährung der Pflanzen befunden. Indem ferner E. Blanck (ebenda, p. 33) die Unzulänglichkeit der Ansichten L. Hiltners über die Bedeutung des Phonoliths als Stickstoffdünger oder Stickstoffvermittler dartut, weist er nach, daß das genannte Gesteinsmehl überhaupt keinen nennenswerten Gehalt an N aufzuweisen vermag. Einen Beitrag über die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Dungstoffen auf jodometrischem Wege liefern W. S. J. Schouten-Ilken und R. W. Tuinzing (ebenda, Bd. 89, p. 233).

Von neuen Phosphatdüngern erfahren das Rhenianaphosphat, ein durch Glühen eines Gemisches von belgischem Kreidephosphat mit Phonolith oder sonstigen Alkalialumosilikaten gewonnenes Produkt durch Th. Remy (Landw. Jahrb., Bd. 49, p. 684, 1916) eingehende Behandlung. Nach diesen Untersuchungen bietet jedenfalls das Rhenianaphosphat einen guten Ersatz für das zurzeit besonders knappe Superphosphat. Auf sauren, humosen und leichten Böden, auf Wiesen und Weiden, auf schweren Böden speziell zu Klee und Hülsenfrüchten, dürfte das Rhenianaphosphat ein besonders geeigneter P_2O_5 -Dünger sein. Schroeders Phosphatkali wird in gleicher Weise ausführlich von M. Popp (ebenda, p. 729) bearbeitet. Die Herstellung dieses Düngers beruht darauf, daß die Chloride der alkalischen Erden beim Erhitzen HCl abgeben, welche zum Aufschließen des Tricalciumphosphats benutzt wird. Fe- und Al-Verbindungen stören den Vorgang nicht, ein Zurückgehen der Phosphorsäure findet gleichfalls nicht statt. Fabrikmäßig wird zur Herstellung auch Carnallit verwandt. Was seine Wirkung anbelangt, so konnte gezeigt werden, daß sein K_2O die nämliche wie in den Staßfurter Salzen besitzt, daß aber unter Umständen Schädigungen durch den Cl-Gehalt auftreten. Für die P_2O_5 -Wirkung erweist sich in erster Linie die Bodenart maßgebend. Auf Hochmoor konnte fast völlige Gleichheit mit Thomasmehl

gezeigt werden. C. Begers Vegetationsversuche (Fühling, Bd. 66, p. 55, 1917) mit Germaniaphosphat ergeben zwar eine ganz bedeutende Überlegenheit des Thomasmehls zu erkennen, doch erwies sich das Germaniaphosphat dem Rhenaniaphosphat als gleichwertig.

Aus den Ausführungen B. Neumanns und F. Draisbachs (ZS. f. anorg. Ch., p. 313, 1916) betreffend die Aufschließung von Feldspat und Mineralien der Glimmergruppe zum Zwecke der technischen Kaligewinnung zur Düngung geht hervor, daß solche Maßnahmen bei normalen Kalipreisen als unwirtschaftlich gelten müssen. Das deutsche Kalimonopol kann durch derartige Kaligewinnung ebensowenig wie durch eine aus Tangen, Salzsolen oder aus Alunit nicht erschüttert noch bedroht werden. Nach J. F. Breazeale (Journ. Agr. Res., Bd. 7, p. 407, 1916) verhält sich NaCl bei geringen Konzentrationen in Wasserkulturen ohne meßbaren Einfluß auf die Aufnahme von N und P_2O_5 durch die Pflanzen, drückt aber diejenige von K_2O ein wenig herab. Die relative Wirkung von NaCl und Na_2SO_4 auf die K_2O -Aufnahme liegt in der gleichen Richtung wie die relative Hydrolyse, die durch die Reaktion beider Salze mit $CaCO_3$ bedingt wird. Ihre Wirkung dürfte daher zum Teil auf der akkumulativen Wirkung der bei diesen Reaktionen gebildeten kleinen Na_2CO_3 -Mengen beruhen. Gegen die Angriffe auf seine Theorie der allgemeinen Salzwirkung des NaCl erklärt P. Bolin (Meddl. Nr. 131, fr. Centralanst. Stockholm, p. 11, 1916), daß die neuen Feldversuche in Schweden und Dänemark keine Stütze für die Behauptung böten, nach welcher NaCl die Trockensubstanzernte derartig herabdrücke, daß sich die Anwendung nicht mehr lohne. Eigene Versuche mit Zuckerrüben und Kartoffeln ergaben eine nicht ungünstige Beeinflussung der Trockenmasse, nämlich im gleichen Maße wie eine Kalisalzdüngung. E. Blanck (Fühling, Bd. 65, p. 441, 1916), der die Bedeutung des Na für die Pflanzen und die sog. Kochsalzdüngung einer kritischen Untersuchung unterzieht, kommt zu nachstehenden Folgerungen, wobei er die ganze Frage infolge Mangels experimentellen Materials noch nicht als geklärt betrachtet. Das Na ist kein unentbehrlicher Bestandteil der Pflanzen und eine Vertretung des K durch Na in der Pflanze erfolgt nicht, wenn man darunter eine nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten sich vollziehende Erscheinung versteht. Dies schließt aber nicht aus, daß ein teilweiser Ersatz in geringen Mengen möglich ist und auch zu bestehen scheint. Die Wirkung einer Kochsalzdüngung auf die Pflanzen, namentlich Rüben, ist wohl zur Hauptsache als Folge eines indirekten Einflusses zu betrachten, indem das Na als eine Art „Füllmasse“ bei der Ernährung der Pflanze auftritt, um ihren Aschenhunger zu stillen. Allerdings scheint für einen solchen Vorgang das Na besonders geeignet zu sein, insofern es nicht nur eine Aufnahme des unentbehrlichen K erleichtert, sondern sogar für dessen Fortbewegung in der Pflanze von Bedeutung wird. Für die Rüben erhält die NaCl-Düngung insofern besondere Bedeutung als diese natronliebende Pflanzen sind und infolgedessen die sonst in Verbindung mit einer Na-Cl-Düngung leicht auftretende physikalische Bodenverschlechterung nicht in Erscheinung treten kann.

Die Untersuchungen über das Wirkungsverhältnis von Kalk zur Magnesia sind immer noch nicht zur Ruhe gekommen. Neben denjenigen schon erwähnten von O. Lemmermann und Mitarbeitern sind u. a. solche von O. Nolte zu erwähnen. Dieser (Journ. f. Landw., Bd. 64, p. 343, 1916) wendet sich gegen die Untersuchungen D. Warthiadis (Diss., München 1911), die von

A. Stutzer als Stütze der Magnesiadüngung und Lehre vom Kalkfaktor herangezogen worden sind. Er zeigt die vollständige Unzulänglichkeit dieser Arbeit, sowohl in Hinsicht auf ihre experimentellen Grundlagen, als auch auf ihre theoretischen Schlußfolgerungen und ist der Ansicht, daß die Hypothese vom Kalkfaktor für die landwirtschaftliche Praxis ebenso unbewiesen sei, als wie es die Hypothese von der Reizwirkung der Düngemittel ist. P. Liechti und E. Truninger (Mitt. d. D. L. G., p. 618, 1916) finden, daß es in erster Linie für Düngungszwecke darauf ankommt, eine Berücksichtigung der Korngröße des Kalks anzustreben. Die Forderung einer möglichst feinen Mahlung des Düngekalks, wie sie bisher aufgestellt worden ist, erscheint ihnen für alle Fälle nicht berechtigt zu sein. Unter Verhältnissen, unter denen durch eine reichliche oder rasch wirkende Kalkdüngung Schädigungen der Pflanzen eintreten können, ist die Verwendung grobkörnigen Kalkes geboten. G. Hager und J. Kern (Journ. f. Landw., Bd. 64, p. 325, 1916) erweisen die Löslichkeit des CaCO_3 verschiedenster Herkunft in CO_2 -haltigem Wasser als abhängig von dem Feinheitsgrade der Substanz. Je kürzer die Einwirkungszeit war, um so erheblicher fielen die Unterschiede in der Löslichkeit der verschiedenen Kalkcarbonate aus. Desgleichen waren die CO_2 -Mengen von großem Einfluß. Es ist also als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß die bessere Wirkung der feingemahlten Kalkproben auf Boden und Pflanze hiermit im Zusammenhang steht. Der Bedeutung des Gipses als Düngemittel wird besonders von O. Nolte (ebenda, Bd. 65, p. 75, 1917) in einer Abhandlung gedacht und die physiologisch saure Beschaffenheit desselben hervorgehoben. Düngungs- und Kalkdüngungsversuche auf Wiesen teilt schließlich noch S. Hasund (Beretn. om Norges Landbrks. Jordkultforsk, p. 15, 1915) mit.

Auch das Mangan spielt als Düngemittel oder Reizdüngemittel immer noch eine große Rolle und sind ihm im Berichtsjahre wiederum einige Arbeiten gewidmet. M. Popp (Fühling, Bd. 65, p. 372, 1916) untersucht in Vegetationsversuchen die Manganschlacke als Düngemittel und stellt Erfolge mit ihr fest. A. K. Brymildsen (Tidskr. f. Kemi, Kristiania, Nr. 2, 1916) findet zwar, daß das Sulfat, Nitrat, Carbonat und Phosphat, in kleinen Mengen gegeben den Ertrag steigert, daß aber mit steigender Zugabe eine Verminderung im Ertrage Platz greift. Im allgemeinen wirkt das Mn nach seinen Untersuchungen mehr auf das Stroh als auf die Körner ein. P. Ehrenberg und O. Nolte (Landw. Vers.-Stat., Bd. 90, p. 139, 1917) vermögen nachzuweisen, daß sich irgendeine auf die Steigerung der Mangangehalte in den Pflanzen bis zu der sehr beträchtlichen Höhe von 0,1 % mit einiger Sicherheit zurückzuführende, auffällige Beeinflussung auf die Zusammensetzung der unverbrennlichen Pflanzenmasse nicht ergibt. In ihren kritischen Gedanken über die Empfehlung von Reizdüngemitteln weisen die genannten Autoren (Fühling, Bd. 68, p. 559, 1916) sodann die Behauptung von einer beachtenswerten Reizwirkung des Bleis als bisher unbewiesen zurück und warnen vor Verwendung von Bleisalzen zur Düngung. Schließlich sei noch erwähnt, daß F. C. Cook (Journ. Agr. Res., Bd. 5, p. 877, 1916) über das Bor, seine Absorption und Verteilung in der Pflanze berichtet, sowie seine Einwirkung auf das Pflanzenwachstum bespricht.

F. Pilz (ZS. f. landw. Versuchswes. i. Österr., Bd. 19, p. 399, 1916), der die Wirkung des Radiums in Wasserkulturen zum Gegenstand einer Prüfung gemacht hat, findet bei wiederholter Radiumanwendung und gleich-

zeitiger Befriedigung des Düngebedürfnisses von Erbsen und Mais einen ertragssteigernden aber auch zum Teil reifeverzögernden Einfluß des Radiums. Der Gehalt der Ernteprodukte an Pflanzennährstoffen erwies sich als herabgesetzt, namentlich der an CaO und an P_2O_5 . Ein Einfluß der Radiumdüngung auf die Radioaktivität der geernteten Pflanzensubstanz konnte nicht beobachtet werden.

Von besonderem Interesse erscheint noch die Zusammenstellung Th. Bokornys (Landw. Jahrb., Bd. 51, p. 141, 1917), die derselbe über die neuesten Forschungen der organischen Pflanzenernährung bringt, sie stellen vorwiegend eigene Untersuchungen dar. Er gelangt auf Grund dieser und derer anderer Forscher zu dem Ergebnis, daß nicht nur eine innere Ernährung in den Pflanzen mit organischen Stoffen (Stoffwechsel von Zelle zu Zelle) stattfindet, sondern auch eine von vornherein als wahrscheinlich anzusehende durch Zufuhr organischer Substanzen von außen zur Pflanze. Letztere mußte aber doch erst experimentell bewiesen werden, was nunmehr auch als geschehen zu betrachten sei. Diese organische Ernährung der grünen Pflanzen dürfte wohl mit Recht die Aufmerksamkeit der Landwirtschaft im hohen Maße erregen. Denn man werde allmählich dazu kommen, auch diejenigen organischen Stoffe als Düngemittel zu schätzen, die nicht N-haltig und niemals in Salpeter oder Ammoniak überführbar sind. Man werde die N-haltigen organischen Stoffe in Zukunft auch als C-Quellen in Betracht zu ziehen lernen. Die Einzeluntersuchungen über diesen Gegenstand werden sodann von dem Genannten näher erörtert, deren Wiedergabe an dieser Stelle aber zu weit führen würde.

Von analytischen Methoden der Düngemitteluntersuchung sei noch auf neue Erfahrungen bei der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach der Methode Petermann durch H. Neubauer und E. Wolfert (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 197, 1917) aufmerksam gemacht.

3. Futtermittel und Tierernährung.

Die Untersuchungen über Futtermittel und Tierernährung stehen im Berichtsjahre fast gänzlich unter dem Einfluß der Kriegszeit, indem die Forschung bestrebt ist, neue Ergänzungs- und Streckungsfuttermittel ausfindig zu machen und diese auf ihren Nährwert hin zu prüfen. So gibt A. Richardsen (Landw. Jahrb., Bd. 50, p. 355, 1916) umfangreiche, vorläufig orientierende, Versuchsberichte mit sog. Ersatzfutterstoffen wie Holzextraktionsmischfutter, Eiweißsparfutter, Leimmehl, Muschelmehl, hydrolysiertes Strohmehl, Apfeltrester, Traubenmehl, Eiweißschrotkraftfutter, Heidemehl und Rindenmehl. A. Morgen, C. Beger und Mitarbeiter (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 269, 1917) erstatten Bericht über ihre Ausnutzungsversuche an Hammeln mit Pausenmischfutter, Roßkastanienmehl, Knochenfuttermehl, Eiweißsparfutter, Baderschem Fleischmehl, entgerbten Lederabfällen und Hornmehl. F. Honcamp, H. Zimmermann und E. Blanck (ebenda, p. 409) berichten desgleichen über Wollsaatmehl, Maniokamehl, Ackerseifenkuchen, Spargelschrot und Zichorienschrot. Das Heidekraut findet als Futtermittel durch Br. Tacke (D. Landw. Tierzucht, Nr. 15, 1916) eingehende Behandlung. Er findet u. a., daß betreffend die Milchsekretion bei Kühen eine kleine Abnahme zu verzeichnen ist, in der Zusammensetzung der Milch jedoch keine beträchtliche Abweichung eintritt. Die Verdaulichkeit

des Futters leidet durch Zugabe von Heidekraut wenig oder gar nicht und im Allgemeinbefinden der Tiere sind keine Störungen ersichtlich. Die Zusammensetzung und der Wert der Ebereschenebeeren wird von F. Mach (Bad. Landw. Wochenbl., p. 1, 1917) gewürdigt, und F. Honcamp und E. Blanck (Landw. Vers.-Stat., Bd. 90, p. 113, 1917) weisen durch Ausnutzungsversuche an Hammeln nach, daß Schilfrohr und Meerbinse in gut getrocknetem, reinem Zustande sich sehr wohl als Rauhfuttermittel verwenden lassen. In bezug auf ihren Futterwert sind sie dem Stroh der Halmfrüchte als etwa gleichwertig zu erachten. Auch W. Ellenberger und W. Grüner (D. Tierärztl. Wochensh., Bd. 24, p. 291, 1916) bringen Versuche mit Ersatzfuttermitteln bei, und zwar werden von ihnen geprüft: Eiweißsparerfütter (Scheidemandel-Eiweißersatz), Leimleder, Bajabrot von Sonnenfeld, Öxmannsches Strohkräftfutter und Robos-Blutzucker. Nach ihnen kann bei Wiederkäuern und Einhufern ein erheblicher Teil der üblichen Kräftfuttermittel durch Öxmannsches Strohkräftfutter ersetzt werden. Robos wird vom tierischen Organismus hochgradig verwertet und kann bei eiweißarmer Kost mit großem Vorteil allen Haustieren verabfolgt werden. O. v. Czadek (ZS. f. landw. Verswes. i. Österr., Bd. 19, p. 393, 1916), der einen Ausnutzungsversuch mit einem Haferersatzfuttermittel, bestehend noch aus Kleie, Rohzucker, Trockenkartoffel, Ölkuchen, Trockenhefe und Kleehäcksel ausführt, gelangt zu der nicht befremdenden Ansicht, daß es möglich sei, durch entsprechende Futterzusammensetzung den Hafer vollkommen zu ersetzen. Von C. A. Wells und P. V. Ewnig (Journ. of Biol. Chem., Bd. 27, p. 15, 1916) wird das Baumwollsaatmehl als ein unvollständiges Futter erkannt und führten die Autoren die durch dieses Futter sich einstellenden Krankheiten auf mangelnde Nahrungsaufnahme der damit gefütterten Tiere zurück.

C. L. Beals und J. B. Lindsey (Journ. Agr. Res., Bd. 7, p. 301, 1916) berichten über die chemische Zusammensetzung, Verdaulichkeit und Futterwert vom Steinnußmehl (Phytelephas). Schafe und Kühe nehmen das Futter an und auf und konnte sogar bei letzteren eine Zunahme der Milchmenge beobachtet werden. Über Seetang und Algen als Ergänzungsfutter liegen von E. Beckmann und E. Bark (Sitzber. Kgl. Akad. Wiss. Berlin, p. 1009, 1916) umfangreiche Versuche vor. Nach diesen bestehen unter den verschiedenen Meerespflanzen sehr große Unterschiede im Nährwert. Die jodarmen können unbedenklich als Füllfutter und Melasseträger benutzt werden. Mehr als ein Viertel des ganzen Futtergewichtes sollte jedoch keinesfalls in der Form von Tangen verabreicht werden. Fütterungsversuche, ausgeführt von W. Schneidewind und D. Meyer (D. L. Presse, Bd. 43, p. 767, 1916), die den Ersatz von Eiweiß durch Ammoniak zum Gegenstand haben, und zwar speziell Beigabe von Ammoniakwasser zu Sauerfutter, scheinen nicht zu genügen, um einen derartigen Ersatz empfehlenswert zu beurteilen. Auch dürfte in der großen Praxis eine solche Maßnahme wohl auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen. Schließlich findet die Frage nach der Benutzung des Teichschlammes als Schweinefutterstreckungsmittel von E. Blanck (Landw. Vers.-Stat., Bd. 90, p. 5, 1917) dahin Beantwortung, daß sich der Teichschlamm für den gedachten Zweck wenig tauglich erweist. Am ehesten scheinen die Sapropelbildungen unter gewissen Voraussetzungen noch für die Kompostbereitung in Frage zu kommen.

E. Haselhoff (Fühling, Bd. 66, p. 168, 1917) bringt beachtenswertes experimentelles Material über die chemische Zusammensetzung verschiedener

Kleearten, sowohl hinsichtlich der organischen wie anorganischen Bestandteile, bei. Er gelangt dabei zu der Feststellung, daß ebensowenig wie die prozentischen Nährstoffgehalte der Kleepflanzen einen Anhalt für die Herkunft der Saat abgeben, hierfür auch in der aus dem Ertrage und dem Gehalte berechneten absoluten Menge dieser eine sichere Grundlage gewonnen werden kann. Zur Verfütterung eignet sich die kurz vor der Blüte geerntete Pflanze am besten. Die Verluste, welche bei der Dörrheubereitung eintreten, sowie die Herstellung von Sauerfutter werden eingehend durch Ahr (ebenda, p. 185) besprochen. E. Busolt (Journ. f. Landw., Bd. 64, p. 325, 1916) vermag Mannit und Traubenzucker aus dem wässerigen Auszuge der Mohrrüben krystallisiert abzuschcheiden, desgleichen Mannit, aber nicht Traubenzucker, aus den grünen Erbsen. Ferner gelang ihm der Nachweis von Fructose und Glucuronsäure im letzteren Extrakt. Über den Wert der Pilze berichten C. Beger und J. Michalowski (Fühling, Bd. 65, p. 430, 1916) und weisen darauf hin, daß die nicht mehr zur menschlichen Ernährung verwendbaren Pilze für Tierernährung und Kompostbereitung mit Erfolg heranzuziehen sind. Den Jodgehalt von Futterstoffen macht R. M. Bohn (Journ. Biol. Chem., Bd. 28, p. 375, 1917) zum Gegenstand der Untersuchung. Die Fütterungsversuche mit Palmkernkuchen, Palmkernmehl, Cocosnußkuchen und Sojakuchen, ausgeführt von D. A. Gilchrist (Chem. News, Bd. 115, p. 25, 1917) an Rindvieh, an Schafen und Kälbern lassen alle Kraftfuttermittel zu dem Zwecke der Mästung als sehr gut geeignet erscheinen. Die Verwertung der Kartoffel in ihren verschiedenartigsten Verwendungsmöglichkeiten, wie gedämpft, eingesäuert, roh, als Trockenkartoffeln, Flocken und Schnitzel durch Schweine und Wiederkäuer, wird durch die Untersuchungen von W. Völtz (Landw. Jahrb., Bd. 50, p. 455, 1916) klarzulegen gesucht und die Zusammensetzung und der Futterwert des Blutmehls erfährt durch Nils Hansson (Meddlig. 128, fr. Centralst. Stockholm, p. 14, 1916) Behandlung. Die Schweine- und Rinderfütterungsversuche mit getrockneter Bierhefe in England, über welche Ch. Crowther berichtet (Journ. of the Board of Agricult., Bd. 22, Nr. 1, p. 1, 1915) lassen jedoch noch kein abschließendes Urteil zu.

S. Baglioni (Atti R. Accad. dei Linc. Roma, Bd. 24, p. 1158, 1915) stellt bezüglich des Nährwertes vom Weizenmehl, Maismehl und Eipulver Untersuchungen an. Mit letzterem wurde stets eine starke Körpergewichtszunahme erzielt, mit den beiden anderen jedoch zum Teil Zunahme zum Teil Abnahmen als mit verbunden beobachtet. Es ergibt sich ferner aus seinen Versuchsreihen, daß der geringere Nährwert des Leims und des Gliadins gegenüber dem des Ovalbumins sich auch dann zeigt, wenn man Mais- und Weizenmehl im Vergleich zum Eipulver benutzt. In den Mehlarnte dürften somit andere Proteinstoffe von größerem Nährwert enthalten sein als der des Zeins und Gliadins. Daß die Natur der Eiweißstoffe ein wichtiger Faktor für die Milchproduktion der Kühe darstellt, zeigen E. B. Hart und G. E. Humphrey (Journ. Biol. Chem., Bd. 21, p. 239, 1915) ebenso wie, daß die synthetische Tätigkeit der Milchdrüsen nicht imstande ist, Fehler in der Struktur des Eiweißes auszugleichen. Würde man die Natur des Eiweißes eines jeden Futtermittels kennen, so würde dies eine Ersparnis bei der Ernährung ermöglichen, denn man könnte das Verhältnis zwischen Eiweiß und Kohlenhydraten je nach der Nährkraft der verwendeten Eiweißstoffe verändern. H. Goldschmidt (Nordisk Verlag, Köbenhavn, 1916) teilt

seine Rentabilitäts- und Fütterungsversuche mit Jersey-Vieh zur Bestimmung des Produktionswertes der Rüben mit. Sie zeigen, daß die gesteigerte Ration eine nachweisbare Vergrößerung in der produzierten Milchmenge nicht ergeben hat, dagegen läßt sich eine geringere Erhöhung des produzierten Fettgehaltes nachweisen. Über gleichartige Untersuchungen betreffend das Luzerneheu wird ebenfalls von dem Autor Bericht erstattet (Nordisk Verlag, Köbenhavn 1915). Die Energiewerte des Rotkleeheus und Maismehls werden von H. P. Armsby, J. A. Fries und W. W. Braman (Journ. Agr. Res., Bd. 7, p. 379, 1916) zu ermitteln gesucht und die Bakterienflora von frischen und benutzten Streumaterialien, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Einwirkung auf die Milch findet eingehende Behandlung und Untersuchung durch R. Kürsteiner (Centralbl. f. Bakt., Bd. 47, p. 1, 1917).

Sehr interessant und wichtig erscheinen die neuen Untersuchungen J. Ibeles (Mitt. z. Förd. Moorklt. i. D. R., Bd. 35, p. 259, 1917) über die Lecksucht des Rindes. Der Genannte zeigt, daß dieselbe als eine Alkalistoffwechselkrankheit aufzufassen ist, die ihre Ursache in dem Gehalte des verfütterten Heues an Alkali und Rohfaser, letztere als Erzeugerin der Hippursäure in überreichlicher Menge im Tierkörper, hat. In einer weiteren Abhandlung (ebenda, p. 14) wird von ihm die Melasse als Mittel zur Bekämpfung dieser Krankheit infolge ihres Alkalireichtums empfohlen. Über den analytischen Nachweis der Melasse in Trockenschnitzeln geben Untersuchungen A. Striegels in Gemeinschaft mit C. Wilke (Landw. Vers.-Stat., Bd. 89, p. 33, 1917) Auskunft.

H. Süchting (Journ. f. Landw., Bd. 64, p. 173, 1916) wünscht an Stelle des Kellnerschen Stärkewertes den Begriff Kraftwert zu setzen. Er schlägt vor für die Futtermittel unter Berücksichtigung ihrer Wertigkeit mit dem ihnen innewohnenden, physiologisch nutzbaren Kraftinhalt auf der Grundlage des Gesetzes von der isodynamen Vertretbarkeit der Nährstoffe zu messen und vergleichend zu bewerten. Ferner macht er den Vorschlag, mit Einheiten von 1000 kg zu rechnen und eine Einheit mit der Bezeichnung „Kellnerwert“ zu belegen. Wirtschaftsberechnungen der Futtermittel in genannter Art bringt der nämliche Autor (Landw. Jahrb., Bd. 50, p. 1, 1916) in umfassender Abhandlung bei. Auf die Geldwertberechnung der Futtermittel kommt Th. Pfeiffer (Fühling, Bd. 65 p. 489, 1916) nochmals (vgl. vor. Ber.) eingehend zurück.

Bücherbesprechungen.

Bavink, G. — „*Einführung in die allgemeine Chemie.*“ Heft 582 der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“, 108 Seiten.

Auerbach, F. — „*Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre (Einführung in die Physik).*“ 4. Auflage. Heft 40 der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“. 146 Seiten. 1917. Leipzig-Berlin. B. G. Teubner. Preis je 1,50 M.

Die beiden vorliegenden Bände der bekannten Sammlung des Teubnerschen Verlages behandeln zum Teil ähnliche Fragen, wenn auch von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Die Schrift des Jenenser Physikers hat sich bereits zahlreiche Freunde erworben, und man wird bei der Lektüre der stets anregenden Schrift zugeben müssen, daß diese Anerkennung wohl verdient ist. Auerbach besitzt in der Tat wie wenige Gelehrte die Gabe, auch schwierige physikalische Probleme in allgemein verständlicher Form zu schildern. Die neue Auflage enthält auch wiederum einige Ergänzungen, die durch den Fortschritt der physikalischen Erkenntnis als notwendig neu aufgenommen wurden. Das gilt besonders von den neuen Ergebnissen der Ionen- und Elektronenlehre, der Umwandlung der Elemente, der Relativitäts- und Quantentheorie, die eine, wenn auch ziemlich kurze Behandlung erfahren haben. Das Buch klingt in eine Darstellung der Eutropie aus, deren Wirkungsweise jedoch durch die Erscheinungen des Lebens in verschiedenen Richtungen hin so weitgehend durchkreuzt erscheint, daß der alte Satz vom künftigen Wärmetod alles Lebens in seiner starren Geltung auf die Dauer wohl erschüttert werden dürfte. — Auch die Schrift von Bavink, der bereits früher (1914) ein größeres Werk über die Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaft herausgegeben hat, empfiehlt sich durch die Anschaulichkeit seiner Darstellung. Das Werk gliedert sich in die beiden Teile: Umwandlungen der Stoffe und der Energie. Im ersten Teil sind die chemischen Verbindungsgesetze und die Atomtheorie, die Systematik der Elemente, die kinetische Wärmetheorie und die Aggregatzustände sowie die chemische Dynamik besprochen, während der zweite Teil sich mit dem Energie- und Eutropiegesetz, der Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie sowie dem Bau des Atoms beschäftigte. Die Literatur ist auch hier bis auf die neueste Zeit berücksichtigt worden, und ein kurzes Literaturverzeichnis erleichtert ebenfalls den Fernerstehenden die Vertiefung seiner Kenntnis im Anschluß an das empfehlenswerte Bändchen, das in der Tat den Eindruck zu erwecken vermag, daß die großen Errungenschaften der theoretischen Chemie und Physik nicht minder bewunderungswürdig und auch nicht minder interessant sind als die dem Laien ja zunächst meist in die Augen stechenden großen Entdeckungen und Erfindungen experimenteller und technischer Natur. Beide Bände weisen übrigens auch ein brauchbares Sachregister auf.

H. Großmann.

„*Annual Reports of the Society of chemical industry on the progress of applied chemistry.*“ 1916, Bd. 1, 335 Seiten, London 1917, Harrison and Sons, St. Martins Lane.

Die Society of chemical industry hat im dritten Kriegsjahre zum ersten Male einen Bericht über die Fortschritte der angewandten Chemie herausgegeben, der auch für deutsche Leser von Interesse ist. Es wird zwar wohl eine geraume Zeit brauchen, bis man in der Wissenschaft aller Länder die

klaffende Lücke in wissenschaftlichen, technischen und kulturellen Beziehungen, die seit dem August 1914 besteht, ausgefüllt haben wird. Die Tatsache aber, daß alle Sammelberichte über die Entwicklung der Wissenschaft und der Technik während der Kriegszeit notwendigerweise lückenhaft sind, kann auf das Bedürfnis, auch diese stark ergänzungsbedürftigen Berichte zu berücksichtigen, keinen Einfluß ausüben. Ebenso wie im neutralen feindlichen Ausland heute nach sicheren Nachrichten die deutschen Veröffentlichungen verfolgt werden, so wird man auch in Deutschland nicht darauf verzichten, Einblick in die Tätigkeit unserer Gegner zu nehmen. Dazu eignet sich nun der vorliegende erste Bericht der Society of chemical industry durchaus, obwohl einzelne Partien nichts weniger als erschöpfend von den verschiedenen Autoren behandelt worden sind. Dazu kommt noch, daß man auf einzelne Gebiete der angewandten Chemie teils aus äußeren Gründen, weil die Verff. nicht fertig geworden waren und der Druck des Berichtes nicht länger verzögert werden sollte, teils aus inneren Gründen (Zensurschwierigkeiten, die den Abdruck des Aufsatzes über Sprengstoffe verhindert haben) verzichtet hat.

Nicht berücksichtigt sind auch in dem Bericht die Agrikulturchemie und die Chemie der Nahrungsmittel, über die im Journal der Gesellschaft schon größere Sammelreferate erschienen sind. Es fehlen ferner bisher die Kapitel Faserstoffe, Färberei, Metallurgie, Elektrochemie und Zucker. Die Wiedergabe der weiter unten namentlich aufgeführten Berichte läßt dagegen im einzelnen erkennen, daß die englischen Chemiker während des Krieges zum Teil sehr fleißig weitergearbeitet haben, und zwar nicht nur auf Gebieten, wo England schon vor dem Kriege technisch und wissenschaftlich stark ins Gewicht fiel, sondern auch in einzelnen Zweigen der Industrie, die erst im Kriege größere Bedeutung erlangt haben. Natürlich läßt sich dabei nicht immer sagen, daß diese Arbeiten besonders originell gewesen sind. Die wirklich originellen Leistungen während des Krieges vermag man heute noch gar nicht genau zu übersehen, aber für die Fabrik bedeutet der Begriff der Originalität ja auch etwas anderes als für die reine Wissenschaft. Da bezeichnet unter Umständen die Anknüpfung an bekannte in Vergessenheit geratene ältere Arbeiten etwas sehr Wertvolles. Der Originalitätsbegriff in der Technik und der Volkswirtschaft ist jedenfalls vom wirtschaftlichen Standpunkt aus anders anzusehen und auch zu bewerten. Auch im Patentwesen ist ja der Begriff der Neuheiten anders aufzufassen als in der theoretischen Wissenschaft. Macht man sich diese Tatsachen klar, so wird man auch die Leistungen der Gegner richtiger bewerten und vor falschen Trugschlüssen bewahrt bleiben. Die einzelnen Aufsätze hier zu besprechen erscheint kaum möglich, da es sich um zusammenfassende, zum Teil sehr geschickte und klar disponierte Berichte handelt, denen meist allgemeine Ausführungen vorangehen, aus denen man über die Gestaltung der industriellen Verhältnisse Englands während des Krieges gewisse Rückschlüsse ziehen kann.

Unter den Autoren befinden sich außer einigen Hochschulprofessoren, die der Praxis nahe stehen wie G. T. Morgan und J. W. Cobb, vorwiegend im Auslande weniger bekannte Persönlichkeiten, deren Namen hier nicht besonders aufgeführt werden sollen. Dagegen seien die einzelnen Gebiete namentlich genannt, die den Inhalt des ersten Bandes dieses neuen Unternehmens der Society of chemical industry ausmachen: Brennstoffe und

Heizung, Gas, Trockene Destillation, Mineralöle, Farbstoffe, Säuren, Alkalien, Salze, Glas und Keramik, Baustoffe, Öle, Fette und Wachse, Pigmentfarben, Lacke und Firnisse, Kautschuk, Leder und Leim, die Gärungsindustrien, Wasserreinigung und Hygiene, chemische und pharmazeutische Präparate, photographische Materialien und Prozesse.

Hoffentlich gestatten es die Verhältnisse im kommenden Jahre, diesen ersten Versuch der Society of chemical industry wesentlich zu verbessern. Die deutschen Chemiker aber werden unter allen Umständen gut tun, auch aus diesem Bericht für ihre betreffenden Industrien von den Fortschritten im Auslande Kenntnis zu nehmen, denn die Zukunft wird eine Beherrschung der Kenntnisse und Erfahrungen aller Länder zur unbedingten Voraussetzung eines wirtschaftlichen Erfolges machen.

H. Großmann.

Schmidt, C. — „*Das periodische System der chemischen Elemente.*“ 143 Seiten und 32 Abbildungen und Tabellen. 1917. Leipzig. Johann Ambrosius Barth. 6 M.

Die großzügige Zusammenfassung, die der russische Chemiker Mendelejeff im Jahre 1869 den zahlreichen Arbeiten verschiedener Forscher, unter denen ihm der deutsche Chemiker Lothar Meyer wohl am nächsten gekommen ist, gegeben hat, hat den fruchtbaren Gedanken des periodischen Systems der chemischen Elemente derartig zwingend und notwendig erscheinen lassen, daß dieser Gedanke bis in die Gegenwart hinein zu zahlreichen Experimentalarbeiten und theoretischen Spekulationen geführt hat. Die entwicklungsgeschichtliche Darstellung des Verf. behandelt in sehr objektiver und den Verdiensten der verschiedenen Forscher im In- und Ausland mit großer Liebe nachgehender Weise die ältere und neuere Zeit bis zur unmittelbaren Gegenwart. In der Tat zeigt sich hier die Berechtigung des Ostwaldschen Ausspruches, daß das periodische System nicht als der Abschluß, sondern vielmehr als der Anfang einer in hohem Maße fruchtbaren Ideenreihe anzusehen sei. Die mit großer Sachkenntnis und Klarheit geschriebene moderne Darstellung jener Wandlungen in den Anschauungen über die Leistungen des periodischen Systems und seinen neueren Ausbau durch die Ergebnisse der Radioaktivitäts- und Elektronenlehre wie durch die neueren Fortschritte in der Molekularphysik kann jedenfalls den Lesern dieser Zeitschrift nach jeder Richtung empfohlen werden, um so mehr als auch eine gute Literaturübersicht und ein sorgfältiges Sach- und Autorenregister den Gebrauch des Buches sehr erleichtert.

H. Großmann.

„*Kriegspädagogik.*“ Berichte und Vorschläge. In Verbindung mit Dr. **Walther von Hauff, Georg C. Kick, Dr. O. Nothdurft** herausgegeben von Prof. Dr. **Walther Janell.** 416 Seiten. 1916. Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft. 8 M.

Es mag manchem verfrüht erscheinen, im Kriege selbst eine definitive Stellungnahme zu den zahlreichen pädagogischen Problemen, die durch den gewaltigen Kampf in Europa plötzlich ganz besonders aktuell geworden sind, zu nehmen, aber wenn man die Unsumme an gedanklichen Leistungen betrachtet, die der Weltkrieg ausgelöst hat, so wird man dem Herausgeber und seinen Mitarbeitern besonderen Dank wissen, daß sie den Versuch gemacht haben, Ordnung in das Für und Wider zu bringen und vor allem eine Sammlung der bibliographischen Literatur vorzu-

nehmen. Alle möglichen Probleme, die im Weltkrieg hinter der Front besonders viel erörtert worden sind, sind in diesem Buche, das den Unterricht in der Religion, dem Deutschen, der Geschichte, Erdkunde und den Sprachen, der Mathematik und den Naturwissenschaften, im Zeichnen behandelt und darüber hinaus auch Fragen allgemeiner Art, wie militärische Übungen, Schulfeiern, Schule und Universität und sogar kriegspädagogische Ausführungen aus der Schweiz und dem feindlichen Auslande eingehend berücksichtigt, erörtert worden. Den Naturforscher werden besonders die Ausführungen von Dr. Otto Nothdurft über Mathematik, Physik, Chemie, Geologie, Biologie und Hygiene interessieren, wozu er auch ein sehr willkommenes ausführliches Literaturverzeichnis beigesteuert hat. Bei der Fülle der Probleme kann an dieser Stelle nur auf die Ergebnisse der Ausführungen eingegangen werden. Zur Frage der Physik meint der Verf. mit Recht, daß das „Erleben in Beobachtung und Experiment“ mehr an Stelle der systematischen Vollständigkeit und zu weitgehender Mathematisierung des Physikunterrichts treten sollten. Mit Recht wird ferner darauf hingewiesen, daß die neuen kriegsbetonten Stoffe keine systematische Änderung des Lehrziels bedingen. Für die Chemie wird eine stärkere Betonung der organischen Chemie unter Kürzung des anorganischen Lehr- und namentlich Lernstoffs und eine eingehendere Berücksichtigung einiger technischer Fragen, die von maßgebender Bedeutung sind, gewünscht, was mit den Forderungen übereinstimmt, die der Referent seit Jahren stets auch im Hochschulunterricht vertreten hat. Es kann jedenfalls auch den Hochschullehrern und allen denjenigen, die sich mit dem Problem der Vertiefung des naturwissenschaftlichen Unterrichts beschäftigen, nur empfohlen werden diese Ausführungen zu beachten und die darin enthaltenen Anregungen zu benutzen. Das gilt insbesondere für den Unterricht der Kriegsbeschädigten in der Friedenszeit, der eine besondere pädagogische Befähigung erfordern wird. Sehr dankenswert erscheinen ferner auch die kriegspädagogischen Berichte aus der Schweiz, Frankreich und England, die im Original wiedergegeben sind und zum Teil manche bitteren Wahrheiten von allgemeiner Bedeutung enthalten. Auch hier zeigen sich wieder einmal die Engländer gegenüber den allzu temperamentvollen Franzosen als die Vernünftigeren, die sich auch Deutschland gegenüber durchaus nicht immer im Stile der Jingo- presse äußern. Das ganze Buch stellt jedenfalls eine über den Krieg hinaus besonders beachtenswerte Erscheinung dar, dem man zahlreiche Leser wünschen sollte.

H. Großmann.

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. XIII.

15. Januar 1917.

No. 3.

Bericht über die Atomgewichtsforschung.

(Veröffentlichungen vom 10. November 1916 bis 10. November 1917.)

Von

E. Kindscher.

Von Arbeiten allgemeinen Inhalts sind in der unter den obwaltenden Verhältnissen erreichbaren Literatur die folgenden erschienen.

Als Grundstoffe aller Elemente betrachtet T. Silbermann (Ber., Bd. 49, p. 2219—2222, 1916) die Edelgase. Hierfür ist er aber gezwungen, an den Atomgewichten dieser Gase gewisse Änderungen vorzunehmen, deren Berechtigung allerdings noch des Beweises bedürfen. Beispielsweise teilt er so dem Argon einen Atomgewichtswert von 36,4 zu und schreibt die höhere Gasdichte, die zu dem in der internationalen Atomgewichtstabelle aufgenommenen Werte geführt hat, einer Verunreinigung dieses Gases zu.

W. D. Harkins und R. E. Hall (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 97, p. 175—240, 1916) weisen darauf hin, daß das im Verlaufe ihrer Arbeiten über Atome von ihnen vorgeschlagene periodische System (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 169—221, 1916; vgl. diese Fortschr., Bd. 12, p. 191, 1917) die Beziehungen zwischen Haupt- und Nebengruppen der Elemente sowie ihren Eigenschaften und der vermutlichen Zahl der äußeren Elektronen gleichen Kernladung gut wiedergibt. Eine graphische Darstellung erfahren dabei folgende Eigenschaften: Schmelzpunkt, Atomvolumina, Dichte, räumlicher Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität, Suszeptibilität, Atomfrequenz, elastische Eigenschaften und Härte. Fernerhin konnten die Verfasser ermitteln, daß die Abstände, bis zu welchen die Atome eines Gases der Heliumgruppe sich bei einem Zusammenstoß nähern, der fünften Wurzel aus der Atomnummer und damit wahrscheinlich der Zahl der Elektronen im Atom außerhalb des Kerns proportional sind.

Bei seinen weiteren Studien über Atomgewichte machte A. van den Broek (Phys. ZS., Bd. 17, p. 579—581, 1916) die Feststellung, daß die Atomgewichte der Elemente annähernd eine Zwillingsreihe bilden, und zwar dergestalt, daß Atomgewichte vom Typus $4n$ und solche vom Typus $4n + 3$ abwechseln. In diesen Ausdrücken bedeutet n eine ganze Zahl. Neben anderen Unregelmäßigkeiten, die der Verfasser durch die Isotopen zu erklären sucht, kommen auch sogenannte umgekehrte Zwillinge vor, d. h. Fälle, in denen die $4n$ -Werte des Atomgewichts an Stellen ungerader Ordnungszahlen und umgekehrt die $4n + 3$ Werte an Stellen gerader Ordnungszahlen liegen. van den Broek bespricht die Regelmäßigkeiten derartig umgekehrter Zwillingsanordnungen und bringt sie in Beziehung zur Isotopie.

Über zahlenmäßige Beziehungen der Atomgewichtswerte berichtet R. Vondráček (Chemické listy, Prag, Bd. 11, p. 33—37, 1917). Nach den

derzeitigen Forschungsergebnissen erscheint die Anschauung, daß vielleicht die meisten Elemente Gemische mehrerer Isotopen verschiedener Atomgewichte seien, nicht gerechtfertigt. Nahm man bisher an, daß die angenähert ganzzahligen Atomgewichte der Elemente der Reihe Wasserstoff bis Kobalt eine Folgeerscheinung der vorhandenen genetischen Beziehungen seien, so ergaben die Studien des Verfassers, daß auch die schweren Elemente untereinander und auch mit denen der beiden kleinen Perioden durch bestimmte gesetzmäßige Atomgewichtsunterschiede verknüpft sind. So gelangt man beispielsweise durch Hinzufügen des Wertes 95,9 zu den Atomgewichtswerten derjenigen Elemente der beiden kleinen Perioden, deren Ordnungszahlen Vielfache von drei sind, also Lithium, Kohlenstoff, Fluor, Magnesium und Phosphor zu den Elementen Rhodium, Silber, Indium, Antimon und Jod ungerader Ordnungszahlen. Erhöht man hingegen die Atomgewichtswerte der Elemente Fluor, Magnesium und Phosphor um 87,7 bzw. 88,1, so entstehen Elemente gerader Ordnungszahlen, und zwar Palladium, Kadmium und Zinn. Ähnliche Beziehungen bestehen auch zwischen den Elementen ungerader Ordnungszahlen wie Silber, Indium, Antimon und Jod und den Elementen, die die Ordnungszahlen 10, 13, 16 und 19 besitzen. Durch derartige Beziehungen, die auch an anderen Stellen des periodischen Systems zu finden sind, werden die Atomgewichte und die Plätze der abgeleiteten Elemente in der natürlichen Reihe genau und eindeutig bestimmt.

J. Waddell (Chem. News, Bd. 113, p. 289—291, 1916) weist auf eine Beziehung hin, die zwischen den Atomgewichten der Elemente und ihrem Vorkommen in der Erdkruste besteht. Allgemein läßt sich sagen, daß das erste Glied jeder Gruppe des periodischen Systems nur in geringem Betrage in der Erdkruste vorkommt. Hierauf folgen die Elemente mit großer Verbreitung und darauf wieder solche mit abnehmender Häufigkeit. Als Ausnahmen dieser Regel sind im ganzen periodischen System nur Sauerstoff und Argon zu finden.

V. Kutter stellte fest (Phys. ZS., Bd. 18, p. 16—17), daß die Flüchtigkeit der Elemente, wie sie bei der Erzeugung der Spektren in der Bunsenflamme im Funken in Augenschein tritt, eine periodische Funktion des Atomgewichts ist. Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß auch die mit der Flüchtigkeit bzw. dem Siedepunkt nahe zusammenhängenden Schmelzpunkte der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte sind, so erscheint die in Frage stehende Beziehung nicht weiter verwunderlich.

Nach der Meinung von Ph. A. Guye (Journ. chim. phys., Bd. 14, p. 449—461, 1916) bringt die internationale Atomgewichtskommission zu häufig Änderungen an den offiziellen Atomgewichtswerten an. Nur in dringenden Fällen, als welche Fehler von über $\frac{1}{200}$ des Atomgewichts anzusehen sind, erscheinen jährliche Korrekturen der Atomgewichte gerechtfertigt. Im übrigen genügen nach Guyes Ansicht Neuaufstellungen der internationalen Tabelle in Abständen von zehn zu zehn Jahren. Unter Berücksichtigung der vom Verfasser aufgestellten diesbezüglichen Regeln erscheint von den durch die internationale Kommission in der Atomgewichtstabelle für das Jahr 1916 vorgenommenen 11 Änderungen nur die am Atomgewichtswert des Ytterbiums berechtigt. An Stelle der jährlichen Herausgabe einer neuen Tabelle könnte ja die internationale Kommission eine bibliographische und zugleich kritische Bearbeitung der Atomgewichtsliteratur als Zwischenpublikationen zu den zehnjährigen Tabellen veröffentlichen.

A. de Gramont (Journ. chim. phys., Bd. 14, p. 336—339, 1916) stellte in einer Arbeit „Über die spektralanalytische Kontrolle bei Atomgewichtsbestimmungen“ eine Liste derjenigen Verunreinigungen zusammen, die man bei den reinsten Proben der verschiedenen Elemente im allgemeinen noch spektralanalytisch findet.

Hingewiesen sei schließlich noch auf folgende Arbeiten:

A. Debierne „Über die Gesetze der radioaktiven Umwandlungen“ (Ann. d. Phys. [9], Bd. 4, p. 309—322, 1915) und „Betrachtungen über den Mechanismus der radioaktiven Umwandlungen und die Konstitution der Atome“ (Ann. d. Phys. [9], Bd. 4, p. 323—345, 1915).

L. Zehnder „Über den Äther und die Struktur des Atoms“ (Arch. Sc. phys. et. nat. Genève [4], Bd. 42, p. 201—209).

J. Beckenkamp „Krystalstruktur und chemische Valenz“ (Zentralbl. f. Min. u. Geol., p. 97—110, 1917).

O. Hinsberg „Über Valenzzentren“ (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 94, p. 179; Bd. 95, p. 121—131, 1917).

Atomgewichtsbestimmungen.

Im folgenden seien die im vergangenen Jahre vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen kurz besprochen.

Wasserstoff.

Burt und Edgar (Phil. Transactions R. Soc. A., Bd. 216, p. 393) fanden bei der direkten Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser in langen Versuchsreihen für das Verhältnis der sich vereinigenden Volumina mit großer Wahrscheinlichkeit bei 0° und 760 mm Druck den Wert 2,00288. Unter Zugrundelegung der von Morley ermittelten Werte für die Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff, nämlich 0,089873 und 1,42900, ergibt sich das Atomgewicht des Wasserstoffs zu 1,00772. Dieser neue Wert ist sehr nahe dem arithmetischen Mittel der voneinander unabhängig von Morley und Noyes gefundenen Zahlen und es kann angenommen werden, daß das wahre Atomgewicht des Wasserstoffs dem abgerundeten Werte 1,0077 sehr nahe liegt.

Ph.-A. Guye (Journ. chim. phys., Bd. 15, p. 208—214, 1916) jedoch befürchtet, daß der durch direkte Verbrennung gefundene Wert durch die Bildung geringer Mengen von Ozon und Wasserstoffsperoxyd beeinflusst sein könnte. Er berechnet aus den zuverlässigsten Daten für die Kompressibilität beider Gase für das volumetrische Verbindungsverhältnis des Wasserstoffs und Sauerstoffs den Wert 2,00303. Da nun aber auch gegen diese auf physikochemischem Wege erzielte Zahl ähnlich Einwände gemacht werden könnten, wie er sie selbst gegen die durch direkte Verbrennung gewonnene erhoben hat, so erachtet es Guye für das Richtigeste, aus beiden Werten das Mittel 2,00295 zu bilden. Berechnet man hieraus das Atomgewicht des Wasserstoffs, so gelangt man zu dem Werte 1,00773 der an dem abgerundeten von Burt und Edgar aufgestellten 1,0077 nichts ändert.

Brom.

Ph.-A. Guye führte mit seinen Schülern eine physiko-chemische Revision des Atomgewichts des Broms durch (Journ. chim. phys., Bd. 14.

p. 361—388, 1916). Die bisher zur experimentellen Ermittlung dieser Konstante verwendeten Verfahren bringen dieses Element meist in Beziehung zum Silber und sind demgemäß auch mit allen Unsicherheiten behaftet, die das Atomgewicht dieses Metalls noch enthält. Aus diesem Grunde beschloß der Verfasser durch Ermittlung der Dichten des Bromwasserstoffs und Sauerstoffs unter Berücksichtigung der Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz einen direkten Anschluß des Broms an den Sauerstoff herzustellen. Die Arbeiten wurden nach der Ballonmethode ausgeführt. Angewandt wurden drei Ballons mittlerer Wandstärke. Ihre Evakuierung war keine vollkommene, vielmehr wurde mittels eines Vakuumeters der Restdruck bestimmt. Die Reinigung des Bromwasserstoffs erfolgte durch fraktionierte Destillation. Der Vorrat wurde im flüssigen Zustande aufbewahrt. Für die Bestimmung der Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz waren allerdings gewisse Annahmen über die Zustandsgleichung notwendig. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe der Grenzlichter.

E. Moles (Journ. chim. phys., Bd. 14, p. 389—444, 1916) stellte den erforderlichen Bromwasserstoff auf vier verschiedenen Wegen her. Einmal ließ er Brom mit Schwefelwasserstoff, das andere Mal mit Naphthalin und drittens mit Paraffin reagieren. Außerdem hydrolysierte er zur Herstellung des Gases Phosphorbromür. Zur Reinigung des Bromwasserstoffs ließ er diesen unter anderem durch verflüssigtes Gas perlen. Bei 33 Bestimmungen, die sich auf 11 Serien verteilten, fand er für das Litergewicht des Bromwasserstoffs unter Normalbedingungen im Mittel den Wert 3,64442 g. Er ermittelte fernerhin das Gewicht eines Liters bei $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ Atmosphäre und reduzierte die gefundenen Zahlen dann auf eine Atmosphäre. Er erhielt so die von dem auf direktem Wege ermittelten Werte etwas abweichenden Zahlen: 3,63314 g bzw. 3,62190 g. Hieraus ergab sich sodann der Kompressibilitätskoeffizient zwischen $\frac{1}{3}$ und 1 Atmosphäre und weiterhin die Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz zu $1 + \lambda = 1,00931$. Das Molekulargewicht des Bromwasserstoffs wurde schließlich zu 80,934 und das Atomgewicht des Broms zu 79,926 berechnet.

C. K. Reiman (C. r., Bd. 164, p. 44—46, 1917) gewann den Bromwasserstoff auf drei verschiedenen Wegen. Zunächst synthetisierte er ihn aus Brom und Wasserstoff durch elektrische Erhitzung mit platinisiertem Asbest auf 250—300°. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse aus starker Kalilauge und das Brom aus reinem Bromkalium mit Permanganat und Schwefelsäure erhalten. Der Bromwasserstoff wurde fraktioniert destilliert, hierauf in Wasser gelöst, diese Lösung abermals fraktioniert und die Mittelfraktion schließlich mit Phosphorperoxyd behandelt. Bei der zweiten Darstellungsform erfolgte zwar die Synthese in der bereits beschriebenen Weise, doch wurde das Bromwasserstoffgas mit flüssiger Luft verdichtet und hierauf der fraktionierten Destillation im Vakuum unterzogen. Der dritte Weg ging vom Bromkalium aus, das mit sirupöser Phosphorsäure behandelt wurde. Die Verdichtung des Bromwasserstoffs erfolgte mit Kohlensäuremischung und schließlich wurde das Gas fraktioniert destilliert. Das Normallitergewicht des Bromwasserstoffs wurde bei 0° und 760 mm Druck als Mittel von 31 Bestimmungen zu $3,6442 \pm 0,0002$ g gefunden.

C. K. Reiman (C. r., Bd. 164, p. 180—181, 1917) bestimmte fernerhin die Dichte des Bromwasserstoffs bei vermindertem Drucke. Da aber dieses Gas auch im reinen, trockenen Zustande mit Quecksilber reagiert, so wurde

die Kompressibilität durch Dichtebestimmungen bei etwa $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ Atmosphäre ermittelt. Die Darstellung des Bromwasserstoffs erfolgte in der gleichen Weise wie in der vorhergehenden Arbeit. Bei einem Drucke von 506,67 mm bzw. 253,33 mm wurden als Gewicht von einem Liter Bromwasserstoffgas im Mittel die Werte 2,4220 bzw. 1,2072 g gefunden. Auf 760 mm bezogen ergibt dies die Zahlen 3,6330 und 3,6218 g. Hieraus wurde der Kompressibilitätskoeffizient zwischen $\frac{1}{3}$ und 1 Atmosphäre sowie die Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz als Funktion von p und $1/v$ im Mittel zu $1 + \lambda = 1,00927$ berechnet. Das Molekulargewicht des Bromwasserstoffs bezogen auf 0^0 wurde so zu 80,932 und das Atomgewicht des Broms zu 79,924 gefunden.

W. J. Murray (C. r., Bd. 164, p. 182—183, 1917) endlich stellte den für seine Bestimmungen verwendeten Bromwasserstoff durch Hydrolyse von Al_2Br_6 dar, das er durch Einwirkung von Bromdampf auf rotglühendes Aluminium gewann. Nach Filtration des Gases durch Glaswolle verdichtete er das Gas und unterwarf es dann der fraktionierten Destillation. Als Gewicht eines Normalliters fand er im Mittel von 16 Bestimmungen den Wert $3,6440 \pm 0,0005$ g. Versuche den Bromwasserstoff durch Hydrolyse von Zinntetrabromid sowie durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Brom in Gegenwart von Wasser zu gewinnen, ergaben, daß diese Verfahren für den vorliegenden Zweck ungeeignet sind.

Jod.

M. Guichard (Ann. Chim. [9], Bd. 6, p. 279—318, 1916) beschreibt zunächst nur eine Methode zur Bestimmung des Atomgewichts des Jods, bei der sämtliche Bestandteile der in Frage stehenden Verbindung, im vorliegenden Falle des Jodsäureanhydrids, bestimmt werden und möglichst wenig Hilfsmittel zur Anwendung gelangen. Nachdem sich der Verfasser erst über die Bedingungen verbreitet hat, die Atomgewichtsbestimmungen erfüllen sollen, beschäftigt er sich mit okkludierten Gasen, der Sauerstoffbestimmung und besonders mit dem Einfluß der Diffusion von Quecksilberdämpfen im Vakuum auf die Bestimmung von Stoffen, die dessen Dämpfe zu fixieren vermögen. Weiterhin beschreibt Guichard die Darstellung von reinem Jod und Jodsäureanhydrid und gibt die Einzelheiten einer Atomgewichtsbestimmung des Jods durch Zersetzung von Jodsäureanhydrid in seine Komponenten Sauerstoff und Jod.

Kohlenstoff und Schwefel.

Auf Grund zweier Arbeiten von Th. W. Richards und Ch. R. Hoover (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 95 u. 108, 1915; vgl. diese Fortschr., Bd. 11, p. 247, 1916) hatte die internationale Atomgewichtskommission an den Werten dieser Elemente Änderungen vorgenommen, die in der für das Jahr 1916 geltenden Atomgewichtstabelle zum Ausdruck kamen. E. Moles (Journ. chim. phys., Bd. 15, p. 51—59, 1917) weist nun zunächst darauf hin, daß sich die internationale Kommission bei Vornahme dieser Änderungen mit ihren eigenen früher gegebenen Erklärungen hinsichtlich der Genauigkeit der dritten Dezimale in Widerspruch gesetzt hat, daß aber vor allen Dingen ein falscher Wert des Atomgewichts des Natriums in die Berechnung eingeht.

Die Kommission schätzt die Genauigkeit der zugrunde liegenden experimentellen Bestimmungen zehnmal zu hoch ein.

Auch Ph.-A. Guye (Journ. chim. phys., Bd. 15, p. 60—63, 1917) weist darauf hin, daß der falsche Wert für das Atomgewicht des Natriums, der zu den falschen Werten für die Atomgewichte des Kohlenstoffs und Schwefels geführt hat, auf einen Rechenfehler in einer Publikation des Laboratoriums der Harvard-Universität zurückzuführen ist. In herben Worten der Kritik wendet sich sodann der Verfasser gegen die auf diesen Fall bezügliche Tätigkeit der internationalen Kommission.

Blei.

Oechsner de Coninck und Gérard (C. r., Bd. 163, p. 514—515, 1916) bestimmten das Atomgewicht des Bleis durch Ermittlung des Molekulargewichts des Bleioxyds. Ist nämlich p das Gewicht des angewandten reinen Bleinitrats und p' dasjenige des aus diesem durch Glühen gewonnenen Bleioxyds, so erhält man das Molekulargewicht des Bleioxyds zu

$$\frac{p}{p'} = \frac{x + 108}{x}$$

Auf diesem Wege fanden sie als Molekulargewicht des Bleioxyds die Werte 222,91, 222,99 und 223,03 und berechneten hieraus das Atomgewicht des Bleis im Mittel zu 206,98. Fernerhin wiederholten sie diese Bestimmungen mit einem Blei, das aus Uranmineralien gewonnen war und das sie von Blei nicht radioaktiven Ursprungs weitmöglichst befreit hatten. Drei vorgenommene Bestimmungen führten im Mittel zu einem Atomgewichtswerte von 206,71.

Th. W. Richards und C. Wadsworth (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1658—1660, 1916) setzten ihre Studien über die Dichte radioaktiven Bleis fort. Sie lösten Bleisulfid, das aus reinem norwegischem Cleveit gewonnen war, in verdünnter Salpetersäure, krystallisierten das Bleinitrat dreimal unter Zentrifugieren um, ebenso wie das hieraus mit reiner Salzsäure gewonnene Bleichlorid und trockneten dieses dann im Vakuum über Natriumhydroxyd. Dieses Material wurde für die Atomgewichtsbestimmung verwendet, während das bei dieser Bestimmung aus den Filtraten erhaltene Material für Dichtebestimmungen diente. Das Filtrat wurde hierfür auf 0,01-n Chlorionenkonzentration gebracht, vom gefällten Silberchlorid abgetrennt und konzentriert. Das Nitrat wurde nochmals umkrystallisiert und dann der Elektrolyse unterworfen. Die mittels des Pyknometers bestimmte Dichte des auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Bleis wurde im Mittel zu 11,273 gefunden, also wesentlich niedriger als die Dichte des gewöhnlichen Bleies (11,337) ist. Die bestehende Differenz ist fast proportional dem zwischen den Atomgewichten bestehenden Unterschiede, denn das Atomgewicht von australischem Blei betrug 206,35, wohingegen dasjenige der vorliegenden Bleisorte 206,085 war. Das Atomvolumen der Isotropen $206,08/11,273 = 18,281$ ist fast identisch mit demjenigen des reinen gewöhnlichen Bleis (18,277) und des australischen Bleis (18,279).

In einer weiteren Arbeit bestimmten Th. W. Richards und Ch. Wadsworth (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2613—2622, 1916) die Atomgewichte von vier Bleisorten radioaktiven Ursprungs, die bisher nicht zur Untersuchung gelangt waren und verglichen sie mit demjenigen einer Sorte gewöhnlichen Bleies. Das Atomgewicht eines silberfreien, viermal als Nitrat

und viermal als Chlorid umkrystallisierten gewöhnlichen Bleis wurde zu 207,18 gefunden. Blei aus Carnotit (Colorado) zeigte ein Atomgewicht von 207,00, Blei aus australischem Carnotit (Radiumhill, N. S. W.) wies ein solches von 206,34, Blei aus norwegischem Brögerit (Moos) von 206,12 und Blei aus norwegischem Cleveit (Langesund) von 206,08 auf. Daß die am sorgfältigsten gereinigte Bleiprobe das niedrigste Atomgewicht zeigte, läßt er sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die in den anderen Fällen erhaltenen Werte auf zufällige Beimengungen von gewöhnlichem Blei zurückzuführen sind. Bei der spektralanalytischen Untersuchung dieser Bleisorten konnten weder im sichtbaren noch im unsichtbaren Teile des Spektrums irgendwelche neuen Linien aufgefunden werden. Diese Gleichheit nun der Spektren von gewöhnlichem Blei und solchem radioaktiven Ursprungs bei offensichtlicher Verschiedenheit des Atomgewichts legt die Vermutung nahe, daß der Teil des Atoms, der das Atomgewicht beeinflußt, keinen Einfluß auf das Spektrum und das Atomvolumen ausübt, welche dualistische Auffassung der Atomstruktur sich mit den Hypothesen von Fajans, Soddy und Russell deckt. Die untersuchten Bleipräparate waren bis auf das gewöhnliche Blei radioaktiv, doch scheint der Grad ihrer Radioaktivität in keinem Zusammenhang mit der Erniedrigung des Atomgewichts zu stehen.

O. Hönigschmid (ZS. f. Elektrochem., Bd. 23, p. 161—165, 1917) berichtet über Thoriumblei. Eine indirekte Atomgewichtsbestimmung dieser Bleisorte ist bereits von Soddy (Journ. Chem. Soc., Bd. 105, p. 1402, 1914) in der Weise ausgeführt worden, indem er die Dichte des „Thorbleis“ aus Ceylon-Thorit mit derjenigen des gewöhnlichen Bleis verglich und daraus die Atomgewichte berechnete. Er hatte auch bereits die inzwischen durch die Arbeiten Th. W. Richards und Ch. Wadsworth als richtig erwiesene Annahme machen müssen, daß die Atomvolumina der Isotope gleich sind. Er hatte so das Atomgewicht des „Thorbleis“ zu 207,74 berechnet, wenn für gewöhnliches Blei der Wert 207,2 in Rechnung gesetzt wird. Theoretische Erwägungen führten nun O. Hönigschmid dazu, den von Soddy auf indirektem Wege erhaltenen Wert auf direktem Wege nachzuprüfen. Als Standard hatte er ja die Dichte und das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis gesetzt, obschon zunächst einmal schon für erstere Größe von verschiedenen Forschern recht abweichende Werte angegeben werden. Geringe Fehler bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts bedingen aber schon große Differenzen bei der Berechnung des Atomgewichts, da ja bei einer Atomgewichtsdifferenz der beiden Bleisotope von 0,54 der Unterschied in den spezifischen Gewichten nach Soddys eigenen Angaben nur 0,03 beträgt. Hierzu kommt noch, daß schwer entfernbare Verunreinigungen des metallischen „Thorbleis“ durch Elemente mit höherem spezifischem Gewichte eine Fehlerquelle bilden können. Da sich nun dem Verfasser die Gelegenheit bot, das von Soddy benutzte 12 g schwere Stück „Thorblei“ zu untersuchen, so nahm er mit diesem eine direkte Atomgewichtsbestimmung durch Analyse des Chlorids vor. Nach Lösen in frisch destillierter Salpetersäure reinigte er das durch Eindampfen erhaltene Nitrat durch Ausfällen aus wässriger Lösung mittels konzentrierter Salpetersäure. Dieses wurde dann aus verdünnter Lösung mit destillierter Salzsäure als Chlorid gefällt und umkrystallisiert. Das Chlorid wurde im Quarzapparate destilliert und im Quarzröhrchen geschmolzen. Die Analyse wurde einerseits nach der gravimetrischen Titration und anderseits auf rein gravimetrischem Wege durch Wägen des bei der Titration gefällten Chlor-

silbers vorgenommen. Die Ermittlung des Verhältnisses $(\text{Th})\text{PbCl}_2 : 2 \text{ Ag}$ führte bei vier vorgenommenen Bestimmungen im Mittel zum Atomgewicht 207,77, während diejenige des Verhältnisses $(\text{Th})\text{PbCl}_2 : 2 \text{ AgCl}$ im Mittel von 4 Bestimmungen den Wert 207,78 lieferte. Auf der Basis $\text{Ag} = 107,88$ und $\text{Chlor} = 35,457$ ergibt sich demnach als Gesamtmittel $207,77 \pm 0,14$. Dies Ergebnis steht mit dem von Soddy auf ganz anderem Wege erhaltenen in vollkommener Übereinstimmung. Der gefundene Wert ist aber wesentlich niedriger als das für ThE theoretisch berechnete Atomgewicht von 208,1. Dies erklärt sich jedenfalls durch die Anwesenheit des Isotops RaG mit dem Atomgewicht 206, so daß demnach das vom Verfasser untersuchte Material als Gemisch von RaG und ThE , beides Isotope des Bleis, aufzufassen wäre. Außer Zweifel steht jedenfalls, daß das aus uranarmen Thorit isolierte Blei ein höheres Atomgewicht als gewöhnliches Blei besitzt. Die Differenz beträgt nach vorliegender Untersuchung 0,57.

Im Anschluß an diese Arbeit Hönigschmids sei auf eine Veröffentlichung F. Soddys (Nature vom 15. II. 1917) hingewiesen, die sich mit theoretischen Betrachtungen über das gleiche Thema befaßt.

Yttrium.

Eine Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes wurde von B. S. Hopkins und Cl. W. Balke (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2332 bis 2347, 1916) ausgeführt. Mittels der Synthese des Sulfats war dieselbe nicht durchführbar, da die erhaltenen Werte von der Änderung der Zeitdauer und der Höhe der Temperatur in hohem Maße abhingen. Angewandt wurden drei Methoden fraktionierter Ausfällung auf teilweise gereinigtes Material. Eine fraktionierte Ausfällung mit Kaliumchromat entfernt bereits einen großen Teil seltener Erden aus dem Yttrium, während hierdurch die Entfernung des Holmiums und Erbiums nicht quantitativ gelingt. Eine fraktionierte Ausfällung mit verdünntem Ammoniak lieferte trotz ihrer Langwierigkeit kein reineres Material. Hingegen führte eine Fraktionierung mittels Natriumnitrits schnell zu Holmium- und Erbium-freien Yttrium. Die Hydrate $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ eigneten sich ihrer starken Veränderlichkeit wegen nicht zu Atomgewichtsbestimmungen. Das Atomgewicht des Yttriums wurde schließlich aus dem Verhältnis $\text{Y}_2\text{O}_3 : 2 \text{ YCl}_3$ aus sechs verschiedenen Materialfraktionen zu 88,9 bestimmt.

Gadolinium.

J. M. Eder (Chem. Zentralbl., Bd. II, p. 362, 1917) untersuchte das Bogenspektrum eines von Auer durch fraktionierte Fällung weitgehend von Samarium und Europium getrennten Gadoliniums und erhielt mit dem Chlorid reinere Bogenspektren als mit dem Oxyd. Die europiumhaltigen Fraktionen ergaben spektroskopisch deutliche Anzeichen für die Anwesenheit eines unbekanntes Elementes, das zwischen Europium und Samarium liegt.

Dysprosium.

E. W. Engle und Cl. W. Balke (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 53—68, 1916) erhielten durch fraktionierte Krystallisation der Bromate und nachfolgende Krystallisation der Äthylsulfate ein Dysprosium von hohem Reinheitsgrade, das wahrscheinlich nur geringe Holmiummengen enthielt.

Durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{Dy}_2\text{O}_3 : 2 \text{DyCl}_3$ führten sie eine Atomgewichtsbestimmung durch, die im Mittel von fünf aufeinanderfolgenden Bestimmungen für das Atomgewicht des Dysprosiums den Wert 164,228 ergab. Dieser Wert liegt beträchtlich höher als der Wert 162,5 der in der internationalen Tabelle aufgenommen worden ist. Durch Lösen des Oxyds in wenig überschüssiger Salzsäure wurde im Quarzgefäß unter schwachem Erwärmen das Chlorid hergestellt und sorgfältig getrocknet.

Bericht des internationalen Atomgewichtskomitees.

W. Ostwald (Chem.-Ztg., Bd. 40, p. 1041, 1916, vgl. diese Fortschr., Bd. XII, p. 202, 1917) berichtete, daß ein Beschluß der internationalen Atomgewichtskommission über die für 1917 zu wählenden Atomgewichte nicht zustande gekommen sei. Hierzu bemerkt der amerikanische Delegierte und Vorsitzende des Ausschusses F. W. Clarke (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 109, p. 777—778, 1916 u. Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2219—2221, 1916), daß der Ausschuß Schwierigkeiten in seinem schriftlichen Verkehr gefunden hat, die eine Hinzuziehung des deutschen Mitglieds W. Ostwald unmöglich machten. Der veröffentlichte von F. W. Clarke, T. E. Thorpe und G. Urbain gezeichnete Bericht des Komitees 1916 enthielt nur eine Zusammenstellung der erschienenen Arbeiten über Atomgewichtsforschung und empfiehlt nur die Aufnahme des von Smith und van Haagen (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 37, p. 1783—1797, 1915 vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 251, 1916) aus dem Verhältnis $\text{NaNbO}_3 : \text{NaCl}$ ermittelten Wertes für das Atomgewicht des Niob von 93,1 in die Atomgewichtstafel. Eine internationale Atomgewichtstabelle für das Jahr 1917 wurde von G. Urbain (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 19, p. 437) veröffentlicht.

Auch für 1918 ist nach einer Mitteilung W. Ostwalds (Chem.-Ztg., Bd. 41, p. 881, 1917) ein Beschluß der „Internationalen Atomgewichtskommission“ über die zu wählenden Atomgewichte nicht gefaßt worden. Die bisherige Tabelle bleibt somit in Geltung.

Mineralogische und geologische Chemie.

(April 1916 bis September 1917.)

Von

B. Goßner.

Die Stoffe, welche an dem Aufbau der festen Erdkruste beteiligt sind, bieten zwei Fragen dar, deren Beantwortung die Hilfsmittel der Chemie beansprucht. Die erste Frage betrifft die chemisch-stoffliche Natur, also vornehmlich Zusammensetzung und Eigenschaften der in begrenzter Zahl gegebenen Körper im allgemeinen; unser Wissenszweig hat dieselbe gemeinsam mit der allgemeinen chemischen Wissenschaft. Die zweite Frage ist bedingt durch die besondere Tatsache, daß die mineralogischen und geologischen Stoffe bereits als etwas von der Natur Gegebenes vorliegen, in den gegenwärtigen Zustand gelangt erst nach Durchlaufen einer Reihenfolge von Geschehnissen. Diese zweite Frage verlangt also die Feststellung aller jener chemischen und physikalischen Ereignisse, welche dem gegenwärtigen Zustand des betreffenden Stoffes vorausgegangen sind und diesen in Wirklichkeit herbeigeführt haben. Diese Betrachtungsweise ist der weiteren Chemie nicht eigen. Danach genügt es also nicht, alle möglichen Entstehungsweisen seines Stoffe kennenzulernen, sondern die Forderung ist, eben jene Reihe von bestimmt durchlaufenen Prozessen zu ermitteln, welche allein jeweils den gegebenen Zustand geschaffen haben.

Eine Antwort auf eine Frage der ersten Art erhält man allein mit Hilfe der Methoden der allgemeinen Chemie, in deren weiterem Bereich jede Untersuchung dieser Art sich bewegt; der besondere Gebietsumfang ist nur abgegrenzt durch die Art der in begrenzter Zahl gegebenen Stoffe. Das Verfahren bei der Lösung solcher Aufgaben ist im Prinzip ein analytisches.

Dagegen hat das Verfahren bei Fragen zweiter Art, welche bei der genetischen Betrachtungsweise sich ergeben, den Charakter einer Synthese; das längst vergangene Ereignis wird nicht direkt beobachtet, sondern aus einer Reihe von Feststellungen erst synthetisch auf indirektem Wege erschlossen. Die Forschungsweise bewegt sich nur noch zum Teil im Rahmen der Chemie, allerdings mit Rücksicht auf die Kompliziertheit der Stoffsysteme unter Erweiterung der üblichen Methoden, welche teils analytisch-statistischer, teils chemisch-synthetischer Art sind. Aber erst die Verbindung des chemischen Experimentes, welches oft noch eine Mehrzahl von Möglichkeiten zuläßt, mit Beobachtungen anderer Art, z. B. mit rein morphologischen oder geologischen Feststellungen am untersuchten mineralogischen oder geologischen Gegenstand selbst, leitet dann die letzte Stufe dieser Forschungsweise ein, nämlich die synthetische Ableitung der tatsächlichen genetischen Vorgänge aus einer Mehrzahl von festgestellten Tatsachen; das Ergebnis besitzt im Prinzip den Charakter der Wahrscheinlichkeit, deren Grad durch die Zuverlässigkeit und die Zahl der Beobachtungen bestimmt ist.

Wir können im Sinne dieser Darlegungen von einer analytischen und einer synthetischen Arbeitsweise der Mineralchemie sprechen und wollen unsere Berichterstattung im folgenden auf einer solchen Grundlage in zwei Hauptabschnitte gliedern. In der historischen Entwicklung ging

die analytische Betrachtungsweise, was die Zahl und die Sicherheit der Ergebnisse betrifft, voraus, meist gleichmäßig mit der Entwicklung der weiteren Chemie. Die synthetische Betrachtungsweise hielt damit nicht gleichen Schritt. Die Zahl der festgestellten Tatsachen war nicht ausreichend, um die objektive Wahrscheinlichkeit einer genetischen Deutung befriedigend groß zu gestalten; manche Meinung in allgemeinen oder speziellen Fragen tauchte auf und wurde dann abgeändert oder mußte ganz wieder weichen. In langsamer Entwicklung nur ließ zu einer solchen Betrachtungsweise die Chemie in Theorie und Experiment ihre unentbehrlichen Hilfsmittel.

Fortschritte im analytischen Arbeitsbereich.

Das Ziel der analytischen Betrachtungsweise bestimmt auch die Grenzen ihres Arbeitsgebietes. Die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer und geologischer Stoffe, die Beschreibung ihrer Eigenschaften, die Erforschung der Wirkungsweise der in der Erdkruste vorwiegend tätigen chemischen und physikalischen Kräfte im einzelnen sind vor allem Bestandteile desselben.

Graphische Hilfsmittel bei analytischen Untersuchungen an komplexen Stoffsystemen. Die Zusammensetzung vieler Mineralien und noch mehr die chemischen Beziehungen innerhalb von Gruppen verwandter Mineralien sind so mannigfaltig, daß eine Übersicht nur durch eine zusammenfassende Darstellung in einem Diagramm möglich wird, welches bildlich veranschaulicht, wie eine größere Anzahl einfacherer Komponenten in wechselndem Mengenverhältnis am Aufbau beteiligt ist. Bei zwei Komponenten könnte man ohne weitere Hilfsmittel die Beziehungen zwischen mehreren aus ihnen sich aufbauenden Mineralien übersehen; die Darstellung auf einer geradlinigen Strecke ist entbehrlich. Bei einem dreiteiligen Stoffsystem ist ein zweidimensionales Gebilde erforderlich. Ein solches ist das gleichseitige Dreieck, mit den Seiten als Koordinatenrichtungen; die gleichwertigen Ecken enthalten die einfachen Komponenten; auf den Dreiecksseiten kommen die drei binären Systeme und auf seiner Fläche die ternären Mischungen zur Darstellung. Die Grenzen unseres Vorstellungsvermögens werden bei der Darstellung eines viergliederigen Systems erreicht; zu einer solchen ist der Übergang in den dreidimensionalen Raum notwendig. Eine geeignete Form für die Zusammenfassung in einem solchen System liefert das reguläre Tetraeder, zeichnerisch dargestellt durch ein geeignetes Projektionsverfahren. H. E. Boeke hat seine Verwendung bei mineralchemischen Untersuchungen in Vorschlag gebracht und zugleich weiterhin die Handhabung einer solchen Darstellungsweise in der Theorie im allgemeinen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 98, p. 203, 1916) und durch die Anwendung auf spezielle Beispiele gezeigt. In den vier gleichwertigen Ecken des Tetraeders, dessen Kanten als Koordinatenrichtungen gelten, erscheinen je die vier einzelnen Komponenten A, B, C, D (Teilsysteme mit 100 % A oder 100 % B usw.). Auf den sechs Tetraederkanten als Strecken gelangen die sechs binären Teilsysteme zur Darstellung, auf den vier Begrenzungsflächen die vier möglichen ternären Systeme und jeder Punkt im Inneren entspricht einer Mischung aller vier Komponenten. Die Punkte auf einer Ebene parallel einer Seite ABC haben die gleiche Prozentzahl für D. Eine Ebene durch eine Tetraederkante AB enthält die Punkte mit dem gleichen Verhältnis C : D. Alle Punkte auf einer Geraden durch einen Eckpunkt A stellen Gemische dar mit dem gleichen Verhältnis der Komponenten B, C, D.

Die Weiterentwicklung dieses Darstellungsprinzipes führt bei Fünfstoffsystemen auf ein vierdimensionales Gebilde oder allgemein bei einem N -Stoffsystem auf die Forderung eines Gebildes von $N - 1$ Dimensionen. Die mehrdimensionale Geometrie kennt die Übertragung der Vorstellungen des gewöhnlichen Raumes auf Postulate dieser Art und H. E. Boeke (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 2, p. 109, 1916) und nach ihm W. Eitel (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 100, p. 95, 1917) haben gezeigt, daß diese Weiterentwicklung der gewöhnlichen räumlichen Vorstellungen ein Mittel für die Darstellung von Mehrstoffsystemen liefert. Ersterer behandelte den Fall des Fünfstoffsystems, letzterer allgemeiner den des N -Stoffsystems. Der größeren Anzahl von Komponenten entspricht eine größere Anzahl gleichwertiger Eckpunkte. Ein mehrdimensionaler Körper mit einer größeren Anzahl solcher Ecken wird als regelmäßiges Polytop bezeichnet.

Ein solches Polytop kann durch eine geeignete Projektion nach den allgemeinen Prinzipien der Geometrie veranschaulicht werden. Ein Punkt von beliebiger Lage im Innern des Polytops erscheint bei der Projektion allgemeinsten Art in den Räumen zwischen je zwei Koordinatenachsen. Im folgenden nennen wir nur das Pentatop (Pentaeder), welches sich an das Tetratop (Tetraeder) anreihet und bei welchem die Darstellung bei Beschränkung der Projektion der Komponentenorte auf vier Ebenen sich einfach gestaltet. Für die Zwecke dieser zeichnerischen Darstellung wird von der Benutzung homogener Koordinaten abgesehen. Eine Komponente wird auf einer Achse senkrecht zur Zeichnungsebene abgetragen. Für die vier anderen Komponenten dienen vier Koordinatenachsen, welche vom Ursprungspunkt nach symmetrisch gelegenen Richtungen in den Raum ausstrahlen. Die orthogonalen Projektionen der Eckpunkte eines solchen rechtwinkligen Pentatops erscheinen darum als Eckpunkte bzw. als Mittelpunkt eines Quadrates; die Eckpunkte sind mit dem Ursprungspunkt durch die Koordinatenachsen für die in den Ecken dargestellten reinen Komponenten verbunden. Ein System von Parallelen zu diesen Richtungen, ein Polygon darstellend, gestattet die Ablesung der zugehörigen Koordinaten; für die vertikale Achse ergibt sich die Zahl durch Ergänzung der Summe auf 100 %. Die Ecken selbst entsprechen den reinen Komponenten $A, B, \dots (= 100 \%)$; die zehn binären Systeme gelangen auf den Kanten, die zehn ternären Teilsysteme auf den Seiten des Pentatops zur Darstellung. Die Projektionen der ersteren liegen auf den Seiten und Achsen des Grundrißpolygons, jene der letzteren zum Teil auf den Achsen, zum Teil auf den Räumen zwischen denselben. Quaternäre Teilsysteme (5 der Zahl nach) haben die Projektionspunkte nur noch zum geringeren Teil auf den Achsen. Eine Mischung aus fünf Komponenten entspricht der allgemeinen Punktlage.

Es ergibt sich also für Zwecke der analytischen Betrachtungsweise auch bei komplexen Stoffsystemen ein Mittel, um jede Mischung in einem durch Koordinaten bestimmten Punkt bzw. dessen Projektionen eindeutig graphisch darzustellen und umgekehrt aus Punktprojektionen, welche einem bestimmten Prinzip der Darstellung entsprechen, die zugehörige Zusammensetzung abzuleiten und die Hilfsmittel der bei analytisch-statistischen Untersuchungen unentbehrlichen graphischen Darstellung können also auf Systeme aus einer größeren Anzahl von Komponenten zur eindeutig-quantitativen Ableitung der chemischen Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern erweitert werden.

Einzelne Mineralien und Gesteine. Mit der eben geschilderten Erweiterung der graphischen Methoden war eine Anwendung derselben auf komplexe Mineralsysteme verbunden. Es sind dies analytisch-statistische Untersuchungen von H. E. Boeke über die Grenzen der Mischkristallbildung im Muskovit und Biotit (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 1, p. 83, 1916), über alkali- und tonerdehaltige Hornblende (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 1, p. 118, 1916) und über die Zusammensetzung des Turmalins (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 2, p. 109, 1916). In den beiden ersten Untersuchungen erfolgt die Darstellung im gleichseitigen Tetraeder bei verschiedener Wahl der Projektionsebenen. Die Punkte für 207 Analysen von Muskovit und Biotit häufen sich an zwei Stellen im Tetraeder, dessen Ecken eingenommen werden durch $R_2O = K_2O, Na_2O, Li_2O$ und H_2O , $RO = MgO, FeO, MnO, CaO$, $R_2O_3 = Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3$ und durch $SiO_2 (+ TiO_2)$. In der Projektion ergeben sich getrennte Flächen für beide Mineralien. Der Muskovit hat ein verhältnismäßig kleines Gebiet um den Punkt $R_2O : R_2O_3 : 2 SiO_2$, wobei R_2O häufiger vorherrscht als R_2O_3 . Das Mischungsgebiet des Biotit ist viel ausgedehnter. Die Turmalingruppe wird als Fünfstoffsystem behandelt; die Komponenten, durch die fünf Ecken eines mehrdimensionalen Pentaeders darstellbar, sind $H_2O, R_2O = Na_2O + Li_2O + K_2O, RO = MgO + FeO + CaO + MnO, R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Ti_2O_3$ und $SiO_2 + B_2O_3$. Die Wahrscheinlichkeit der Foote-Penfieldischen Formel ergibt sich auch bei dieser Darstellung, wobei nach den benutzten 54 Analysen eine breite Mischungslücke zwischen RO-armen und RO-reichen Turmalinen liegt. Die RO-freien Alkaliturmaline haben eine recht konstante Zusammensetzung. Den größeren Schwankungen bei den RO-reichen Mischungen entsprechen gleichzeitig solche im Gehalt an R_2O_3 .

Eine Anzahl neuer Mineralien wurde eingeführt, bei mehr oder minder großer Sicherheit der Begründung. Nach den Untersuchungen von A. Gavelin (Bull. of the Geol. Inst. of Upsala, Bd. 15, p. 189, 1916) ist der Högbomit zwar physikalisch, aber nicht ganz in seiner chemischen Stellung als gut begründet anzusehen. Das Mineral tritt in weiter Verbreitung gesteinsbildend in den Eisenerzen des Routevare-Gebietes auf; zur Paragenese gehören besonders Magnetit, Ilmenit, Pleonast und Eisenglanz, Korund und Hydrargyllit. Nach Restanalysen an nicht vollständig rein isoliertem Material enthält der Högbomit Al_2O_3 (61,2 %), Fe_2O_3 (17,4 %), MgO (15,4 %) und TiO_2 (5,3 %) und steht darum chemisch der Korund-Eisenglanzgruppe oder der Pleonastgruppe nahe; in den genauer beschriebenen physikalischen Eigenschaften ähneln die rhomboedrischen Krystalle beträchtlich der Korundgruppe. Lorettoit, nur durch wenige Eigenschaften charakterisierbar, erhält von R. C. Wells und E. S. Larsen (Journ. of the Washington Acad. of Sciences, Bd. 6, p. 669, 1916) die nicht einfache empirische Formel $6 PbO \cdot PbCl_2$. Ein wasserfreies Doppelkarbonat von Strontium (17,8 %) und Cererden (34,1 % Ce_2O_3 , 22,7 % $[La, Di]_2O_3$) ist nach A. Lacroix (Bull. Soc. franç. Mineral., Bd. 38, p. 265, 1915) das Mineral Ambatoarinit aus Gängen von Madagaskar. Der hellgrün gefärbte Magnesioludwigit von der Mountain Lake-Mine bei Brighton, Utah ist nach einer vorläufigen Mitteilung von B. J. Butler und W. T. Schaller (Journ. of the Washington Acad., Bd. 7, p. 29, 1917) ein Glied der Ludwigitgruppe mit MgO statt FeO , welch letzteres nur noch in kleiner Menge enthalten ist. Zwei neue, anscheinend gut definierte Zinkphosphate erwähnt A. H. Phillips (Am. Journ. Sci.,

Bd. 42, p. 275, 1916). Das eine wird Hibbenit genannt, das andere heißt Spencerit nach einer Mitteilung von T. L. Walker. Ein Bleicalciumsilikat von Franklin N. J. wurde von W. E. Ford und W. M. Bradley (Am. Journ. Sci., Bd. 42, p. 159, 1916) unter dem Namen Margarosanit beschrieben. Aus der Analyse wird die Formel $(\text{SiO}_3)_3\text{Pb}(\text{Ca}, \text{Mn})_2$ abgeleitet. Im Griffithit stellen Larsen und Steiger (Journ. of the Washington Acad., Bd. 7, p. 6, 1917) ein neues Glied der Chloritgruppe mit hohem Gehalt an Kieselsäure und Eisenoxyden auf.

Von sonstigen mineralanalytischen Ergebnissen seien zunächst die Mitteilungen von R. Brauns (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beil.-Bd. 41, p. 60, 1916) über ungewöhnliche Bestandteile im chemischen Bestand des Apatit aus dem Laacher Seegebiet erwähnt. Es ergibt sich einmal die Wahrscheinlichkeit, daß in Verwachsung mit normalem optisch-negativem Agatit ein positiver Carbonatapatit vorkommt. Dann ergab die Analyse anderer Proben einen Gehalt an SO_3 von 1—1,3 %; der Laacher Apatit wird demnach als Sulfatapatit anderen Vorkommen gegenübergestellt. Bemerkenswert ist, daß daneben auch die bekannten SO_3 - und CO_2 -haltigen Silikate in diesem Gebiet weite Verbreitung haben. Auch der Skapolith vom Laacher Seegebiet ist durchwegs ein Sulfatskapolith (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 1, p. 9, 1917). Ein weiteres Silikat mit Nebensäuren ist bekanntlich der Cankrinit. E. S. Larsen und G. Steiger (Am. Journ. of Sci., Bd. 42, p. 332, 1916) teilen die Analyse eines Sulfat-Cankrinites von Colorado mit. Das Mineral enthält 4,65 % SO_3 neben 3,18 % CO_2 .

Von polymorphen Stoffen, von denen einzelne Modifikationen als Mineralien auftreten, sind Mitteilungen über Kohlenstoff, Siliziumdioxid und Calciumcarbonat zu berichten. Die Möglichkeit der Bildung von Diamant hat O. Ruff (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 99, p. 73, 1917) unter den verschiedensten Bedingungen bei Temperaturen bis gegen 3000° und bei Drucken bis zu etwa 3000 Atmosphären untersucht. Die zahlreich angestellten Versuche betreffen hauptsächlich die Abscheidung von Kohlenstoff aus Gasen und Dämpfen, aus organischen Flüssigkeiten, aus kohlenstoffhaltigen Metall- und Silikatschmelzen, aus geschmolzenem und gasförmigem Kohlenstoff. Auch bei dieser Untersuchung über die Diamantbildung war das gesteckte Ziel noch nicht zu erreichen. Als wesentliches Ergebnis gilt die Feststellung, daß sich Diamant nur dann bilden dürfte, wenn flüssiger oder gelöster Kohlenstoff durch außerordentlich rasche Abkühlung unter hohem Druck zur Krystallisation gebracht wird. Aber auch unter diesen Bedingungen ergaben die Versuche neben graphitischem Kohlenstoff Diamant nur in so kleiner Menge, daß höchstens sein Vorhandensein festzustellen war. Unterhalb 1600° ergab sich niemals eine erkennbare Diamantmenge. Die Bedingungen der natürlichen Diamantbildung auf primärer Lagerstätte, bei welcher kein Graphit mehr als Begleiter auftritt und der gesamte Kohlenstoff Diamant ist, sind auch bei diesen Versuchen nicht erreicht worden. Von den bisherigen Angaben über künstlichen Diamant dürfen nur jene von Marsden und Moissan nicht angezweifelt werden, während alle anderen Mitteilungen als unrichtig zu bezeichnen sind.

In Graphit und Diamant ist jetzt auch die Gitterstruktur zweier polymorpher Kristallarten vergleichbar, nachdem P. Debye und P. Scherrer (Phys. ZS., Bd. 18, p. 291, 1917) mit Hilfe einer besonderen Methode gerade für kleine und unvollkommene Krystalle auf röntgenometrischen Wege den

Bau des Graphitkrystalles bis auf quantitative Ausmessungen ermittelt haben. Danach liegen die Kohlenstoffatome der trigonalen Krystalle zunächst auf einer Ebene in den Ecken von regulären, nicht mittengesetzten Sechsecken mit der Seitenlänge = $1,45 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Abstand zweier übereinander liegender Ebenen beträgt $3,41 \cdot 10^{-8}$ cm. Zwei nächstfolgende Ebenen liegen mit dem Mittelpunkt des Sechsecks über einem C-Atom und dann folgt auf der Geraden durch diese Punkte wieder ein Kohlenstoffatom. Drei gleichwertige Valenzen liegen in einer solchen Ebene, während die vierte damit ungleichwertig ist und den größeren Ebenabstand bestimmt, welcher mit der Spaltbarkeit der Krystalle im Einklang steht. Das Graphitgitter leitet sich also aus der Diamantstruktur durch Dilatation derselben in einer Richtung ab. Es sei darauf hingewiesen, daß vielleicht diese beträchtliche Streckung in der einen Richtung die Hauptursache für die weit geringere Dichte des Graphites ist. Andererseits ist nach P. Niggli (Berichte d. math.-phys. Kl. d. kgl. sächs. Gesellschaft d. Wissensch. zu Leipzig, Bd. 67, p. 381, 1916) bei der Umwandlung Zinkblende (kub.) \rightarrow Wurtzit (hex.) eine geringe Translationsbewegung der mit Zinkatomen besetzten Ebenen parallel einer Oktaederfläche wahrscheinlich, was mit der äußerst geringen Verschiedenheit der Dichte beider Mineralien im Einklang steht.

Was die Modifikationen des Siliziumdioxides betrifft, so bestimmte zunächst R. Nacken (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 1, p. 71, 1916) durch Ätzversuche in Kugeln von Quarz und α -Quarz die Zugehörigkeit des letzteren zur hexagonal-trapezoedrischen Symmetrieklasse. Die SiO_2 -Modifikationen in technischen Produkten, besonders der Christobalit bilden den Gegenstand der beiden folgenden Untersuchungen. H. Le Chatelier (Compt. rend., Bd. 163, p. 948, 1916) fand Christobalit als Bodensatz eines bei der Glasfabrikation benutzten Topfes, ferner in oberflächlich verglasten Kieselziegeln, im letzteren Falle bereits in Tridymit übergegangen und beobachtete die Bildung von Kryställchen auch bei Versuchen, Quarzziegel mit Hilfe von reichlich zugesetzten Flußmitteln herzustellen. Bei allen diesen technischen Prozessen erwies sich das längere Anhalten der hohen Temperatur als notwendige Bedingung für die Entstehung von Christobalit. Die sog. Dinassteine bestehen nach O. Mügge (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 2, p. 1, 1916) vorwiegend aus Quarzglas mit eingelagerten krystallinischen Fasern von Tridymit. Christobalit hatte sich an der Oberfläche von stark und oft erhitzten und angeschmolzenen Gewölbesteinen eines Martinsofens in durchsichtigen Kryställchen, umgeben von Glas, gebildet, welche der Umwandlung in mimetische Aggregate anheimfielen. Eine etwas tiefere Schicht zeigte Tridymit neben Christobalit als voneinander unabhängige Produkte, welche nicht auseinander hervorgegangen sind. Die stark verzögerte Umwandlung von doppeltbrechendem Christobalit in isotropen bei 218° konnte leicht, besonders auch durch willkürlich lang andauerndes Festhalten der beiden Formarten nebeneinander, beobachtet werden.

Von den verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Formarten des wasserfreien Calciumcarbonates sind nach J. Johnston, H. E. Mervin und E. D. Williamson (Am. Journ. Sci., Bd. 41, p. 473, 1916) verschiedene zu streichen, weil sie nur Ausbildungsweisen der übrigen, wirklich selbständigen Modifikationen, aber keine eigene physikalische Form darstellen. Tatsächlich existieren nur die folgenden Formarten: α - und β -Calcit mit der

Umwandlungstemperatur von 970° , dann Aragonit und μ -Calcit, welche letztere gegenüber dem Calcit stets instabil sind. μ - CaCO_3 ist besonders unbeständig und wurde darum nie in der Natur beobachtet. Diese hexagonale Form hat die geringste Dichte und bildet sich gelegentlich bei Versuchen, die anderen Formarten herzustellen, geht aber bald eine Umwandlung in diese ein. Der Aragonit, der vermutlich bei etwa -100° ein stabiles Existenzgebiet besitzt, zeigt bekanntlich eine viel geringere Neigung in Calcit überzugehen. Seine Verbreitung in der Welt der Organismen, seine große Neigung aus heißen Lösungen oder aus sulfathaltigen Salzlösungen an Stelle des stabilen Calcites zu entstehen, die erhöhte Verzögerung seiner Umwandlung bei der Anwesenheit isomorpher Beimengungen konnte aufs neue erhärtet werden. Die Existenz des μ - CaCO_3 , welcher sich in winzigen, meist tafelförmigen Kryställchen aus übersättigten Lösungen bei Ausschluß von Keimen für die Bildung von Aragonit und Calcit ausscheiden kann, gründet sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Dichte und den kristallographisch-optischen Befund an mikroskopischen Krystallen. In trockenem Zustand besteht diese Formart bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend beliebig lange; beim Erwärmen tritt Umwandlung in Calcit ein.

Die Aragonitform erhielt außerdem H. Leitmeier (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beil.-Bd. 41, p. 659, 1916) regelmäßig aus Calciumbicarbonatlösung bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat.

Fragen über die zweite für die Deutung der stofflichen Zusammensetzung von Mineralien notwendige Erscheinung der chemischen Kristallographie, die isomorphe Mischkrystallbildung, sind in allgemeiner Hinsicht und an Fällen der speziellen Anwendung mehrfach berührt worden. Hinsichtlich der Frage nach Bau und Konstitution der Mischkrystalle ist einer Abhandlung von G. Tamann (Über die Resistenzgrenzen von Mischkrystallen und die Molekularverteilung in Raumgittern. Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., Göttingen, p. 199, 1916) nach Versuchen an Legierungen zu entnehmen, daß für eine Komponente in den Mischkrystallen verschiedene Stufen und damit gewisse Grenzen der Angreifbarkeit durch bestimmte chemische Agenzien bestehen. Vermag also ein Agens nur auf die eine Komponente zu wirken, so kann im Mischkrystallbau insbesondere diese eine Komponente bis zu einem gewissen Gehalt sich der Einwirkung entziehen und ein Krystall innerhalb dieser Mischungsgrenze verliert bei Einwirkung des Agens nichts von diesem angreifbaren Stoff. Diese besondere Resistenzgrenzen lagen für die untersuchten Metallmischungen bei Molenbrüchen, welche Vielfache von $\frac{1}{8}$ bzw. $\frac{1}{6}$ darstellten. Diese Gesetzmäßigkeit steht wohl mit der Art der Verteilung der beiden Molekulararten im Krystallgitter in Beziehung. L. Vegard und H. Schjelderup (Phys. ZS., Bd. 18, p. 93, 1917) suchen die Frage, ob ein Mischkrystall als Schichtkrystall oder als innigere Vereinigung der Komponenten anzusehen sei, mit Hilfe der Röntgenstrahlenanalyse nach der Reflexmethode zu lösen. Mischkrystalle von KCl-KBr bzw. $\text{KBr-NH}_4\text{Br}$ reflektierten wie einheitliche Krystalle mit Reflexionswinkeln zwischen jenen der einzelnen Salze. Dieses deutet darauf hin, daß allmählicher Ersatz im Gitter des einen Stoffes durch den unterscheidenden Bestandteil stattfindet, daß also z. B. im KCl -Gitter die Cl -Atome in bestimmter Weise durch Br -Atome ersetzt werden.

Die Frage, welche Stoffe zur gegenseitigen Mischkrystallbildung be-

fähigt sind, läßt sich bekanntlich nur an der Hand gewisser Regeln mit mehr oder minder großer Sicherheit beantworten. Im allgemeinen entscheidet hierbei immer noch erst der Versuch, mit besonderer Sorgfalt in der Identifizierung der erhaltenen Produkte durchgeführt. Auffallend ist im Vergleich mit den nach den allgemeinen Regeln zu erwartenden Erscheinungen das Ergebnis einer langen Reihe von Untersuchungen von F. Zambonini (Rivista di Min. e Crist. Italiana, Bd. 45, p. 1, 1916) über die festen Lösungen der Verbindungen des Calciums, Strontiums, Baryums und Bleies mit solchen seltener Erden. Nur einige Beispiele können hier genannt werden. Bei Kristallisationsversuchen an gemischten wässrigen Lösungen wurde z. B. beobachtet, daß Krystalle von $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bis zu 2,2 % CeCl_3 oder solche von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bis zu 2,2 % $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aufzunehmen vermögen. PbWO_4 und $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ und ähnliche Salze mischen sich sogar nach den Ergebnissen der thermischen Analyse in jedem Verhältnis. Andere Schmelzversuche ergaben des weiteren beispielweise einen Chlorapatit mit etwa 13 % Cerphosphat. Die Möglichkeit der Mischkrystallbildung bestünde also bei entsprechenden Salzen der genannten Metalle in weitem Umfang, wenn auch diese Mischbarkeit in vielen Fällen nur eine stark begrenzte ist. Es wird dann noch ein Versuch angeschlossen, auf Grund dieses Befundes die Konstitution einiger Minerale mit Gehalt an seltenen Erden neben einem solchen von Erdalkalien zu deuten. G. Kellner (Inaug.-Diss., Berlin 1917) leitet für die Salzpaare $\text{LiBr}-\text{NaBr}$ und $\text{NaBr}-\text{KBr}$ als Ergebnis der thermischen Analyse vollständige Mischbarkeit ihrer kubischen Krystallarten ab, während bei $\text{LiBr}-\text{KBr}$ diese Mischkrystallbildung vollständig fehlt.

Was die Beziehungen bei einzelnen isomorphen Mineralgruppen betrifft, so ist zunächst eine Untersuchung von M. Goldschlag (Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitt., Bd. 34, p. 23, 1917) über die optischen Eigenschaften der Epidote zu erwähnen. Einzelne Glieder dieser Mineralgruppe wurden der Analyse unterworfen und an orientierten Dünnschliffen eingehend optisch untersucht, wobei sich vor allem eine allmähliche regelmäßige Änderung einzelner optischer Eigenschaften in Abhängigkeit vom Eisengehalt ergab. Die Frage der Winkeländerung isomorpher Mischkrystalle mit dem Wechsel der Zusammensetzung wurde neuerdings von mehreren Seiten am Winkel $P:M = (001):(010)$ der Plagioklase geprüft. Offenbar besteht beim vorliegenden Beispiel bei gewöhnlicher Temperatur nur eine unbedeutende Abweichung von der geradlinigen Funktion zwischen Zusammensetzung und Winkeländerung. Doch erweist sich dieselbe nicht als temperaturfest. F. Rinne (Centralbl. f. Mineral., p. 391, 1916) teilte die Temperaturkurve des Winkels $P:M$ für Albit, Anorthit und Labradorit mit. Jeder der drei Phagioklase zeigt seine besondere Form der Winkelkurve. Das Gesetz von der Additivität der Winkel bei isomorphen Mischkrystallen ist also zu verwerfen. Für die Kenntnis der Plagioklasgruppe kann noch eine Analyse des Labradorit von Kamenoi Brod erwähnt werden, welche R. v. Görgey in einer Abhandlung von O. Großpietsch über den Labradorit mitteilt (Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt., Bd. 33, p. 27, 1916).

Bei den kristallographisch-strukturellen Untersuchungen in allgemeinsten Hinsicht liegt die Bedeutung der Ergebnisse vorwiegend in geo-

metrischer oder physikalischer Richtung. Diese Charakteristik trifft z. B. für die Röntgenogramme nach dem Laue-Verfahren zu. Darum sei hier davon nur erwähnt, daß wir dank weiterer Aufnahmen von H. Haga und F. M. Jaeger (K. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. Proc., Bd. 18, p. 1201, 1403, 1410 u. Bd. 24, p. 1612, 1916) und insbesondere von F. Rinne (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Bd. 2, p. 47, 1916 u. Ber. d. math.-phys. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig, Bd. 68, p. 11, 1916) jetzt eine ausgedehnte Reihe solcher Diagramme aus den verschiedenartigsten Mineralgruppen, nach verbesserten Verfahren in schönster Ausführung hergestellt, für die Veranschaulichung von Erscheinungen mehr geometrischer oder physikalischer Art zur Verfügung haben. Die chemische Bedeutung struktureller Untersuchungen setzt dann ein, sobald sie die Möglichkeit einer Antwort auf spezielle Fragen nach der stofflichen Natur der im Kristallmassengitter enthaltenen Elementarbestandteile und nach den Bindungskräften zwischen ihnen in einem strukturchemischen Sinne darbieten, also etwa Auskunft über die Natur der „elementaren Baugruppen“, jenen Teilchen, Atomen oder Atomkomplexen, welchen im Gitter nach der Unterscheidung von P. Niggli (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 94, p. 207, 1916) eine spezielle Schwerpunktslage zukommt und zwischen denen die „zentralen Krystallbindungskräfte“ entlang ausgezeichneten kristallographischen Richtungen wirken, geben, um schließlich für die Krystallbindung zu einem Ausdruck in einer krystallstereochemischen Formel zu führen.

Bei dieser Abgrenzung des an dieser Stelle zu berichtenden Anteiles der strukturellen Forschung sei zunächst auf die strukturchemischen Schemata, welche F. Rinne für Anhydrit, Orthoklas, Albit und Anorthit aufgestellt hat und auf die erste kompliziertere Formel, welche P. Niggli für den Calcit und seine Krystallbindungskräfte mitteilte, hingewiesen.

Die physikalischen Tatsachen, welche für eine Gliederung des Krystallgebäudes in gewisse Baugruppen im allgemeinen sprechen, sind recht zahlreich geworden; auch über die Natur solcher Gruppen, insbesondere bei Krystallen salzartiger Stoffe, liegen mannigfache Anhaltspunkte vor. In zusammenfassender Weise wird dieser Gegenstand vor allem durch die Darlegungen von A. Johnsen (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, Bd. 14, p. 52, 1917 u. Sitzungsber. d. kgl. bayer. Akademie d. Wissenschaften, math.-phys. Kl., p. 75, 1916) beleuchtet. Aus den Translationserscheinungen am Calcit ergab sich bereits früher, daß in dessen Krystallgitter ein innigerer Atomverband im Radikal CO_3 gegenüber dem gesonderten Ca besteht. An Sulfaten und Carbonaten haben vor allem die Untersuchungen von Cl. Schäfer und M. Schubert Reststrahlen von bestimmter Wellenlänge ergeben und damit die Existenz innerer Schwingungen ganzer Atomkomplexe in Krystallen wahrscheinlich gemacht, wonach in den genannten Krystallen SO_4 - bzw. CO_3 -Ionen anzunehmen sind. Gewisse Radikale des chemischen Moleküles treten also im Krystallgebäude in einem engeren chemischen Verband auf. Bei einer neueren Untersuchung über die wahrscheinlichsten Atombewegungen im Wismut während einer Schiebung durch A. Johnsen (Centralbl. f. Mineral., p. 385, 1916) ergab sich die Wahrscheinlichkeit der Schlußfolgerung, daß die Struktur dieses rhomboedrisch krystallisierenden Metalles, welche die beiden Bragg röntgenspektroskopisch bestimmt haben, wahrscheinlich aus Atomgruppen, bestehend aus zwei näher verbundenen Atomen, sich aufbaue;

die Wismutmolekeln im Krystall wären also zweiatomig, mit gleicher Symmetrie wie der ganze Krystall.

Was die Natur der Bausteine betrifft, so wären nach obigem viele Krystalle, wenigstens solche von Salzen, aus Ionen aufgebaut. Eine solche Annahme von Krystallionen liegt auch der von J. Stark aufgestellten Theorie der Spaltbarkeit und der Translationfähigkeit zugrunde. Daß nach den bisherigen Beobachtungen die größte elektrische Leitfähigkeit parallel den Translationsebenen herrscht, ist eine weitere Erscheinung, welche mit solchen Annahmen in Beziehung gebracht werden kann.

Die neueren Fortschritte, welche für die chemische Betrachtungsweise des Krystallbaues bei den Stoffen im allgemeinen und bei einzelnen Mineralien im besonderen gewonnen wurden, verdankt man physikalischen Methoden, mit deren Hilfe der krystalline Feinbau auf analytischem Wege direkt im einzelnen Falle erschlossen wurden. Der nächste Schritt, die Aufstellung allgemeiner Gesetze, welche die Beziehungen zwischen Krystallstruktur und chemischer Zusammensetzung beherrschen, würde schließlich die Lösung der umgekehrten Aufgabe ermöglichen, aus der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes seine Krystallstruktur abzuleiten. Gegenwärtig ist nur ein statistisches Verfahren auf der Grundlage gewisser Regeln und Gesetzmäßigkeiten möglich. Auf diesem Wege bewegt sich in der Hauptsache eine Abhandlung von P. Niggli (Vierteljahrsschrift d. Naturforschend. Gesellschaft in Zürich, Bd. 62, p. 242, 1917) über Krystallstruktur und Chemismus, worin z. B. für NaClO_3 die wahrscheinliche Struktur und Symmetrieklasse aus dem einfacheren durch Bragg bekannt gemachten NaCl -Typus abgeleitet wird. Ein solches Verfahren bietet zunächst nur Aussicht bei einfachst zusammengesetzten Verbindungen, etwa vom Typus NaClO_3 , PbSO_4 , weil solche Moleküle noch eine relativ einfache Beziehung zum strukturell mehrfach bekannten zweiatomigen Typus AB zeigen, von welchem auch etwa 85 % der Verbindungen in einem hochsymmetrischen System, vorwiegend dem kubischen, weniger im hexagonalen bzw. trigonalen System kristallisieren. Ein weiteres Hilfsmittel für die Zuteilung zu einer Strukturart kann sich unter Umständen aus der Gegenüberstellung der Modifikationen bei polymorphen Stoffen ergeben, besonders für jene Gruppe von Modifikationsänderungen, bei welchen das Krystallgebäude als solches unter Änderung der Symmetrie erhalten bleibt. Ein Vergleich der zahlreichen polymorphen Salze mit einem K-Atom im Molekül weist auf eine besondere, mit der Temperatur sich ändernde Atombeschaffenheit des Kaliums hin, die mitbestimmend ist dafür, daß regelmäßig die höher symmetrische Form der höheren Temperatur entspricht.

Von petrographisch-analytischen Ergebnissen seien nur solche mitgeteilt, welche von mehr allgemeiner systematischer Bedeutung sind. So beschreibt P. J. Beger (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beil.-Bd. 40, p. 583, 1916) in einer Untersuchung über die Kalkalkalireihe der Lamprophyre im Gebiete des Lausitzer Granitlakkolithen eine reiche chemische und mineralogische Mannigfaltigkeit einer Folge von Ganggesteinen; in unerwartet großer Zahl auf einem zusammenhängenden geologischen Körper aufsitzend und von zahlreichen anderen Typen von Spaltungsgesteinen begleitet, geben sie ein gutes Beispiel zur Verfolgung der magmatischen Spaltungsvorgänge ab. Die Hauptgesteinsreihe ist Kersantit—Spessartit—

Malchit mit den Nebengliedern Cuselit, Odinit und Lucit. Die einzelnen Glieder stehen unter sich und mit anderen Gesteinstypen durch mannigfache Verbindungsglieder in lückenlosem Zusammenhang. Das äußerste basische Ende der Tephritreihe erfährt eine genauere Beleuchtung durch A. Lacroix (Compt. rend., Bd. 168, p. 581, 1917) in der petrographisch-analytischen Beschreibung verschiedener hauynführender Gesteinstypen. In der chemisch-petrographischen Untersuchung des Laacher Trachytes und seiner Beziehungen zu anderen Gesteinen dieses Gebietes durch R. Brauns (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beil.-Bd. 41, p. 420, 1917) findet man einen Beitrag zu den verwandtschaftlichen Beziehungen verschiedener Gesteinstypen im Bereich eines zusammenhängenden geologischen Gebietes, besonders von alkalihaltigen Gesteinen, wovon tephritische und basaltische Laven die ältesten, Noseanphonolithe jüngere und Bimssteine und helle Trachyte von gleicher chemischer Zusammensetzung, aber verschiedener Struktur die jüngsten Bildungen darstellen. In genetischer Hinsicht werden Beispiele dargeboten zur Erläuterung magmatischer Spaltungsvorgänge oder der Erscheinung der Auflösung von Bestandteilen, welche das Magma aufgenommen hat. Beiträge zur chemisch-petrographischen Kenntnis von Alkaligesteinen enthält auch eine Untersuchung von F. Seemann (Tschermak's mineral. u. petrogr. Mitt., Bd. 33, p. 150, 1916) über vulkanische Gesteine aus Böhmen und eine solche von A. Scheit (ebenda, p. 227) über den Tephrit des Weschener Berges, dessen Einschlüsse an Granit, Gneiß, Sandstein usw. auch zur Beleuchtung gesteinsbildender Vorgänge dienen können. Analysen von basaltoiden Alkaligesteinen, z. B. eines Sodalithtephrites und eines Analcimsodalithtephrites aus Böhmen teilen auch J. E. Hibsich und Mitarbeiter mit (Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt., Bd. 34, p. 73, 1917).

Eine vergleichende Übersicht und petrographisch-geologische Beschreibung der Eruptivgesteine im kaledonischen Gebirge zwischen Stavanger und Trondhjem zeigt eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung und der Verbreitung dieser Gesteine. V. M. Goldschmidt (Videnskapselskapets Skrifter, I. Mat.-naturw. Klasse, Nr. 2, 1916) ordnet die Mannigfaltigkeit der effusiven und intrusiven Gesteine zu drei verschiedenen Stämmen an, zum Teil mit getrennten Eruptionsprovinzen. Ein Stamm umfaßt Gesteine, welche aus einem gemeinsamen Magma entstanden sind. Der erste Stamm ist ein fast rein basaltisch-gabbroider, der zweite, die Bergen-Jotun-Gesteine umfassend, ist der der Anorthosit-Charnockit-Reihe mit zahlreichen Differentiationsprodukten. Der dritte, der Opdalit-Trondhjemit-Stamm, ebenfalls mit zahlreichen Spaltungsprodukten, entspricht den alpinen Tonaliten. Während die einzelnen Gesteinsgruppen, so insbesondere die Bergen-Jotun-Gesteine, ausgezeichnete Beispiele eines genetischen Verbandes und der Bildung durch Differentiationsvorgänge in einem Stammagma abgeben, bieten sie in der Frage nach einer gemeinsamen Zugehörigkeit zu einem einzigen ursprünglichen Magma von größter Ausdehnung ein geologisches Problem von größter Bedeutung; doch läßt sich diese weitere genetische Verknüpfung der drei Stämme auf Grund des vorliegenden Materialeles noch nicht beweisen.

Die chemisch-petrographische Mannigfaltigkeit der Vulkane und Laven des zentralen Kaukasus, bestehend aus älteren kieselsäurereichen Laven, jüngeren andesitisch-dazitischen und jüngsten andesitisch-basaltischen

und andesitisch-trachytischen Ergüssen, weist in ihrem genetischen Zusammenhang nach Löwinson-Lessing (Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitt., Bd. 33, p. 377, 1916) ebenfalls auf Differenzierungsvorgänge in einem Stammagma hin, wobei während einer Ruhepause vor der Epoche der Eruptionen eine Trennung in obere saure und untere basische Schichten eingetreten sein mag.

Fortschritte im Bereich der synthetischen Betrachtungsweise.

Als synthetisch haben wir eine Arbeitsweise bezeichnet, welche zur Anwendung kommt bei der Beantwortung genetischer Fragen, mag die Untersuchung sich nur auf einzelne Glieder der längeren Kette notwendiger Schlußfolgerungen oder auf die mehr oder minder vollständige Entzifferung genetischer Vorgänge auf Grund einer Reihe festgestellter Tatsachen sich beziehen.

Die graphische Darstellung des Krystallisationsverlaufes bei gemischten Stoffsystemen. Betreffs der Verwendung des Dreieckdiagrammes bei entsprechenden einfacheren Systemen kann auf zwei von früher her bekannte instruktive Beispiele verwiesen werden. Es sind dies die Darstellung der isothermen Krystallisation der Lösungen der im Meerwasser enthaltenen Komponenten und die Krystallisation der Schmelzen im Dreistoffsystem Albit-Anorthit-Diopsid. Bei Vielstoffsystemen lassen sich nun die gleichen Prinzipien der Darstellung auf den dreidimensionalen und schließlich auf den mehrdimensionalen Raum unter Benutzung der oben schon beschriebenen Polyeder erweitern. Wir nehmen hier in einem Vierstoffsystem zunächst nur den einfachsten Fall, wo nur die vier Komponenten als Bodenkörper auftreten. Dann liegen nach der Darstellung von H. E. Boeke auf den Tetraederkanten als besondere Punkte die sechs einfachen binären Eutektika, auf den Tetraederflächen die Eutektika der vier ternären Teilsysteme. Die Punkte der binären Eutektika werden mit dem zugehörigen ternären Punkt auf jeder Tetraederseite verbunden. Von jedem ternären Eutektikum gingen in das Innere Kurven, welche sich in einem einzigen Punkte schneiden, welcher die Zusammensetzung der Schmelze für das quaternäre Eutektikum und somit immer einen Krystallisationsendpunkt darstellt. Dieses System von Linien bestimmt sechs Grenzflächen, welche das Innere des Tetraeders in vier Teile zerlegen. Jeder solcher Abschnitt ist Krystallisationsraum für die zugehörige reine Komponente; auf den Grenzflächen scheiden sich zwei Komponenten und auf den Grenzkurven im Innern drei Komponenten aus den zugehörigen quaternären Schmelzen nebeneinander aus. Die Verhältnisse bei der Krystallisation werden durch dasselbe Prinzip bedingt wie beim Dreiecksdiagramm, nämlich durch das sog. Schwerpunktsprinzip, welches den Regeln des mechanischen Schwerpunktes folgt und insbesondere in Verbindung mit den darstellenden Punkten die Ermittlung der Krystallisationsbahnen ermöglicht. Die Verbindung mit Isothermenflächen, welche z. B. für die reinen Komponenten sphärische Dreiecke darstellen, gestattet, den Zustand einer Mischung mit veränderlicher Temperatur zu verfolgen. Der Verlauf der Krystallisation beim Auftreten von Verbindungen wird für den allgemeinsten Fall einer quaternären Verbindung erläutert. Eine solche schmilzt kongruent, wenn ihr darstellender Punkt innerhalb des zugehörigen

Krystallisationsraumes liegt; sonst erfolgt das Schmelzen inkongruent. Die Krystallisationsbahn, beginnend mit einem Temperaturmaximum in dem Raum, ist eine gerade Linie, welche schließlich eine Grenzfläche trifft, welche zugleich einem zweiten Bodenkörper zugehört; entweder scheiden sich nun beide Bodenkörper gleichzeitig aus oder es tritt der Fall der Resorption des einen ein. Trifft die Krystallisationsbahn schließlich eine Grenzkurve, dann bedingt der Eintritt von Reaktionen eine Steigerung der Mannigfaltigkeit in den Erstarrungsvorgängen, die sich noch mehr erhöht, wenn bei fallender Temperatur schließlich ein invarianter Punkt auf der Grenzkurve erreicht wird. Zu den einfacheren kongruenten Vorgängen treten viele Möglichkeiten inkongruenter Vorgänge, welche mit Rücksicht auf ihre Bedeutung für natürliche Prozesse ausführliche Erläuterung finden. Für die Mischkrystallbildung sei erwähnt, daß im Falle binärer Mischkrystalle ohne Lücke nur noch drei, bei ternären nur noch zwei Krystallisationsräume vorhanden sind. Ein quaternäres Eutektikum tritt in diesen Fällen nicht auf. In der oben genannten Abhandlung hat W. Eitel in analoger Weise die Verwendung regelmäßiger Polytope zur Darstellung der allgemeinen Krystallisationserscheinungen bei polynären Schmelzen in der theoretischen Durchführung des vollständigen Beispiels eines quinären Systems erläutert, in welchem alle Komponenten in reinem Zustande auskrystallisieren.

Das Ergebnis einzelner Untersuchungen. Neben zwei systematischen chemisch-synthetischen Untersuchungen an Mehrstoffsystemen von mineralogischen Beziehungen vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre aus und vereinzelt mineralynthetischen Mitteilungen sind hier die chemisch-genetischen Ergebnisse zu berichten, welche die direkte Beobachtung an den von der Natur selbst dargebotenen Objekten abzuleiten gestattet.

Dem in einem früheren Berichte schon genannten Systeme $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ ließen jetzt G. A. Rankin und H. E. Mervin (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 96, p. 291, 1916) die Untersuchung des ternären Systems Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Magnesiumoxyd folgen. Spinell, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ist die einzige Verbindung im Systeme $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3$. Sie schmilzt kongruent bei $2135 \pm 20^\circ$. Ihr Krystallisationsfeld stößt insbesondere mit demjenigen der beiden Stoffe $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $3 \text{CaO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ zusammen. Zum Quintupelpunkt für die drei Verbindungen gehört die Schmelztemperatur $1550 \pm 5^\circ$ und die Zusammensetzung der Schmelze 33,3 % CaO , 63,2 % Al_2O_3 und 3,5 % MgO . Aluminiumoxyd wurde in zwei verschiedenen Formarten gefunden, $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ (künstlicher Korund) und $\beta = \text{Al}_2\text{O}_3$. Letzteres scheint gegenüber dem Korund monotrop zu sein und in seiner Bildung durch die Gegenwart einer kleinen Menge MgO begünstigt zu werden. Auffallend ist die Angabe, daß Spinell mit $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ eine ausgedehnte Reihe fester Lösungen bilden soll. An der Hand des Gleichgewichtsdiagrammes für die acht im Systeme möglichen Verbindungen, verbunden mit den nach bekannten Prinzipien eingetragenen Krystallisationsbahnen, wurden einige Fälle des Krystallisationsverlaufes beschrieben, was die Kompliziertheit entsprechender natürlicher Vorgänge zu veranschaulichen vermag. So ist z. B. der Fall abzulesen: Zuerst Krystallisation von reinem MgO , dann von MgO neben $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und schließlich MgO neben $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$, also der Fall der

Krystallisation mit dauernder Ausscheidung der festen Phasen. Oder ein weniger einfacher Fall beginnt in einem bestimmten Punkt mit der Ausscheidung von MgO , dann folgt $MgO + CaO$, dann $MgO + CaO + 3 CaO \cdot Al_2O_3$ zuletzt $MgO + 3 CaO \cdot Al_2O_3 + 5 CaO \cdot 3 Al_2O_3$; es wird also CaO wieder vollständig aufgezehrt und es ist das der Fall der Krystallisation, bei der ein auf der Grenzkurve abgediegender fester Stoff völlig im Quintupelpunkt verschwindet. Überhaupt zeigt sich an den verschiedenen Arten der ternären Krystallisationen, daß eine Wiederauflösung der ausgeschiedenen Phasen auf mancherlei Weise möglich ist, eine Erscheinung, die andererseits wieder auf die Verbreitung ganzer oder teilweiser Resorptionsvorgänge bei der Mangmenerstarrung hindeutet.

Eine Untersuchung von P. Niggli (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 98, p. 241, 1916) über die Gleichgewichte zwischen TiO_2 und CO_2 , sowie SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali und Alkali-Aluminatschmelzen bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° berührte mehrere wichtigere petrogenetische und mineralchemische Probleme. Zunächst ist damit die Beantwortung der allgemeinen Frage in Angriff genommen, welche Molekelarten überhaupt in solchen Systemen auftreten und welcher Art die Gleichgewichte zwischen ihnen sind. So ergab sich z. B. eine Auskunft über eine Reihe von Molekeln im aluminathaltigen Kalisilikatsysteme. Kristallarten verschiedener Silifizierungsstufen bedingen vor allem einen Hauptunterschied magmatischer Spaltungsprodukte. Die Veränderungen im Gleichgewicht bei veränderlichem SiO_2 -Gehalt deuten in den Alumosilikaten verschiedene Silifizierungsstufen an, welche die Vorstellung erwecken, als ob in solchen Silikaten SiO_2 sich ähnlich verhalte wie H_2O in den Hydraten. Vom genetischen Standpunkt aus liegen Systeme mit einer leichtflüchtigen Komponente vor, welche auf die Gleichgewichtserscheinungen von starkem Einfluß ist. Orthosilikat + CO_2 kann z. B. bei tieferer Temperatur durch Metasilikat + Carbonat ersetzt werden. Ferner berührt die Untersuchung in einigen Ergebnissen das in der Natur vorkommende Gleichgewicht Kalkcarbonat + $SiO_2 \rightleftharpoons$ Kalksilikat + CO_2 , z. B. durch allgemeinen Vergleich mit den Ergebnissen bei den Systemen Alkali-oxyd— SiO_2 — CO_2 , wo abhängig von Temperatur, Druck und Zusammensetzung Gleichgewichte zwischen Carbonaten und Silikaten von wechselndem SiO_2 -Gehalt sich einstellen. Die Wollastonit-Calcitparagenese scheint nur tieferen Temperaturen anzugehören und bei 800° — 900° besteht Ca_2SiO_4 neben $CaCO_3$. Diese Verbindung kann auch beim Einschmelzen von Carbonatgestein im Magma entstehen, ein Vorgang, der gleichzeitig zu SiO_2 -ärmeren Kalisilikaten im Schmelzfluß führt. Diese Erscheinung kann in Beziehung zur Hypothese der magmatischen Assimilation gebracht werden. Für das Auftreten von Perowskit in Kontaktgesteinen ist die Beobachtung von Interesse, daß um 900° etwa Calcit + TiO_2 die Umsetzung in $CaTiO_3$ eingehen.

Auch von der Seite der analytisch-statistischen Beobachtung an natürlichen Objekten wurden allgemeinere chemisch-genetische Fragen der Mineral- und Gesteinsbildung mehrfach beleuchtet. Ein Beispiel der Kontaktmetamorphose mit durchsichtigen Lagerungsverhältnissen und größerer Mannigfaltigkeit der Mineralbildung beschrieb H. Laubmann (Centralbl. f. Mineral., p. 346, 1916) in Kalksilikatfelsen aus dem Fichtelgebirge. Die reichliche Durchsetzung mit Aplitgängen deutet auf starke Injektionen in den ur-

sprünglichen Kalkstein und eine Bildung der Kalksilikate durch eine Reaktion des letzteren mit zugeführten granitischen Bestandteilen hin. Ein schönes Beispiel exomorpher Kontaktbildung in Verbindung mit pneumatolytischer Stoffzufuhr neben endomorphen Kontakterscheinungen in Verbindung mit Resorption des Nebengesteines zeigen nach A. Lacroix (Compt. rend., Bd. 163, p. 726, 1916) die Ägirin-Riebeckitgranite von Nordmadagaskar. Die chemischen Veränderungen im Mineralbestand eines Gesteines während der regionalen Metamorphose lassen sich an Beispielen aus einer Untersuchung von V. M. Goldschmidt (Videnskapsselskapets Skrifter, I. Mat.-naturw. Klasse, Nr. 10, Kristiania, 1915) über die Kalksilikatgneise und die Kalksilikatglimmerschiefer des Trondhjemgebietes verfolgen. Die Gesteine sind Produkte der Regionalmetamorphose, welche möglicherweise durch die Kontaktwirkung benachbarter Eruptiva beeinflusst sein konnte. Diese Metamorphose umfaßte in mannigfaltigen Abstufungen ein ausgedehntes Gebiet mit verschiedenartigen ursprünglichen Sedimenten. Die einzelnen Stufen verteilen sich auf Zonen, außen zunächst beginnend mit einer bloß mechanischen Metamorphose, dann mit Chloritbildung und Biotitbildung weiterschreitend. An den äußeren schwächer metamorphen Randzonen sind die ursprünglichen kalkhaltigen Tongesteine übergegangen in kalkspatführende Phyllite. Bei zunehmender Metamorphose erscheinen Kalksilikate, und zwar zunächst Almandin, dann Klinozoisit-Epidot und Plagioklas. Das Endstadium der Metamorphose sind kristalline Schiefer; die Kalksilikatgneise besitzen als Hauptgemeinteile Plagioklas, Kalifeldspat und Pyroxen neben Quarz. Die Hauptbestandteile der Kalksilikatglimmerschiefer sind Plagioklas, Biotit und Quarz, zum Teil auch Zoisit-Klinozoisit. Der ursprünglich sedimentäre Charakter dieser Gesteine zeigt sich noch in der chemischen Zusammensetzung, indem das Resultat der Analyse eines Kalksilikatglimmerschiefers mit dem Chemismus normaler Mergelschiefer völlig übereinstimmt. Ein gutes Beispiel für die Verschiedenheit des Mineralbestandes analog zusammengesetzter Gesteine aus Zonen verschiedener Metamorphose bietet die Gegenüberstellung der zwei Analysen eines Kalksilikatgneises und eines kalkspathaltigen Glimmerschiefers. Bei Kenntnis der wahren Gleichgewichtsverhältnisse lassen sich die einzelnen Zonen der Metamorphose nach Druck und Temperatur beurteilen und eine Karte über die räumliche Verteilung von Zonen verschiedener Metamorphose könnte uns einen Überblick über die Verteilung von Temperatur und Druck während der Metamorphose geben.

In einer früheren Abhandlung hat P. Niggli die eigenartigen Gleichgewichtsbedingungen der Gesteinsmetamorphose unter Streß formuliert. Einzelne für die Diskussion solcher Vorgänge förderliche Erscheinungen können an Beispielen näher veranschaulicht werden (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 95, p. 70, 1916), insbesondere an Chloritoidgesteinen vom St. Gotthard, welche aus Mergeltonschiefen hervorgegangen sind. Während der Umwandlung entstand als Neubildung des Mineral Chloritoid, meist in der Form von Porphyroblasten. Dadurch entstanden im anfangs feinkörnigen Gestein ausgesprochene Heterogenitätsstellen, wobei durch die weitere Streßwirkung in der Gleitrichtung um die Krystalle „Druckschatten“ entstanden; dort erscheinen die Mineralien der Grundmasse in größerem Korn und fast frei von ursprünglichen sedimentären Teilchen; eine Ablösung des umgebenden Grundgewebes an solchen Streckungshöfen führte offenbar zu übersättigten Lösungen.

welche alsbald die grobkörnigere Krystallisation der Neubildungen veranlaßte. Es war also eine Lösungsphase während der Metamorphose vorhanden, welche druckärmere Stellen ausfüllte. Ein dem Streß unterworfenen Gestein kann nach den Darlegungen über die einfachsten Beziehungen der Coexistenz von verschiedenen beanspruchten Phasen, fest und Lösung, fortgesetzt, wenn auch nur mikroskopisch, nach dem wechselseitigen Umsatz fest — Lösung eine mehr oder weniger vollständige mechanische und chemische Umlagerung erleiden.

Die Frage der Dolomitbildung ist sowohl nach F. M. van Tuyl (Am. Journ. Sci., Bd. 42, p. 246, 1916) wie nach H. Leitmeier (s. o.) auf Grund chemisch-synthetischer Versuche noch immer nicht als gelöst zu betrachten. Nach letzterem insbesondere besteht noch keine Übereinstimmung der künstlichen Dolomitbildung trotz der vielen enthaltenen Möglichkeiten mit den natürlichen Befunden. Das Resultat neuer Versuche unter mutmaßlichen Bedingungen — Kristallisation gemischter Lösungen der Bicarbonate, rein und bei Gegenwart von löslichen Mg-Chloriden und Sulfaten, Behandeln von Calcit und Aragonit mit solchen Salzen — lieferte wiederum keinen Dolomit. Versuche der Erklärung der Dolomitbildung sind also in erster Linie noch auf den natürlichen Befund aufzubauen und es wird als nicht unwahrscheinlich betrachtet, daß im Meerwasser die Bildungsbedingungen gewisser, in der Zusammensetzung von der Temperatur abhängigen Ca-Mg-Carbonat-Mischsalze enthalten sind, woraus durch nachträgliche Umwandlung erst der eigentliche Dolomit entstehe.

Vereinzelte chemisch-geologische Fragen der Salzlager berührte M. Rózsa. Davon sei nur der Versuch, die Ablehnung der Barrentheorie von chemisch-mineralogischen Gesichtspunkten aus zu begründen, erwähnt (Centralbl. f. Mineral., p. 35, 1917; ZS. f. anorg. Ch., Bd. 97, p. 41, 1916). Die Unstimmigkeiten im Mengenverhältnis einzelner Glieder der gesamten Salzkörper, der Wechsel in der Zusammensetzung entsprechender Lagerteile, Wiederholungen von einzelnen Horizonten, z. B. in Form mehrerer Kalisalzausscheidungen, weisen auf wenig einfache und gleichmäßige Verhältnisse beim Eintrocknungsprozesse hin. Die Erklärung hierfür wird nun, in Anlehnung an Gesichtspunkte, welche in der Theorie von J. Walther enthalten sind, in einer ungleichmäßigen Gestaltung des Eintrocknungsgebietes gesucht, hervorgerufen durch Schrumpfung eintrocknender Laugen auf größeren Gebieten und lokale ungleichmäßige Hebungen und Senkungen. Getrennte Laugen konnten so in ein verschiedenes Stadium der Eintrocknung gelangen und schließlich übereinander fließen. Z. B. eine Lösung mit NaCl-Sättigung überflutet eine solche von KCl, weshalb über den Kalisalzen die Ausscheidung von NaCl von neuem begann. Auch die große Mächtigkeit von Anhydrit sei mit solchen Niveauänderungen in Zusammenhang zu bringen. Überflutende Magnesiumchloridlaugen seien auch bei den Bildungen in den Kalihorizonten wirksam gewesen, während primäre Kainit- und Bischofitausscheidungen im Gegensatz zu E. Jaenecke bestritten werden. Nach der rein chemisch-synthetischen Seite hin sei noch auf die Darstellung der Existenzbereiche der Meerwassersalze in einem räumlichen Temperaturkonzentrationsdiagramm hingewiesen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 100, p. 176, 1917), mittelst dessen nach E. Jaenecke eine vollständige Übersicht im Temperaturbereich 0° — 120° über die Lösungen ozeanischer Salze verwirklicht werden kann.

Zum Schluß seien noch zwei chemisch-genetische Fragen der Erzlagerstättenlehre berührt. J. Ahlburg (ZS. f. prakt. Geologie, Bd. 25, p. 29 u. 49, 1917) beschreibt in den Brauneisen- und Manganerzen des Lahngebietes einen Fall, in welchem die stoffliche Herkunft des Erzkörpers wahrscheinlich zu machen ist. Die Zufuhr der Erze ist auf die Tätigkeit post-basaltischer, vulkanischer Quellen zurückzuführen und ist genetisch mit der Eruptionsphase des miozänen Basaltes verknüpft gewesen. Auf diese Weise entstanden primäre Carbonate. Erst später erfolgte unter Einwirkung absteigender sauerstoffhaltiger Tagewässer die Umwandlung in die jetzige oxydische Form des Erzkörpers. Für die Temperaturverhältnisse bei dem Absatz von Erzen auf Gängen im allgemeinen und die Entstehungsbedingungen von Co- und Ni-Arseniden im besonderen sind Anhaltspunkte einer Abhandlung von A. Beutell (Centralbl. f. Mineral., p. 433 u. 460, 1916) über Erzgänge mit Speiskobalt und Chloanthit zu entnehmen. Danach sind diese Erze unter der Einwirkung von Arsendämpfen entstanden. Dem Temperaturbereich ihrer künstlichen Bildung entsprechend bestimmt sich für die Gangausfüllung eine untere Temperaturgrenze von 385° ; doch wurden auch 450° erreicht, jedoch die Temperatur von 510° niemals überschritten.

Bücherbesprechungen.

„*Victor Meyer, Leben und Wirken eines deutschen Chemikers und Naturforschers 1848—1897.*“ Von Richard Meyer, Band IV der von W. Ostwald herausgegebenen Studien zur Biologie des Genies „Große Männer“, 471 Seiten, 1917. Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft. 18 M.

Die Zahl der Biographien deutscher Naturforscher, die nicht nur in den Fachkreisen bekannt geworden sind, ist aus verschiedenen Gründen leider verhältnismäßig klein geblieben. Das ist im Interesse der Wissenschaft und der Anregung, die von dem Lebenswerk hervorragender Persönlichkeiten auf die Nachwelt stets ausgehen dürfte, sehr zu bedauern. Bestrebungen, hier Wandel zu schaffen und den Naturwissenschaften auch in der breiten Öffentlichkeit erhöhtes Interesse zu verschaffen, sind allerdings jetzt am Werke. Eine wesentliche Förderung dürfte jedenfalls allen derartigen Bestrebungen die Veröffentlichung hervorragender Biographien großer Meister der Naturwissenschaften bringen, wie sie dem Ostwaldschen Plan bei der Veröffentlichung seiner Sammlung „Große Männer“ wohl vorgeschwebt hat. Der Krieg, der so unendlich viele Werte und Persönlichkeiten dahinflaßt, deren Leistungen der Wissenschaft und der Menschheit nicht mehr zugute kommen können, hat aber auch wohl auf der anderen Seite die Bedeutung der einzelnen hervorragenden Persönlichkeit besser werten gelehrt. Das dürfte übrigens wohl für die meisten Kulturländer gelten.

Es kann hier nicht die Absicht sein, eine eingehende Schilderung der höchst persönlich gehaltenen Biographie, welche der Vertreter der organischen Chemie an der Technischen Hochschule zu Braunschweig, Richard Meyer, über seinen über alles geliebten Bruder Victor Meyer verfaßt hat, wiederzugeben. Victor Meyers chemische und physikalisch-chemische Arbeiten sind dem Lehrgebäude der Wissenschaft längst einverleibt, und ihre Ergebnisse an dieser Stelle auseinanderzusetzen, wäre gänzlich verfehlt. Außerdem hat der Verfasser eine ausführliche Darstellung der wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Arbeiten in einem zweiten Teil (323—415) gegeben, wodurch er die Möglichkeit erhielt, die rein biographischen und besonders reizvollen Schilderungen des persönlichen Lebenswerkes von Victor Meyer stärker herauszuarbeiten, als es sonst möglich gewesen wäre. Gerade im Interesse der Verbreitung einer Biographie unter den Nichtchemikern ist ein solches Verfahren als besonders zweckmäßig zu bezeichnen, da im entgegengesetzten Falle der Nichtfachmann sich allzu leicht durch die ihm unverständlichen theoretischen Ausführungen über chemische Probleme, die ihn nur wenig interessieren, abgestoßen fühlen wird. Sehr willkommen wird manchem Leser auch der Anhang sein, in dem sich nähere biographische Mitteilungen über die bedeutendsten Männer befinden, mit denen Victor Meyer im Laufe seines Lebens zusammengekommen ist. Daß sich hierunter nicht nur Fachgenossen befunden haben, versteht sich bei der künstlerisch in hohem Grade interessierten Persönlichkeit Victor Meyers von selbst. Unter den großen und besonders originellen Chemikern Deutschlands, die auch menschlich eine sehr tiefgehende Wirkung hervorgerufen haben und es daher in besonders hohem Grade verdienen, weiter im Gedächtnis der Nachwelt fortzuleben, nimmt Victor Meyer, dessen Leben bekanntlich einen tragischen Abschluß gefunden hat, jedenfalls eine besondere Stellung ein.

Daß der Verfasser diese Stellung des Menschen und Forschers Victor Meyer für alle Zeiten durch sein Werk fest begründet hat, bleibt sein besonderes Verdienst.

H. Großmann.

„*Aus der Natur*.“ Zeitschrift für den naturwissenschaftlichen und erdkundlichen Unterricht, herausgegeben von P. Johannesson, W. Schönichen und P. Wagner. Jahrgang XI bis XIII, 1915—1917. Leipzig. Verlag von Quelle u. Meyer. Preis pro Jahrgang 8 M.

Die drei vorliegenden Bände der Zeitschrift „*Aus der Natur*“, die sich immer mehr zu einem Zentralorgan für den modernen naturwissenschaftlichen Unterricht ausgestaltet, enthalten auch für die Leser der „*Fort-schritte*“ eine ganze Reihe von Aufsätzen beschreibenden und didaktischen Inhalts, daß eine besondere Empfehlung der Zeitschrift wohl berechtigt erscheint. Insbesondere die beiden letzten Bände enthalten auch eine Reihe von wertvollen Beiträgen über den chemischen und physikalischen Unterricht, die über das Interesse des Schulpädagogen hinausgehen. Das gilt besonders von einem Beitrag von Oberlehrer L. Trinkwalter, über den chemischen Unterricht, und verschiedenen Aufsätzen von Dr. G. Wolff (Betzdorf), über den physikalischen Schul- und Hochschulunterricht in England, sowie verschiedenen Beiträgen von Geh. Rat Prof. Dr. Volkmann (Königsberg), der erst im Kriege als Hochschullehrer nähere Fühlung mit dem höheren Schulwesen genommen hat, über seine hierbei gewonnenen Erfahrungen eingehend berichtet hat. Überhaupt ist es höchst charakteristisch zu sehen, daß die Hochschullehrer der Physik den neuen Schulfragen anscheinend ein viel größeres Interesse entgegenbringen als die chemischen Kollegen. Das wird in den Kreisen der Lehrerschaft, wie dem Referenten mehrfach persönlich gegenüber ausgesprochen worden ist, sehr bedauert, und mit vollem Recht. Die zahlreichen Anregungen, welche in der Kriegszeit nicht nur auf dem Gebiete der Chemie und Physik gegeben worden sind, sondern die auch in der allgemeinen Pädagogik, der Astronomie, Biologie, Botanik, Zoologie, Erdkunde und Geologie in der Zeitschrift ihren Niederschlag gefunden haben, verdienen es jedenfalls auch in chemischen und physikalischen Kreisen, die für die wichtigen Unterrichtsfragen Interesse haben, Beachtung zu finden. Bei dem notwendigen geistigen Wiederaufbau, der nach dem Kriege gleichfalls von Grund auf zu erfolgen hat, wird die auch in äußerer Hinsicht vorzüglich ausgestattete Zeitschrift sicherlich besonders wertvolle Anregungen in der künftigen Friedenszeit geben können. Sie wird aber hoffentlich auch wohl dazu beitragen können, Lehrerschaft und Universitätskreise in wissenschaftlicher Beziehung zusammen zu führen, was insbesondere auf chemischem Gebiete unbedingt notwendig erscheint.

H. Großmann.

Trautz, M. — „*Praktische Einführung in die allgemeine Chemie*.“ Anleitung zu physikalisch-chemischem Praktikum und selbständiger Arbeit. 375 S., 187 Abb. im Text. 1917. Leipzig. Veit u. Co.

Der Vertreter der physikalischen Chemie an der Universität Heidelberg hat in der vorliegenden Anleitung zu Versuchen im physikalisch-chemischen Praktikum ein recht originelles Werk geliefert, das zweifellos im Laboratorium mit Erfolg benutzt werden dürfte. Allerdings scheint es mir für eine Anleitung im Praktikum selbst zu umfangreich und für ein Nachschlagewerk

im ganzen doch wieder etwas zu wenig erschöpfend, so sehr man das didaktische Geschick des Verfassers im einzelnen anerkennen muß. Für die Anschaffung in den Laboratorien selbst möchte der Referent unter allen Umständen eintreten. Es bleibt eben nur fraglich, ob das Buch in der Tat ausreicht, um die Dozenten bei der Ausführung physikalisch-chemischer Arbeiten durch jüngere Mitarbeiter so wesentlich zu entlasten, wie es der Verfasser als Ziel seines auf langjähriger Unterrichtspraxis beruhenden Werkes als möglich hinstellt. Natürlich kann darüber nur die Praxis entscheiden. Da alle wichtigen Gebiete der allgemeinen Chemie berücksichtigt sind und auch die neuesten Arbeiten bei Versuchen herangezogen worden sind, so wird man das schätzbare Werk jedenfalls in der Praxis häufig benutzen. Die Ausstattung des Buches und die zahlreichen Abbildungen sowie eine besondere käufliche Sammlung von Vordrucken für Versuchsberichte, die den erfahrenen Lehrer erkennen läßt, verdienen endlich noch ein besonderes Lob.

H. Großmann.

Kohlrausch, F. und Holborn, L. — „*Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der wässerigen Lösungen.*“ Methoden, Resultate und chemische Anwendungen. Zweite vermehrte Auflage mit 68 Figuren im Text und 1 Tafel, 237 Seiten. Leipzig und Berlin, 1916. B. G. Teubner. 7,50 M.

Die 18 Jahre nach dem Erscheinen der ersten Auflage dieses allgemein bekannten und geschätzten Werkes, das bei so vielen Arbeiten zu Rate gezogen worden ist, von dem einen Herausgeber (Holborn) besorgte Neuausgabe wird sich zweifellos die gleiche Beliebtheit erwerben, obwohl die Zahl der brauchbaren physikalisch-chemischen Handbücher inzwischen nicht unbeträchtlich gestiegen ist. Aber trotzdem wird man sich in speziellen Fällen doch am liebsten eines Werkes bedienen, dessen Verfasser als besonders erfahrene Fachleute sich nicht nur in Deutschland ein besonderes Ansehen erworben haben. Das gilt nicht nur für den eigentlichen Begründer dieser wichtigen Forschungsmethoden L. Kohlrausch, den ehemaligen Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, sondern auch für L. Holborn, der das Lebenswerk von Kohlrausch in seinem Geiste weiter fortgeführt hat und in kritischer Sichtung der neueren Arbeiten anderer Fachgenossen das Werk, das mit Recht auch nach dem Tode von Kohlrausch den Namen der beiden Verfasser der ersten Auflage behalten hat, in jeder Weise den modernen Ansprüchen angepaßt hat. Es wäre vermessen, wenn der Referent an einem solchen Werk Kritik üben würde, das in seiner neuen Form sicherlich allen Forschern auf diesem physikalisch wie chemisch gleich bedeutungsvollen Gebiet besonders willkommen sein wird.

H. Großmann.

Schwarzschild, K. — „*Über das System der Fixsterne.*“ Zweite Auflage, 43 Seiten mit 13 Figuren im Text. Leipzig und Berlin, 1916. B. G. Teubner. 1,20 M.

Das bereits in zweiter Auflage vorliegende erste Heft der Naturwissenschaftlichen Vorträge und Schriften, welche die Berliner Urania in zwanglosen Heften herausgibt, enthält vier populäre Vorträge von K. Schwarzschild, der allzu früh für die Wissenschaft vor einiger Zeit dahingegangen ist. Sie behandeln das Fernrohr, Lamberts kosmologische Briefe, das

System der Fixsterne und das Universum. Wie man sieht, hat der Verf. ganz verschiedenartige Dinge in einer im guten Sinne populären Weise für einen größeren nicht fachlich astronomisch besonders geschulten Hörer- und Leserkreis dargestellt. Den Chemiker wird natürlich besonders der dritte Vortrag über die Fixsterne interessieren, der auch die neueren Ergebnisse der Spektraluntersuchungen von Himmelskörpern behandelt. Gerade während der gegenwärtigen Zeit erscheint es vielleicht ganz besonders erwünscht, den Blick auf Gebiete zu lenken, die unabhängig von menschlichen Neid- und Haßgefühlen dem Geiste große, wenn auch kaum wohl jemals gänzlich restlos lösbare Probleme stellen.

H. Großmann.

Zuntz, N. — „*Ernährung und Nahrungsmittel.*“ 3. Auflage, Bd. 13 der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“, 136. Seiten mit 6 Abbildungen im Text und 1 Tafel, 1918, B. G. Teubners Verlag, Leipzig u. Berlin. 1,50 M.

Der bekannte Berliner Physiologe, der sich auch durch seine theoretischen und praktischen Arbeiten in der Kriegszeit besonders verdient gemacht, hat in der vorliegenden dritten Auflage seines Buches über Ernährung und Nahrungsmittel eine vollkommene Neubearbeitung von früheren Vorträgen gegeben, die in volkstümlicher Weise im Jahre 1899 von J. Frentzel gehalten worden sind. Im Gegensatz zur ersten Auflage vom Jahre 1908 mußte jetzt entsprechend den Erfahrungen der letzten Jahre vieles gänzlich geändert werden, so daß in der Tat ein ganz neues Werk entstanden ist. Dem Verfasser hat bei der Abfassung seines Werkes der Gesichtspunkt vor Augen geschwebt, diejenigen Probleme der wissenschaftlichen Ernährungslehre, die durch die Schwierigkeiten des Krieges in den Vordergrund gerückt worden sind, dem allgemeinen Verständnis zu erschließen, was ihm auch durchaus gelungen ist. Zuntz behandelt in seinem Buche in durchaus wissenschaftlicher Weise nach einer Übersicht über die Geschichte der Ernährungslehre den Nährstoffbedarf des Körpers, die Zubereitung und Verdauung der Speisen, wobei er sich in glücklicher Weise von den Einseitigkeiten der Vegetarier und Alkoholgegner fernhält. Auch bei der Schilderung der wichtigsten Volksnahrungsmittel und der stickstofffreien Nährstoffe hat der Verfasser außer allgemein bekannten Tatsachen, deren Schilderung an dieser Stelle aber notwendig war, die Unhaltbarkeit mancher populärer Vorurteile dargelegt, die sich ja auf keinem Gebiet so zähe zu behaupten pflegen wie auf dem Gebiete der Nahrungsmittel. Tabellarische Zusammenstellungen über die prozentische Zusammensetzung der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel, die durch die farbige Wiedergabe in der beigegebenen Tafel noch deutlicher werden, geben endlich einen Vergleichsmaßstab für den Wert der einzelnen Produkte des Tier- und Pflanzenreiches, und ein Register erleichtert das bequeme Auffinden.

H. Großmann.

Biedermann, R. — „*Die Sprengstoffe, ihre Chemie und Technologie.*“ 2. Aufl., 128 Seiten. Bd. 286 der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“. 1917. B. G. Teubners Verlag. Leipzig u. Berlin. 1,50 M.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage im Jahre 1910 hat die Chemie der Sprengstoffe infolge des Weltkrieges eine ganz besonders große Be-

deutung erlangt. Eine neue Bearbeitung erschien daher durchaus angebracht, wenn auch aus begreiflichen Gründen von einer eingehenden Darstellung der neueren Ergebnisse auf dem Gebiete der Sprengstoffchemie Abstand genommen werden mußte. Immerhin hat der Verfasser auch die neueste Literatur in Zeitschriften und Patenten in einzelnen Fällen herangezogen und dadurch sein zur ersten Einführung in die wissenschaftliche Chemie der Sprengstoffe sehr gut geeignetes Buch den neueren Fortschritten angepaßt. Diesem Zwecke wird die empfehlenswerte Schrift unter allen Umständen genügen können.

H. Großmann.

G. Heller. — „*Über die Konstitution des Anthranils.*“ Sonderausgabe aus Bd. XXIII der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 84 Seiten, 1916. Stuttgart, F. Enke. 3 M.

Über die Konstitution des Anthranils, das zuerst im Jahre 1882 von Friedländer und Henriques bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds zu o-Aminobenzaldehyd als Zwischenprodukt aufgefunden wurde und zwei Sauerstoffatome weniger als der Nitroaldehyd besitzt, hat ein jahrelanger Streit geherrscht, der in seinen einzelnen Phasen wohl nur einige wenige Spezialisten interessiert hat. Trotzdem scheint es nicht ohne Reiz, diese einzelnen Diskussionen, die zur Aufklärung einer ganzen Reihe von interessanten Gruppen geführt haben und wobei auch physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden mit Erfolg benutzt worden sind, im Zusammenhang zu verfolgen. Der Verf., der an der experimentellen Erschließung und theoretischen Durcharbeitung des ganzen Gebietes einen hervorragenden Anteil genommen hat, ist in der vorliegenden Monographie bemüht gewesen, die verschiedenen Etappen im Streite der Meinungen über das Anthranil, die in engster Beziehung zu dem Wechsel der Anschauungen über die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in organischen Verbindungen stehen, historisch und sachlich auseinanderzusetzen.

Die Monographie enthält drei Teile, die im einzelnen die Entwicklung der experimentellen Arbeiten und Anschauungen über die Konstitution des Anthranils, die Bildungsweisen der Verbindung und die Eigenschaften und Reaktionen des Anthranils und verwandter Verbindungen behandeln. Dem Verf. ist man jedenfalls für seine mühevollen und durchaus sachliche Arbeit, die hoffentlich auch einen anregenden Einfluß auf die weitere Forschung auszuüben vermag, zu Dank verpflichtet.

H. Großmann.

Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1917.

Von

E. Kindscher.

Kolloidherstellung.

J. A. Wilson (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1982—1985, 1916) tritt hinsichtlich der Kolloidbildung für die „Komplextheorie“ ein, nach der der kolloide Zustand in Solen der Bildung von Komplexen seine Beständigkeit verdankt. Die Komplexbildung erfolgt zwischen den Teilchen der dispersen Phase und gewissen Substanzen, die während der Kolloidbildung im Dispersionsmittel bereits vorhanden sind oder auch erst gebildet werden. Von den Ionen, mit denen sich das Kolloidteilchen verbindet, erhält es seine elektrische Ladung oder es erwirbt dieselbe in gewissen Fällen dadurch, daß es selbst ionisiert wird. Eine derartige Ladung ist allem Anschein nach für die Beständigkeit des Kolloidzustandes in Solen erforderlich. Die gleichgeladenen Teilchen stoßen sich gegenseitig ab, so daß ihre Vereinigung verhindert wird. Durch verschiedene Verteilung der Ionen in der Oberflächenschicht der Kolloidteilchen und in der ganzen Lösung tritt eine Potentialdifferenz in Erscheinung, die mit wachsender Elektrolytkonzentration abnimmt, nachdem die Verbindung von Kolloid und Elektrolyt ein Maximum erreicht oder sich ihm genähert hat. Wird nun diese Potentialdifferenz genügend klein, so treten für eine Teilchenvereinigung günstige Bedingungen ein. Unter der Annahme, daß für die Aufrechterhaltung des kolloiden Zustandes in Solen eine bestimmte Potentialdifferenz nötig ist, muß die Menge des zur Kolloidfällung nötigen Elektrolyts von dem Maximalwert der Konzentration der an das Kolloid elektrochemisch gebundenen Ionen abhängen. Bei Suspensoiden ist dieser wahrscheinlich sehr klein, bei vielen Emulsoiden ist er bekanntlich verhältnismäßig hoch.

Kolloidale Osmiumdioxidlösungen erhält man nach O. Ruff und H. Rathsburg (Ber., Bd. 50, p. 484—498, 1917), bei der Reduktion von schwach alkalisch, sauren oder reinen OsO_4 -Lösungen mit Alkohol. Die Leichtigkeit mit der Osmiumtetroxyd bei Anwendung gleicher Molekularkonzentrationen von KCl , NaCl , K_2SO_4 , KOH , HCl , NH_4Cl , HNO_3 durch Alkohol reduziert und ausgeflockt wird, nimmt in obiger Anordnung dergestalt ab, daß z. B. aus einer $\frac{1}{4}$ -n 20 % Alkohol enthaltenden Lösung von HCl und NH_4Cl die Reduktion des Osmiumtetroxyds nicht mehr in der Lösung, sondern nur noch im Dampfraum, und in einer $\frac{1}{4}$ -n- HNO_3 -Lösung überhaupt nicht mehr stattfindet. In Gegenwart von Ammoniak wird nur ein Teil des Osmiumdioxids ausgeflockt, während der Rest eine gelbbraune, nach Äthylamin riechende Flüssigkeit bildet. Kolloide Lösungen entstehen auch bei Reduktion von Alkaliosmiaten mit Alkohol und bei der Hydrolyse

von Halogenosmiatlösungen. Eine Ausflockung des Osmiumdioxyds läßt sich aus den neutralisierten kolloidalen Lösungen durch Elektrolytzusatz bewirken und in frisch ausgeflocktem Zustande kann man es wieder in kolloidale Lösung überführen, wenn man es durch Waschen mit Alkohol oder Wasser vom Elektrolytgehalt befreit oder mit verdünnter Salzsäure, Ammoniak oder Alkalien behandelt. Ein mit stärkerer Salzsäure behandeltes in derselben nur wenig lösliches Oxydhydrat geht nach Abgießen der Säure und Waschen mit Wasser kolloidal in Lösung, so daß Salzsäure hier als Peptisierungsmittel wirkt. Kolloidale, konzentrierte Osmiumdioxydlösungen sind im auffallenden Lichte schwarz, im durchfallenden blau gefärbt.

Bei der Herstellung von Adhäsionsverbindungen von kolloidalem Iridium mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium erhielten C. Paal und Amberger (Ber., Bd. 37, p. 137) zwei Präparate von kolloidem Iridium mit lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Beim weiteren Studium dieser Erscheinungen fand nun C. Paal (Ber., Bd. 50, p. 722—737, 1917), daß unter gewissen Versuchsbedingungen die Darstellung haltbarer, in feste Form überführbarer Iridiumhydrosole durch Reduktion von Iridiumchlorid mit gasförmigem Wasserstoff sowie auch mit Hydrazinhydrat, Natriumformiat und Formaldehyd in Gegenwart von prot- und lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid möglich ist. Beim Vermischen von Lösungen käuflichen Iridiumchlorids und prot- bzw. lysalbinsaurem Natrium fällt das Iridiumsalz der Prot- bzw. Lysalbinsäure als flockiger, amorpher, oliv- oder dunkelrotbraunfarbiger Niederschlag aus. Gibt man Natriumhydroxyd hinzu, so erfolgt kolloidale Lösung der Fällung unter Bildung von Iridiumhydroxyd, das als Hydrosol in Lösung geht. In Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali erfolgt dann Oxydation zum blauen Hydrosol des Iridiumtetrahydroxyds ein, während vorher die Lösung rotbraun, nach Erwärmen leuchtend rot gefärbt war. Diese roten und blauen Hydrosole werden durch die angeführten Reduktionsmittel leicht zu kolloidalem Iridium reduziert, wobei die Farbe in Dunkelgelbbraun übergeht. Ist überschüssige Natronlauge zugegen, so wird das Iridiumhydrosol durch den Sauerstoff der Luft wieder zum blauen Tetrahydroxydhydrosol oxydiert.

In Fortführung seiner Arbeiten über Schutzkolloide wurde von A. Gutbier und N. Kräutle (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 83—101, 123—127, 186—194 und 194—198, 1917) der Schleim der Wurzelknollen von Orchideenarten, die unter dem Namen „*Tubera Salep*“ bekannt sind, studiert. Unter Verwendung des Salepschleims als Schutzkolloid gelang es den Verfassern in Gegenwart von Reduktionsmitteln haltbare Präparate von kolloidalem Arsen, Antimon und Silber herzustellen.

Eine neue Methode zur Darstellung von kolloidalem Eisenhydroxyd wurde von M. Neidle und J. Crombie (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2607—2613, 1916) veröffentlicht. Gibt man langsam 1 Grammäquivalent Kaliumpermanganat, das man in ca. 600 cm³ Wasser gelöst hat, zu 1 Grammäquivalent Eisenchlorür in ca. 1 Liter Wasser und verdünnt die entstehende klare, tiefbraunrote Lösung auf 2 Liter, so bleibt die Lösung mehrere Wochen lang vollkommen klar. Dann wird sie allmählich trüber und scheidet schließlich eine Suspension ab. Vor Eintritt dieses Zustandes läßt sich mittels Dialyse ein vollkommen klares, braunrotes Hydrosol von Eisenoxydhydrat erhalten. Nach Abscheidung der Suspension liefert die Dialyse ein Eisen-

oxydhydratsol, das im reflektierten Licht leicht getrübt, im durchfallenden aber vollkommen klar ist.

Nach J. Reitstoffer (Kolloidchem. Beih., Bd. 9, p. 221—258, 1917) lassen sich hochrote, kolloidale Goldlösungen aus saurer bis schwach alkalischer Lösung von HAuCl_4 nach Zugabe von Goldkeimen durch Reduktion mit Salzen von Hydrazin und Hydroxylamin in der Kälte unter sorgfältig ermittelten Bedingungen erhalten. Ihre Teilchenzahl ist unabhängig vom Reduktionsmittel, aber proportional der zugesetzten Zahl der Keime. Sie sind frei von nachweisbaren Amikronen und infolge ihrer Gleichförmigkeit und hochroten Farbe für physikalische und physikochemische Studien besonders geeignet. Die Teilchengröße der Lösungen lag zwischen 2—3,5 μm .

Nach D.R.P. 298605 erhält man kolloidale Graphitsäure, indem man solche, insbesondere die gelbe Modifikation, längere Zeit mit heißem Wasser schüttelt und kocht, wobei das Wasser wiederholt erneuert werden kann. Die kolloidale Graphitsäure kann vollkommen zur Trockne eingedampft werden und bildet dann eine gelbliche bis braune Masse, die nach Bedarf ähnlich wie Leim wieder aufgelöst werden kann. Solche kolloide Graphitsäure eignet sich zur Herstellung feinverteilten Kohlenstoffs, als Bindemittel zur Herstellung von Kohlekörpern usw. Hierfür ist sie besonders geeignet infolge ihres hohen Kohlenstoffgehaltes, den sie bei mäßigem Erhitzen ausscheidet.

R. Zsigmondy (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, p. 177—189, 1916) beschreibt eine Keimmethode zur Herstellung kolloidaler Metalllösungen unter Anwendung von Hydroxylamin und Hydrazin als Reduktionsmittel. Man erhält nach ihr hochrote, angenähert gleichteilige Goldhydrosole bestimmter mittlerer Teilchengröße. Auch nach diesem Verfahren ergibt sich Proportionalität zwischen Teilchenzahl und zugesetzter Keimmenge. Man hat demnach zurzeit mehrere voneinander unabhängige Wege zur Bestimmung der Teilchenzahl.

G. Rebière (Bull. d. Sciences Pharmacol., Bd. 24, p. 193—204, 1917) bringt in einem Becherglase aus hartem Glas, das mit Eiswasser gekühlt wird, zwei mit der Elektrizitätsquelle, dem Stromregulator und dem Meßinstrument verbundene Silberelektroden in etwa 1 cm Entfernung von der Oberfläche in Wasser. Nach Einschalten des Stromes bildet sich bald ein rauchartiger Bogen zwischen den Elektroden, der durch geeignete Regulierung erhalten werden kann. Die Stromstärke beträgt 5—10 Ampère, die Spannung 110—120 Volt. Mit der Abscheidung von kolloidalem Silber geht das Auftreten eines umgekehrten Stromes parallel. Die so erhaltenen Silberelektrohydrosole sind im auffallenden Lichte trübe, im durchfallenden gelb, violettgrün und rot, was von der Teilchengröße abhängt und eine Funktion der Zusammensetzung der interzellulären Flüssigkeit ist, während die Metallkonzentration nur sekundäre Bedeutung hat. Je weniger Silber diese Hydrosole enthalten, um so brauner erscheinen sie im durchfallenden Lichte. Mit steigendem Silbergehalt geht die Farbe immer mehr in Grün über und ihre elektrische Leitfähigkeit steigt. Das aus den Hydrosofen abgeschiedene kolloide Silber ist ein schwarzes, mitunter auch goldig scheinendes Pulver, das an der Luft Kohlensäure aufnimmt. Beim Behandeln mit Salzsäure entsteht metallisches Silber und Chlor und bei hoher Rotglut Silber und Sauerstoff, so daß wahrscheinlich ein niederes Oxyd vorliegt, dessen Silbergehalt 94,4—97,98 % beträgt.

Zur Herstellung kolloidaler Lösungen in mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen läßt man nach D.R.P. 296637 den Stoff, der in den organischen Substanzen kolloidal gelöst werden soll, gleichzeitig mit einer organischen Verbindung, die in der als Dispersionsmittel gewählten organischen Substanz löslich, quellbar oder fein verteilbar ist bzw. in Gegenwart jener organischen Substanz in einer Lösung entstehen und beide gemeinsam als Niederschlag sich abscheiden. Den Niederschlag, der den kolloidal zu lösenden Körper enthält, trennt man von der Flüssigkeit ab, entfernt das Wasser in bekannter Weise und vermischt schließlich den Niederschlag mit den organischen Substanzen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herstellung einer kolloidalen Lösung von Kalomel in flüssigem Paraffin.

Eigenschaften.

In einer Arbeit über „Die Additivität des spezifischen Volums bei Solen“ weist H. R. Kruyt (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 239—242, 1917) darauf hin, daß, obwohl die Änderung des spezifischen Volumens mit der Konzentration bei lyophilen und lyophoben kolloiden Systemen nicht stark von einer linearen abzuweichen scheint, die physikalische Deutung dieser Erscheinung nicht derart sein darf, daß man beide Erscheinungen als völlig identisch betrachtet. Bei wahren Lösungen ist dieses Vorgehen ein völlig verfehltes. In diesem Zusammenhange wurde vom Verfasser die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß „molekulare Dispersion“ und „Zustand wahrer Lösung“ Begriffe darstellen, die sich zwar morphologisch, nicht aber im energetischen Sinne decken.

Eine längere Arbeit über die Oberflächenspannung von Kolloiden stammt von L. Berczeller (Kolloid-ZS., Bd. 21, p. 63—77, 1917). Er untersuchte das Verhalten von physiologisch wichtigen Substanzen an der Oberfläche flüssig-gasförmig, veranlaßt durch die Tatsache, daß zwischen Oberflächenaktivität und physiologischer Wirksamkeit der Substanzen ein Parallelismus beobachtet wurde. Insbesondere wurde die den Bakteriologen längst bekannte Erscheinung studiert, daß die Wirkung des Phenols eine sehr verschiedene ist, je nachdem, welche andere Substanzen sich neben dem Phenol in der Lösung befinden und dessen Wirkung bald steigern, bald herabsetzen oder auch unbeeinflusst lassen. Zur Erklärung dieser Erscheinungen wurde von verschiedenen Forschern darauf hingewiesen, daß z. B. durch Salzzusatz die Oberflächenspannung einer Phenollösung erniedrigt, durch Alkoholzusatz erhöht, durch Harnstoffzusatz aber nicht beeinflusst wird. Nur die Wirkung der Eiweißlösungen läßt sich so nicht erklären, da beim Vermischen von Eiweißlösungen mit Phenol eine bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung beobachtet wird, die Wirksamkeit verdünnter Phenollösungen aber herabgesetzt wird. Verfasser fand nun, daß die Oberflächenspannung der von Phenol befreiten Eiweißlösung wesentlich geringer ist als vor dem Phenolzusatz, wodurch es erwiesen ist, daß das Eiweiß es ist, dessen Oberflächenspannung durch Phenol verändert wird. Weitere Versuche führten zum Ergebnis, daß durch größere mit dem Ultramikroskope oder noch größere mikroskopisch sichtbare Teilchen die Oberflächenspannung nicht beeinflusst wird, und daß die oberflächenspannung-erniedrigende Wirkung mit der Zerkleinerung der Teilchen zunimmt, welche Zunahme jedoch ein Maximum hat. Damit soll aber nicht gesagt werden, daß die oberflächen-

spannung-erniedrigende Wirkung nur von der Teilchengröße abhängt und nicht auch von der chemischen Konstitution.

R. Gans und H. Isnardi (Ann. d. Phys. [4], Bd. 52, p. 179—194, 1917) studierten die Doppelbrechung und den Magnetismus kolloidaler Eisenlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke und der Temperatur. Aus ihren Beobachtungen ergab sich, daß die suspendierten Teilchen keine isotropen Kugeln sein können.

Über das Brechungsvermögen und die spezifische Refraktion von Dispersoiden berichtet G. Wiegner (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 7—19, 1917). Nach ihm läßt sich die spezifische Refraktion einer Anzahl krystalldisperser Systeme für eine bestimmte Wellenlänge annähernd additiv aus der ziemlich konstanten spezifischen Refraktion von disperser Phase und Dispersionsmittel, wahrscheinlich selbst bei Dispersionsänderungen berechnen. Komplikationen treten ein, falls das Verhältnis von konsumptiver Absorption zu konservativer Dämpfung mit der Teilchengröße variiert und im Messungsbereich merkbar wird, wodurch die Voraussetzungen für die Ableitung der zunächst nur für absolut durchsichtige Substanzen unter gewissen Vernachlässigungen gültigen einfachen Refraktionsformeln gestört werden. Für bestimmte kolloide Systeme ist die spezifische Refraktion auch in der

einfachen Form $\frac{n-1}{d} = R$ eine additive Eigenschaft wie für viele maximal-disperse Systeme, so daß sich z. B. der Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge aus dem Prozentgehalt berechnen läßt. Treten bei der Kolloidbildung Kontraktionen ein, so können sie in einfacher Weise in Rechnung gesetzt werden. Für die praktische Konzentrationsbestimmung von kolloiden Systemen wird diese einfache lineare Beziehung häufig von Wert sein.

L. Bouchet (C. r., Bd. 163, p. 479—481, 1916) konnte feststellen, daß sich vulkanisierter Kautschuk unter dem Einfluß eines elektrostatischen Feldes in der Richtung der Kraftlinien zusammenzieht.

J. A. Gann (Kolloidchem. Beih., Bd. 8, p. 251—298, 1916) definiert die Umschlag- oder kurz U-Zahl oder den Fällungswert von sauren Goldhydrosole als diejenige Eiweißmenge in mg, die einen Umschlag von 10 cm³ hochroten Goldsols in Violett oder Dunkelviolett bewirkt. Er bestimmte diese Zahl für Albumosen, Peptone, Polypeptide, Eiweißabbauprodukte, basische Azofarbstoffe, Di- und Triphenylmethan- und verwandte Farbstoffe, Chinconimin- und Acridinfarbstoffe, Alkaloide, Amine und andere Stickstoffverbindungen. Die U-Zahl ist eine höchst konstitutive Eigenschaft des Fällungsmittels. Notwendig ist die Anwesenheit mindestens einer basischen Stickstoffgruppe. In homologen Reihen sind die U-Zahlen um so kleiner, je größer die Zahl der Amino- bzw. Alkylaminogruppen ist. Die Gruppe OH erniedrigt die U-Zahl, erhöht also die Wirksamkeit, wenn auch nicht im gleichen Maße als die Aminogruppe, während die stark sauren auxochromen Gruppen die U-Zahl erhöhen. Die chromophoren Gruppen erhöhen die U-Zahl in um so stärkerem Maße, je saurer sie sind. Je größer die U-Zahl ist, desto größer ist die Wirkung, die durch Einführung irgendeiner neuen Gruppe herbeigeführt wird. Im allgemeinen ist diese Zahl viel abhängiger von der Zahl der auxochromen Gruppen als der Kompliziertheit der molekularen Struktur. Beim Vergleich dagegen der Wirksamkeit der Stoffe in molekularen Konzentrationen ergibt sich ein sehr bedeutender Einfluß des

Molekulargewichts und der Kompliziertheit der Struktur. Im allgemeinen nimmt die U-Zahl bei steigendem Alkaligehalt des Goldhydrosols sowie bei steigendem Zerteilungsgrad und steigender Konzentration des Goldhydrosols langsam zu. Die U-Zahl ist innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen von der Konzentration des Fällungsmittels unabhängig. Die untere Konzentrationsgrenze wird durch die Koagulationsgeschwindigkeit bestimmt, die obere Grenze durch die Genauigkeit der Abmessung kleiner Volumina des Fällungsmittels. Die Fällung saurer Goldhydrosole durch organische Verbindungen ist im allgemeinen als Elektrolytfällung aufzufassen. Bei den Eiweißkörpern kann die Fällung auch durch gegenseitige Ausflockung entgegengesetzt geladener Kolloide erklärt werden. Gelatine kann gegenüber sauren Goldhydrosolen sowohl als Fällungsmittel wie als Schutzkolloid wirken. Es besteht ein ausgesprochener Parallelismus zwischen U-Zahl und dem Adsorptionsvermögen einer Verbindung und ihrem Verhalten in der Färberei. Bei genauer Einhaltung der Vorschriften gibt die Bestimmung der U-Zahlen reproduzierbare Werte.

W. Bachmann (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 100, p. 1—76, 1917) teilt in einer Arbeit über „Dampfspannungsisothermen von Körpern mit Gelstruktur“ Versuche an Benzol- und Alkoholgelen der Gelatine, über Wässerung und Dampfspannung von Cocosnußkohle und über Dampfspannung von Permutit und Hydrophan von Hubertusburg mit. In einer weiteren Arbeit verbreitet er sich (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 100, p. 77—94, 1917) über blaugüne und lichtgrüne Färbungen von Berliner Blauhydrosolen, die einerseits der feinen Zerteilung des Ferrocyanidfarbstoffes und andererseits wenig gelbem kolloiden Eisenoxyd zuzuschreiben sind.

Diffusion.

W. Moeller (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 242—250, 1917) macht Mitteilungen über Oberflächenstrukturen und die Entstehung von Ringen bei der Diffusion verdünnter Säuren in Gelatine-Salz-Gallerten sowie über die Bewegungserscheinungen in den Fibrillensystemen der Gelatine-Salz-Gallerte.

Sodann sei auf drei Vorträge von M. von Smoluchowski (Phys. ZS., Bd. 17, p. 557—571 u. 585—599, 1916) über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen hingewiesen.

Nach M. Neidle und J. Barab (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1961—1970, 1916) diffundieren bei unterbrochener oder ununterbrochener Dialyse einer Lösung von Chromhydroxyd in einer Pergamentpapiermembran in Chromchlorid die kolloiden Teilchen durch die Membran. Bei der unterbrochenen Dialyse ist das Verhältnis von Chrom zu Chlor im Diffusat nach kurzer Zeit stets größer als 1, während es sich bei der ununterbrochenen Dialyse von 1 bis zum Maximum 1,57 vergrößert, um sich dann allmählich bis zu Null zu verringern. Bei der unterbrochenen Dialyse bleiben nach 56 Tagen ca. 6 % des ursprünglichen Kolloids mit beträchtlichen Mengen des Elektrolyts in der Membran und die Dialyse konnte fortgesetzt werden bis kein Kolloid mehr in der Membran verbleibt, während bei der ununterbrochenen Dialyse 75 % des ursprünglichen Kolloids in der Membran verbleiben. Wurde die Dialyse in diesem Falle 35 Tage fortgesetzt, so vergrößert sich die Reinheit des Kolloids ohne Verlust an Chrom, d. h. es diffundiert nur Salzsäure. Durch Verringerung der Intervalle bei der unterbrochenen Dialyse sind bessere Resultate zu erwarten. Durch Ausführung der gesamten

Dialyse in sehr kurzen Intervallen wird die Wirksamkeit der ununterbrochenen Dialyse überholt. Die Änderung der Verhältnisse von Chrom zu Chlor im Diffusat deutet auf ein allmähliches Wachsen der Teilchen hin. Bei der unterbrochenen Dialyse wachsen die Teilchen nicht genügend, um von der Membran zurückgehalten zu werden, was bei der ununterbrochenen Dialyse der Fall ist. In einer weiteren Arbeit studierte M. Neidle (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1270—1272, 1916) die Temperaturwirkung bei der Dialyse. Die Geschwindigkeit der Dialyse hängt ab von der Natur der Membran, von ihrem Flächeninhalt, der sich beiderseits in Berührung mit der Flüssigkeit befindet, von dem Konzentrationsunterschied der diffusionsfähigen Substanzen zu beiden Seiten der Membran in den Flüssigkeiten und von der Temperatur der äußeren und inneren Flüssigkeit. In verhältnismäßig kurzer Zeit lassen sich große Mengen organischer Hydrosole, die nur winzige Elektrolytmengen enthalten, herstellen, indem man eine etwa 1 l fassende Pergamentpapiermembran in ein 2-l-Becherglas hängt, das ca. 1 l der zu dialysierenden Flüssigkeit enthält. In die Membran läßt man in annähernd konstantem Zufluß destilliertes Wasser laufen und hält sie durch eine geeignete Vorrichtung etwas mehr als die Hälfte gefüllt. Die kolloide Lösung im Becherglas wird auf etwa 70—90° C. gehalten. So erhält man in 20 Tagen z. B. ein Ferrihydroxydsol von hoher Reinheit, zu dessen Herstellung man in der Kälte sechs Monate benötigen würde. Bei Versuchen, die unter diesen Gesichtspunkten von Neidle und Barab (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 71—81, 1917) mit Lösungen der Chloride des Eisens, Chroms und Aluminiums vorgenommen wurden, stellten sie fest, daß, je höher die Temperatur gehalten wurde, desto weniger Elektrolyt für die Stabilität eines Sols nötig war. Die Erreichung eines Absorptionsgleichgewichts erforderte bei Zimmertemperatur beträchtliche Zeit. Die Konzentration des bei einer bestimmten Temperatur zur Stabilität nötigen Elektrolyts steigt mit steigender Konzentration des Kolloids. Der Reinheitsgrad eines bei der Kochtemperatur in 10 Stunden erhaltenen Chromhydroxydsols war größer als die eines solchen, das durch 73tägige Dialyse einer Chromhydroxydlösung in Chromchlorid erhalten wurde.

Bei ultramikroskopischen Untersuchungen über Gerbvorgänge in Gallerten kommt W. Moeller (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 257—270, 1917) zu folgenden Schlüssen. Die Einwirkung von Gerbstofflösungen auf Gallerte geschieht unter gewissen Bedingungen in Form von regelmäßigen rhythmischen Diffusionszonen, ähnlich wie bei den Liesegangschen Schichtenbildungen. Die rhythmischen Niederschläge der Gerbstoffteilchen stehen mit den regelmäßigen Bewegungserscheinungen innerhalb der Fibrillen der α -Gelatine (identisch mit dem Kollagen der Hautsubstanz) im Zusammenhang. Der Erreger der Bewegungserscheinung innerhalb der Fibrillen ist der voraus-eilende Peptisator nach Trennung von der peptisierten Gerbstofflösung. Die Zahl und Größe der abgelagerten Teilchen ist abhängig von der Größe der gebildeten Zwischenräume zwischen den Fibrillennetzen. Für die Größe und Zahl der Zwischenräume ist die Konzentration und spezifische Art des Peptisators der gerbenden Lösung von Einfluß. Die Entstehung der Liesegangschen Schichten beruht analog wie bei den Gerbvorgängen auf Bewegungserscheinungen innerhalb der Fibrillensysteme der Gallerte. Der Hauptfaktor zur Hervorbringung des Rhythmus bei den Schichtungen sind die zentral senkrecht zur Diffusionszone verlaufenden Fibrillensysteme.

Die Bewegungserscheinung der Fibrillen schreitet rhythmisch vom Zentrum der Erregung in Form von Wellen fort und regelt sich nach den Gesetzen der Wellenbewegung. Die einzelnen Fibrillen nehmen dabei eine schraubenförmige Struktur an, mit Windungen von verschiedener Länge und Dichte je nach den Versuchsbedingungen. Die Ablagerung der einzelnen Teilchen der Silbersalze geschieht, ebenso wie bei den Gerbvorgängen, in den erweiterten Zwischenräumen der Fibrillensysteme auf den Fibrillen. Beim gleichzeitigen Gegeneinanderdiffundieren zweier Diffusionszonen entstehen Interferenzerscheinungen, wodurch infolge Veränderungen der Spannungen der Fibrillensysteme regelmäßige oder unregelmäßige Verschiebungen in den Zwischenräumen der Fibrillennetze eintreten. Die gebildeten Interferenzfiguren lassen Form und Struktur der in ihren Richtungen beeinflussten Fibrillensysteme und die darauf abgelagerten Silbersalzteilchen erkennen. Die rhythmischen Bewegungen der Fibrillen werden bei jedem Quellungs-vorgang, sei es durch Salze oder Säuren, innerhalb der Fibrillen hervorgebracht und sind also auch dann vorhanden, wenn sie nicht sichtbar sind. Die eingetretenen Bewegungserscheinungen resp. die damit zusammenhängenden Strukturveränderungen in den Fibrillensystemen der Gallerte werden erst sichtbar infolge Ablagerung der kolloiden Teilchen in den regelmäßig gebildeten Zwischenräumen.

P. Ehrenberg, E. Hahn und O. Nolte (Kolloid-ZS., Bd. 21, p. 1—19, 1917) arbeiteten über die Schichtenbildung, zumal von Boden- und Tontrübungen, ihre Erklärung und ihre Heranziehung zur landwirtschaftlichen Bodenuntersuchung.

J. R. Katz (Kolloidchem. Beih., Bd. 9, p. 1—182, 1917) erörtert theoretisch die Quellung, die er als „Aufnahme einer Flüssigkeit in einen homogenen festen Stoff, ohne daß dieser dadurch seine Homogenität verliert“ definiert. Aus den Versuchen des Verfassers mit Wasser ergab sich, daß die Gesetze der Quellung einfache sind, soweit man nur den Einfluß sekundärer Komplikationen vermeidet. Sie sind die gleichen bei amorphen und bei kristallinen Körpern und bei Substanzen der verschiedenartigsten chemischen Zusammensetzung, dabei bis in Einzelheiten analog denjenigen der vergleichbaren Gemische. Die Quellung läßt sich am besten als Bildung einer festen Lösung von Wasser in quellbarem Körper auffassen. Die Annahme von Mizellen für Erklärung der unkomplizierten Quellung ist überflüssig. Die quellbaren Substanzen folgen nicht den Gesetzen der idealen verdünnten Lösungen, viel eher denjenigen der idealen konzentrierten Lösungen. Das Zutreffen der sogenannten Adsorptionsformel bedeutet nicht, daß wirkliche Oberflächenadsorption vorliegen muß. Die Formel ist ebenso charakteristisch für ideale konzentrierte feste Lösungen wie für Oberflächenadsorption, trägt also ihren Namen nur teilweise mit Recht.

Zustandsänderungen.

A. Fernau und W. Pauli (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 20—33, 1917) studierten an einem Zeroxydsol die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Kolloide.

In einer Arbeit, die „Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen“ betitelt ist, entwickelt der am 5. September 1917 zu Krakau

verstorbene Kolloidchemiker M. von Smoluchowski (Kolloid-ZS., Bd. 21, p. 98—104, 1917) eine mathematische Theorie der Koagulation.

Kolloides Mangandioxyd, welches aus wässrigen Lösungen von Glykose und Permanganat in Gegenwart von geringen Mengen Alkali hergestellt ist, unterliegt kolloidalen Umwandlungen, die je nach den Versuchsbedingungen verschieden sind und anscheinend von Gleichgewichten abhängen, deren Natur noch nicht erkannt ist. E. J. Witzemann (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 25—33, 1917) stellte nun fest, daß auch das amorphe kolloide Mangandioxyd, das durch Reduktion von Permanganat mit Aceton in Gegenwart wechselnder Alkalimengen erhalten wird, ähnliche Umwandlungen vom Typus Emulsoid-Suspensoid erfährt. Er führt dies auf zwei dynamische Gleichgewichte: molekulare Assoziation \rightleftharpoons molekulare Dissoziation und Hydratation \rightleftharpoons Dehydratation zurück.

Wie O. Herstad (Kolloidchem. Beih., Bd. 8, p. 399—424, 1916) feststellen konnte, sind nicht alle Goldsole, die nach Zsigmondy mittels Formaldehyds dargestellt waren, gegen Sublimat empfindlich. Die empfindlichsten Sole besitzen einen sehr niedrigen Fällungswert von etwa 0,05 und zeigen eine sogenannte unregelmäßige Reihe mit einer unteren Fällungszone. Die Empfindlichkeit gegen Sublimat wies andere Eigentümlichkeiten auf als diejenige gegen andere Elektrolyte wie Kaliumchlorid, Salzsäure usw. So waren nur schwach alkalische Sole sublimatempfindlich und durch Ansäuern, Dialyse, Kochen usw. wird das Sol unempfindlich, während die Empfindlichkeit gegen andere Elektrolyte voll erhalten bleibt oder sogar zunimmt. Wahrscheinlich ist die Wirksamkeit des Alkalis keine unmittelbare, sondern eine mittelbare infolge der leichten Reduzierbarkeit des Quecksilberoxyds und der leichten Fällbarkeit durch Mercurionen. Mit der Zeit werden die Goldsole neutral und unempfindlich gegen Sublimat, was wahrscheinlich auf die Oxydation durch vorhandenes Formaldehyd zurückzuführen ist.

R. Zsigmondy (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 148—152, 1917) versetzte hochrote kolloide Goldlösungen mit verdünnter Elektrolytlösung und ermittelte die Zeit, die zum Farbenübergang in Violett infolge von Koagulation erforderlich ist. Es ergab sich, daß jede reine kolloide Lösung, die in bestimmter Konzentration zur Verwendung kommt, ein Gebiet kleinster Koagulationszeit besitzt, das bei mäßigen Elektrolytkonzentrationen, meist 0,01 bis 0,1 Normallösungen, schon erreicht ist. Das Gebiet kleinster Koagulationszeit ist von der Art des koagulierenden Elektrolyten unabhängig. Allmähliche Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt ins Gebiet der langsamen Koagulation durch eine bezüglich der Elektrolytkonzentration eng begrenzte Zone, in der kleine Konzentrationsänderungen sehr große Änderungen der Konzentrationszeit bewirken. In dieser „Schwellenzone“ liegt der Schwellenwert an verschiedenen Stellen je nach der Beobachtungsdauer. Hiernach kann man zwei Gebiete unterscheiden, in denen eine Änderung der Elektrolytkonzentration keinen merklichen Einfluß auf die Beständigkeit bzw. Koagulationszeit der Goldsole ausübt: das Gebiet unter der Schwellenzone und das der großen Koagulationsgeschwindigkeit. Beide sind durch Übergänge miteinander verknüpft, in denen die Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration sehr stark beeinflußt wird.

Fernerhin konnte R. Zsigmondy (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, p. 1—43, 1917) durch ähnliche Versuche ermitteln, daß jede reine kolloide

Goldlösung bestimmter Beschaffenheit und Konzentration ein gewisses Minimum der Koagulationszeit besitzt, unabhängig von der Natur und in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration der fallenden Elektrolyte. Das Gebiet der raschen Koagulation wird schon erreicht, ehe die Teilchen vollkommen entladen sind. Außerdem wurde eine Methode angegeben zur ultramikroskopischen Verfolgung des Koagulationsverlaufs und die Abnahme der Zahl der Primärteilchen mit der Zeit festgestellt. Berechnungen des Radius der Attraktionssphäre R , nach einer von v. Smoluchowski (Phys. ZS., Bd. 17, p. 23) angegebenen Formel aus der Abnahme der Primärteilchenzahl, führten zum Verhältnis R /Teilchenradius, das zwischen 2 und 3 lag. Als sicher darf angenommen werden, daß die entladenen Teilchen, die sich bis zu einer gewissen Entfernung R nähern, sich aber noch nicht ganz berühren, bereits zur Vereinigung kommen oder was dasselbe ist, sich auf kurze Entfernungen anziehen.

H. Freundlich, und P. Rona (Biochem. ZS., Bd. 81, p. 87—106, 1917) arbeiteten über die Sensibilisierung der Ausflockung von Suspensionskolloiden durch kapillaraktive Nichteinktrolyte wie Amylalkohol, Urethane, Phenylthioharnstoff, Campher, Thymol u. a. Durch diese wird z. B. der Fällungswert der Elektrolyte für Eisenhydroxydsol erniedrigt. Diese sensibilisierende Wirkung ist nur bei schwach koagulierenden, einwertigen Anionen (Cl' , Br' , J' , NO'_3) deutlich, hingegen nicht mehr sicher erkennbar bei stark koagulierenden Anionen (F' , SO'_4 , Citration). Gemäß der Traubeschen Regel ist bei homologen Urethanen ein Ansteigen der sensibilisierenden Wirkung beim Aufstieg in der homologen Reihe erkennbar. Durch stark kapillaraktive Stoffe (Campher, Thymol) tritt auch eine Erniedrigung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Eisenhydroxydsolteilchen ein. Eine Erklärung der Sensibilisierung läßt sich etwa folgendermaßen fassen: Die kapillaraktiven Stoffe erfahren an der Grenzfläche der Eisenhydroxydteilchen eine Adsorption und verringern infolge ihrer gegen Wasser viel kleineren Dielektrizitätskonstanten die Ladung der Teilchen. Demzufolge ist die zur Koagulation erforderliche Menge des entgegengesetzt geladenen Ions und somit auch der Fällungswert kleiner.

Hingewiesen sei auf eine Arbeit M. v. Smoluchowskis (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 129—168, 1917) „Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen“, die sich der kurzen Wiedergabe entzieht.

Nach D.R.P. 298386 führt man gelatinierende Kolloide aus dem flüssigen Zustand in fein verteilte Form über, daß man das zu gelatinierende Kolloid im flüssigen Aggregatzustand zunächst in reines Öl, das vorteilhaft eine Dichte von 0,8—1,2 besitzt, eintreten läßt, worauf ein Waschen des Produktes mit Benzol oder dergleichen öllösenden Stoffen erfolgt.

D.R.P. 299934 schützt ein Verfahren zur Erhöhung der Dispersität von Alkaloiden und Glykosiden, soweit sie kolloidale Lösungen zu bilden vermögen. Derartige Alkaloide oder Glykoside oder deren Salze enthaltende Lösungen werden der Kataphorese unterworfen. Bei einer frisch bereiteten gesättigten wässrigen Lösung von basischem Atropin z. B. geht nach weniger als zwei Tagen die T opfenzahl allmählich von 58,0 auf 50,5 zurück. Im Ultramikroskop beobachtet man im Gegensatz zum Anfangszustand große ruhende Aggregate. Wird alsdann bei 220 Volt und 0,5 Ampère in einem kataphoretischen Apparate die Atropinlösung drei Stunden lang kataphoresiert,

so nimmt die Tropfenzahl zwar an der Anodenseite nur um einen Bruchteil eines Tropfens zu, dagegen steigt sie an der Kathodenseite auf 57,0 an. Zahlreiche schnell bewegliche Submikronen werden infolge Erhöhung der Dispersität wieder sichtbar und die Giftigkeit wird wieder größer. Ähnlich wie Atropin verhalten sich Chinin, Aconitin, Opium, Strophantin und Digitalin.

Adsorption.

In einer Arbeit „Über die Konstitution und die fundamentalen Eigenschaften der festen und flüssigen Körper“ verbreitet sich J. Langmuir (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2221—2295, 1916) über die Eigenschaften fester Körper und kommt im Zusammenhange damit auch auf die Adsorption zu sprechen.

J. Alexander (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 84—88, 1917) berichtet über die Adsorption und Diffusion von Farbstoffen in Gemischen sowie von Toxinen und Antitoxinen und Pflanzensäften.

G. Joachimoglu (Biochem. ZS., Bd. 77, p. 1—13, 1916) arbeitete über das Adsorptionsvermögen der Tierkohle und seine Bestimmung. Er verwendet hierzu Jod, das sich in Lösung bequem und genau maßanalytisch bestimmen läßt. 50 cm³ 1/10-Normal-Jodlösung werden 30 Minuten lang mit 0,2 g Kohle geschüttelt, dann scharf zentrifugiert und hiernach werden 25 cm³ zur Titration entnommen. Es ergab sich so, daß das Adsorptionsvermögen von 0,1 g Kohle für Carboanimalis „Oranje“ 15,94 cm³, für Carboanimalis (Merck) 10,63, Blutkohle ger. (Kahlbaum) 13,01, Knochenkohle gepulvert (Kahlbaum) 7,69, Buchenholzkohle (Kahlbaum) 9,39, Lindenkohle (Kahlbaum) 4,85 und Carbovent 12,07 cm³ an der benutzten Jodlösung ist. Der Wasser- und Aschengehalt ließ keine Beziehungen zur Adsorptionskraft erkennen. Ferner wurde ermittelt, daß dem Verhältnis der Adsorptionsfähigkeit für Jod auch dasjenige für Methylenblau und Tetanustoxin entspricht.

A. Reychler (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 81—83, 1917) veröffentlichte eine Arbeit über „Ansichten über Adsorptions- und Dissoziations-Gleichgewichte“. Aus dieser seien folgende Überlegungen kurz angeführt. Für die Verteilung eines löslichen Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln gilt bekanntlich die Gleichung $C_1 = a C_2$ in der C_1 und C_2 die Phasenkonzentrationen und a eine Konstante darstellt. Durch Logarithmieren und Differenzieren ergibt sich dann $\ln C_1 = \ln C_2 + \ln a = \ln C_2 + \text{konst.}$; $\frac{dC_1}{C_1} = \frac{dC_2}{C_2}$; $dC_1 : dC_2 = C_1 : C_2$. Hieraus ist abzuleiten, daß, wenn ein vorhandenes Gleichgewicht durch Zusatz einer geringen Menge der verteilbaren Substanz modifiziert wird, die beiderseitigen Konzentrationserhöhungen dC_1 und dC_2 sich zueinander verhalten wie $C_1 : C_2$. Letztere Größen stellen demnach ein Maß der Aviditäten vor, mit denen die beiden Phasen bestrebt sind, sich ihren Anteil des löslichen Körpers zuzueignen. Ersetzt man nun in dem System eine der Flüssigkeiten durch ein festes Adsorptionsmittel, so treten andere Gleichgewichtsbedingungen ein, die durch die Adsorptionsformel $C_1 = \beta C_2^{\frac{1}{q}}$ geregelt werden. Durch Logarithmieren und Differenzieren erhält man $\ln C_1 = \ln \beta + \frac{1}{q} \ln C_2$; $\frac{dC_1}{C_1} = \frac{1}{q} \frac{dC_2}{C_2}$; $dC_1 : dC_2 = \frac{C_1}{q} : C_2$.

die sich nach und nach neu bildet, indem die Klinkerkörner Wasser aufnehmen. Dies ist der bindende Stoff im Zement. Dieses Kolloid hat die Fähigkeit, Anilinfarbstoffe zu absorbieren und je besser der Zement ist, desto mehr Kolloid ist er imstande zu bilden, d. h. desto größere Färbungsfähigkeit besitzt er. Durch das Kolloid wird die Trennung der Bestandteile des gebundenen Zements mit Hilfe schwerer Lösungen schwierig, um nicht zu sagen unmöglich gemacht. Das Kolloid nimmt Kohlensäure aus der Luft auf, wobei sich nach und nach immer reichlichere Mengen kohlenaurer Kalk bilden; hierbei nimmt die Färbungsfähigkeit, d. h. die Kolloidmenge ab.

Zum Schlusse sei noch auf drei Arbeiten Lüppo-Cramers über Kolloidchemie und Photographie aufmerksam gemacht, und zwar über: Räumliche Verschiedenheiten bei der Entwicklung und über das Abklingen der photochemischen Reaktion (Kolloid-ZS., Bd. 20, p. 274—276, 1917). Die physikalische „Zerstäubung“ der Silberhaloide als Folge der Halogenexplosion (Kolloid-ZS., Bd. 21, p. 28—32, 1917). Zur Lichtreifung des Jodsilbers und des Quecksilberjodids und über die Verringerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers durch Halogenabsorptionsmittel (Kolloid-ZS., Bd. 21, p. 77—81, 1917).

Die Fortschritte der Radioaktivität

in der Zeit vom 1. Februar 1915 bis Ende 1917¹⁾.

Von

V. F. Hess, Wien.

I. Allgemeines über Radioaktivität; die α -Strahlen, H-Strahlen, radioaktive Schwankungen; kosmische Radioaktivität.

Die beiden Grundgesetze der Radioaktivität: das exponentielle Zerfallsgesetz und die Geiger-Nuttallsche Beziehung zwischen Zerfallskonstante und Reichweite der α -Strahlen der Elemente konnten von F. A. Lindemann (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 560—563, 1915) unter Zugrundelegung einfacher Annahmen abgeleitet werden. Eine derselben ist die, daß ein Atom erst dann instabil wird, wenn eine gewisse Anzahl N von rotierenden Teilchen des Atomkerns (Kernladungen) gleichzeitig dieselbe kritische Stellung passiert. Lindemann berechnet, daß diese Zahl der rotierenden Kernladungen etwa $N = 80$ sein müsse. Für den Radius des Atomkerns findet er $r = 3,9 \cdot 10^{-13}$ cm, was vortrefflich mit der von Rutherford aus der Zerstreung der α -Strahlen abgeleiteten Zahl übereinstimmt.

Lindemanns Berechnungen wurden dann von Stefan Meyer (Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 201—207, 1916; Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 89) erweitert. Er führt aus, daß die Zahl der rotierenden Kernladungen nicht für alle Radioelemente gleich sein könne, sondern für die Uran-Radiumreihe $N = 81$, für die Thoriumreihe $N = 77$ und für die Actiniumsreihe $N = \text{ca. } 71$ sein müsse. Es besteht auch ein Zusammenhang dieser Reihenfolge der Zahlen für N mit der Stabilität analoger Elemente in den drei Zerfallsreihen. Die Geiger-Nuttallsche Beziehung gilt nur, so lange keine Verzweigung einer Zerfallsreihe erfolgt. In letzterem Falle tritt eine Gabelung der Geraden $\lambda = A + B \log R$ ein, welche den Zusammenhang zwischen Zerfallskonstante λ und Reichweite R darstellt.

In einer anderen Untersuchung (Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 124, p. 249—262, Mitteil. a. d. Inst. f. Radiumforsch. No. 78, 1915) deckt Stefan Meyer einige Beziehungen zwischen Atomvolumen und Radioaktivität auf. Er zeigt, daß nach den Rutherford-Bohrschen Anschauungen über den Bau des Atoms und den Moseleyschen Ideen über die Ordnungszahlen (Atomnummern) der Elemente (Identität mit den Kernladungszahlen) zu erwarten ist, daß die Kurve der Atomvolumina nicht ohne Sprünge verläuft: bei Hinzutreten weiterer Elektronenringe sind solche Sprünge sehr erklärlich. Umgekehrt lassen dann Knicke der Atomvolumenkurve auf sprunghafte Änderungen der Atomkonstitution schließen. St. Meyer hält es auch für wahrscheinlich, daß die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums mit ihrem großen Atomvolumen zusammenhängt. Der

¹⁾ Hierbei sind auch die in englischer und französischer Sprache erschienenen Arbeiten berücksichtigt, insoweit sie direkt oder in Referatform zugänglich waren. Zahlreiche Literaturnachweise konnte ich mit freundlicher Erlaubnis der Verfasser dem inzwischen erschienenen ausführlichen Spezialwerk über Radioaktivität von Stefan Meyer und E. v. Schweidler (Teubners Verlag, 1917) entnehmen.

Verlauf des Zerfalls in den drei Reihen der Uran-, Thor- und Actiniumfamilie zeigt das Überschreiten eines Maximums des Atomvolumens und Hinstreben gegen ein Minimum. Für die α -Strahler jeder Familie nimmt die Lebensdauer mit steigendem Atomvolumen ab, mit fallendem Atomvolumen (von den A-Produkten an) wieder zu. Der Verlauf der Atomvolumenkurve läßt überhaupt auf einige Eigenschaften der radioaktiven Elemente von vornherein schließen.

Stellt man Gruppen isotoner Elemente (Plejaden) nach Atomgewichten und Lebensdauer zusammen (und zwar α -Strahler und β -Strahler getrennt), so ergibt sich für je eine Plejade für die α -Strahler im allgemeinen eine Abnahme der mittleren Lebensdauer mit sinkendem Atomgewicht, für die β -Strahler eine Zunahme der Lebensdauer mit abnehmendem Atomgewicht (K. Fajans, 1913).

W. M. Thornton (Phil. Mag. [6], Bd. 34, p. 70—75, 1917) hat die Kurve der Atomvolumina und die spiegelbildlich verlaufende Kurve der Dichten der chemischen Elemente genauer untersucht und die Gleichung der Kurven aufgestellt, auf denen die Maxima der Atomvolumina bzw. der Dichten liegen. Es ergeben sich hieraus einige recht interessante Folgerungen über den Aufbau der Atome.

F. G. Carruthers (Nature, Bd. 96, p. 565—566, 1916) machte aufmerksam, daß bei α -Strahlern je einer Plejade auch eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Atomgewichte und den Logarithmen der Reichweite der einzelnen α -Strahler besteht. In der graphischen Darstellung liefern die einzelnen Plejaden beiläufig parallele und äquidistante Gerade. A. van den Broek (Nature, Bd. 96, p. 677, 1916) erwähnt, daß die eben besprochene Beziehung noch besser stimmt, wenn man das Atomgewicht des Actiniums mit 227 einsetzt (wie K. Fajans).

Zwischen Ionisation durch α -Strahlen (J) und deren Reichweite (R) wurde bekanntlich von Geiger die Beziehung $J = k \cdot R^{1/2}$ aufgestellt. Diese wurde neuerdings von H. N. McCoy und E. D. Leman (Phys. Review., Bd. 6, p. 184, 1915) für Th X samt Zerfallsprodukten im Vergleich zu Radiothor, ebenso für die Actiniumprodukte, dann für RaEm + ... im Verhältnis zu Ra selbst gut bestätigt gefunden.

L. Flamm (Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig, p. 601—622, 1915) prüft an der Hand der sehr genauen Messungen von Marsden und Taylor (Proc. Roy. Soc., Lond., A, Bd. 88, p. 443, 1913) die Genauigkeit und den Gültigkeitsbereich der Geigerschen empirischen Formel $r = a \cdot u^3$ (wo r die noch zu durchlaufende Reichweite, a eine Konstante, u das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit des α -Teilchens an der betreffenden Stelle zur Anfangsgeschwindigkeit bedeutet). Aus der Geigerschen Formel würde für $u = 0$ auch $r = 0$ folgen, d. h. am Ende der Reichweite wäre die Geschwindigkeit gleich Null und die Ionisierung proportional der verausgabten Energie. Es zeigt sich, daß die daraus berechneten theoretischen Ionisationskurven in keiner Weise mit den experimentellen Bragg'schen Kurven (Abhängigkeit zwischen Ionisation und Distanz von der Strahlungsquelle) zur Deckung bringen lassen.

Flamm berechnet nun unter Annahme eines modifizierten Bremsungsgesetzes die Ionisationskurve und bestimmt die Koeffizienten derselben durch ein Näherungsverfahren, wodurch Kurven erhalten werden, welche

z. B. für RaC schon erheblich besser mit der experimentellen Kurve stimmen. Hierauf kehrt Flamm das Problem um und untersucht, zu welchem Bremsungsgesetze die Beobachtungen selbst führen. So gelangt er zu einer Formel, welche aus der gemessenen Reichweite die Anfangsgeschwindigkeit zu berechnen gestattet. Für $r = 0$ erhält er den Wert $u = 0,327$ (kritische relative Endgeschwindigkeit, bei der die Ionisation verschwindet, entsprechend $v = 6,3 \cdot 10^8$ cm/sec). Die ursprüngliche Rutherford'sche Ansicht von der Existenz einer kritischen Geschwindigkeit scheint neuerlich gefestigt. Endlich prüft Flamm auf Grund einer exakten Ionisationskurve von α -Strahlen in Luft nach Geiger das Gesetz der Ionenerzeugung in seiner Abhängigkeit vom Werte u . Die Schwankungen der kritischen Geschwindigkeit $\frac{1}{2} > u > \frac{1}{3}$ müssen auch Ursache der Reichweiteschwankungen sein.

In einer zweiten Arbeit diskutiert Flamm (Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 124, p. 597—636, *Mitteil. a. d. Instit. f. Radiumforsch.* Nr. 82, 1915) die Reichweiteschwankungen unter Zugrundelegung einer Verallgemeinerung des Geigerschen Gesetzes zwischen Reichweite und Geschwindigkeit. Er zeigt, daß die neben der eben erwähnten Ursache der Reichweiteschwankung noch in Betracht kommenden Effekte: Knicke der Bahnen der α -Teilchen, Energieverlust beim heftigen Zusammenstoß mit einem Atomkern und das magnetische Moment desselben in keiner Weise quantitativ ausreichen, die experimentell beobachteten Schwankungen der Reichweite zu erklären. Schwankungen der kritischen Endgeschwindigkeit scheinen also die alleinig ausschlaggebende Ursache zu sein.

N. Bohr (*Phil. Mag.* [6], Bd. 30, p. 581—612, 1915) hat seine Theorie der Geschwindigkeitsabnahme rasch bewegter, elektrisch geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie weiter ausgebaut und zwar insbesondere unter Berücksichtigung des von ihm aufgestellten Atommodells. Die Formel für die Geschwindigkeitsabnahme der β -Strahlen wird für hohe Geschwindigkeiten (nahe der Lichtgeschwindigkeit) erweitert. Bohr behandelt auch die Reichweiteschwankungen der α -Teilchen und gibt eine Formel für die Wahrscheinlichkeit, daß die Reichweite zwischen zwei Werten r und $r + dr$ liegt. Die sehr großen Reichweiteschwankungen, welche von Geiger und Taylor zuerst gefunden worden sind, können auch nach Bohrs Theorie nicht erklärt werden. Bohr gibt ferner noch eine Erweiterung der Thomson'schen Formel (*Phil. Mag.* [6], Bd. 23, p. 449, 1912) für die Ionisation durch rasch bewegte geladene Teilchen unter Berücksichtigung der erregten Sekundärstrahlen.

Gemeinsam mit R. Schumann hat sodann Flamm (*Ann. d. Phys.* [4], Bd. 50, p. 655—699, 1916) sowohl die ältere Geigersche Formel sowie auch seine eigene (dreigliedrige) verallgemeinerte Formel an dem reichhaltigen Beobachtungsmaterial von Marsden und Taylor (*Proc. Roy. Soc. Lond., A*, Bd. 88, p. 443, 1913) einer rechnerischen Prüfung unterzogen, wobei die Methoden der Ausgleichsrechnung benutzt wurden. Der Proportionalitätsfaktor a zwischen Reichweite und der entsprechenden Potenz der Reichweite erweist sich als proportional der Wurzel aus der Atomnummer der absorbierenden Substanz. Der Geschwindigkeitsabfall der α -Strahlen erfolgt bei sämtlichen absorbierenden Medien zwischen 60 und 41,5 % der Anfangsgeschwindigkeit fast genau linear. Als kritische Endgeschwindigkeit ergibt sich $33,6 \pm 0,4$ %.

Die Existenz einer kritischen Endgeschwindigkeit der α -Partikel steht in Analogie zum Verhalten der Kanalstrahlen. Beim Erreichen der Endgeschwindigkeit erfolgt bei diesen Umladung, bei jenen Ladungsverlust. Flamm und Schumann haben sodann auch die Grenzen der Gültigkeit der Bohrschen Formel für die Geschwindigkeitsabnahme der α -Teilchen genauer untersucht. Am ehesten gilt diese noch für Luft als absorbierende Substanz.

Experimentell wurde die Abnahme der Zahl der α -Teilchen im letzten Zentimeter der Reichweite in Luft (bei RaC) von W. Makower (Phil. Mag. [6], Bd. 32, p. 222—226, 1916) studiert. Er verwendet die photographische Methode; die früheren Beobachtungen (Geiger, Taylor) sind durchwegs nach der Szintillationsmethode ausgeführt worden. Makower findet, daß nach der photographischen Zählung der Bereich der Abnahme der Zahl der Teilchen als viel enger sich ergibt, nämlich nur zu etwa 0,5 cm (Geiger hatte ihn zu 1,0 cm gefunden). Demnach schließt sich die Makowersche Kurve auch viel näher der nach Bohrs Formel berechneten Kurve an, welche letztere einen äußersten Streubereich von ca. 0,3 cm liefert.

R. W. Lawson (Mitteil. aus d. Institut. f. Radiumforsch., Nr. 79; Wien. Sitz.-Ber. IIa, Bd. 124, p. 637—671, 1915) hat die Ionisationskurven für Luft und Wasserstoff (Braggschen Kurven) mit einer besonders exakten Versuchsanordnung (0,5 mm tiefe Ionisationskammer, elektrometrische Messung nach Moulins Influenzierungsmethode, Verwendung von Poloniumpräparaten von außerordentlicher Stärke und Reinheit) aufgenommen. Der Bereich vom Maximum bis zum Ende der Ionisation ergab sich zu nur 4,6 mm, also noch etwas enger als bei Makower. Die Kurven zeigen in 0,9 mm vom Ende der Reichweite in Luft (4,7 mm in Wasserstoff) einen Knick, welcher dem Beginn des Endstreuungsbereiches der α -Strahlen (vgl. Frl. F. Friedmann, diese Fortschr., Bd. IX, p. 119—120, 1914) entspricht. Von da an sinkt die Ionisation annähernd exponentiell bis zum Ende der Reichweite. Dieses erscheint daher in den Ionisationskurven nicht so scharf definiert. Lawson erhielt auch noch außerhalb der gewöhnlichen Reichweite noch Spuren einer Ionisation, deren Erklärung noch aussteht. — Die Reichweite der α -Strahlen des Poloniums ergibt sich nach Lawson am schärfsten, wenn das Polonium auf Gold niedergeschlagen ist, und zwar bei Normaldruck und 0° C. zu 3,66 cm in Luft, 15,46 cm in Wasserstoff. Bei letzterem ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede gegen Luft betreffs Erreichung des Sättigungsstromes, welche eingehend diskutiert werden.

J. P. Rothensteiner (Mitteil. aus d. Institut. f. Radiumforsch., Nr. 95; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 125, p. 1237—1252, 1916) hat den Endbereich der Reichweite des Poloniums nach der Szintillationsmethode möglichst sorgfältig untersucht. Auch er bestätigt die von Frl. Friedmann gefundenen Reichweiteschwankungen im letzten Stück der Kurve und er findet auch den Verlauf des Endstückes im Detail genau so, wie Lawson in seinen Ionisationskurven. Der Gesamtverlauf der von Rothensteiner erhaltenen Kurven (Abhängigkeit der Zahl der Szintillationen vom Druck) gleicht vollkommen dem Verlauf der Geigerschen und Taylorschen Kurven.

Mit der photographischen Wirkung der α -Strahlen haben sich mehrere Autoren befaßt. Wenn man eine punktförmige α -Strahlenquelle auf eine photographische Platte bringt, so erzeugen die tangentiell zur Schicht ausfahrenden α -Teilchen diskrete Schwärzungspunkte, die in radial von der

α -Strahlenquelle auslaufenden Geraden angeordnet sind (vgl. Michl, diese Fortschr., Bd. XI, p. 35). S. Kinoshita und H. Ikeuti haben (Phil. Mag. [6], Bd. 29, p. 420—425, 1915) diese α -Strahlenversuche wiederholt und die Platten auch mikrographisch aufgenommen, was vor ihnen bereits Walmsley und Makower (Proc. Phys. Soc., Bd. 26, p. 261, 1914) gelungen ist. Kinoshita und Ikeuti, ebenso wie die erwähnten Autoren, konnten plötzliche Ablenkungen von α -Strahlenbahnen an größere Winkel (ca. 15°) mikrographisch nachweisen. Vgl. darüber auch W. Makower (Nature, Bd. 99, p. 98, 1917).

R. Sahni (Phil. Mag. [6], Bd. 29, p. 836—841, 1915) gibt eine besonders zu α -Strahlenversuchen geeignete Plattensorte (Wratten und Wainwrights Lantern-Plate) und Entwicklungsmethoden an und erhielt mit ThC die längsten photographischen Punktreihen mit 48μ Länge. β - und γ -Strahlen erzeugen keine geradlinigen photographischen Punktfolgen.

Sahni hat sodann (Phil. Mag. [6], Bd. 33, p. 290—295, 1917) nach der photographischen Methode die Zerstreuung der α -Strahlen in Luft untersucht. Ein äußerst feines, paralleles α -Strahlenbündel von einer mit RaC aktivierten Nadelspitze konnte durch ein Glimmerfenster in eine Gaskammer eintreten und es wurde die Verteilung der Schwärzungspunkte auf einer gegenüberliegenden photographischen Platte bei verschiedenem Druck der Luft in der Kammer durch Zählung mittels Okular-Flächenmikrometer untersucht. Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen.

Schon im letzten Bericht wurde erwähnt, daß durch den Anprall von α -Teilchen auf Wasserstoffatome letztere unter günstigen Umständen größere Geschwindigkeiten erreichen, wie die stoßenden α -Teilchen (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 33—34, 1915). Diese von E. Marsden zuerst experimentell gefundenen H-Strahlen waren seither Gegenstand einiger Untersuchungen. E. Marsden und W. C. Lantsberry (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 240—243, 1915) fanden, daß auch aus festen, Wasserstoff in Verbindung enthaltenden Substanzen, z. B. Wachs, diese H-Strahlen großer Reichweite ausgelöst werden können. Da sie aber solche Strahlen auch mit auf Nickel niedergeschlagenen RaC-Präparaten, ferner mit Radiumemanation + (RaA bis RaC) enthaltenden Glas- und Quarzröhrchen erhalten konnten, so kamen sie zu dem Schlusse, daß auch aus dem radioaktiven Atom selbst eine geringe Zahl solcher H-Teilchen entstamme. J. C. Mc. Lennan und H. N. Mercer (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 676—683, 1915) haben nach der Wilsonschen Nebelmethode in Wasserstoff die α -Strahlenbahnen studiert, konnten aber keine Anzeichen für durch Anprall von α -Teilchen schnellbewegte, ionisierende H-Partikel von großer Reichweite finden. Dagegen kam Debendra Bose (Phys. ZS., Bd. 17, p. 388—390, 1917) nach derselben Methode zu positiven Ergebnissen. An sechs Photogrammen der α -Bahnen in Wasserstoff sind deutlich Gabelungen zu sehen, welche unzweifelhaft auf Erzeugung ionisierender H-Teilchen durch Auftreffen von α -Teilchen hindeuten. Die Anzahl der H-Teilchen, welche nach den Rutherford-Darwinschen Formeln bei den Versuchen zu erwarten waren, stimmten mit der wirklich gefundenen Zahl gut überein.

A. Ernst (Ann. d. Phys. [4], Bd. 48, p. 877—906, 1915) hat die radioaktiven Schwankungen (bei Ionisation durch α -Strahlen) einer neuerlichen Experimentaluntersuchung unterzogen. Er findet, daß analog wie es aus K. W. F. Kohlrauschs Messungen Edgar Meyer abgeleitet hat, die mitt-

leren (relativen) Schwankungen des beobachteten Ionisationsstromes bei nicht gesättigtem Strome kleiner sind als bei Sättigungsstrom. — An der Methode der Beobachtung und dem Verfahren zur Ermittlung der absoluten Schwankung wurden von Ernst Verbesserungen angebracht. Zur Erklärung des gefundenen Effekts zieht Ernst die bei jedem Elektrometer mehr oder minder vorhandene Trägheit, ferner die Dämpfung heran (Campbells Theorie).

E. v. Schweidler (Ann. d. Phys., Bd. 49, p. 594—598, 1916) bemerkt hierzu, daß Ernsts Grundannahme, daß bei ungesättigtem Strome die Schwankung theoretisch ebenso groß wie beim gesättigten sein solle, irrtümlich ist und führt hierzu einen kurzen Beweis. Ernst hat auch die Rekombinationsschwankungen in Betracht gezogen; v. Schweidler zeigt, daß diese bei so starken Ionisationen durch α -Strahlen, wie sie bei Kohlrausch und Ernsts Versuchen verwendet wurden, praktisch nicht bemerkbar sein können. Nur bei äußerst schwacher Ionisation durch β - oder γ -Strahlen könnte es gelingen, die Rekombinationsschwankungen experimentell aufzufinden.

H. Rausch v. Traubenberg (Gött. Nachr., p. 28, 1915; Phys. ZS., Bd. 16, p. 264, 1915) berechnete auf Grund der Bohrschen Theorie des Atoms die Geschwindigkeit der um den Zentralkern rotierenden Elektronen und Heliumteilchen und fand deren Geschwindigkeit (gleich der Ausstoßgeschwindigkeit) der Größenordnung nach übereinstimmend mit der der β - bzw. α -Teilchen.

Die Versuche, die Zerfallsgeschwindigkeit radioaktiver Substanzen künstlich zu beeinflussen, sind von J. Danysz und L. Wertenstein (Compt. rend. Bd. 161, p. 784, 1915) wieder aufgenommen worden. Nachdem die bisherigen Versuche anderer Autoren Unbeeinflussbarkeit des Zerfalls durch hohe und tiefe Temperaturen, Drucksteigerungen bis zu mehreren hundert Atmosphären und durch elektrische Entladungen ergeben haben, versuchten Danysz und Wertenstein lange Einwirkung sehr starker α -Strahlen (von 18—30 mg Radiumäquivalent) auf Uran und Mesothor. Das Ergebnis war vollkommen negativ. Die Aktivität der bestrahlten Präparate blieb ungeändert.

L. Wertenstein und J. Danysz (Compt. rend. Soc. Scienc. Varsovie, Bd. 7, p. 554—557) haben versucht, eine Anisotropie bei der Emission von α -Teilchen in starkem Magnetfelde nachzuweisen. Es wurde die α -Strahlung eines mit Radiumemanation gefüllten Röhrchens in der Richtung eines zu erregenden Magnetfeldes von 35000 Gauß gemessen und bei Einschaltung des Feldes in der Strahlenrichtung eine Verstärkung des beobachteten Effekts um $\frac{1}{1000}$ bei Umkehrung eine gleich große Abschwächung konstatiert. Die Resultate werden durch die Annahme erklärt, daß die radioaktiven Atome paramagnetisch sind und daß daher die Richtung der Emission der α -Teilchen durch die Feldrichtung beeinflußt wird.

L. Wertenstein (Compt. rend. Soc. Scienc. Varsovie., Bd. 8, p. 486, 1915) hat ferner eine Methode zur Analyse radioaktiver Zerfallskurven angegeben.

Die Theorie der Erregung der Polarlichter durch positiv geladene Korpustularstrahlen, ähnlich den α -Strahlen wurde insbesondere von L. Vegard (Phil. Mag. [6], Bd. 23, p. 211, 1912) vertreten. Experimentell sehr stark gestützt wird diese Theorie durch stereophotogrammetrische und simultane magnetische Beobachtungen eines Nordlichts von C. Störmer (Terr. Magn., Bd. 20, p. 12, 1915). Nach der Entdeckung der H-Strahlen

hält es nun R. Swinne (Phys. ZS., Bd. 17, p. 529—532, 1916) für sehr wahrscheinlich, daß von der Sonne ausgehende α -Strahlen in deren äußersten leichten Gashülle (Wasserstoff, Koronium) derartige Strahlen auslöst. Er berechnet, daß die schnellsten α -Teilchen aus dem Weltenraum in unsere Atmosphäre bis zu einer Distanz von 220 km oberhalb der Erdoberfläche vordringen. Die durch sie gebildeten Wasserstoffstrahlen können noch tiefer (bis ca. 80 km) herabdringen. Damit in gutem Einklang stehen die neuesten Nordlicht-Höhenbestimmungen von Störmer (l. c. und Terr. Magn., Bd. 20, p. 159—174, 1915), welche kein Nordlicht unter 86 km ergeben, ebenso Höhenbestimmungen des deutschen Spitzbergen-Observatoriums (1914) und die Messungen bei Bossekop von Krogneß und Vegard (Videnskapsselk. Skrift. Kristiania, Math. nat. Kl. I, Nr. 11, 1914). Also hinsichtlich des Durchdringungsvermögens könnten die Nordlichter recht wohl durch schon bekannte positive Strahlen (α - und H-Strahlen) erzeugt sein. K. Birkeland (Arch. d. sc. phys. et nat. Genève [4], Bd. 41, p. 22, 109, 1916) hat sich neuerlich gegen die Störmersche Anschauung über die Erregung der Nordlichter durch α -Strahlen ausgesprochen.

II. β -, γ - und δ -Strahlen; sekundäre Strahlen; Meßmethodik.

Die Theorie des Ursprunges der β -Strahlen hat einige bemerkenswerte Beiträge erfahren. Paul S. Epstein (Ann. d. Phys. [4], Bd. 20, p. 815—840, 1916) betrachtet auf quantentheoretischer Grundlage die möglichen Elektronenbahnen um den Atomkern. Er kommt zu dem Resultat, daß nicht nur die gewöhnlichen Rotationsbewegungen auf Kreis- oder elliptischen Bahnen möglich sind, sondern auch quantenhaft ausgezeichnete hyperbolische Bahnen, auf welchen es aus dem Atom ins Unendliche austretend als lichtelektrischer Kathodenstrahl oder als β -Strahl in Erscheinung tritt. Die Theorie ist noch nicht vollkommen abgeschlossen, doch schon jetzt gelang es Epstein, daraus unter geeigneter Wahl der Kernladungszahlen β -Strahlengeschwindigkeiten zu berechnen, welche experimentell beobachtet wurden (bis 0,88 Lichtgeschwindigkeit).

Theoretische Betrachtungen über das Zustandekommen der schnellsten β -Strahlen (bis 0,998 der Lichtgeschwindigkeit) hat H. Th. Wolff (Phys. ZS., Bd. 16, p. 416; ausführlicher: Ann. d. Phys. [4], Bd. 52, p. 631—648, 1917) auf Grund des Rutherford-Bohrschen Atommodells angestellt. Er kommt zu dem Ergebnis, daß Elektronen, welche als schnellste β -Strahlen zur Beobachtung kommen, im Atomkern die positive Zentralladung fast mit Lichtgeschwindigkeit umkreisen. Die Anziehung des Kernes verzögert die Emissionsgeschwindigkeit, doch wird dieser Verlust an Bewegungsenergie durch die elektrostatische Abstoßung der Elektronen vermindert, welche den Kern auf größeren Bahnen als der des β -Strahlelektrons ebenfalls mit nahezu Lichtgeschwindigkeit umkreisen. Wolff stellt eine Bedingungsgleichung für das Zustandekommen der maximalen β -Strahlgeschwindigkeiten ($\beta = 0,998 c$) auf, was gewisse quantitative Modifikationen für den Bau des Atomkerns bedingt. Ferner berechnet Wolff den Energieumsatz bei Emission eines β -Strahles sowie die nach dem Relativitätssatz eintretende Massenänderung des Atoms.

In Anlehnung an die Sommerfeldsche Theorie hat J. Kunz (Phys. Rev. [2], Bd. 6, p. 413—418, 1915) eine elektromagnetische Theorie der

γ -Strahlen in anschaulicher Weise entwickelt. Er behandelt insbesondere die Energieausbreitung, findet, daß diese von der Geschwindigkeit des strahlenden Elektrons abhängt und erklärt, wieso die Energie des γ -Strahls in engen Raumwinkeln konzentriert bleiben kann.

Die Entscheidung über die Wellennatur der γ -Strahlen durch Rutherfords und Andrades Reflexionsversuche an Steinsalzkrystallen ist schon im letzten Bericht erwähnt worden (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 38, 1915). Seither ist es E. Rutherford und E. N. da C. Andrade (Phil. Mag. [6], Bd. 28, p. 263, 1914) auch gelungen, die Wellenlängen der harten γ -Strahlentypen von RaC zu ermitteln: sie betragen weniger als $1 \cdot 10^{-9}$ cm. Bei diesen Reflexionsversuchen an Krystallen wurde auch festgestellt, daß das γ -Strahlspektrum von Radium B mit dem charakteristischen Röntgenspektrum des dem RaB isotopen Bleies identisch ist. Für die Theorie der Isotope ist diese Tatsache von fundamentaler Wichtigkeit. Die Fortschritte der Röntgenspektroskopie, deren Behandlung außerhalb des Rahmens dieser Berichte fallen würde, haben unzweifelhaft einen Zusammenhang zwischen Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ und Wellenlänge λ der charakteristischen Röntgenstrahlen erkennen lassen (vgl. den zusammenfassenden Bericht von E. Wagner, Phys. ZS., Bd. 18, p. 437, 1917). W. H. Bragg und S. F. Peirce (Phil. Mag., Bd. 28, p. 626, 1914) sowie Hull und M. Rice (Phys. Rev., Bd. 8, p. 326, 1916) haben derartige Beziehungen in Formeln gekleidet. Rechnet man aus diesen Formeln (vorausgesetzt, daß deren Anwendung auch noch für die viel kurzwelligeren γ -Strahlen erlaubt bleibt) die Wellenlängen der γ -Strahlen von RaC, so erhält man viel kleinere Werte als Rutherford und da Andrade (s. oben) experimentell gefunden haben. Rutherford (British Assoc. Address 6. Oct. 1916, ferner Phil. Mag. [6], Bd. 34, p. 160, 1917) ist daher der Ansicht, daß die beiden gefundenen Wellenlängen von 0,71 und $0,99 \cdot 10^{-9}$ cm nicht den harten γ -Strahlen von RaC entsprechen. Die Wellenlänge dieser Strahlen müßte (nach seinen Versuchen mit härtesten Röntgenstrahlen in Coolidge-Röhren) unter $6 \cdot 10^{-10}$ cm liegen.

E. Rutherford hat ferner eine sehr schöne Begründung des Zusammenhanges zwischen der β - und γ -Strahlenemission entwickelt (Phil. Mag. [6], Bd. 28, p. 305, 1914; Nature, Bd. 95, p. 496—498, 1915), deren Grundgedanken folgende sind: Alle Substanzen, welche ein ausgeprägtes magnetisches β -Strahlen-Linienspektrum besitzen, geben auch intensive γ -Strahlung (z. B. RaC); dagegen liefern sehr schwach γ -strahlende Körper (z. B. RaE) ein fast kontinuierliches β -Strahlen-Spektrum. Es erscheint daher die Emission von γ -Strahlen an das Vorhandensein eines ausgesprochenen β -Linienspektrums gebunden. Bei Versuchen gemeinsam mit H. Robinson und W. F. Rawlinson (Phil. Mag. [6], Bd. 28, p. 281, 1914) fand nun Rutherford, daß, wo nur γ -Strahlen von RaB und RaC auf Metalle auftreffen, das Spektrum der erregten sekundären β -Strahlen teilweise aus ganz definierten Gruppen von β -Strahlen besteht, z. B. für Blei war das erregte β -Strahlenspektrum praktisch identisch mit dem der primären β -Strahlen des RaB. Dies zeigt, daß β -Strahlen, die einem Linienspektrum angehören, offenbar durch Umwandlung von γ -Strahlen in β -Strahlen im radioaktiven Atome selbst entstanden sind. Umgekehrt sind nach Rutherford γ -Strahlen als charakteristische Strahlen der betreffenden Atome anzusehen, welche infolge des Durchganges der primären β -Strahlen durch bestimmte schwingungsfähige

Zentren im Atom hervorgerufen werden. Jede mögliche charakteristische Schwingungsart entspricht dann einem Elektron bestimmter Geschwindigkeit.

Bei Röntgenstrahlen haben die Versuche in den letzten Jahren ergeben, daß ihre Energie E der Frequenz ν und dem Planckschen elementaren Wirkungsquantum (h) proportional ist. Bei Umwandlung eines Röntgenstrahles in einem β -Strahl wird letzterer, wenn kein sonstiger Energieverlust eintritt, die Energie $E = h\nu$ übernehmen. Tatsächlich stimmt diese Beziehung für drei β -Strahlengruppen geringerer Geschwindigkeit bei RaB. Die β -Strahlengruppen hoher Geschwindigkeit bei RaB und besonders bei RaC haben viel höhere Energien als irgendeiner beobachteten Frequenz ν entspräche. Zur Erklärung dieser Diskrepanz macht Rutherford die Annahme, daß hochfrequente γ -Strahlen nicht als Einzelimpulse, sondern als ein Zug von p gleichzeitigen oder rasch aufeinander folgenden Impulse ausgesendet werden, deren jeder die Energie $h\nu$ trägt (p kann die Werte 0, 1, 2, 3... haben, je nach Struktur des Atoms). Die Durchdringungsfähigkeit eines solchen Wellenzuges ist nicht größer als der Frequenz ν des Einzelimpulses entspricht; aber beim Durchqueren von Materie kann es vorkommen, daß ganze Vielfache von $h\nu$, eventuell auch die ganze Energie $ph\nu$ des Wellenzuges auf ein Elektron übergeht, das dann entsprechend viel höhere Geschwindigkeiten annimmt. Später (Phil. Mag. [6], Bd. 34, p. 152—162, 1917) ist Rutherford auf Grund von Versuchen mit sehr harten Röntgenstrahlen bei Coolidge-Röhren von dieser Annahme von γ -Quantenhäufungen wieder abgekommen. Rutherford sagt auch die Existenz einer äußerst harten γ -Strahlung, deren Ursprung in der Erschütterung des Atomkerns selbst liegen muß, voraus; aber eben wegen ihrer Härte dürfte diese Strahlung experimentell z. B. durch Ionisation sehr schwer zu entdecken sein.

Versuche von H. F. Biggs (Phil. Mag. [6], Bd. 31, p. 430—438, 1916) über die Absorption der von γ -Strahlen beim Auftreffen auf Metalle erregten sekundären β -Strahlung sollten Aufschluß darüber geben, ob die Energieübertragung von γ - auf β -Strahlen von der Dicke der von ersteren durchstrahlten Schicht von Materie abhängt, d. h. ob die von den sekundären β -Strahlen übernommene Energie $ph\nu$ und ihre Geschwindigkeit kleiner wird, wenn die primären γ -Strahlen vorher eine absorbierende Schicht passieren. Die Versuche verliefen negativ, d. h. es wurde keine solche Abhängigkeit der Härte der erzeugten sekundären Strahlen gefunden. Biggs Versuche schienen dafür zu sprechen, daß entsprechend Rutherfords oben ausführlich dargelegten ursprünglichen Ansicht eine Häufung von Vielfachen von $h\nu$ des erregenden γ -Strahles auf einen β -Strahl möglich sei.

Rutherford ist aber nun (l. c., 1917) der Ansicht, daß die beobachteten multiplen Relationen zwischen den Energien einiger Gruppen von β -Strahlen auf die Existenz annähernd multipler Beziehungen zwischen den Frequenzen der erregenden γ -Strahlen deuten.

Durch die in früheren Berichten erwähnten Arbeiten von W. Wilson, J. A. Crowther, O. v. Baeyer sowie J. Danysz ist der ungemein komplexe Mechanismus der Absorption der β -Strahlen einigermaßen geklärt worden. Man weiß, daß beim Durchgang durch Materie ein Geschwindigkeitsverlust der β -Teilchen erfolgt. Die mit den gewöhnlichen Absorptionsanordnungen erhaltenen exponentiellen Absorptionskurven sind durchaus nicht, wie man früher glaubte, ein Zeichen der Homogenität der Strahlen, sondern eine Folge der mit zunehmender Schichtdicke wachsenden Zerstreuung.

Durch Zerlegung der Strahlen in Magnetfeldern genau bestimmter Stärke, Ausblendung eines schmalen Bündels und Ausschließung der sog. Reflexion, können sehr homogene β -Strahlengruppen ausgesondert werden. Mit solchen besonders sorgfältig homogen gehaltenen Strahlen hat neuerdings R. W. Varder (Phil. Mag. [6], Bd. 29, p. 725—733, 1915) Absorptionskurven aufgenommen. Die Abnahme der Ionisation mit der Dicke der absorbierenden Schicht erfolgt nach Varder anfangs fast linear. Durch Verlängerung des linearen Stückes bis zum Schnitt mit der die Schichtdicken darstellenden Abszissenachse läßt sich eine Art „Reichweite“ der einzelnen homogenen β -Strahlgruppen definieren. Diese „Reichweite“ steigt mit zunehmender Geschwindigkeit der β -Strahlen zuerst langsam, dann beschleunigt und von $\beta = 0,75$ der Lichtgeschwindigkeit an linear. Substanzen von niedrigem Atomgewicht, z. B. Papier, ergeben für homogene β -Strahlen Absorptionskurven, sie konkav zur Achse der Schichtdicke verlaufen; ein Zeichen, daß die Kurven um so mehr den Bragg'schen Kurven ähneln, je weniger die Zerstreung wirkt.

E. Friman (Ann. d. Phys. [4], Bd. 49, p. 373, 1916) hat die Absorption von β -Strahlen in Gasen untersucht. Er betrachtet im Gegensatz zu den vorher erwähnten Forschern das einfache Exponentialgesetz als das wahre Grundgesetz der Absorption homogener Strahlen, wenn nur die Einflüsse von „Trübungen“ (Zerstreung u. dgl.) ausgeschlossen werden. Aus den gefundenen Exponentialkurven werden die Absorptionskurven der β -Strahlen des UX (die allerdings nicht strenge homogen sind) in Luft, Kohlensäure, Sauerstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u. a. abgeleitet.

Die Absorption von β -Strahlen in Gasen wurde auch von A. Kovarik (Phys. Rev. [2], Bd. 6, p. 419, 1915) studiert. Er bestimmte die Absorptionskoeffizienten der β -Strahlen von RaE, (AcC + AcD), (ThC + ThD), RaD, ThB, AcB und UX in Luft und CO₂ bei Drucken bis zu 20 Atmosphären.

Die Geschwindigkeitsabnahme der β -Strahlen beim Durchgang durch Materie wurde nach der photographischen Methode im Magnetfeld von W. F. Rawlinson (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 627—632, 1915) gemessen. Nach der Bohrschen Absorptionstheorie (vgl. diesen Bericht, I. Kap., S. 3) soll das Produkt $J \cdot \beta^3$ für alle Substanzen annähernd konstant bleiben (J bedeutet die Abnahme der Geschwindigkeit beim Passieren einer Schicht von 10 mg Gewicht pro cm², β das Verhältnis der jeweiligen β -Strahlgeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit). Dies wurde von Rawlinson bestätigt. Das Produkt zeigt, wie schon Bohr vermutete, geringes Abnehmen von Substanzen kleinen Atomgewichts zu solchen hohen Atomgewichts.

A. F. Kovarik und L. W. Mc. Keehan (Phys. Rev., Bd. 6, p. 426 bis 436, 1915) haben die Verteilung der β -Teilchen an der Einfalls- und Austrittsseite der als „Reflektor“ dienenden Metallplatte durch gleichzeitige Zählung derselben an zwei Geigerschen Spitzenzählapparaten (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 36, 1915; Bd. IX, p. 114, 1913) untersucht. Bei fester Stellung der Zählkammern wurde die Reflektorplatte um bestimmte Winkel gedreht und die Abhängigkeit der Zahl der β -Teilchen an der Inzidenz- und Emergenzseite von der Stellung des Reflektors untersucht. Die gefundene Verteilung steht in Einklang mit der Rutherford'schen Theorie der einfachen Zerstreung der β -Teilchen. Bei größeren Schichtdicken sind die durchgelassenen β -Teilchen (Austrittsseite) nach dem Kosinusetz verteilt, ähnlich wie das Licht einer glühenden Platte.

Ebenfalls nach der Spitzenzählmethode haben dieselben Verfasser (Phys. Rev. [2], Bd. 8, p. 574—578, 1916) die magnetischen Spektren von RaD, RaE, sowie von Radium samt Folgeprodukten ausgemessen. Bezüglich der β -Strahlgruppen von RaD—RaE stimmen die Ergebnisse mit den nach der photographischen Methode erhaltenen Resultaten von Hahn und Frl. Meitner überein. Bei Radium ergaben sich Abweichungen gegenüber den Resultaten von Chadwick (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 37, 1915).

Das experimentell scheinbar so einfache, in Wirklichkeit durch Streuung und Sekundärstrahlung aber sehr komplizierte Gebiet der Absorption der γ -Strahlen ist durch die seit dem letzten Bericht erschienenen Untersuchungen endlich einigermaßen geklärt worden.

M. Ishino (Phil. Mag. [6], Bd. 33, p. 129—146, 1917) betrachtet den Energieverlust, den ein paralleles γ -Strahlenbündel in Materie erleidet, als aus zwei Teilen bestehend:

1. Die wahre Absorption (Energietransformation) entsprechend einem Exponentialgesetz mit dem Absorptionskoeffizienten μ und
2. die Ablenkung (Streuung) des Hauptbündels, die in der Schichte dx zu einer Schwächung $J_0 \sigma dx$ entsprechend einem „Streuungskoeffizienten“ σ führt.

Wird die gestreute Strahlung nicht mitgemessen, so beobachtet man $J = J_0 e^{-(\mu + \sigma)d}$ (d = Schichtdicke). Mißt man die gestreute Strahlung mit (was allerdings zur Gänze schwer möglich ist, da man dann auch die nach rückwärts gestreute Strahlung berücksichtigen müßte), so erhält man $J = J_0 e^{-\mu d}$. Die Differenz ergibt also den Betrag der gestreuten Energie und außerdem kommt man zur Kenntnis der Koeffizienten μ und σ einzeln. Nach diesem Verfahren hat Ishino mit einem ziemlich engen parallelen γ -Strahlbündel (ausgeblendet durch einen Bleiblock mit engem Kanal) Absorption und Streuung ermittelt. Letztere begrifflicherweise nur zum Teil, soweit es eben die „nach vorwärts“ gerichtete gestreute Strahlung betraf. Die Massenabsorptionskoeffizienten der primären und gestreuten Strahlen μ/ρ und σ/ρ ergeben sich als halbwegs konstant für einige Metalle.

Unabhängig und gleichzeitig mit Ishino hat K. W. F. Kohlrausch (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 97, 98, 99 und 102; Wien. Anzeiger, 15 Febr. 1917 und Sitz.-Ber. IIa, 126. Bd. S. 442—472, S. 683—730, S. 887—913, Jahrb. f. Rad. u. Elektron. 1917, 4. Heft) in viel weiter ausgreifender und gründlicherer Weise dasselbe Gebiet theoretisch und experimentell behandelt.

Kohlrausch benutzte die schon früher (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 39—40) erwähnte Anordnung, bei der die γ -Strahlen eines im Zentrum einer mit Hg gefüllten Eisenkugel befindlichen Radiumpräparats durch einen äußerst engen Kanal (ca. 1° Öffnungswinkel) austretend erst auf die absorbierende Schicht (in variierten Stellungen), sodann unter eventueller Ablenkung sekundärer β -Strahlen durch ein Magnetfeld in die Ionisationskammer (variable Wandstärke) einfielen. Kohlrausch konnte nachweisen, daß die gewöhnliche harte γ -Strahlung von Radiumpräparaten aus drei Komponenten K_1, K_2, K_3 bestehen, deren Intensitätsverhältnis in seiner Versuchsanordnung 8:6:1 betrug. K_3 entspricht der härtesten γ -Strahlung von Radium B, wird aber schon in einigen Millimetern Blei völlig absorbiert. Die Komponenten K_1, K_2 dagegen stammen beide von RaC. Wenn man

nach Siegbahn (Phys. ZS., Bd. 15, p. 754, 1914) die lineare Beziehung zwischen Massenabsorptionskoeffizienten der charakteristischen Röntgenstrahlen der Elemente und dem Logarithmus ihrer Wellenlänge benutzt, so erhält man für die Wellenlängen dieser beiden γ -Komponenten K_1 und K_2 die Werte 1,39 und $1,74 \cdot 10^{-9}$ cm. Letztere Linie (K_2) ist als eine von K_1 in RaC (Wismut-Isotop) ausgelöste charakteristische Strahlung (α -Linie der K-Serie des Bi) anzusprechen. Der Ursprung von K_1 ist noch nicht geklärt.

Infolge dieser Inhomogenität der γ -Strahlung der Radiumpräparate erfolgt die Absorption erst dann nach einem Exponentialgesetz, wenn die weiche Komponente K_2 (RaB) gänzlich absorbiert ist. Solange das nicht erreicht ist, beobachtet man den wohlbekannteren Härtungseffekt. Die Größe dieser „Härtung“ hängt von der Schichtdicke des Filters und seinem Absorptionsvermögen für die charakteristische K_2 -Strahlung ab. Aus dem Härtungseffekt ließ sich ein Verfahren ausarbeiten, welches gestattet, die Absorptionskoeffizienten für die beiden Strahlengattungen K_1, K_2 aus relativ geringen Schichtdicken zu ermitteln.

Kohlrausch zeigt auch, welche Fehlerquellen bei früheren, experimentell oft sehr exakten Arbeiten z. B. der von Russell und Soddy durch mangelhaften Ausschluß der erregten harten Sekundärstrahlung vorhanden waren. Diese Sekundärstrahlung kompensiert fast völlig die Inhomogenität der Primärstrahlung und täuscht Homogenität (linear-logarithmische Absorptionskurven) vor. Kohlrausch berechnet sodann unter der Annahme, daß nur die K_1 -Strahlung als Erreger wirke, die dadurch erzeugte Sekundärstrahlenverteilung im Halbraum hinter dem Absorber. Diese erweist sich als ebenso hart wie die K_1 -Strahlung. Ihre Intensität nimmt mit wachsendem Atomgewicht ab. Sodann werden die Vorbedingungen zur Ermittlung der wahren Absorptionskoeffizienten angegeben. Hierbei wird als „absorbiert“ jede Energie betrachtet, die nicht mehr in der ursprünglichen Strahlrichtung auftritt.

Die harte (K_1)-Strahlung von RaC erfüllt sehr gut das Gesetz der Konstanz des Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ für alle 30 untersuchten verschiedene Elemente zwischen den Atomgewichten 12 und 208, für die K_2 (dem Wismut charakteristische) -Strahlung des RaC schwankt μ/ρ erheblich. Sehr interessant ist der Anstieg von μ/ρ von der Atomnummer 80 an bis zu einem Maximum bei Bi selbst.

Kohlrausch gibt auch eine Reihe von Absorptionskoeffizienten für Flüssigkeiten an.

Durch seine Arbeiten gänzlich überholt ist eine Untersuchung von B. Keetmann (Ann. d. Phys. [4], Bd. 52, p. 709, 1917), auf die daher nicht näher eingegangen werden kann.

Auch H. Richardson (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 91, p. 396—404, 1915) hat die γ -Strahlenabsorption von RaB und RaC untersucht, konnte aber keine der gefundenen Strahlentypen mit einer charakteristischen Strahlung identifizieren.

Die Erregung von γ -Strahlen durch β -Strahlen an Metallen, welche schon der Analogie mit der Röntgenstrahlenerregung durch Kathodenstrahlen von Interesse ist, hat zuerst J. A. Gray nachgewiesen (vgl. diese Fortschr., Bd. VI, p. 213, 1912). Er fand, daß die Durchdringungsfähigkeit

der erregten γ -Strahlung sehr stark mit dem Atomgewicht des von den primären β -Strahlen „Radiators“ ansteigt. J. Chadwick (Phil. Mag. [6], Bd. 24, p. 594) und H. Starke (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1033) gelang der Nachweis der Erregung von γ -Strahlen durch β -Strahlen von RaC bzw. Mesothor. H. Richardson (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 90, p. 521, 1914) konnte zeigen, daß die β -Strahlen von RaB und RaC beim Auftreffen auf Schwermetalle sehr starke charakteristische Strahlen der L-Serie des betreffenden Elements erzeugen. Die Identität der durch β -Strahlen erregten γ -Strahlung mit der charakteristischen Röntgenstrahlung des getroffenen Elements wurde ebenfalls sehr deutlich durch Jadwiga Szmidt (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 220—224, 1915) erwiesen, welche die Absorption der durch β -Strahlen von RaE an Fe, Ni, Cu, Zn, Ag und Sn erzeugten γ -Strahlung (Emergenzstrahlung) bestimmte und mit der der entsprechenden charakteristischen Strahlung der K-Serie des betreffenden Elements gleich fand. An der Inzidenzseite wurde die durch β -Strahlung erregte γ -Strahlung nach einer (weiter unten besprochenen) Zählmethode von V. F. Hess und R. W. Lawson (Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 670—674, 1916; Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 93) nachgewiesen und ihrer Absorption nach (bei Platin) mit der K-Serie der charakteristischen Strahlung identifiziert.

Die Erregung weicher γ -Strahlen durch α -Strahlen (s. Chadwick, diese Fortschr., Bd. IX, p. 124) hat in letzter Zeit auch eine sehr wichtige Analogie gefunden: M. Wolfke (Ber. d. schweizer. Naturforsch.-Ges., 11. Sept. 1917, Zürich; Phys. ZS., Bd. 18, p. 479) konnte nach der photographischen Methode zeigen, daß durch Kanalstrahlen an Zinn und Blei durchdringende Strahlen vom Typus der L-Serie dieser Elemente hervorgerufen werden.

Wir wenden uns nun zur Besprechung der Methoden zur Zählung von α - und β -Teilchen. Die von Geiger angegebene „Spitzen“-Methode (vgl. diese Fortschr., Bd. IX, p. 114; Bd. XI, p. 36) wurde von J. E. Shrader (Phys. Rev. [2], Bd. 6, p. 292—302, 1915) einer sehr sorgfältigen praktischen Erprobung unterzogen. Die Auslösung der Entladung an scharfen Spitzen gelingt in Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure ebenso wie in Luft. Bei positiver Aufladung des Zählers sind höhere Potentiale erforderlich. Auch A. F. Kovarik und L. W. Mc. Keehan (s. oben S. 8) haben wertvolle Erfahrungen mit der Spitzenmethode mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Methode jedenfalls recht gut brauchbar ist, doch haben die feinen Spitzen oft recht beschränkte Lebensdauer. Stahlnadeln halten sich länger als Pt-Spitzen.

Die Rutherford-Geigersche Methode zur Zählung der α -Teilchen, welche bekanntlich darauf beruht, daß durch Ionenstoß in geeigneten elektrischen Feldern die Einzeleffekte eintretender α -Teilchen derart gesteigert werden, daß sie bequem elektrometrisch meßbar werden, wurde von V. F. Hess und R. W. Lawson (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 90; Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 285—338, 1916) so ausgebaut, daß nun auch β - und γ -Strahlen deutlich meßbare Einzeleffekte (Stöße) liefern. Dadurch ist eine neue Methode zum direkten Nachweis der β - und γ -Strahlen — durch Zählung der von ihnen erzeugten Ionisationseffekte gegeben. Die Größe der an einen durch einen Xylol-Alkoholwiderstand zur Erde abgeleiteten Einfadenelektrometer ablesbaren Einzelablenkungen (Stöße) konnte durch Druck- oder Spannungsvariation bei Füllung der Zählkammer mit sorgfältig getrockneter, staubfreier Luft bis zu 7 Volt gesteigert werden. Die Ausschläge der β - und γ -Strahlen sind gleich groß. Die Wirkung der

letzteren ist eine indirekte: die Zählung der γ -Strahlen erfolgt durch Zählung der einzelnen von ihnen ausgelösten sekundären β -Teilchen. Auch bei Abwesenheit eines γ -Strahlers wird eine restliche kleine Zahl von Stößen (ca. 12 pro Min.) beobachtet, die zum Teil von der allgemeinen durchdringenden Strahlung, zum Teil vielleicht auch von einer geringen spezifischen Eigenstrahlung des Kupfers der Ionisationskammer herrühren. Die beobachteten γ -Strahleffekte (Stoßzahl pro Zeiteinheit) sind genau reproduzierbar und proportional der angewendeten Radiummenge. Man kann daher auch nach dieser Methode Radiumpräparate vergleichen. Die Abhängigkeit der Stoßgröße von den Versuchsbedingungen wurde genau untersucht und endlich auch zur Illustration der Brauchbarkeit dieser Zählmethode nach derselben Absorptionsmessungen ausgeführt. Die nach der γ -Strahl-Zählmethode erhaltenen Absorptionskoeffizienten sind von den nach der gewöhnlichen Ionisationsmethode gemessenen Koeffizienten nicht verschieden. In einer zweiten Arbeit (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 92; Wien. Sitz.-Ber., II a, Bd. 125, p. 585—612) wendeten Hess und Lawson dieselbe Methode zur Ermittlung der Zahl der γ -Strahlen von RaB und RaC an. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, welches die Sekundärstrahlen der Umgebung auszuschließen gestattet und nach diesem Verfahren Absorptionsmessungen an den primären γ -Strahlen in Blei und Glas durchgeführt. Durch Extrapolation der Kurven auf Schichtdicke Null (unabgeschirmtes Ra-Präparat) wurde berechnet, daß beim Zerfall ein Atom RaB praktisch gleichviel γ -Strahlen ausendet wie ein Atom RaC und ferner, daß die absolute Zahl der γ -Strahlen von der mit 1 g Ra im Gleichgewichte stehenden RaB- bzw. RaC-Menge, die sekundlich ausgesendet wird, etwa ein- bis zweimal so groß ist wie die der α -Strahlen. In einer dritten Mitteilung (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 93; Wien. Sitz.-Ber., II, Bd. 125, p. 661—674, 1916) legen Hess und Lawson die Verwendbarkeit ihrer Methode auch zur Zählung von β -Teilchen dar. Die Methode hat gegenüber der Geigerschen Spitzenmethode den Vorteil, daß der Zählapparat dauernd brauchbar bleibt. Es wurden mittels derselben die Erscheinungen der „Reflexion“ von β -Teilchen an Metallen (Abhängigkeit vom Atomgewicht) und die Erregung von γ -Strahlen durch β -Strahlen studiert.

Der Mechanismus der Auslösung der δ -Strahlen wurde von J. C. McLennan und C. G. Found (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 491—502, 1915) genauer erforscht. Sie setzten frisch polierte Zinkflächen in einem hoch-evakuierten Rohre den α -Strahlen aus und fanden, daß pro α -Teilchen schätzungsweise drei Elektronen ausgelöst werden. Bei länger dauernder Bestrahlung wird die Elektronenemission der Zinkoberfläche kleiner (analog der lichtelektrischen Ermüdung). Stellt man im höchsten Vakuum durch Kondensation von Zinkdämpfen vollkommen luftfreie Zinkflächen dar, so zeigen diese keine Elektronenemission beim Auftreffen von α -Strahlen. Die δ -Strahlen scheinen daher vorzugsweise an der von Metallen fast untrennbaren, adsorbierten oberflächlichen Gasschicht auszugehen.

H. A. Bumstead (Phys. Rev., Bd. 8, p. 715, 1916) zeigte sodann, daß beim Auftreffen von α -Partikeln auf Metallen neben den δ -Strahlen auch Elektronen viel höherer Geschwindigkeit (bis zu $2,7 \cdot 10^9$ cm/sec), also sekundäre β -Strahlen erregt werden. Es scheint, daß die δ -Strahlen größtenteils erst durch Zwischenwirkung dieser sekundären β -Strahlen ausgelöst werden. Auch innerhalb der Gase müssen sich derartige Effekte zeigen. Der Durch-

messer der Ionenkolonnen der α -Strahlenbahnen ist, wie man gefunden hat, erheblich größer als es der freien Weglänge der Ionen selbst entspricht. Bumstead konnte durch Photographien der Bahnen der α -Teilchen in Luft und Wasserstoff nach der Wilsonschen Methode zeigen, daß diese Verbreiterung durch Erregung der oben erwähnten β -Strahlen im Gase selbst entlang der Bahn der α -Partikel bewirkt wird.

Daß die Lumineszenz von radioaktiven Salzen mit der Zeit abnimmt, ist schon lange bekannt. J. W. T. Walsh (Proc. Roy. Soc. Lond., 14. Juni 1917; Nature, Bd. 99, p. 358) drückt nach Rutherford bei praktisch konstanter Radioaktivität einer Leuchtmasse deren Lumineszenzabnahme durch eine Exponentialformel aus und prüft deren Gültigkeit. Abweichungen treten auf für längere Zeiträume, z. B. ein Jahr, und zwar scheint sich die Intensität der Lumineszenz dann einem konstanten Endwert zu nähern. B. Walter (Deutsche opt. Wochenschr., 1915/16, Nr. 37 u. 39) gibt eine Darstellung der bisherigen Verwendung der Sidotschen Blende mit radioaktiven Beimengungen zu technischen Zwecken mit bemerkenswerten praktischen Verbesserungsvorschlägen. Bei stark leuchtendem Zifferblatt einer mit Leuchtmasse versehenen Uhr wurde die Helligkeit photometrisch zu etwa 10^{-6} H.K. bestimmt.

P. Ludewig (Phys. ZS., Bd. 17, p. 145, 1916) hat einen Apparat angegeben, welcher aus einer Reihe von hintereinander geschalteten Gefäßen besteht, deren Entleerung sich in abgestufter Weise vollzieht und zur Demonstration der Mengen und Zerfallsverhältnisse, z. B. bei RaEm bis RaD, eine anschauliche Analogie bietet.

G. Hoffmann (Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig, p. 434, 1915) hat das von ihm angegebene hochempfindliche Elektrometer weiter verbessert (s. diese Fortschr., Bd. VI, p. 207, 1912). Es gestattet, Elektrizitätsmengen, die von der Ionisierung nur eines α -Teilchens herrühren, noch zu messen. Bei Registrierung der Stellung der Elektrometernadel läßt sich z. B. die ruckweise Aufladung durch einzelne α -Teilchen sehr schön von der kontinuierlichen Aufladung durch Volumionisation (durchdringende Strahlung) trennen. Die Methode dürfte zur Feststellung etwaiger minimaler Eigenaktivitäten von Metallen noch sehr wertvolle Dienste leisten.

A. Becker (Sitz.-Ber. d. Heidelb. Ak. d. Wiss., A, 25. Abh., 1914), hat einen Zusatzapparat zu seinem Emanometer angegeben, wodurch eine automatische Messung des Emanationsgehaltes von Emanatorien ermöglicht wird.

K. Prziham (Elster-Geitel-Festschr., Braunschweig, p. 221—224, 1915) beschreibt einige sehr schöne Demonstrationsversuche an Salmiaknebel mit Hilfe seines Apparats zur Sichtbarmachung der Reichweite der α -Teilchen (vgl. diese Fortschr., Bd. VI, p. 209, 1912).

W. Bothe (Phys. ZS., Bd. 16, p. 33—36, 1915) hat eine Anordnung zur Bestimmung des Radiumgehalts schwach aktiver Substanzen nach der γ -Strahlenmethode angegeben: Die Messung erfolgt nach der Entlademethode in einem Zylinderkondensator, dessen Innenelektrode ein Hohlzylinder ist, dessen Inneres mit der zu prüfenden, gepulverten Substanz ausgefüllt wird. Eine Verlängerung der Innenelektrode trägt das Goldblattsystern, dessen Entladung mit Mikroskop und Okularmikrometer beobachtet wird. Zum Vergleich wird ein schwaches Radiumnormalpräparat (ca. 0,01 mg) ins Innere

des Hohlzylinders eingebracht. Substanzen mit Radiumgehalt von 10^{-8} g pro cm^3 können noch auf ca. 10 % genau gemessen werden. Die Absorption der γ -Strahlen in der Eigenschicht der zu prüfenden Substanz wird empirisch in Korrektur gezogen.

J. Moran (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 660—664, 1917) gibt gelegentlich eines Vergleiches einer älteren Rutherford-Boltwoodschen Radiumnormallösung bzw. einer daraus hergestellten Verdünnungslösung mit nach dem neuen Standard hergestellten Normallösungen an, daß durch Auskochen der Normallösungen diese verdorben werden (Radium scheint auszufallen). Zusatz reiner Salzsäure behebt jedoch den Übelstand.

Colville S. Lind (Journ. of Ind. and Engin. Ch., Bd. 7, Nr. 5, p. 406; Nr. 7, p. 1024, 1915) berichtet über die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zur Messung des Emanationsgehaltes von Radiumlösungen und die Schmelzmethode nach den Erfahrungen des American Bureau of Mines. Ferner beschreibt er ein Emanationselektroskop mit bequem auswechselbarer Ionisationskammer, wie es für technische Zwecke erforderlich ist.

III. Spezielle Physik der Radioelemente.

Durch Beobachtung der Nachbildung von Radium in Uranlösungen seit 1905 (in einer neuen Reihe seit 1909) wurde von F. Soddy zuletzt gemeinsam mit Miss A. F. R. Hitchins (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 209—219, 1915) festgestellt, daß Ionium das einzige langlebige Zwischenprodukt zwischen Uran und Radium ist. Das Anwachsen des Radiums in den Uranlösungen erfolgt, so wie es der Theorie entspricht, proportional dem Quadrat der Ansammlungszeit. Setzt man die mittlere Lebensdauer des Radiums mit 2375 Jahren an, so folgt für die des Ioniums der Wert 10^5 Jahre.

Stefan Meyer (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 88; Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 191—199, 1916) hat die Lebensdauer des Ioniums auf ganz anderem Wege ermittelt: aus den Hönigschmidschen Atomgewichtsbestimmungen an reinem Thor und an Ionium-Thoriumgemisch (dargestellt aus Pechblende) läßt sich der Ioniumgehalt des vorliegenden Gemisches zu 29,2 % bestimmen. Sodann wurde der Sättigungsstrom bekannter Mengen dieses Ioniumsalzes in möglichst dünner Schicht ermittelt und nach Korrektur wegen der Reichweiteverschiedenheit mit der Sättigungsstromstärke von 1 mg Ra ohne Zerfallsprodukte relationiert. Setzt man die mittlere Lebensdauer des Radiums zu 2500 Jahre an, so folgt die des Ioniums zu $1,45 \cdot 10^5$ Jahre. Dieser Wert ist aus verschiedenen Gründen als oberer Grenzwert, der von Soddy angegebene als untere Grenze anzusehen.

Die Lebensdauer des Ioniums erscheint dadurch schon innerhalb ziemlich enger Grenzen definiert. Nebenbei berechnete St. Meyer auch den möglichen Mesothorgehalt der aus St. Joachimsthaler Pechblende hergestellten internationalen Radium-Standardpräparate. Er fand, daß pro 1 g Radium nur $5,6 \cdot 10^{-8}$ g Mesothor in den Standards vorhanden sein können. Sowohl die α - wie auch die γ -Wirkung dieser Spuren bleiben von der Größenordnung 10^{-5} des Radiums, sind also unbedingt vernachlässigbar.

A. Piccard (Arch. d. scienc. phys. et natur. Genève, Bd. 44, p. 161, 1917) hat zur Erklärung einiger Unstimmigkeiten, z. B. der Diskrepanz

zwischen dem gefundenen Atomgewicht des Urans (238,2) und dem rechnungsmäßig aus der Zerfallstheorie sich ergebenden Atomgewicht

$$- \text{Ra (226)} + 3\alpha\text{-Partikel} = 238,0,$$

die sehr zweckmäßige Hypothese aufgestellt, daß neben Uran I und Uran II noch ein langlebiges Isotop „Actino-Uranium“ existiere (Atomgewicht etwa 240), aus welchem das Uran Y und somit die ganze Actiniumfamilie entstehe. Dadurch wird auch die recht mißliche Annahme einer zweiten Art des α -Zerfalls beim Uran (nämlich desjenigen, der zum UY führen sollte), überflüssig. Die Erhöhung des Atomgewichts des Urans um 0,2 Einheiten über 238 erklärt sich dann durch Beimengung des isotopen Actino-Urans.

Die im II. Kapitel besprochene Methode zur indirekten Zählung von γ -Strahlen von V. F. Hess und R. W. Lawson ermöglicht es, äußerst geringe Radiummengen bis herab zu etwa 10^{-6} g durch ihre γ -Strahlwirkung zu messen. Nach dieser Methode haben Stefan Meyer und R. W. Lawson (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 94; Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 723—733, 1916) die innerhalb $7\frac{1}{2}$ Jahren aus Ionium gebildeten Radiummengen bestimmt. Daraus ergibt sich die Lebensdauer des Radiums zu 2500 Jahren, die Halbwertzeit 1730 Jahre.

Frl. Ellen Gleditsch (Sill. Amer. Journ. of Scienc., Bd. 41, p. 112 bis 124, 1916; vgl. auch B. Boltwoods Bericht hierüber, Science, Bd. 42, p. 851—858, 1915) hat bei vier verschiedenen Uranmineralien (Uraninit aus Nordkarolina, Kleveit und zwei Brögeriten) den Radiumgehalt ermittelt, das Ionium quantitativ abgetrennt und die Nachbildung des Radiums daraus längere Zeit verfolgt. Bei den vier Proben ergaben sich für die Halbwertzeit des Radiums die Werte 1836, 1780, 1640 und 1670 Jahre.

A. Becker und P. Jannasch (Jahrb. d. Rad. u. Elektron., Bd. 12, p. 1—34, 1915) haben bei reiner St. Joachimsthaler Pechblende den Uran- und Radiumgehalt möglichst sorgfältig bestimmt. Letzterer wurde sowohl nach dem Schmelzverfahren wie nach der Lösungsmethode ermittelt. Das Verhältnis Radium: Uran ergab sich nach der Lösungsmethode zu $3,383 \cdot 10^{-7}$, nach dem Schmelzverfahren $3,415 \cdot 10^{-7}$. Letzterer Wert wird als der endgültige betrachtet. Die erhaltene Zahl ist um ca. 2% höher als der Heimann-Marckwaldsche Wert (vgl. diese Fortschr., Bd. IX, p. 128, 1914). Becker und Jannasch sind der Meinung, daß bei der Lösungsmethode, welche auch von Marckwald und Frl. Heimann verwendet wurde, ein wenn auch geringer Einfluß von unlöslichen Abscheidungen und Sulfatbildungen auf die Emanationsabgabe stets vorhanden sei.

Eine Fehlerquelle anderer Art bilden die Verschiedenheiten, die sich bei der Verwendung sehr kleiner Erzproben ergeben. Darauf haben S. C. Lind und C. F. Whittemore besonders aufmerksam gemacht (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 36, p. 2066, 1914).

Das Verfahren der Extraktion von Uran und Radium aus Carnotit, welches in großem Maßstabe vom American Bureau of Mines verwendet wird, wurde von Ch. L. Parsons, R. B. Moore, S. C. Lind und O. C. Schaefer ausführlich beschrieben (Bull. 104, Dept. of Interior; Bureau of Mines, Washington 1915). Bemerkenswert ist hierbei die Reduktion sulfathaltiger Zwischenprodukte durch Kohle.

Die Absorption der Radiumemanation in Kohle wurde von mehreren Seiten neuerdings untersucht. R. Wachsmuth und M. Seddig (Elster-

Geitel-Festschr., Braunschweig, 1915, p. 47) haben eine Modifikation der experimentellen Anordnung hierzu angegeben, welche eine Art Kombination der statischen Methode mit der Strömungsmethode darstellt. Die Emanation wird durch einen möglichst reinen Stickstoffstrom nach gründlicher Trocknung in ein evakuiertes zylindrisches Gefäß geleitet, welches gleichzeitig zur Ionisationsmessung eingerichtet ist, so daß die vorhandene Emanationsmenge im Strommaß angegeben werden kann. Sodann läßt man diese Menge samt dem Stickstoff langsam in das Absorptionsgefäß überströmen, dessen unterer Teil mit frisch bei 500° geglühter Kokosnußkohle erfüllt ist; zur Absorption wird die Emanation daselbst bei bestimmter Temperatur drei Stunden stehen gelassen. Und endlich der nicht absorbierte Emanationsrest in einem dem ersten Gefäß analog gebauten Ionisationszylinder gemessen.

Die Versuche, welche von W. Mohr (Ann. d. Phys. [4], Bd. 51, p. 548 bis 576, 1916) ausgeführt wurden, haben unter mannigfachen Schwierigkeiten gelitten. Aus der sehr ausführlichen Beschreibung geht hervor, daß sich manche derselben hätten vermeiden lassen, wenn der Verfasser von vornherein über größere Vertrautheit mit der Technik der elektrostatischen speziell elektroskopischen Messungen verfügt hätte (s. z. B. p. 566). Die Absorption der Radiumemanation durch Kokosnußkohle wurde innerhalb des Temperaturintervalls -182 bis $+500^{\circ}$ untersucht; es ergibt sich eine stetige Absorptionskurve, fallend mit steigender Temperatur. Die prozentischen Absorptionswerte für eine und dieselbe Temperatur ergaben sich als unabhängig von der Gesamtmenge (Konzentration) der beteiligten Emanation. Die Verwendung von reinem Stickstoff zur Mitführung der Emanation ergab sich als sehr wesentlich, da bei hohen Temperaturen die Anwesenheit von Sauerstoff chemische Reaktionen mit der Kohle und Veränderungen ihrer Oberflächenbeschaffenheit (Sinterung) eintreten.

A. Debiere (Ann. d. Phys. [9], Bd. 3, p. 18—61, 1915) hat durch fraktionierte Kondensation besonders reine Radiumemanation hergestellt, deren Verhalten nun nach verschiedenen Richtungen näher untersucht wurde. Das Volumen der Emanationsmenge einer Curie wurde zu $0,605 \text{ mm}^3$ gefunden. Die von Ramsay u. a. beobachteten spontanen Volumschwankungen unbekannter Herkunft wurden auch von Debiere bemerkt; bei der gereinigten Emanation sind sie jedoch schon erheblich geringer. Der Zerfall der reinen Emanation bei Atmosphärendruck wurde gleich gefunden wie bei den bisherig benutzten geringen Partialdrucken. Die Abnahme der Wärmentwicklung der Emanation wurde mit einem Eis calorimeter beobachtet; sie erfolgte genau nach der Zerfallskonstante der Emanation.

In einer zweiten Arbeit (Ann. d. Phys. [9], Bd. 3, p. 62—96, 1915) hat Debiere die Dichte der Emanation mit der des Sauerstoffs bei sehr kleinen Drucken nach der Bunsenschen Auströmungsmethode ermittelt. Daraus berechnet sich das Atomgewicht der Emanation zu 221 (mit einer Fehlergrenze von 2%), in guter Übereinstimmung mit dem nach der Zerfallstheorie berechneten Werte (222,0). Die Methode wurde auch auf die Thoriumemanation angewendet, ergab aber wegen deren Kurzlebigkeit nur einen Größenordnungswert (200).

W. Duane (Phys. Rev. [2], Bd. 5, p. 311—314, 1915) hat für medizinische Zwecke Emanationspräparate hergestellt, bei denen die gereinigte Emanation in sehr kleinen Röhren eingeschmolzen wird. Das Verfahren ist praktisch wichtig.

A. Fleck (Phil. Mag. [6], Bd. 29, p. 337—362, 1915) hat die Bedingungen für die Kondensation der Emanationen des Radiums und Thoriums bei verschiedenen Drucken eingehend untersucht. Die Kurve, welche die Abhängigkeit des kondensierten Prozentsatzes von der Temperatur darstellt, hat bei Radiumemanation zwei relative Maxima (bei -75° und -161°). Das erstere scheint auf Störungen im Wasserdampf hervorgerufen zu sein. Mischungen der beiden Emanationen können keinesfalls durch fraktionierte Kondensation getrennt werden. Bei hohem Vakuum bleibt im Emanationsrohr auch bei der Temperatur der flüssigen Luft noch 0,09 % der Emanation im gasförmigen Zustande. Wenn man ein Emanationsröhrchen mittels eines Korkes zur Hälfte in flüssige Luft getaucht, darin schwimmen läßt, so zeigt sich gerade oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche ein sehr heller Lumineszenzring, dessen Lage nicht von der Lagerung des aktiven Niederschlags oder von einer elektrischen Ladung der Glaswand bedingt ist.

St. Loria (Wien. Sitz.-Ber., Bd. 124, p. 829—841, 1915) hat in Rutherfords Laboratorium vor Kriegsausbruch ebenfalls über ähnliche Fragen zu arbeiten begonnen und teilt die vorläufigen Resultate der nun abgebrochenen Arbeit mit. Die Verflüchtigung der kondensierten Thorium- und Radiumemanation beginnt bei nahezu derselben Temperatur (-164°). Bei höheren Temperaturen eilt die Radiumemanation bezüglich der Verflüchtigung voran. Bei -125° ist praktisch alle Emanation in gasförmigem Zustande.

G. Jaeger (Wien. Sitz.-Ber., Bd. 124, p. 287, 1915) leitet aus der hydrostatischen Grundgleichung einen Ausdruck für die Löslichkeit α' von der Form $\alpha' = e^{-\frac{A}{RT}}$, wo A die Arbeit bedeutet, welche die Oberflächenkräfte leisten, um 1 Mol. des Gases aus der Flüssigkeit in den Dampf zu bringen. Derselbe Ausdruck läßt sich, wie Jaeger zeigt, auch aus molekular-kinetischen Betrachtungen ableiten. Die von St. Meyer (vgl. diese Fortschr., Bd. IX, p. 130) entwickelte Formel, welche die Abhängigkeit der Löslichkeit der Radiumemanation und anderen Gasen von der Temperatur darstellt, wurde von G. Jaeger modifiziert, wodurch z. B. erreicht wird, daß die Löslichkeit bei der kritischen Temperatur des Wassers gleich 1 wird, wie es die Theorie verlangt. Die Prüfung der Jaegerschen Formel an den Koflerschen Bestimmungen für Radiumemanation bis 91° zeigt, daß sie ebenso gut die Beobachtungen wiedergibt wie die St. Meyersche Formel.

Elisabeth Róna (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 213, 1917) führte eine sorgfältige Neubestimmung der Diffusionskonstante der Radiumemanation in Wasser und Alkohol usw. durch. Daraus ergibt sich nach Einstein-Smoluchowskis Formel der mittlere Atomdurchmesser der Radiumemanation zu $S = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-8}$ cm. Dadurch erscheint die Unstimmigkeit älterer Messungen (Wallstabe) erwiesen, welche einen viel zu hohen Wert geliefert hatten.

J. Patkowski (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 91; Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 363—382, 1916) untersuchte die relativen Mengen von radioaktivem Niederschlag, die sich auf verschiedenen Metallstäben in emanationshaltiger Luft absetzen:

1. wenn der zu untersuchende Stab ebenso wie der Vergleichsstab (Silber) geerdet war,

2. wenn letzterer geerdet, der Versuchsstab aber isoliert war und
3. wenn beide Stäbe auf dieselbe positive oder negative Spannung (220 Volt) geladen waren.

Bei geerdeten Stäben ergaben sich merkliche Verschiedenheiten der abgeschiedenen Mengen (größter Unterschied zwischen Al und Ag 14 %). Bei positiver Ladung wurden dieselben Verschiedenheiten gefunden, bei negativer Ladung waren selbstverständlich etwaige Unterschiede durch die enormen Mengen des durch Feldwirkung abgelagerten RaA vollkommen überdeckt. Die Anordnung der Metalle nach der Menge des abgesetzten aktiven Niederschlags entsprach qualitativ der Voltaschen Spannungsreihe. Mit einem ähnlichen Effekt scheinen sich auch E. Sarasin und Th. Tommasiera (Compt. rend., 21. Febr. 1916; Nature, Bd. 97, p. 51, 1916) beschäftigt zu haben (hiervon liegt derzeit nur eine höchst unklare Inhaltsangabe vor).

Mit der Untersuchung des radioaktiven Rückstoßes haben sich wieder eine Reihe von Forschern beschäftigt. Wenn ein Atom von der Masse M zerfällt und ein α -Teilchen (Masse m , Geschwindigkeit v) aussendet, so erleidet das zurückbleibende Restatom ($M-m$) einen Rückstoß, dessen Geschwindigkeit V dem Satze der Erhaltung der Bewegungsgröße $(M-m) \cdot V = m v$ entspricht. H. P. Walmsley und W. Makower (Phil. Mag., Bd. 29, p. 253—258, 1915) ließen nun die α -Partikel von RaA und den Strom der Rückstoßatome aus RaA durch ein und dasselbe Magnetfeld (Feldstärke H) gehen. Der Krümmungsradius der Bahn des Rückstoßatoms ist $\frac{(M-m)V}{H \cdot e}$,

der des α -Teilchens $\frac{m v}{2 H e}$ (wegen seiner doppelten Ladung). Somit muß, da die Zähler gleich sind, der Krümmungsradius des Rückstoßatoms genau doppelt so groß sein wie der des α -Teilchens. Diese Beziehung wurde für das Rückstoßatom aus RaA nach der photographischen Methode innerhalb zwei Promille experimentell bestätigt gefunden. (Die Stellen des Auftreffens der Rückstoßatome aus RaA konnten nur aus der photographischen Wirkung des Folgeproduktes RaC erkannt werden.)

Da bei diesen Versuchen neben dem abgelenkten Streifen entsprechend den α -Strahlen von RaA auch der Streifen der α -Strahlen des am Drahte nachgebildeten RaC auf den Platten sichtbar wird, führt eine Ausmessung dieser auch zu einem exakten Vergleich der Geschwindigkeit der α -Strahlen von RaA und RaC. Die Resultate wurden von N. Tunstall und W. Makower (Phil. Mag. [6], Bd. 29, p. 259—260, 1917) mitgeteilt. Für α -Strahlen von RaA ergibt sich $v = 1,690 \cdot 10^9$ cm/sec, wenn man für die α -Strahlen von RaC den direkt bestimmten Wert $v = 1,922 \cdot 10^9$ cm/sec nach Rutherford und Robinson zugrunde legt. Der gefundene Wert steht in sehr gutem Einklang mit dem nach der Geigerschen Formel aus der Reichweite berechneten Werte $v = 1,693 \cdot 10^9$ cm/sec.

Nachdem bisher alle Versuche, die Wirkung radioaktiver Rückstoßatome direkt photographisch nachzuweisen, wegen ihrer leichten Absorbierbarkeit und geringen Geschwindigkeit mißlungen waren, wurde von zwei Seiten dieses Problem neuerlich in Angriff genommen. Wood und Steven (Proc. Phys. Soc. Lond., 27. Apr. 1915) versuchten die photographische Wirkung der Rückstoßatome aus RaF mit Hilfe fast gelatinefreier Schumann-

Platten im Magnetfeld nachzuweisen. Die Versuche verliefen negativ. Dagegen gelang es A. B. Wood und W. Makower (Phil. Mag. [6], Bd. 30, p. 811—815, 1915) auf Schumann-Platten im Magnetfeld schwache photographische Eindrücke von Rückstoßatomen aus RaC (also RaD-Atomen) zu erhalten, welche darauf hinweisen, daß ihre Ladung, ebenso wie die des frisch gebildeten RaB-Atoms eine einfache, positive Elementarladung ist.

L. Wertenstein (Compt. rend., Bd. 161, p. 696—699; Compt. rend. Soc. Scienc. Varsovie, Bd. 8, p. 340, 1915) findet einigermaßen im Gegensatz hierzu durch Untersuchungen im elektrischen und magnetischen Felde bei höchstem Vakuum (mittels der Molekularpumpe von Gaede), daß die RaD-Atome im Augenblick ihres Entstehens negativ geladen sind. Doch geht ihre Ladung schon bei sehr geringem Druck über Null in eine positive über. Es müßte demnach letztere erst durch nachträgliche Abgabe von Elektronen seitens des RaD-Atoms etwa bei Zusammenstoß mit Gasmolekülen die positive Ladung des RaD-Atoms entstehen. Wertenstein fand auch, daß die Rückstoßatome am Beginne ihrer Bahn mehrmals stärker ionisieren wie die α -Strahlen.

Es ist klar, daß, wenn man durch Exposition in Emanation die A-Produkte auf einer Metallplatte ansammelt, durch Rückstoß die Hälfte der frischgebildeten B-Produkte in das Metall hineingehämmert wird, so daß z. B. die beobachteten α -Strahlen der daraus gebildeten C-Atome aus sehr verschiedenen Schichttiefen kommen und daher sehr verschiedene Geschwindigkeiten aufweisen. Um die mittlere Tiefe des Eindringens der Rückstoßatome in Metallen zu bestimmen, hat T. Godlewski (Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 137—147, 1916) sehr dünne, für α -Strahlen durchlässige Metallfolien in Thoriumemanation einseitig aktiviert, sodann die aktive Seite mit einer gleich dicken Folie überdeckt und durch Auflegen weiterer Folien die Absorption der α -Strahlen sowohl auf der einen wie auf der anderen Seite untersucht. Die Aktivität, gemessen von der inaktiven Seite der Folie her, erwies sich stets als etwas höher. Aus den Absorptionskurven ergab sich die mittlere Tiefe des Eindringens in Aluminium $0,4 \mu$, in Zinn $0,7 \mu$. Der beobachtete Effekt muß tatsächlich durch das Eindringen der Rückstoßatome erzeugt sein, denn bei elektrolytisch auf Folien abgeschiedenen ThB—ThC-Präparaten konnte er nicht bemerkt werden. Möglicherweise wird die mittlere Eindringungstiefe durch eine Art von Legierungsvorgang noch erheblich vergrößert, denn nach Wertenstein beträgt die Reichweite des Rückstoßatoms RaB z. B. in Silber nur $0,02 \mu$.

Durch Bestimmungen der Wirksamkeit des Rückstoßes hat W. Makower (Phil. Mag. [6], Bd. 32, p. 226—229, 1916) das Verhältnis der Reichweiten der Rückstoßatome von RaA und RaC zu $0,626$ bestimmt. Die Reichweiten der α -Partikel dieser beiden Substanzen ergeben das Verhältnis $0,72$. Der Unterschied der Reichweiten der Rückstoßatome von RaA und RaC ist also größer als der der α -Partikel.

Frl. Lise Meitner (Phys. ZS., Bd. 16, p. 272—276, 1915) hat die bisher nur photographisch nachgewiesenen β -Strahlen von RaD nunmehr auch elektroskopisch messen können. Sie sind außerordentlich weich (sogar noch weicher als α -Strahlen). Der Nachweis gelingt nur bei ganz reinen RaD-Präparaten mittels α -Strahlenelektroskop, da die geringsten Spuren von RaE oder RaF den Effekt vollkommen überlagern. Frl. Meitner entwickelt

weiter die Ansicht, daß die Absorption der β -Strahlen nicht in einer Geschwindigkeitsabnahme, sondern durch Hemmung (Steckenbleiben) jedes Elektrons in je einem einzigen Atom des Absorbers bestehe. Nachdem inzwischen der Nachweis des Geschwindigkeitsverlustes bei Absorption der β -Strahlen experimentell erbracht worden ist, sind die angeführten Schlüsse nicht mehr stichhältig (vgl. II. Kap., p. 8).

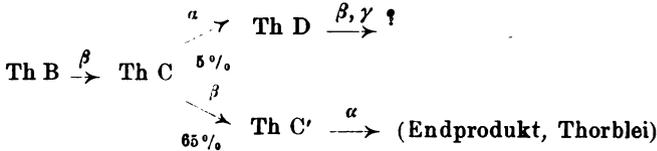
Bei Polonium hat R. W. Lawson (Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 124, p. 509—516, 1915; Mitteil. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 80) anlässlich der Bestimmung der Bragg'schen Kurven in Wasserstoff abnorme Anstiege des Ionisationsstromes beobachtet. Die beobachteten Effekte können am ehesten gedeutet werden durch Annahme einer Verbindung von Polonium mit Wasserstoff, welche durch den in Luft infolge der starken α -Strahlung ionisierten Sauerstoff leicht zersetzt wird und bei gewöhnlicher Temperatur relativ hohen Dampfdruck besitzt.

Stefan Meyer und F. Paneth (Mitteil. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 96; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 125, p. 1253—1260, 1916) haben nach der γ -Strahlenmethode den Zerfall eines anfangs etwa 10 mg Ra äquivalenten Radiothorpräparats verfolgt. Aus den durch zwei Jahre fortgesetzten Messungen folgte, daß der bisher angenommene Wert für die Halbwertzeit (2 Jahre) des RdTh zu hoch ist. Es ergab sich dieser Wert zu 1,85 bis höchstens 1,90 Jahre. In vortrefflicher Übereinstimmung hiermit fand B. Walter, ebenfalls nach einer γ -Strahlenmethode an zwei Präparaten als Mittelwert der Halbwertzeit $T = 1,88$ Jahre (Phys. ZS., Bd. 18, p. 584—585, 1917).

Die Halbwertzeit von Thoriumemanation und Actiniumemanation wurde neuerdings von R. Schmid (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 103; Wien. Anzeiger, 12. Juli 1917) nachgeprüft. Nach verschiedenen Methoden ergab sich übereinstimmend für Th-Emanation $T = 54,5$ sec, für Ac-Emanation $T = 3,92$ sec. Die Genauigkeitsgrenzen werden vom Verf. auf ein- bis zweihundertstel sec geschätzt.

Stanisl. Loria (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 83; Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 124, p. 1077—1088, 1915) hat mittels eines Quarzapparats, an dessen Bodenfläche das betreffende radioaktive Präparat angebracht war, die Verdampfung des RaC und ThC in Luft untersucht. Innerhalb des Quarzapparats war ein Quarzrohr angebracht, das mittels fließenden Wassers gekühlt war, so daß sich an seiner Bodenfläche das im elektrischen Ofen verdampfte C-Produkt ansammeln konnte. Loria fand, daß die Verdampfungskurven von RaC und ThC praktisch zusammenfallen. Die Verdampfung beginnt bei 770° . Bei 1150° sind 95 % des C-Produkts von der Platinoberfläche verdampft. Die Ansicht von Barratt und Wood, daß die beiden α -strahlenden Bestandteile des komplexen ThC durch Verdampfen getrennt werden können, wurde widerlegt. Elektrolytisch abgeschiedene C-Produkte sind schwerer zu verdampfen.

Aus diesen Verdampfungsversuchen zieht Loria (Phys. ZS., Bd. 17, p. 6—9, 1916) den Schluß, daß das von Barratt und Wood (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 70, 1915) vorgeschlagene Schema der Verzweigung der Thoriumreihe nicht richtig ist. Das von Marsden und Darwin schon früher angegebene Schema



entspricht sowohl den Folgerungen der Isotopentheorie hinsichtlich der Einreihung dieser Radioelemente ins periodische System als auch den oben erwähnten Resultaten Lorias am besten.

A. B. Wood (Phil. Mag. [6], p. 702—710, 1915) hat durch Ablenkung im Magnetfeld die Geschwindigkeit der beiden α -strahlenden Bestandteile des ThC (Reichweiten 5,0 und 8,6 cm) mit der des RaC verglichen. Es ergibt sich für die α -Strahlen von ThC (Reichweite 5 cm) die Geschwindigkeit $1,71_4 \cdot 10^9$, für die von ThC' (R = 8,6 cm) $2,06 \cdot 10^9$ cm/sec.

Gelegentlich einer Untersuchung eines sehr starken aktiven Thoriumniederschlags nach der Szintillationsmethode haben Rutherford und A. B. Wood (Phil. Mag. [6], Bd. 31, p. 379—386, 1916) α -Teilchen gefunden, deren Reichweite mehr als 11 cm in Luft betrug. Genauere Versuche zeigten daß zwei Gruppen dieser außergewöhnlichen α -Teilchen vorhanden waren, die eine mit der Reichweite 11,3 cm (bei 760 mm Druck und 15°C .), die andere mit 10,2 cm. Die relative Zahl der α -Partikel von den beiden Gruppen zusammen ist sehr gering und beträgt nur etwa $\frac{1}{10\,000}$ der Gesamtzahl der α -Partikel von ThC. Die Teilchen mit 11,3 cm Reichweite sind hierbei etwa doppelt so häufig vertreten als die mit 10,2 cm Reichweite.

Diese neuen α -Partikel übertreffen die bisher bekannten schnellsten α -Teilchen von ThC' mit 8,6 cm noch um bedeutendes an Geschwindigkeit. Nach der Geigerschen Beziehung müßte die Lebensdauer der Atome, denen sie entstammen, nur 10^{-13} sec bzw. 10^{-16} sec betragen. Rutherford und Wood schreiben diese neuen Produkte dem ThC zu. Es ist daher anzunehmen, daß die Atome von ThC vier verschiedene Zerfallsmöglichkeiten besitzen (mit α -Partikel von 5,0, 8,6, 10,2 und 11,3 cm Reichweite, von denen die beiden letzteren prozentual am spärlichsten vertreten sind).

IV. Spezielle Chemie der Radioelemente.

Zuerst seien hier wieder einige theoretische Arbeiten besprochen. Die Fortschritte in der Erkenntnis über die Bedeutung der Ordnungszahlen bzw. der Atomnummern für die Charakteristik der chemischen Elemente haben einige Modifikationen bei der Einordnung derselben ins periodische System notwendig gemacht. Auf die Schwierigkeiten, die der Einordnung der radioaktiven Elemente und insbesondere der Isotopen begegnen, hat speziell F. P. Venable (Science, Bd. 41, p. 509, 1915) aufmerksam gemacht. W. D. Harkins (Proc. Nat. Ac. of Sc., Washington, Bd. 2, p. 216, 1916) gibt ein Modell des periodischen Systems (Schraubenlinie), welches den neuen Anschauungen über Isotopie Rechnung trägt.

Am übersichtlichsten aber ist wohl die Anordnung, welche St. Meyer und E. v. Schweidler („Radioaktivität“, Verl. Teubner, p. 278—279, 1916; s. auch Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 78; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 124, p. 249, 1915) angeben.

Sichergestellt ist, daß dem Helium (A.G. 4) und vielleicht auch dem Wasserstoff (A.G. 1) eine wichtige Rolle beim Aufbau der Atome der schwereren Elemente zerfällt. Von vielen Forschern ist auch bemerkt worden, daß die Atomgewichte der geradewertigen Elemente sich annähernd durch $4n$ ($n = 1, 2, 3, 4 \dots$) die der ungeradewertigen durch $(4n - 1)$ darstellen lassen.

Auf die Bedeutung der Kernladungszahl (Ordnungszahl) im Sinne der Atomtheorien von Rutherford, Bohr, Nicholson u. a. für die Chemie der Elemente hat insbesondere A. van den Broek (Elster-Geitel-Festschr., Braunschweig, Vieweg & Sohn, p. 428—434, 1915) hingewiesen. Das Atomgewicht ist nicht stets gleich der doppelten Ordnungszahl. An bestimmten, der Periodizität entsprechenden Stellen des Systems findet eine sprunghafte Zunahme der Atomgewichte über die doppelte Ordnungszahl hinaus statt. Beim Zerfall werden diese weiteren (nicht die den Ordnungszahlen entsprechenden) α - und β -Teilchen wieder abgeschleudert.

van den Broek (Nature, Bd. 97, p. 479, 1916) glaubt aus der Tatsache, daß für eine Reihe von Elementen die Differenzen der Atomgewichte gleich 16 sind und daß man speziell für Uran und Radiumemanation die dazwischen liegenden Umwandlungen (4 α -Strahler, 2 β -Strahler) genau kennt, schließen zu können, daß im Atomkern eine Art Proto-Sauerstoffatom (= 4 α -Teilchen + 2 β -Teilchen) einen konstituierenden Atombestandteil darstellt.

Bei der Thorium- und Actiniumreihe folgen von Radiothor bzw. Radioactinium angefangen nacheinander 4 α - und 2 β -Umwandlungen, worauf dann wieder α -Strahlung eintritt. Einer Erniedrigung des Atomgewichts um 16 Einheiten entspricht dann einer Erniedrigung der Ordnungszahl um 6 Einheiten. Wenn man dieses Aufbauschema als allgemein gültig annimmt, so lassen sich, wie van den Broek (Phys. ZS., Bd. 17, p. 206—262, 1916) zeigt, alle chemischen Elemente in dieses hypothetische Schema einreihen, wobei die Gruppenzugehörigkeit der einzelnen Elemente und ihrer Isotopen mit den wirklichen Daten gut übereinstimmen. Die $(4\alpha + 2\beta)$ -Regel van den Broeks ist aber durchaus nicht ausnahmslos erfüllt: schon bei der Uran-Radiumreihe sind beträchtliche Abweichungen vorhanden.

Auf die Beziehung zwischen den Eigenschaften radioaktiver Atome und ihrer Kernladungszahl bzw. Atomnummer hat F. Sanford (Phys. Rev. [2], Bd. 5, p. 152, 1915) hingewiesen.

Schon im letzten Bericht (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 72, 1915) wurde über die Meinungsverschiedenheiten berichtet, welche sich zwischen G. v. Hevesy und F. Paneth einerseits, K. Fajans andererseits hinsichtlich der Auffassung der Isotopie entwickelt hatten. Die Ansicht von v. Hevesy und Paneth ist, daß ein Gemenge zweier isotoper Elemente vom thermodynamischen Standpunkt aus selbstverständlich als ein Gemisch zweier verschiedener Stoffe betrachtet werden muß, daß aber der von Fajans daraus gezogene Schluß, ein Metall könne gegen die Lösung eines Isotops keine definierte Potentialdifferenz haben, falsch ist (Phys. ZS., Bd. 16, p. 45—51, 1915). Sie zeigen, daß aus der von Fajans gemachten Annahme der Gleichheit der Normalpotentiale der reinen Isotope schon theoretisch die Definiertheit des Potentials Metall-Isotopenlösung folge und weisen die Unrichtigkeit von Fajans Behauptung, daß vor Eintritt der Definiertheit

eine Vermischung der Isotopen stattfinden müsse, auch experimentell für den Fall Pb/RaG nach. K. Fajans (Phys. ZS., Bd. 17, p. 1—4, 1916) hat daraufhin die Definiertheit des erwähnten Potentials zugegeben. Über geringe, noch bestehende Meinungsverschiedenheiten siehe die letztzitierte Arbeit und die Erwiderung von v. Hevesy und Paneth (Phys. ZS., Bd. 17, p. 4—6, 1916).

Durch die Entdeckung der Isotopie entstand die Frage, ob die Definition des chemischen Elements, wie sie bei Chemikern üblich ist, auch heute noch zweckmäßig ist. F. Paneth (ZS. f. phys. Ch., Bd. 91, p. 171—198, 1916) empfiehlt sie im wesentlichen beizubehalten und nur durch die neue Erkenntnis zu erweitern, daß das Atomgewicht eines Elements Schwankungen zeigen könne. Er faßt demnach Isotope nicht als verschiedene Elemente, sondern als Arten eines und desselben Elements auf. Der Hauptvorteil dieser Formulierung besteht darin, daß der Chemiker nach wie vor jeden Stoff, den er durch seine Methoden nicht weiter zerlegen kann, als ein Element ansehen darf.

Gegen diese Auffassung des Elementbegriffes wendet sich K. Fajans (Jahrb. f. Rad. u. Elektron., Bd. 14, p. 314—351, 1917). Er betrachtet Isotope als verschiedene Elemente, da, wenngleich ihre chemische Trennung nicht gelingt, sie doch (theoretisch) durch physikalische kompliziertere Methoden trennbar sein müssen, wenngleich dies praktisch noch in keinem Falle gelungen ist. Fajans spricht demnach von Isotopen als verschiedenen Elementen, die je einem „Elementtypus“ (Plejade) angehören. Diese Auffassung hat natürlich dieselbe Berechtigung und die Streitfrage ist mehr oder minder reine Definitionssache. Die von Fajans im einzelnen vorgebrachten Argumente, z. B. ein Gedankenexperiment zur chemischen Trennung von Bleisotopen werden wohl nicht unwidersprochen bleiben.

Eine eingehende Diskussion der Eigenschaften der isotopen Elemente in festem Zustande wurde von K. Fajans (Elster-Geitel-Festschrift, p. 611 bis 643, 1915) gegeben. Er nimmt an, daß, nachdem die Spektren der Isotopen Pb (207,1) und RaG (206,0) gleich sind, die Eigenschaften der äußeren Elektronen bei isotopen Atomen sehr weitgehend einander gleich sein müssen, was übrigens auch nach den Rutherford-Bohrschen Anschauungen sich begründen läßt. Beim absoluten Nullpunkt müssen die Atomvolumina isotoper Elemente einander gleich sein, also ist die Dichte genau proportional dem Atomgewicht und auch die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte müssen gleich sein. Daraus folgt eine Beziehung zwischen Atomgewicht und Atomschwingungszahl der Isotopen. Wegen der Verschiedenheit der Atomschwingungszahlen müssen die spezifischen Wärmen isotoper Elemente verschieden sein. Für Pb und RaG berechnet Fajans diese Verschiedenheit zu nur $\frac{3}{4}$ %. Ferner diskutiert er die zu erwartenden kleinen Unterschiede im Atomvolumen bei steigender Temperatur, im elektrischen Widerstande und dergleichen sowie die Möglichkeit der experimentellen Feststellung dieser kleinen Differenzen.

F. A. Lindemann (Nature, Bd. 95, p. 7—8, 1915) beschäftigte sich mit ähnlichen Problemen. Er berechnet, daß der Dampfdruck von RaD (A.G. 210) bei 100° C. 2,6 mal geringer sein müsse als der des gewöhnlichen Bleis (207). Eine andere einer experimentellen Prüfung zugängliche Differenz wäre der Unterschied der Schmelzpunkte. Nachdem die Frequenz-

zahlen und nach Soddy auch die Distanzen zwischen den Atomen isotoper Elemente konstant sein müssen, folgt nach Lindemanns Berechnung, daß der Schmelzpunkt des Thorbleis (theoretisches A.G. 208,11) um $3,75^{\circ}$ höher sein muß als der des gewöhnlichen Bleis.

Die Versuche, Isotope durch fraktionierte Krystallisation zu trennen, sind durchwegs fehlgeschlagen. T. W. Richards und N. F. Hall (Amer. Nat. Ac. of Sc. Wash., Bd. 3, Nr. 5; Nature, Bd. 99, p. 400, 1917) versuchten dies an Lösungen von Blei-Isotopen, H. Lachs, M. Nadratowska und L. Wertenstein (Sitz.-Ber. Ges. d. Wiss. Warschau 1916, S. 652) an Uran-I-Uran-II-Lösungen. Aus den durchwegs negativen Resultaten ist zu schließen, daß die Salze isotoper Elemente durchwegs gleiche molare Löslichkeit haben.

Nach den Umwandlungsregeln von Fajans und Soddy (vgl. diese Fortschr., Bd. VII, p. 187, 1913) folgt, daß aus den in der ersten Gruppe des periodischen Systems stehenden Elementen Kalium (A.G. 39,15) und Rubidium (85,45) durch deren β -Umwandlung Elemente der zweiten Gruppe entstehen müssen. Wegen der Nachbarschaft der in der zweiten Gruppe befindlichen Elemente Ca (40,08) und Sr (87,63) schließt H. Lachs (Ber. d. wiss. Ges. Warschau, Bd. 8, p. 145—148, 1915), daß die Umwandlungsprodukte des K und Rb Isotope des Ca und Sr sein müssen und daß in älteren K- und Rb-Mineralien deren Anwesenheit durch Atomgewichtsverschiedenheiten festgestellt werden könnte. Lachs vertritt auch die Ansicht, daß das gewöhnliche Ca bzw. Sr radioaktiven Ursprungs sei, aber von einer Abzweigung einer Zerfallsreihe stamme.

T. R. Merton (Proc. Roy. Soc. Lond., 4. Febr. 1915; Nature, Bd. 94, p. 662, 1915) versuchte, durch besonders sorgfältige Messungen etwaige Wellenlängenunterschiede in den Spektren des gewöhnlichen Bleis und aus Pechblende hergestellten Bleis, wie sie nach der Theorie von Hicks (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 90, p. 356, 1914) besonders für die Dublett und Triplett zu erwarten wären, festzustellen. Die korrespondierenden Linien der Isotopen zeigten jedoch keinerlei Wellenlängendifferenzen innerhalb $0,03 \text{ \AA.E.}$ Ein spezieller Vergleich der Wellenlängen einer Linie im Ultraviolett mittels Interferometer zeigte, daß der Unterschied sogar noch kleiner sein muß als $0,003 \text{ \AA.E.}$

Stefan Meyer (Mitteil. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 77; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 124, p. 187; Elster-Geitel-Festschr., p. 146—160, 1915) hat die magnetische Suszeptibilität der Salze der beiden Isotope RaG und Pb nach der Methode der eisenfreien Wage aufs genaueste verglichen. Die Suszeptibilität der Nitrate von reinstem RaG bzw. Pb ergab sich innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit als vollkommen gleich. Somit stimmen auch die magnetischen Eigenschaften der Atome isotoper Elemente überein und es ist zu schließen, daß der Atommagnetismus keine Kerneigenschaft ist.

Schon bei der Besprechung der Wellenlängenbestimmung der γ -Strahlen (p. 8) wurde erwähnt, daß das γ -Strahlenspektrum des Blei-Isotops RaB mit dem charakteristischen Röntgenspektrum des Bleis übereinstimmt. Diese weitgehende spektrale Identität zweier Isotope im Gebiet der kleinsten Wellenlängen ist noch direkter durch eine neue Untersuchung von M. Siegbahn und W. Stenström (Phys. ZS., Bd. 18, p. 547, 1917) erwiesen worden:

es wurde nämlich auf ein und derselben Platte das Röntgenspektrum (L- und M-Serie) des gewöhnlichen Bleis (207,2) und reinsten RaG (206,06, hergestellt von O. Hönigschmid) übereinander aufgenommen. Als Resultat ergab sich, daß die Spektren der beiden Isotope, soweit es die Genauigkeit der Methode zu beurteilen gestattet, vollkommen gleich sind. Die möglichen Wellenlängendifferenzen können höchstens $5 \cdot 10^{-12}$ cm betragen.

O. Hönigschmid und Stefanie Horovitz (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 84; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 124, p. 1089—1094, 1915) haben, da bisher das Atomgewicht des Urans fast ausschließlich an aus Pechblende dargestellten Uransalzen ermittelt worden ist, nunmehr diese Konstante auch an Uranpräparaten aus dem viel älteren, reinen krystallisierten Uranerz von Morogoro (Deutsch-Ostafrika) bestimmt. Zehn Analysen des Uranobromids ergaben das A.G. 238,159 \pm 0,023 in guter Übereinstimmung mit Hönigschmid's eigenen früheren Bestimmungen an Uran aus Pechblende (238,175).

O. Hönigschmid und Fr. St. Horovitz (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 86; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 125, p. 149—178, 1916; Monatsh. f. Chem., Bd. 37, p. 305—335, 1916) haben auch eine Revision des Atomgewichts des Thoriums durch Analyse des Thor-Tetrabromids ausgeführt. Es ergab sich das A.G. 232,12.

Thorium und Ionium sind Isotope. Letzteres Element muß nach der Zerfallstheorie das A.G. 230, also einen um zwei Einheiten niedrigeren Wert als das Th besitzen. Es muß also möglich sein, direkt durch Atomgewichtsbestimmungen an Ionium enthaltenden Thorpräparaten das Vorhandensein und den Anteil des Ioniums zu ermitteln, ähnlich wie es bei RaG—Pb-Gemischen ausgeführt worden ist (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 71, 1915). Dies ist ebenfalls O. Hönigschmid und St. Horovitz gelungen. Sie fanden (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 87; Wien. Sitz.-Ber., IIa, Bd. 125, p. 179—189; Monatsh. f. Chemie, Bd. 37, p. 335—347; ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 18—23, 1916) bei einem stark ioniumhaltigen Thorpräparat aus dem Wiener Radiuminstitut (hergestellt von Auer v. Welsbach), das Atomgewicht 231,50. Dieses Thorpräparat enthält somit ca. 30% des isotopen Ioniums, dessen Anwesenheit durch das Leuchten und die starke Radioaktivität des Präparats direkt erkennbar wird. Dadurch ist der zweite fundamentale Nachweis von Isotopen auf dem Wege der Atomgewichtsbestimmung erbracht worden.

Nach den Soddy-Fajans'schen Verschiebungssätzen folgt, daß das Endprodukt der Thoriumreihe ein Isotop des Bleis sein muß. Sein Atomgewicht müßte $232,1 - 6 \text{ He-Atome} = 208,1$ sein. Wenn es stabil ist, muß es sich in primären Thor-Mineralien angesammelt haben, und zwar um so mehr, je höher das Alter des Minerals. Die Frage der Stabilität des Th-Endproduktes wird weiter unten diskutiert werden. Hier seien zunächst die wichtigen experimentellen Ergebnisse von Atomgewichtsbestimmungen an Thorblei besprochen.

F. Soddy (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 105, p. 1402, 1914; Nature, Bd. 94, p. 615, 1915) hat aus 33 kg Ceylon-Thorit etwa 80 g reinstes metallisches Blei dargestellt. Da zu erwarten ist, daß die Atomvolumina von Isotopen gleich sind, so müssen die Dichten genau proportional dem Atomgewicht sein. Von diesem Gedanken ausgehend hat Soddy als erster

Dichtenbestimmungen an reinem metallischen Blei des Handels und an Thorblei, zur Bestimmung ihres Atomgewichtsverhältnisses ausgeführt. Für Pb erhielt er 11,3465, für Thorblei 11,376. Nimmt man das Atomgewicht von Pb zu 207,2 an, so folgt für das Soddysche Thorblei das Atomgewicht 207,74. Damit war ein neuer Beweis für die Atomgewichtsverschiedenheiten von Isotopen gegeben. Andererseits spricht auch das Soddysche Resultat ganz entschieden für die Stabilität des Thorbleis.

Soddis Atomgewichtswert für Thorblei ist sodann von O. Höning-schmid (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 161—165, 1917) auf direktem Wege (durch Analyse des Thorblei-Chlorids nach zwei Methoden) in glänzender Weise bestätigt worden; er fand den Wert 207,77 für ein Thorblei, welches ihm von Soddy selbst durch Vermittlung von R. W. Lawson zur Verfügung gestellt worden war. Zu bemerken ist, daß das Ausgangsmaterial Soddis ein 57 % Th und nur 1 % U enthaltender Thorit war, so daß — angenommen, daß das ganze Blei im Thorit radioaktiven Ursprungs ist — 95 % desselben vom Thorium und nur 5 % vom Uran stammen müssen (siehe F. Soddy, Nature, Bd. 98, p. 469).

Soddy selbst hat in der eben zitierten Arbeit eine gravimetrische Nachprüfung seiner indirekten Atomgewichtsbestimmung mitgeteilt, welche gute Übereinstimmung lieferte.

Dadurch ist umgekehrt wieder die Richtigkeit der Annahme der Gleichheit der Atomvolumina der Isotope erwiesen.

Für den Fall der Isotope RaG und Pb ist dieser Nachweis speziell von T. W. Richards und C. Wadsworth (Journ. Am. Chem. Soc. Bd. 38, p. 223 u. 1659, 1916; ferner Proc. Amer. Nat. Ac. of Sc., Bd. 2, p. 505 u. 694, 1916) erbracht worden. Auch sie haben die indirekte Atomgewichtsbestimmung durch Dichtenbestimmung mit Erfolg verwendet und sie fanden für RaG aus norwegischem Cleveit die Dichte 11,273, dagegen für gewöhnliches Pb (207,2) die Dichte 11,337. Daraus folgt für nahezu reines RaG aus Cleveit das A.G. 206,085. Die Atomvolumina von RaG, Pb und australischem Radioblei (RaG—Pb-Gemisch) ergeben sich als gleich (18,28). Radioblei aus Brögerit gab einen Atomgewichtswert von 206,12. Eine Fortsetzung der Arbeiten (Chem. News, Bd. 115, p. 149, 1917) war nicht zugänglich.

K. Fajans und J. Fischler (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 95, p. 284—296, 1916) konnten auch bei gesättigten Lösungen der Nitrate von Bleiisotopen kleine Dichtenunterschiede von der zu erwartenden Größenordnung feststellen. K. Fajans und M. Lambert (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 95, p. 297—339, 1916) haben die Soddysche Methode der relativen Atomgewichtsbestimmung durch Dichtenbestimmungen für gesättigte Bleilösungen weiter ausgebaut. Die Übertragbarkeit der Soddyschen Methode auf Lösungen macht die Voraussetzungen nötig:

1. daß die molare Zusammensetzung der gesättigten Lösungen für die Nitrate der Bleiisotopen gleich ist und
2. daß die in Mol./Liter ausgedrückte Löslichkeit der Nitrate von Bleiisotopen gleich ist.

Die Gültigkeit dieser Voraussetzung wird durch die Versuche bestätigt.

Oechsner de Coninck und Gerard haben (Compt. rend., Bd. 162, p. 252; Bd. 163, p. 514, 1916) Atomgewichtsbestimmungen an Wismut und Blei ausgeführt. Für ersteres erhalten sie 208,5 (internationaler Wert 208,4),

für gewöhnliches Blei 206,98. Letzterer Wert weicht von dem erst jüngst von Baxter kontrollierten allgemein angenommenen Wert (207,2) so stark ab, daß man wohl den Bestimmungen Oechsner de Conincks und Gerards einiges Mißtrauen entgegensetzen muß. Für Blei-RaG-Gemisch aus einem Uranmineral ergab sich 206,71.

Die Frage nach dem Endprodukt der Thoriumreihe bzw. nach der Stabilität des Thorbleis ist nunmehr ihrer Lösung wesentlich näher gerückt worden.

Schon im letzten Bericht (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 74, 1915) wurde erwähnt, daß Holmes und Lawson sowie auch K. Fajans zu dem Schluß gekommen waren, daß Thorblei ein instabiles Element der vierten Gruppe sei, daß durch β -Strahlung in ein Wismutisotop umwandle, welches das stabile Endglied der Thoriumreihe vorstelle. Holmes und Lawson hatten diesen Schluß auf Grund ihrer Analysen des Bleigehalts bzw. des Pb/U-Verhältnisses für eine Reihe von Mineralien gezogen (Phil. Mag. [6], Bd. 28, p. 832, 1914; Bd. 29, p. 302, 1915). Der Bleigehalt der Thormineralien ergab sich im Vergleich zu ihrem Alter so gering, daß der Schluß von Holmes und Lawson der einzig mögliche schien.

Nachdem jedoch das Atomgewicht des Thorbleis (s. Seite 43) von Soddy und Hönigschmid zu 207,77, also erheblich größer als das des gewöhnlichen Bleis (207,2) bzw. des RaG (206,0) gefunden worden ist, kann kein Zweifel bestehen, daß das Thorblei dennoch ein stabiler Körper und das Endprodukt des Thoriums ist.

Die Gründe der Unrichtigkeit der Schlüsse von Holmes und Lawson wurden im Laufe einer Diskussion zwischen Soddy, Holmes und Joly einigermaßen geklärt: Soddy (Nature, Bd. 99, p. 244, 1917) zieht den dualen Zerfall des ThC zur Erklärung heran. Er nimmt an, daß 65 % des ThC durch β - und darauffolgende α -Strahlung des ThC' sich in ein zwar langlebiges, aber im Vergleich zu geologischen Zeiträumen immer noch als instabil zu betrachtendes Bleiisotop verwandele, während der andere Zweig (35 %) nach α - und darauffolgender β -Umwandlung ein stabiles Thorblei liefere. Nimmt man dessen A.G. zu 208, das des RaG zu 206,0 an, so berechnet sich für das Soddysche Thorblei aus Ceylon-Thorit der Wert 207,74 in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem experimentellen Werte. Soddy macht dann für die weitere Umwandlung des instabilen Thorbleizweiges die Annahme, daß es durch eine α - und eine β -Umwandlung zu einem Element der dritten Gruppe (Thallium-Isotop) führe, welches, da in Thormineralien wirklich stets kleine Mengen Thallium vorkommen, dann das zweite stabile Endprodukt der Thorreihe darstelle.

Holmes (Nature, Bd. 99, p. 245, 1917) hält diese Soddysche Hypothese auch vom geologischen Standpunkte aus für eine glückliche Lösung. Joly (Nature, Bd. 99, p. 284, 1917) dagegen wendet ein, daß in Thorit pro 1 g Thorium nach dieser Hypothese $1,2 \cdot 10^{-2}$ g Thallium zu erwarten wären, während der tatsächlich gefundene Thalliumgehalt gerade zur chemischen und spektroskopischen Identifizierung ausreichte, d. h. viel geringer war. Auch müßte sich die Anwesenheit des nach Soddy angenommenen nach ThC' folgenden relativ langlebigen β -Strahlers in den pleochroitischen Höfen der Thormineralien bzw. den Ionisationskurven der Thorprodukte erkennen lassen.

Die Erklärung der Adsorptionserscheinungen von Radioelementen und ihrer Fällungsreaktionen durch F. Paneth bzw. K. Horovitz und F. Paneth (vgl. diese Fortschr., Bd. XI, p. 75, 1915) hat sich durchaus bewährt. Nach dieser Auffassung werden nicht die Ionen im Lösungsmittel, sondern die Valenzbetätigung des Anions im festen Salz für die Adsorption verantwortlich gemacht. Auch das Ausfallen unwägbarer Mengen von Radioelementen ist darauf zurückzuführen. K. Fajans und F. Richter (Ber., Bd. 48, p. 700, 1915) haben diese Anschauungen durch Versuche weiter bestätigt. Sie modifizierten daraufhin die von Fajans und Beer aufgestellte Fällungsregel in folgender Weise: ein Radioelement wird in um so höherem Grade von einem schwer löslichen Niederschlag mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlags ist.

H. Freundlich und H. Kämpfer (Elster-Geitel-Festschr., p. 16—39, 1915; ZS. f. phy. Ch., Bd. 90, p. 681, 1915) haben ihre Beobachtungen über Zurückdrängung der Adsorption weitergeführt. Sie finden, daß Thoriumnitrat imstande ist, UX_1 , das von Kohle bereits adsorbiert worden ist, wieder in Lösung zu bringen, was seine Erklärung darin findet, daß Th ebenso wie das isotope UX_1 die Eigenschaft hat, in die Kohle leicht einzudringen. Da sie weiter gefunden hatten, daß durch eine bestimmte Konzentration eines Fremdstoffes die Adsorption von UX_1 um einen ganz bestimmten Betrag herabgesetzt wird, verwenden sie diese Methode umgekehrt, um aus der Menge des adsorbierten UX_1 auf die Konzentration des Fremdstoffes zu schließen. Die Versuche konnten des Krieges wegen nicht abgeschlossen werden, daher auch einige Punkte noch der Lösung harren.

Es erübrigt jetzt noch, auf die Arbeiten über chemische Wirkungen der radioaktiven Substanzen kurz einzugehen: A. Fernau und W. Pauli (Kolloid-ZS., Bd. XX, p. 1, 1917) haben die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Kolloide (speziell Cerhydroxydsol) studiert. Durch Bestrahlung wird die Viskosität zuerst vermindert, dann aber steigt sie dauernd an und führt, auch nach Unterbrechung der Bestrahlung zur Gallertbildung.

E. Waßmer (Arch. de Genève, Bd. 42, p. 331, 1916) findet, daß durch Radiumemanation zersetztes Wasser stets einen Überschuß von 3—5 % Wasserstoff zeigt, was mit der Ozonisierung des neugebildeten Sauerstoffs zusammenhängt. Die von ihm beschriebene Thermoluminescenz des durch Radiumstrahlen verfärbten Glases ist schon durch mehr als ein Jahrzehnt wohl bekannt und deren Erklärung nach Waßmer wohl entschieden abzulehnen.

M. Bodenstein (ZS. f. Elekt., Bd. 22, p. 53—61, 1916) berichtet über eine von Taylor ausgeführte Untersuchung über Vereinigung von Cl und H. unter Einwirkung von α -Strahlen. Daraus und aus anderen Versuchen entwickelt er eine Theorie dieser Umsetzungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist (ebenso wie bei der Wirkung des Lichts) proportional der Cl-Konzentration und der α -Strahlenintensität, verkehrt proportional der Menge des anwesenden Sauerstoffs.

A. Kailan (Mitteil. aus d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 101; Wien. Sitz.-Ber. 126, S. 741—756, 1917) berichtet über die Reaktionen, welche durch dreijährige Bestrahlung mit β - und γ -Strahlen von 80—110 mg Ra in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff hervorgerufen worden sind. Bei den Reaktionen ist mehr der Luftsauerstoff beteiligt.

W. Duane und G. L. Wendt (Phys. Rev., Bd. 7, p. 689—691, 1916) fanden, daß bei Einwirkung von α -Strahlen aus Wasserstoff eine chemisch-aktive Wasserstoffmodifikation gebildet wird, die jedoch kaum eine Minute nach ihrer Bildung ihre Wirksamkeit wieder verliert und durch Abkühlung des Wasserstoffstromes in flüssiger Luft dem Strome entzogen wird. Der chemisch aktive Wasserstoff geht bei normaler Temperatur mit S, P und As Verbindungen ein.

G. Lockemann und H. Reckleben (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 92, p. 145, 1915) haben Wirkung von Radiumstrahlen auf Gemische von Arsenwasserstoff und Sauerstoff festgestellt.

Bücherbesprechungen.

„*Ernst Abbe.*“ Sein Leben, sein Wirken und seine Persönlichkeit nach den Quellen und aus eigener Erfahrung geschildert von **Felix Auerbach**. Band V der Sammlung Große Männer. Studien zur Biologie des Genies, herausgegeben von **Wilhelm Ostwald**. 512 Seiten mit einer Gravüre und 115 Abbildungen im Text sowie der Wiedergabe von 2 Originalschriftteilen. Leipzig 1918. Akademische Verlagsgesellschaft. 18 M.

Unter den großen deutschen Naturforschern, deren Wirken weit über den Kreis der engeren Fachgenossen sich erstreckt hat, nimmt Ernst Abbe, der Sohn eines einfachen Eisenacher Arbeiters, der sich durch Arbeit, Intelligenz und Verständnis für die Bedürfnisse der Technik zum Begründer der weltbekanntesten optischen Werkstätte aufgeschwungen hatte, und von dem nicht nur auf dem Gebiete der Technik, sondern auch der Sozialpolitik unendlich wertvolle Anregungen für die Gegenwart und Zukunft ausgegangen sind, eine ganz besondere Stellung ein. Man darf dem Biographen Abbes, dem Jenenser Physiker Prof. Felix Auerbach seinen besonderen Dank für dieses große Werk, das auch ihn ehrt, nicht vorenthalten, denn es gibt in der Tat wohl wenige Biographien von Naturforschern, die so sehr geeignet erscheinen, den Gesichtskreis zu erweitern und den Boden für das neue Deutschland, das Abbe in jeder Hinsicht repräsentiert hat, vorzubereiten.

Die Arbeit gliedert sich in mehrere biographische, wissenschaftliche und technische sowie in sozialpolitische Abschnitte, wobei natürlich im einzelnen die Scheidung nicht ganz streng erfolgt ist. Wir lernen Abbes Jugend, sein Studium in Göttingen und Jena, seine kurze aber inhaltreiche Tätigkeit in Frankfurt am Main und seine Dozentenzeit in Jena kennen, die durch die Begründung der mit Carl Zeiß geführten optischen Werkstätte weit eher einen Abschluß erhielt, wie es wohl im ursprünglichen Sinne Abbes gewesen war. Es folgen die gemeinsamen Arbeiten mit Otto Schott über die Gläser, wobei die preußische Regierung ihre finanzielle Mitwirkung nicht versagte, der Ausbau der Optik und die Verwandlung des Privatunternehmens in die Carl Zeiß-Stiftung,

die nur aus dem großartigen Charakter und dem sozialen Verständnis Abbes zu erklären ist, der sich selbst gegen ein verhältnismäßig nicht hohes Gehalt in den Dienst der Stiftung stellte, ohne selbst seinen Namen irgendwie in den Vordergrund zu drängen. Was Abbe für die Universität Jena, die Stadt und das geistige Leben im Großherzogtum Sachsen-Weimar geleistet hat, ist allen Kennern der thüringischen Universitätsstadt bekannt.

Die letzten Jahre Abbes, der am 14. Januar 1905 im Alter von beinahe 65 Jahren gestorben ist, standen leider unter dem Einfluß eines starken Kräfteverfalls in körperlicher und seelischer Beziehung, der durch Überarbeitung besonders in jugendlichen Jahren bei ungünstigen Ernährungsverhältnissen und starkem Tabakverbrauch herbeigeführt wurde. Überblickt man die Entdeckungen Abbes und seine zahlreichen Schriften, so begreift man, daß ein solcher Ausgang eintreten mußte. Man wird dem Verfasser recht geben, wenn er es als gütige Schickung bezeichnet hat, daß Abbe die jetzige Zeit, möge man sie als groß oder furchtbar bezeichnen, nicht erlebt hat, denn für ihn wäre sie kaum das eine, aber in besonderem Maße das andere gewesen. Es sei gestattet auch die Schlußworte der Biographie hier wiederzugeben, die der Hoffnung Ausdruck geben, „daß auch wieder einmal Zeiten anbrechen werden von einer Kulturgestaltung und Arbeitsentfaltung zum Segen der Menschheit, wie sie Abbe sich in großem Maßstabe erträumt und in bescheidenem durch seine persönliche Kraft geschaffen hat“.

H. Großmann.

„*Encyclopädie der technischen Chemie*“. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von F. Ullmann. Bd. V. Essigsäure—Gase, verdichtete und verflüssigte. 737 Seiten mit 294 Abbildungen im Text. 1917. Berlin u. Wien. Urban & Schwarzenberg.

Die Ullmannsche Encyclopädie macht trotz des Krieges gute Fortschritte in ihrem Erscheinen, was im Interesse der Verbreitung dieses wertvollen Sammelwerkes sehr erfreulich erscheint. Der vorliegende fünfte Band enthält wiederum eine Reihe von sehr eingehenden Darstellungen wichtiger Kapitel der technischen Chemie, die von ersten Fachleuten bearbeitet worden sind, die ihre Gebiete theoretisch und praktisch gründlich beherrschen. Erwähnt seien besonders die Abschnitte über Essigsäure von Klar, Explosivstoffe von Brunswig, keramische Farben von F. Singer, Färberei von E. Grandmougin, künstliche Farbstoffe von E. Noelting, pflanzliche Farbstoffe von G. Cohn, Fermente von A. Bach, Fette und Öle von A. Eisenstein, Fettsäuren von F. Goldschmidt, Feuerungsanlagen von Dosch, Feuerwerkerei von K. Utescher, Filmfabrikation von Bonwitt, Galvanotechnik von Stockmeier und verdichtete und verflüssigte Gase von E. B. Auerbach.

H. Großmann.

Roth, W. A. — „*Die siegreiche Technik Deutschlands*“. Heft der Flugschriften des Bundes deutscher Gelehrter und Künstler. 36 Seiten. 1918. Berlin. R. Habbing. 0,40 M.

In der Einleitung zu der vorliegenden kleinen Schrift bemerkt der Verfasser, daß trotz aller Warnungen und Zensurverbote noch immer zu viel geschrieben und erzählt werde, da die Feinde auf alle Weise von uns lernen möchten. Sicherlich ist an dieser Ansicht etwas Wahres, wenn

es auch schwer fallen dürfte, im einzelnen genau anzugeben, inwieweit auch während des Krieges der Wissenschaft und der Technik in ihren Mitteilungen Schranken auferlegt werden können. Denn es kann natürlich auch kommen, daß eine ursprünglich rein wissenschaftliche Mitteilung erst im Laufe der späteren Entwicklung große Bedeutung für die Technik gewinnt. Wenn der Referent daher auch allgemein lange nicht soweit gehen möchte wie der vielleicht etwas allzu vorsichtige Verfasser, so möchte er andererseits auch nicht unterlassen, auf die Vorzüge der kleinen Schrift hinzuweisen, die in einer zwar sehr knappen aber doch sehr klaren und vor allem leicht verständlichen Schilderung der großen Fortschritte der chemischen Technik in Deutschland während des Krieges bestehen. Hoffentlich kommt die Zeit recht bald, wo man in der Lage sein wird, manche Fragen etwas eingehender zu behandeln und auch dadurch einen nützlichen Einfluß auszuüben, denn man vergesse auch im Kriege niemals, daß auf die Dauer auch in der Technik nach dem Kriege etwas mehr mit dem System der Geheimnistuerei gebrochen werden muß, wenn man das Maximum an Leistung erzielen will, woran gerade Deutschland in seiner schwierigen Lage auf das höchste interessiert erscheint.

H. Großmann.

„*Auskunftsbuch für die chemische Industrie*“, herausgegeben von H. Blücher. Zehnte verbesserte und vermehrte Auflage. Kriegsausgabe. 1557 Seiten. 1918. Veit & Co., Leipzig. 26 M.

Die vorliegende Kriegsausgabe des bekannten und allgemein geschätzten Blücherschen Nachschlagewerkes weist die gleichen Vorzüge auf wie die früheren Ausgaben, denen gegenüber sie allerdings in manchen technischen Kapiteln eine größere durch die Verhältnisse bedingte Zurückhaltung in den näheren Angaben über neuere Fortschritte aufweist. Trotzdem wird die neue Auflage in weiten Kreisen sehr lebhaft begrüßt werden, wo man sich schon seit Jahren gewöhnt hat, den „Blücher“ bei allen möglichen wirtschaftlichen und technischen Fragen zu Rate zu ziehen. Sehr dankenswert erscheint es besonders, daß auch in der neuen Ausgabe die wichtigsten Patente auf den verschiedenen Gebieten und auch die Bezugsquellen angegeben sind. Die Preise der Chemikalien dürften ja wohl nur in beschränktem Maße als genau und der Wirklichkeit im Kriege entsprechend anzusehen sein, da ja im In- und Auslande auch in der chemischen Industrie eine starke Preiserhöhung stattgefunden hat, deren Ende noch nicht abzusehen ist. Jedenfalls darf man aber dem Herausgeber und dem Verlag für ihren Unternehmungsgeist danken, der allen Schwierigkeiten zum Trotz die Neuausgabe ermöglicht hat, die hoffentlich bald von einer „Friedensausgabe“ abgelöst werden kann.

H. Großmann.

Chemische Gleichgewichts- und Geschwindigkeitslehre.

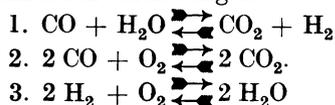
(Bericht über das Jahr 1917.)

Von

Prof. Dr. R. Kremann.

A. Gleichteilige Gleichgewichte.

Von Untersuchungen über gleichteilige Gleichgewichte, deren Teilstoffe in gasförmiger Formart vorliegen, ist vor allem die Arbeit von L. Ubbelohde und R. Anwandter (Journ. f. Gasbel., Bd. 60, p. 225—232) zu erwähnen. Die in der gewöhnlichen Flamme sich abspielenden Vorgänge sind durch die umkehrbaren Gleichungen:



ausdrückbar. Durch Unterdruck werden die Gleichgewichte 2 und 3 in dem Sinne beeinflusst, daß der Ablauf der diesbezüglichen Vorgänge im Sinne einer Volumvermehrung begünstigt wird. Das heißt unter Unterdruck wird die Spaltung der Kohlensäure und des Wasserdampfes zunehmen. Ferner sinkt mit abnehmendem Druck die Zahl der Moleküle in der Raumeinheit, wodurch auch die Geschwindigkeit dieser Vorgänge abnehmen dürfte. Beide Ursachen werden also die obigen Vorgänge stark verzögern. Es ergab sich, daß der Höchstwert der Entzündungsgeschwindigkeit von Kohlenoxydluft bei theoretischer Mischung von 42 cm/sec bei 760 mm Druck auf 60 cm/sec bei 300 mm Druck steigt und bei tieferen Drucken wieder sinkt, z. B. auf 47 cm/sec bei 173 mm. Mit fallendem Druck wird die Einstellung des Gleichgewichtes 1 mm über dem Innenkegel schlechter. Bei 760 mm ist die theoretische Mischung von Kohlenoxydluft bis zu 26 % CO₂ verbrannt, bei 162 mm nur bis zu 5 % CO₂. Dementsprechend hat die Flamme bei 760 mm einen calorimetrischen Wärmegrad von 2020°, bei 162 mm nur einen solchen von 730°. Der wahrscheinliche Wärmegrad ist bei 760 mm um etwa 300° niedriger als der calorimetrische. Mit fallendem Druck wird dann dieser Unterschied wahrscheinlich immer kleiner, bis schließlich bei etwa 140 mm beide Wärmegrade einander gleich werden. Unterhalb 140 mm Druck kann der großen Unvollkommenheit der Verbrennung halber im gewöhnlichen Brenner keine Flamme mehr erhalten werden. Mit steigender Vorwärmung des Frischgases wird die Verbrennung schlechter und dementsprechend auch die Gleichgewichtseinstellung. Die Nachverbrennung über dem Innenkegel wird mit fallendem Druck immer umfangreicher. Bei niedrigen Drucken verbrennt der größte Teil des Gases oberhalb des sichtbaren Teiles des Innenkegels (oberhalb der leuchtenden Zone). Der Höchst-

punkt des Wärmegrades liegt bei den Unterdruckflammen nicht dicht über dem Innenkegel, sondern 5—7 mm davon entfernt. Bei Drucken von 400 mm begann die leuchtende Zone meßbare Dicke zu zeigen: bei 400 mm Druck etwa 0,3 mm, bei 200 mm etwa 1,6 mm und bei 145 mm etwa 2,7. Es ist nicht experimentell festgestellt, ob diese Erscheinung durch eine eigentliche Verdickung der Zone oder durch die Oscillation einer äußerst dünnen Zone hervorgerufen wird. Unter gewöhnlichen Umständen verbrennt das theoretische CO-Luftgemisch im Innenkegel nur bis zu ca. 26 % CO₂.

Nach W. D. Treadwell (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 177—179) läßt sich der Festwert des Gleichgewichtes beim „Deaconprozeß“ durch die Formel:

$$\log K_p = \frac{6034}{T} - 6,972 \text{ zwischen } 300^0 \text{ und } 1800^0 \text{ gut ausdrücken.}$$

Was die Gleichgewichte in Lösungen anbelangt, so hat Karl Jellinek (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 169—212) auf Grund der van der Waalschen Anschauungen unter den folgenden zwei Annahmen eine kinetische Theorie der verdünnten Lösungen durchgeführt:

1. Die Volumina des reinen flüssigen Lösungsmittels und des aufzulösenden festen Stoffes addieren sich zum Volumen der verdünnten Lösung.
2. Die Volumkorrektionsgröße der verdünnten Lösung setzt sich additiv aus den beiden Volumkorrektionsgrößen zusammen, die dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff zugeschrieben werden müssen.

Aus diesen beiden Annahmen folgt kinetisch die Gleichheit des Wärmepdruckes von reinem Lösungsmittel und verdünnter Lösung bei gleichen äußeren Bedingungen von Druck und Wärmegrad. Aus dieser Folgerung lassen sich dann das van t'Hoffsche Gesetz $Pv = RT$ und die Gesetze der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunkterniedrigung kinetisch ableiten.

Zur Erforschung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Teilstoffen von Lösungen kann bekanntermaßen die Messung der inneren Reibung von Lösungen mit Erfolg herangezogen werden. So weist z. B. Svante Arrhenius (Biochem. Journ., Bd. 11, p. 112—133) darauf hin, daß die von ihm empirisch gefundene Formel über die Abhängigkeit der Zähigkeit

$$\log \eta = \Theta c$$

eine bessere Übereinstimmung gibt als die Formel von Einstein:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \Phi)$$

Meist ist die Zähigkeit viel höher als es das Einsteinsche Gesetz verlangt. Die logarithmische Formel gilt sowohl für wahre Lösungen als für Pseudolösungen (Emulsionen, Suspensionen), Abweichungen von ihr werden durch chemische Änderungen, die bei der Verdünnung eintreten, bedingt. Von solchen Veränderungen sind die folgenden möglich:

1. Das Lösungsmittel kann assoziiert sein und seine gehäuften Moleküle können durch Zusatz des gelösten Stoffes gespalten werden. Dieser Vorgang vermindert die Zähigkeit. Auch Temperaturerhöhung übt einen solchen spaltenden Einfluß mit Verminderung von Θ aus.
2. Eine Spaltung des Moleküls des gelösten Stoffes hat entgegengesetzten Einfluß, so daß die Zähigkeit sich erhöht.
3. Häufungen zwischen Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels erhöhen die Zähigkeit. In diesem Falle vermindert der spaltende Einfluß erhöhter Wärmegrade Θ in obiger logarithmischer Formel.

Wie C. Drucker (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 287—319) ausführt, steht die innere Reibung eng mit Oberflächeneigenschaften im Zusammenhang. Die Fluidität flüssiger Stoffe steht, soweit das vorhandene Zahlenmaterial Schlüsse erlaubt, in nahezu linearer Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck. Die Fluidität von flüssigen Zweistoffgemischen entspricht, sofern die durch die Bewegung bewirkte Veränderung des Häufungsgrades nicht ins Gewicht fällt, einer linearen Mischungsformel auch dann, wenn gegenseitige chemische Bindung erfolgt. In einem solchen Falle ist statt der binären eine ternäre oder gegebenenfalls eine höhere Formel anzusetzen. (Es handelt sich also auch hier nur um eine Interpolationsformel, die nichts über die Verbindungsfähigkeit der Komponenten aussagen soll und kann.) Sei hingegen der Häufungsgrad oder der Verbindungszustand empfindlich gegen die bei der Bewegung erfolgende Volumänderung, so könne eine Mischungsformel überhaupt nicht aufgestellt werden. Die Änderung der Fluidität mit dem Wärmegrad gestattet — analog der thermodynamischen Ableitung der Verdampfungswärme aus dem Dampfdruck — eine Wärmetönung zu berechnen, die der Schmelzwärme nahe liegt und sehr häufig praktisch mit ihr gleich ist. W. Herz zeigt (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 99, p. 132—136), daß die absolute Fluidität, das ist der reciproke Wert der inneren Reibung in c. g. s.-Einheiten, von wässrigen Lösungen der Haloidsalze des Kaliums und Ammoniums nur bei höheren Gehalten eine geradlinige Abhängigkeit vom spezifischen Volumen der Lösung zeigen, da die innere Reibung bei niedrigen Gehalten einen Geringswert zeigt. Eine theoretische Behandlung des osmotischen Druckes, die auch den spezifischen Eigenschaften der gelösten Substanz und im Falle der Osmose auch den besonderen Eigenschaften der halbdurchlässigen Substanz mehr Rechnung tragen soll, hat F. Tinker (Phil. Mag. [6], Bd. 33, p. 428—450) unternommen. Betrachtet werden die Teildrucke von Lösungsmittel und gelöster Substanz innerhalb der Lösung sowie im Dampfraum, die idealen und nichtidealen Lösungen, der osmotische Strömungsvorgang, die Bedingungen des osmotischen Gleichgewichtes und der Zahlenwert des osmotischen Druckes. Nach E. Beckmann und O. Liesche (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 421—432) läßt sich die Gleichung für die Siedepunktserhöhung auch dann anwenden, wenn, wie es z. B. bei einer Lösung von Essigsäure in siedendem Benzol der Fall ist, das Molekulargewicht der gelösten Substanz in Lösung und im Dampf verschieden ist. Außer der Siedepunktserhöhung bedarf man der Kenntnis der Mengenverhältnisse an Essigsäure und Benzol in beiden Phasen. Sind p_1 und p_2 die diesbezüglichen Dampfdrucke von einfachen und doppelten Essigsäuremolekülen, π_1 und π_2 die entsprechenden osmotischen Drucke, so berechnen sich aus den Versuchen die folgenden Gleichgewichtskonstanten:

$$\pi_2/\pi_1 = 1,350, \pi_1/p_1 = 98,64 \text{ und } \pi_2/p_2 = 634,9.$$

Eine auf Destillationsversuchen basierende Molekulargewichtsbestimmungsmethode gibt Edouard Urbain (C. r., Bd. 165, p. 65—67) an. Wenn man ein Gemenge von zwei flüchtigen und nicht mischbaren Flüssigkeiten destilliert, so gilt die Gleichung: $\frac{dp}{p_1 d_1} = \frac{q_1}{q}$ in der d , p und q die Dampfdichte, Dampfdruck und das bei der Destillation in 100 g Destillat übergegangene Gewicht der einen Flüssigkeit, d_1 , p_1 und q_1 die entsprechenden Größen der zweiten Flüssigkeit bedeuten. Sind also d und p bekannt, wenn

z. B. die eine Flüssigkeit Wasser ist und hat man das Verhältnis q/q_1 bestimmt, so kann man, da die Barometerhöhe $H = p + p_1$ ist, für p_1 den Ausdruck $H - p$ einsetzen und d_1 und damit das Molekulargewicht der anderen Flüssigkeit nach der Formel: $M = \frac{28,75 \cdot d \cdot p \cdot q_1}{(H - p) \cdot q}$ berechnen. Besonders gut anwendbar ist die Methode für Kohlenwasserstoffe, wofür Verf. als Beispiel die Bestimmung des Molekulargewichtes von Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Tetrahydrolimonen anführt.

Daß das Gesetz der Massenwirkung auch bei den „diastatischen“ Vorgängen gilt, zeigt Octave Bailly (C. r., Bd. 165, p. 248—250) am Beispiel der zweimolekularen Synthese und Spaltung des β -Methylglucosids nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ unter dem Einfluß der entsprechenden Glucosidasen. Bis zu Alkoholgehalten von 50% stimmen die errechneten und die gefundenen Werte vollkommen, bei höheren Alkoholgehalten innerhalb 2% überein.

Die Umkehrbarkeit des Vorganges: $2 \text{CuJ}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CuJ} + \text{J}_2$ erörtert K. Elbs (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 147—148). Bei der Einwirkung von KJ auf CuSO_4 -Lösung ist das Gleichgewicht stark zugunsten der rechten Seite verschoben und kann man durch Wegnahme des freien Jods, etwa mit Thio-sulfat den Vorgang zu einem quantitativen von rechts nach links machen. In der umgekehrten Richtung von rechts nach links läßt sich der Vorgang durchführen, wenn man durch Bildung gehäufte Moleküle die Cupriionen wegfängt. So geht z. B. ein durch Fällung eines Kupfersalzes mit Kaliumjodid hergestelltes Gemisch von ausgefälltem Cuprojodid, freiem Jod und wenig Cuprijodid durch Zusatz von Ammoniumoxalat als Ammoniumcuprioxalat in Lösung.

B. Ungleichteilige Gleichgewichte.

Was zunächst die ungleichteiligen Gleichgewichte anlangt, in denen die gasförmige Formart eine bestimmende Rolle spielt, so sei der von E. Ariès (C. r., Bd. 163, p. 737 u. Bd. 164, p. 477—480) aufgestellten Dampfdruckformel gedacht, die sich von der Nernstschen Dampfdruckformel durch das Fehlen eines Gliedes — L_0/RT unterscheidet. Infolge ihres letzteren ähnlichen Baues läßt sich auch sie zur Berechnung von chemischen Festwerten benutzen.

Indem A. Leduc (daselbst, Bd. 164, p. 494—497) seine früher (daselbst, Bd. 154, p. 812) aufgestellten Beziehungen in Clapeyronschen Formeln einführt, berechnet er aus der Änderung des Sättigungsdruckes mit dem Wärmegrad die Verdampfungswärmen. Die Fehler liegen hierbei zwischen 3—6%.

Für Alkylchloride und Amine hat A. Berthaud (Journ. chim. phys., Bd. 15, p. 3—29) ff. Druck- und Wärmegradpaare für den kritischen Punkt bestimmt:

Substanz	krit. Temp.	krit. Druck
Äthylchlorid	187,2°	51,72 Atm.
Propylchlorid	230,05°	45,18 „
Methylamin	156,9°	73,6 „
Äthylamin	183,2°	55,54 „
Propylamin	223,8°	46,76 „
Dimethylamin	164,58°	52,40 „
Diäthylamin	223,3°	36,58 „

Unter Zugrundelegung dieser Werte verschwinden die Anomalien, die mit älteren Werten sich in einzelnen Beziehungen herausgestellt hatten. Die Änderungen des Verhältnisses a/M (a der erste Festwert von van der Waals, M das Molekulargewicht) innerhalb einer homologen Reihe gestatten in manchen Fällen Molekülhäufungserscheinungen im kritischen Punkt aufzudecken. Die Nitrile folgen, trotzdem sie gehäufte Moleküle aufweisen, der Troutonschen Regel, NH_3 scheint im kritischen Punkt gehäufte Moleküle aufzuweisen. Die Spaltungswärmegrade bei 760 mm Druck (p_{760}) für verschiedene Polyhaloide des Caesiums und Rubidiums hat F. Ephraim (Ber., Bd. 50, p. 1069—1088) bestimmt und die nachstehenden Werte gefunden:

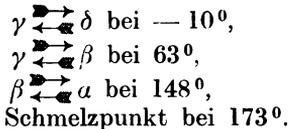
Verbindung	p_{760} bei T:	\sqrt{v}	$T_{Cs} : T_{Rb}$	Verbindung	p_{760} bei T:	\sqrt{v}	$T_{Cs} : T_{Rb}$
CsJ ₃	250°	62,5	} 1,126	CsJCl ₂	209°	57,6	} 1,137
RbJ ₃	192°	62,2		RbJCl ₂	151°	56,8	
CsBr ₃	147,5°	50,2	} 1,111	CsJ ₂ Cl	—	—	} —
RbBr ₃	105,5°	50,6		RbJ ₂ Cl	—	—	
CsJ ₂ Br	201,5°	56,7	} —	CsClBr ₂	124°	47,4	} 1,121
RbJ ₂ Br	—	—		RbClBr ₂	81°	47,7	
CsJBr ₂	242,5°	61,8	} 1,122	CsCl ₂ Br	138°	49,1	} 1,123
RbJBr ₂	186,5°	61,5		RbCl ₂ Br	93°	49,0	

Man sieht, daß bei analogen Verbindungen des Caesiums und Rubidiums der Quotient $T : \sqrt{v}$ innerhalb der Grenzen der Messungsfehler gleich ist. Man kann daher den Zerfallspunkt der Rubidiumverbindungen rechnerisch aus dem der Caesiumverbindungen vorher bestimmen und umgekehrt. Für alle Paare ist (ausgenommen bei den Jodidchloriden der Quotient $T_{Cs} : T_{Rb}$ konstant 1,12). Aus diesen Versuchen macht Verf. die Nutzenanwendung auf andere Polyhalogenide. So kennt man vom Kalium nur die Verbindungen $KJCl_2$, $KJBr_2$ und vielleicht KJ_3 . Da aber nur diejenigen Polyhalogenide in stabiler Form vorliegen können, deren Halogendruck geringer ist als der des freien Halogens, ist, wie Verf. durch theoretische Berechnung der Spaltungswärmegrade nach der Formel $T : \sqrt{v} = k$ (als k werden die Mittelwerte bei den analogen Rubidium- und Caesiumverbindungen benutzt) zeigt, wenig Aussicht vorhanden, die noch fehlenden Polyhalogenide des Kaliums zu isolieren. Das gleiche ergab sich auch für die Verbindung RbJ_2Br . Günstigere Beständigkeitsverhältnisse lassen sich dagegen beim Ammonium voraussetzen. In ähnlicher Weise hat Verf. mit P. Wagner (daselbst, Bd. 50, p. 1088—1110) die Spaltungserscheinungen der Hydrate der Doppelsalze vom Alaun und Schönittypus untersucht. Das Wasserdampfgleichgewicht über Wolfram und Eisen haben L. Wöhler und W. Prager (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 199—206) untersucht. Die Wärmegradkurven schneiden bei schwacher Neigung sich bei 840°. Es wird demgemäß Eisen oberhalb 840° unedler als Wolfram.

Was im besonderen die Gleichgewichtsverhältnisse anlangt zwischen festen und flüssigen Formarten, so seien zunächst die Untersuchungen über kristalline Flüssigkeiten und flüssige Krystalle erwähnt. Nach O. Lehmann (Ann. d. Phys. [4], Bd. 52, p. 445—477) treten in tropfbar flüssig-kristallinischen Schichten Inhomogenitäten in Form von Schraubenstrukturen und Spurlinien dort auf, wo sie an verschieden orientierte anisotrope feste Flächen grenzen, in Form von Fäden, die rings um sich eine als Hof erscheinende Strukturstörung bedingen können, infolge Anwesenheit von Spuren von Mutterlauge. Auch durch Beimischungen völlig fremder Stoffe, die, wie Verf. (daselbst [4], Bd. 52, p. 527—540 u. 543—552) ausführt, als

Mischkristalle vorliegen, entstehen Strukturstörungen, die sich als heller Hof um die Krystalle bemerkbar machen. Durch die Aufnahme fremder Stoffe wird das Wachstum der Krystalle bedeutend beeinflusst und eine Störung der Raumgitterstruktur hervorgebracht. Es entstehen so Mischkrystalltropfen verdrehter Struktur, die die Eigentümlichkeit haben, bei Wärmegradunterschieden zwischen Ober- und Unterseite mit einer Geschwindigkeit zu rotieren, die mit der Größe des Wärmegradunterschiedes zunimmt und derart wachsen kann, daß Einzelheiten der Struktur nicht mehr wahrgenommen werden können. Diese Rotation ist aber nur eine scheinbare, tatsächlich aber handelt es sich um eine wellenartig fortschreitende Änderung der Struktur. Ein Magnetfeld, das die Strukturunterschiede aufhebt, bringt auch die scheinbare Rotation sofort zum Stillstand. Im weiteren behandelt Verf. (daselbst [4], Bd. 52, p. 736—760) die Tropfen und Säulen krystallinischer Flüssigkeiten mit verdrehter Struktur, im besonderen bei p-Azoryphenethol bei verschiedenen Zusätzen, sowie von Abietinsäure und Cholesterylbenzoat.

Aus Versuchen von Grandjean (C. r., Bd. 164, p. 431—434) geht hervor, daß sich bei vielen anisotropen Flüssigkeiten Kontaktbereiche feststellen lassen, innerhalb derer die Anisotropie über den isotropen Schmelzpunkt hinaus erhalten bleibt, und daß sich Spuren dieser doppelbrechenden Häutchen zwischen gekreuzten Nickels erkennen lassen. Die Beständigkeitsgrenzen der vier polymorphen Modifikationen (α , β , γ , δ) von Dinitrotoluidin $C_6H_5NO_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$, hat E. Artini (Röm. Akad. Ber. [5], Bd. 26 I, p. 420—424) festgelegt. Die diesbezüglichen Umwandlungspunkte haben die folgende Lage:



Die Zweistoffgebilde aus Bromiden der Alkali- und Erdalkalimetalle hat Georg Kellner (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 99, p. 137—183) untersucht und die folgenden Ergebnisse gewonnen:

- LiBr—NaBr liefern eine stetige Reihe von Mischkrystallen vom Typus III mit einem Geringstschmelzpunkt bei 525° und 20 Mol.-% NaBr.
- LiBr—KBr ein einfaches Eutektikum bei 398° in 60 Mol.-% LiBr.
- LiBr—MgBr₂ bilden Mischkrystalle nach Typ V. Die Mischungslücke im festen Zustande reicht von 44 bis 82 Mol.-% MgBr₂, das Eutektikum der beiden gesättigten Grenz-mischkrystalle liegt bei 548° und 44 Mol.-% MgBr₂.
- LiBr—CaBr₂ bilden Mischkrystalle nach Typ V mit einer Mischungslücke zwischen 42,5 bis 82,5 Mol.-% CaBr₂ und einem Eutektikum bei $42,5$ Mol.-% CaBr₂. Die Schmelzlinie der CaBr₂-reichen Mischkrystalle zeigt bei 60 Mol.-% CaBr₂ einen Wendepunkt.
- LiBr—SrBr₂. Als Bodenkörper tritt hier ein Doppelsalz LiBr/2 SrBr₂ mit einem Umwandlungspunkt bei 502° und 61,5 Mol.-% SrBr₂ auf. Das Eutektikum des Doppelsalzes mit LiBr liegt bei 435° und 32,5 Mol.-% SrBr₂.
- LiBr—BaBr₂ liefern ein einfaches Eutektikum bei 483° und 25 Mol.-% BaBr₂.
- NaBr—KBr geben eine stetige Reihe von Mischkrystallen nach Typ III, mit einem Geringstschmelzpunkt bei 643° und 56 Mol.-% KBr.
- NaBr—MgBr₂ geben ein einfaches Eutektikum bei 431° und 41 Mol.-% MgBr₂.
- NaBr—CaBr₂ geben Mischkrystalle vom Typ V mit einer Mischungslücke zwischen 33 bis 86 Mol.-% CaBr₂, deren Eutektikum bei 514° und 60 Mol.-% CaBr₂ liegt. Aus dem Eutektikum der festen Grenz-mischkrystalle bildet sich bei 469° das Doppelsalz NaBr · 2 CaBr₂.

NaBr—SrBr₂ geben ein einfaches Eutektikum bei 486° und 61 Mol-% SrBr₂, desgleichen.

NaBr—BaBr₂ bei 600° und 40 Mol-% BaBr₂.

KBr—MgBr₂ bilden das Doppelsalz 2 KBr·MgBr₂ mit dem Höchstschnmelzpunkt 348° und das Doppelsalz KBrMgBr₂ mit einem Umwandlungspunkt bei 391° und 49 Mol-% MgBr₂. Das Eutektikum beider Doppelsalze liegt bei 334° und 35 Mol-% MgBr₂, das Eutektikum von 2 KBr·MgBr₂ mit KBr liegt ganz nahe dem Höchstschnmelzpunkt dieses Doppelsalzes.

KBr—CaBr₂ bilden ein Doppelsalz KBr·CaBr₂ vom Höchstschnmelzpunkt 637°, dessen Eutektikum mit KBr bei 544° und 35 Mol-% CaBr₂, mit CaBr₂ bei 563° und 67,5 Mol-% CaBr₂ liegt.

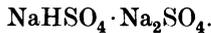
KBr—SrBr₂. Es treten hier zwei Doppelsalze auf: 2 KBr·SrBr₂ und KBr·2 SrBr₂ mit Höchstschnmelzpunkten bei 559° und 574°. Das Eutektikum beider Doppelsalze liegt bei 534° und 50 Mol-% SrBr₂, das Eutektikum von 2 KBr·SrBr₂ mit KBr liegt bei 556° und 29 Mol-% SrBr₂, das Eutektikum KBr·2 SrBr₂ mit SrBr₂ bei 562° und 82 Mol-% SrBr₂.

KBr—BaBr₂ geben ein Doppelsalz 2 KBr·BaBr₂ vom Höchstschnmelzpunkt 634°, dessen Eutektikum mit KBr bei 632° und 22,5 Mol-% BaBr₂, dessen Eutektikum mit BaBr₂ bei 612° und 51,5 Mol-% BaBr₂ liegt.

D. Mc Intosh hat mit Evans, im gleichen Sinne wie Kendall und Booge (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1712) zwecks Aufklärung des Estrifikationsvorganges eine Reihe von Gleichgewichten der an diesem Vorgange beteiligten Stoffe untersucht (daselbst, Bd. 39, p. 1073—1074) und gefunden, daß Methylalkohol und Essigsäure ein einfaches Eutektikum, Methyl- oder Äthylalkohol mit starken Säuren, wie HBr, Verbindungen liefern. Auch Essigsäure und Methylacetat geben Verbindungen. Gleichmolare Mischungen von Essigsäure und Alkoholen geben mit starken Säuren, wie z. B. HBr Verbindungen, wobei jedoch zurzeit noch nicht feststeht, ob es sich um wahre Dreistoffverbindungen handelt oder um Mischungen zweier Zweistoffverbindungen. Was die Drei- und Mehrstoffgebilde anbelangt, so hat F. A. H. Schreimakers (Amsterdamer Akad. Ber., Bd. 25, p. 754 bis 762, 860—872, 939—944, 1102—1109, 1259—1268), deren ein- und zweiveränderliche Gleichgewichte theoretisch erörtert, und zwar im besonderen beim Auftreten von zwei oder drei indifferenten Phasen. Im weiteren behandelt der Verf. (daselbst, Bd. 25, p. 1402—1414) Gleichgewichte von einer gleichen Anzahl von Teilstoffen und Phasen besonders bei ungeändertem Druck. W. Eitel verweist darauf (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 100, p. 95—142), daß sich die Gleichgewichtsverhältnisse von fünf und mehr Teilstoffen im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum nicht mehr darstellen lassen. Verf. zeigt nun ausführlich, wie sich die Abstraktionen der mehrdimensionalen Geometrie linearer Räume auf die phasentheoretischen Probleme der Vielstoffgebilde anwenden lassen. Eine vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze gibt E. Jännecke (daselbst, Bd. 100, p. 161—175 u. 176—236).

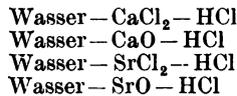
Von Untersuchungen über Dreistoffgebilde im besonderen seien die nachfolgenden Arbeiten erwähnt. Das Gleichgewicht H₂O—As₂O₃—Na₂O haben F. A. H. Schreimakers und F. W. C. de Baat bei 25° untersucht und bei 25° die Existenz von NaAsO₂, Na₄As₂O₅·9 H₂O und Na₁₀As₂O₁₁·26 H₂O als Bodenkörper festgestellt (Chem. Weekblad, Bd. 14, p. 262—267 u. 288 bis 290). Die Gleichgewichtsverhältnisse von H₂SO₄—Na₂SO₄—H₂O hat im Wärmegradbereich von —45° bis 210° Paul Pascal (C. r., Bd. 164, p. 628 bis 630) untersucht. Außer Eis treten Na₂SO₄, Na₂SO₄·10 aq, Na₂SO₄·NaHSO₄,

$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHSO_4 , $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 1,5 \text{ aq}$ und $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ auf, sowie die Salze 2NaHSO_4 , Na_2SO_4 und $2 \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Das Bisulfat und das saure Salz $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ schmelzen unzersetzt bei 185° bzw. 105° , die übrigen Salze zeigen Umwandlungspunkte. So scheidet z. B. das Salz $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ bei 179° neutrales Sulfat ab. Dieses für die Technik der Salpetersäuregewinnung aus Natriumnitrat und Schwefelsäure wichtige Zustandsschaubild zeigt, daß einmal die Bisulfate des Salpeterofens, deren Acidität höher ist als $40,81 : 100,0$ unter 184° fest werden und zuerst Krystalle von Bisulfat geben, von 105° sich Krystalle der Verbindung $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ abscheiden. Bei geringerer Acidität entstehen zuerst Krystalle, welche neutrales Sulfat enthalten. Die Lösungen von Bisulfat geben bei der Abkühlung im allgemeinen Abscheidungen des intermediären Salzes



Verf. meint, daß sich hierauf die Fabrikation einer schwachen, ziemlich reinen Säure aus dem Bisulfat gründen ließe, doch treten häufig irreguläre Krystallisationen von wasserhaltigem Bisulfat auf, die nur langsam in das intermediäre Salz übergangen.

Das Zustandsschaubild von Na_2O , BrO_3 und Wasser bei 60° teilen auf Grund früher ermittelter Daten (Röm. Akad. Ber. [5], Bd. 24 I, p. 1225) U. Sborgi und F. Mescacci (daselbst, Bd. 25 II, p. 455—458) mit. Die Dreistoffgebilde:



untersuchte J. Milikan (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 496—510) im Wärmegradbereich von 25 — 30° . Die Löslichkeitskurven von Uranyloxalat und neutralem Natriumoxalat in Wasser hat A. Colani (C. r., Bd. 165, p. 111—113) ausgearbeitet. Als Bodenkörper wurden die bi her noch nicht bekannten Verbindungen $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ aufgefunden. Außerdem erhielt Verf. an Stelle des Wyrrouhoffschen Salzes $\text{Na}_6(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ das Salz $\text{Na}_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ als Bodenkörper. Aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven von Uranyloxalat und neutralem Ammoniumoxalat in Wasser ergab sich nach Versuchen des gleichen Verf. (C. r., Bd. 165, p. 234—236), daß außer den bereits bekannten Doppelsalzen $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und dem wasserfreien Salz $(\text{NH}_4)_4(\text{UO}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, noch das Salz $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper vorliegt. Über Wärmegraden von 50° sind nur wasserfreie Salze im stabilen Gleichgewicht. Massink (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 351—380) hat die Gleichgewichtsverhältnisse von Nitraten und Sulfaten in wässriger Lösung untersucht. Im Dreistoffgebilde $\text{LiSO}_4 - \text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ liegen bei 35° die beiden Doppelsalze $9 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiNO}_3 \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ und $11 \text{LiSO}_4 \cdot \text{LiNO}_3 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ vor. Bei $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ tritt überhalb $12,8^\circ$ das Doppelsalz



als stabiler Bodenkörper auf und zwar bis 32° , wenngleich er auch bis 35° in metastabilem Gleichgewicht vorliegen kann.

Das Doppelsalz $3 \text{NaNO}_3 \cdot 4 \text{Na}_2\text{SO}_4$ wird stabil zwischen 20 und $24 \cdot 2^\circ$ und ist es noch bis 35° . Die Verbindung $3 \text{NaNO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$ wird stabil zwischen 30 und 35° . Der niedrigste Wärmegrad, bei dem das anhydrische Na_2SO_4 in diesem Dreistoffgebilde vorliegt, ist $24,2^\circ$.

Im Vierstoffgebilde: NaNO_3 — Na_2SO_4 — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tritt bei 20° außer den bereits bekannten Doppelsalzen nur $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Doppelsalz auf. Die Löslichkeit von Bariumsulfat bei Gegenwart verschiedener Elektrolyte hat Z. Karaoglanow (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 56, p. 225—246) untersucht. Teils tritt eine Erhöhung, teils eine Verminderung der Löslichkeit von BaSO_4 ein. Während letztere auf normale Gleichgewichtsverschiebung zurückgeführt werden kann, ist eine Löslichkeitserhöhung durchaus nicht auf Komplexbildung, sondern auf die Adsorptionsfähigkeit von BaSO_4 zurückzuführen.

Die Gleichgewichte des Basenaustausches im Permutit, der aus Kieselsäure, Aluminium und einem Alkalimetall besteht, das durch eines oder mehrere andere Alkali- oder Erdalkalimetalle in äquivalenter Menge ersetzbar ist, hat Gertrude Kornfeld (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 173—177) untersucht. Die im ganzen austauschbare Menge wurde durch Verwandlung des Natriumpermutits in Silberpermutit festgestellt. Bezeichnet man mit dem Beizeichen P und L die Gehalte im Permutit bzw. in der Lösung, so ergibt sich für den Austausch von

$$\text{Na und Ag } (\text{AgP}/\text{NaP})^{1,64} (\text{NaL}/\text{AgL}) = \text{konst.} = 129$$

$$\text{Ag } ,, \text{ NH}_4 (\text{AgP}/[\text{NH}_4]\text{P})^{1,67} ([\text{NH}_4]\text{L}/\text{AgL}) = \text{konst.} = 37,7$$

$$\text{Ag } ,, \text{ K } (\text{AgP}/\text{KP})^{2,17} (\text{KL}/\text{AgL}) = \text{konst.}$$

$$\text{Ag } ,, \text{ Ba } (\text{AgP}/\sqrt{\text{BaP}})^{2,8} (\sqrt{\text{BaL}}/\text{AgL}) = \text{konst.}$$

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Anilin, Nitrobenzol, Äther in Wasser durch Natriumchlorid, -sulfat, -acetat-butyrat-isovalerianat, -palmiat, Anilinnitrat, Picolinnitrat, Natriumbenzoat, -salicylat, -phtalalat, -pikrat, Ammoniumbenzoat und Kaliumvaleriat haben H. von Euler und Olof Svanberg (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 192—197) untersucht. Im allgemeinen geht eine Erniedrigung der Oberflächenspannung mit einer Erhöhung der Löslichkeit parallel und umgekehrt, doch bestehen auch Ausnahmen von dieser Regel. Die Löslichkeit von Anthrachinon in einigen Zwei-, Drei-, Vier- und Fünfstoffgemischen von Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Benzol, Aceton und Chloroform, wie von Anthracen in Gemischen von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff hat bei $17,95^\circ$ A. Joscht (Bull. d. l'acad. d. sciences de Cracovic, Bd. 1916, p. 355—357) untersucht. Nicht immer gehorcht die Löslichkeit der einfachen Mischungsregel. Alle Chloroformgemische zeigen negativen Kurvenverlauf der Löslichkeit, worin CHCl_3 und CCl_4 sich sichtlich unterscheiden. Je mehr Teilstoffe die Lösungsmittelgemische enthalten, desto eher gehorcht die Löslichkeit der Mischungsregel. Positiver Kurvenverlauf liegt beim Aceton-Tetrachlorkohlenstoffgemisch vor, und zwar mit gleichsinnigem Verlauf, ob es sich um Anthrachinon oder Anthracen als Bodenkörper handelt.

Chemische Geschwindigkeitslehre.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen hat J. Czochralski (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 219—221) studiert, und zwar auf Grund der Messung der Höchstgeschwindigkeit, mit der man einen dünnen Krystallfaden des betreffenden Metalls aus einer Schmelze dauernd ziehen kann, ohne daß ein Abreißen des Fadens erfolgt. Es beträgt die Krystallisationsgeschwindigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes für Zinn 90 mm

in der Minute, für Blei 140 mm in der Minute und für Zink 100 mm in der Minute. Aus Versuchen von R. Nacken (Zentralbl. f. Min. u. Geol., p. 191 bis 203, 1917) an Salol folgt, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit mit wachsender Unterkühlung ansteigt und daß dieser Anstieg kein scheinbarer, etwa durch mangelhafte Wärmezufuhr bedingt, ist. Die Lösungsgeschwindigkeit von Al_2O_3 , ThO_2 und ZrO_2 in Salzsäure untersuchte E. Padszus (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 227—237). Die Korngröße dieser in Säuren schwer bzw. unlöslich geltender Oxyde betrug der Größenordnung nach 1μ . Verf. fand bei diesen Stoffen eine so erhebliche Löslichkeit, daß man bei genügender Aufbereitung, Säureeinwirkung und Temperatursteigerung eine völlige Lösung in verhältnismäßig kurzer Zeit erwarten kann. Man findet aber nicht allein, wie zu erwarten war, daß die Geschwindigkeit proportional mit der Oberfläche wächst, sondern, daß sie außerdem noch sehr stark mit der Krümmung der Oberfläche als solcher wächst.

Den Verlauf von Oxydations- und Reduktionsreaktionen, z. B. von FeSO_4 durch Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat kann man, wie Graham Edgar (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 39, p. 914—928) zeigt, ebenso scharf wie bei der üblichen Titration auch durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen. Auch hier entspricht dem Endpunkt der Oxydationsreaktion ein Minimum der Leitfähigkeit, bedingt durch die Abnahme der Konzentration der Wasserstoffionen. Die Einwirkung von Chlor auf Ammoniak, die nach Noyes und Lyon (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 23, p. 460) nach der Gleichung:



verlaufen soll, haben W. C. Bray und C. T. Dowell (daselbst, Bd. 39, p. 905 bis 913) untersucht. Die Verf. bezweifeln, daß es sich hier um einen Vorgang neunter Ordnung handle, sondern sind vielmehr geneigt, anzunehmen, daß beide Endprodukte als Beispiel einer „stöchiometrischen Gabelung“ im Sinne Brays (ZS. f. phys. Ch., Bd. 54, p. 465) von einem einzigen Zwischenprodukt bzw. einem einzigen Zwischenvorgang abzuleiten seien. Die Frage, ob überhaupt eine stöchiometrische Reaktion vorliegt, glauben Verf. auf Grund ihrer Versuche mit Abänderung der Verhältnisse verneinen zu sollen. Mit Abnahme des Gehaltes an OH' -Ionen sinkt stetig und schnell die Menge des entbundenen Stickstoffs. Die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat in alkalischer Lösung haben F. Foerster und P. Dolch (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 137—147) bei 50 und 90° untersucht. Der nach der Bruttogleichung: $3 \text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 2 \text{NaCl}$ verlaufende Vorgang spielt sich in zwei Teilstufen ab. Die Geschwindigkeitswerte des ersten Stufenvorganges entsprechen der zweiten Ordnung, gemäß der Gleichung:



Hieran schließt sich der weit schneller verlaufende Vorgang:



Die Hydratationsgeschwindigkeit von Borsäureanhydrid hat James Eckersley Myers (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 111, p. 172—179) gemessen. Borsäureanhydrid nimmt aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum mehr Wasser auf, als der Stufe $\text{BO}(\text{OH})$ entspricht, doch erfolgt die Gewichtszunahme jenseits dieser Stufe sehr viel langsamer. Ein Festwert der Geschwindigkeit konnte nicht berechnet werden, weil, wie Verf. vermutet, der Abbau von Molekularkomplexen des Borsäureanhydrids die

Geschwindigkeit zu beeinflussen scheint. Der entsprechende Versuch mit $\text{BO}(\text{OH})$ ergab einen Festwert der Geschwindigkeit erster Ordnung von 0,00067, der langsam wächst. Infolge der geringen Hydratationsgeschwindigkeit konnte durch Gefrierpunktsbestimmung in Wasser $\text{BO}(\text{OH})$ als einmolekular erwiesen werden. Die Tatsache, daß während der Hydratation der Gefrierpunkt gleich bleibt, erweist gleichfalls, daß es sich hier um einen Vorgang erster Ordnung handelt. Andererseits spaltet $\text{B}(\text{OH})_3$ bei 103° Wasser ab unter Bildung von $\text{BO}(\text{HO})$ mit einer Geschwindigkeit, deren Festwert $k = 0,014$ beträgt. Seine Studien über den Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge, bei denen die Stoffe in flüssigem bzw. festem Zustande sich beteiligen, hat E. Cohen in Gemeinschaft mit A. M. Valetton (ZS. f. phys. Ch., Bd. 92, p. 433—470) fortgesetzt. Es ergab sich im besonderen, daß die Inversionsgeschwindigkeit bei 25° , 35° und 45° von Drucken von 1000 Atmosphären an sich nicht mehr ändert. Es steht nicht fest, ob bei noch höheren Drucken die Geschwindigkeit sich tatsächlich nicht ändert oder ob sie dann wieder abnimmt.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Oxalsäuremethylesters hat in klassischer Weise A. Skrabal (Monatsh. f. Ch., Bd. 38, p. 159—189) unter Anwendung einer Jodid-Jodatlösung als kinetischem Puffer studiert. Die durch die „statischen“ Puffergemische geregelten Konzentrationen werden durch Gleichgewichte, die durch „kinetische“ Puffergemische geregelten Konzentrationen durch Reaktionsgeschwindigkeiten definiert. Die unter Bildung von Jod und unter Verbrauch von Wasserstoffionen verlaufende Einwirkung von Jodid auf Jodat kann als kinetischer Puffer für Wasserstoffionen Anwendung finden. So läßt sich z. B. aus der Geschwindigkeit der Jodbildung die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung ableiten, und zwar wie Verf. am Beispiel der Verseifung von Oxalsäuredimethylester und Kaliummethylloxalat bei 25° zeigt, in vorzüglicher Übereinstimmung mit den nach den bislang üblichen Methoden ermittelten Werten. Die Geschwindigkeitsfestwerte betragen nach der ersten Stufe $k_a = 1,2 \cdot 10^6$, nach der zweiten $k_a = 194$ bzw. 176. Diese elegante Methode gestattet nun andererseits in solchen Fällen die Verseifungsgeschwindigkeit zu messen, in denen die bisher üblichen analytischen chemischen Wege versagen. Als Beispiel sei die vom Verf. mit A. Sperk (daselbst, Bd. 38, p. 191—201) mit Hilfe des Jodid-Jodatpuffers bei 0° und 25° gemessene alkalische Verseifung von Äthyl- und Methylformiat angeführt. Für Methylformiat ergab sich $k_{0^\circ} = 460$, $k_{25^\circ} = 2900$, für Äthylformiat $k_0 = 330$, $k_{25^\circ} = 1400$. Diese Werte stehen mit den von Eucken nach der Reststrommethode erhaltenen Werten in guter Übereinstimmung. Die Sulfurierungsgeschwindigkeit von Hydrochinon in 1- bis 2prozentigen Lösungen in Schwefelsäure hat Joh. Pinnow (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 243—249) gemessen. Es nimmt der Logarithmus der Sulfurierungsgeschwindigkeit proportional dem Gehalt an Schwefelsäure zu. Diese Zunahme beträgt für die Erhöhung des Schwefelsäuregehaltes um 1 Mol. bei 60° 0,643, bei 80° 0,612, bei 100° 0,606. Der Logarithmus der Sulfurierungsgeschwindigkeit für eine 7 molare Schwefelsäure beträgt bei $60^\circ = 4,500$, bei $80^\circ = 5,655$, bei $100^\circ = 6,637$. Das Gleichgewicht zwischen Hydrochinon, seiner Monosulfosäure und der wässrigen Schwefelsäure verschiebt sich mit sinkenden Wärmegraden stark zugunsten der Sulfurierung. Das Geschwindigkeitsverhältnis für 10° steigt sowohl bei der Spaltung als

bei der Sulfurierungsgeschwindigkeit mit abnehmender Schwefelsäurekonzentration. The Svedberg (ZS. f. Chem. und Ind. d. Koll. 21, 19—21) bestimmte mittels der Messung des elektrischen Leitvermögens die Zersetzungsgeschwindigkeit von p-Azoxyphenetol bei Gegenwart von Pikrinsäure oder Pyrogallol im Magnetfelde. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird durch das Magnetfeld anscheinend infolge der geordneten Anisotropie herabgesetzt. Die Herabsetzung ist anscheinend proportional der geordneten Anisotropie. — Die Addition von Wasser an Terpeneol unter dem Einfluß von Säuren hat H. J. Prins (Chem. Weekblad, Bd. 14, p. 630—631) untersucht.

Die Fortschritte der analytischen Chemie im Jahre 1917.

Von

E. Kindscher.

Qualitative Analyse.

A. Monnier (Ann. Chim. anal. appl., Bd. 22, p. 1—6, 1917) macht auf gewisse Reaktionen des Methylenblau aufmerksam. Dasselbe liefert mit verdünnten Salzlösungen folgender Säuren Niederschläge, die in der Analyse Verwendung finden können: mit Jodwasserstoffsäure einen dunkelblauen, mit Perchlorsäure einen violetten, mit Überschwefelsäure, Dichromsäure, und Übermangansäure einen rosavioletten, mit Ferricyanwasserstoffsäure einen violetten Niederschlag, in allen Fällen mit bronzegrünem Reflex; mit Metavanadinsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure einen dunkelblauen, nicht reflektierenden Niederschlag. Um gewisse Salze und Schwermetalle wie HgCl_2 , AuCl_3 , PtCl_4 und JrCl_4 auszuschalten, die ebenfalls mit Methylenblau Niederschläge geben, werden die Alkali- bzw. Erdalkalisalze der angeführten Säuren verwendet.

Derselbe Autor (Ann. Chim. anal. appl., Bd. 20, p. 237—240, 1916) bedient sich zum Nachweis der Persalze, besonders in Gemischen mit anderen Oxydationsmitteln, wie Chloraten, Bromaten und Jodaten einer verdünnten Titantrichloridlösung, einer wässerigen etwa 0,2prozentigen Methylenblaulösung und einer 0,5prozentigen alkoholischen Benzidinlösung. Die Titanchloridlösung verhält sich folgendermaßen: Die Lösungen von Percarbonaten und Perboraten nehmen auf der Bildung von TiO_2 beruhende rote Färbung an, die bei Zufügen eines Reagensüberschusses wieder verschwindet. Eine Jodat und Perjodat enthaltende Lösung gibt bei tropfenweisem Zusatz des Reagens einen voluminösen, gelblichweißen Niederschlag, der in Gegenwart von Chloroform weiß wird, während sich das Chloroform violett färbt. Ebenso macht das Reagens aus Lösungen von Chlorat und Perchlorat, die mit etwas Jodkalium versetzt sind, Jod frei, ohne jedoch einen Niederschlag zu bilden. Chloratlösungen mit Bromkalium versetzt enthalten nach Zusatz des Reagens freies Brom. Dies ist für Chlorate charakteristisch, da Perchlorate und Nitrate diese Reaktion unter gleichen Bedingungen nicht geben. Die Methylenblaulösung gibt folgende Reaktionen: In Alkalipersulfatlösungen entsteht ein rosavioletter Niederschlag, in Perchloratlösungen ein violetter grün reflektierender Niederschlag, der sich im Gegensatz zum Persulfatniederschlag beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Auftrackern zersetzt. Die Chlorate geben mit dem Reagens keinen Niederschlag, ebenso wie Jodate und Perjodate nicht reagieren. Jodide hingegen geben einen dunkelblauen Niederschlag. Ferricyanide, Permanganate, Dichromate, Metavanadate und Molybdate geben gleichfalls Niederschläge. Die Benzidinlösung verhält sich folgendermaßen. Beim Überschichten einer persulfathaltigen Lösung mit dem Reagens bildet sich an der Berührungsfläche ein blauer Niederschlag und unterhalb desselben eine braune Zone. Perjodate erzeugen einen braunroten Ring; Chlorate, Perchlorate, Jodate, Nitrate, Perborate und Percarbonate geben weder Färbung noch Niederschlag. Hinsichtlich der Ausführungen der Reaktionen muß auf das Original verwiesen werden.

Zum Nachweis von Chloraten neben Hypochloriten benutzt F. Wischo (Pharm. Post, Bd. 50, p. 381, 1917) ihr Verhalten gegen Brucin. Natriumhypochloritlösungen geben mit Brucinhydrochlorid oder -sulfat nebst fünf Tropfen verdünnter Salzsäure schon in der Kälte gelbliche Färbung. Nach einigem Kochen tritt kirschrote Färbung auf. Gibt man nun weitere 10 cm³ verdünnte Salzsäure hinzu und kocht auf, so bleibt die rote Färbung bestehen. Im Gegensatz hierzu bleibt ein Gemisch von 5 cm³ einer 0,5prozentigen Kaliumchloratlösung, 0,05 g Brucin und 5 Tropfen Salzsäure in der Kälte farblos. Erst bei Kochen tritt gelbliche und nach einigem Stehen kirschrote Färbung auf, die aber bei Zusatz von 10 cm³ Salzsäure und nach Aufkochen verschwindet.

David (C. r., Bd. 164, p. 430—431) zeigt, daß Ferroammoniumsulfat in verdünnter schwefelsaurer Lösung im Gegensatz zu konzentrierten Lösungen vom Luftsauerstoff nicht oxydiert wird, wo hingegen es Ozon begierig absorbiert.

Zum Nachweis kleiner Selenmengen und zur Unterscheidung vom Arsen leitet J. Meunier (Ann. Chim. anal. appl., Bd. 22, p. 41—43, 1917) in die erhitzte Selensalzlösung einen lange anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoff ein mit oder ohne Zusatz von schwefliger Säure. Hierbei wird mit dem Selen oder Arsen fein verteilter Schwefel ausgefällt, der sich beim Erhitzen zusammenballt. Die Flocken haben bei Gegenwart von Selen eine braune Farbe, während Schwefelarsen die gelbe Farbe des Schwefels nicht beeinflusst. Die getrockneten Flocken hinterlassen beim vorsichtigen Sublimieren des Schwefels einen schwarzen Rückstand, der aller Wahrscheinlichkeit nach aus Schwefelselen besteht.

Als Fällungsreagens für salpetrige Säure verwendet Friedrich L. Hahn (Ber., Bd. 50, p. 705—708, 1917) Diamino-2,4-nitroso-5-oxy-6-pyrimidin, so daß man dann im Filtrat die Salpetersäure nachweisen und auch durch Fällen mit Nitron quantitativ bestimmen kann. Die Empfindlichkeit des Salpetersäurenachweises mit Eisensulfat oder die empfindlichere mit Diphenylamin erleiden durch das Reagens keine Beeinflussung. Zum Nachweis der salpetrigen Säure kann das unmittelbar nach den Angaben von Traube (Ber., Bd. 46, p. 3839) entstehende Sulfat des Diamino-2,4-nitroso-5-oxy-6-pyrimidins verwendet werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist wesentlich geringer als die Diazoreaktion. Zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure eignet sich das Reagens nicht, da der gebildete Niederschlag stets zu hohe Werte liefert.

Nach L. Gattermann und H. Schindhelm (Ber., Bd. 49, p. 2416 bis 2422, 1916) kann man für analytische Zwecke die Phosphorsäure einfach entfernen, indem man sie aus der zu untersuchenden Lösung in der Siedehitze durch Zusatz einer Lösung von krystallisiertem Zinntetrachlorid + 3 H₂O als Stanniphosphat ausfällt. Der Niederschlag ist sehr leicht auch an der Saugpumpe filtrierbar. Die Zinntetrachloridlösung muß frisch bereitet und konzentriert sein. In Gegenwart von Chrom wird dieses mitgerissen, ebenso wie dreiwertiges Eisen. Letzteres spielt jedoch im Analysengang keine Rolle, da es durch Schwefelwasserstoff zweiwertig wird.

L. J. Curtmann und P. Daschavsky (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1280—1282, 1916) weisen Arsen durch Fällen reiner Arsenatlösungen mit Silbernitrat in neutraler Lösung mit einer Genauigkeit bis zu 0,2 mg nach. Im Analysengang wird die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, mit 2 cm³

konzentrierter Salzsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dann wird auf 100 cm³ aufgefüllt und zur Vollständigkeit der Fällung nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der abfiltrierte Niederschlag wird im Becherglase 5 Minuten mit 10 cm³ konzentrierter Salzsäure erhitzt, hierauf verdünnt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser in einen Tiegel gebracht, mit 2 cm³ konzentrierter Salpetersäure gekocht, verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird auf 2 cm³ eingeeengt, mit Silbernitratlösung versetzt, mit verdünntem Ammoniak alkalisch gemacht und dann mit 5prozentiger Essigsäure gerade angesäuert.

A. Prim (Chem.-Ztg., Bd. 41, p. 414—415, 1917) verwendet die verschiedene Löslichkeit der Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn in Salzsäure (1,19) sowohl in der qualitativen Analyse als auch zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente.

L. J. Curtman und Ben R. Harris (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2622—2629, 1916) weisen Thiocyanate nach, indem sie die zu prüfende Lösung mit Natronlauge gerade alkalisch machen und dann mit Ba(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ und Co(NO₃)₂ im Überschusse in der genannten Reihenfolge versetzen. Nach Zugabe von 3 g reinen Asbests wird unter Rühren eine halbe Stunde gekocht, filtriert und das Filtrat mit 5 Tropfen 10prozentiger Salpetersäure angesäuert. Nun gibt man Silbernitrat hinzu, kocht 1 Minute unter Rühren und filtriert. Der Niederschlag wird mit 10 cm³ 5prozentiger NaCl-Lösung 3—5 Minuten nahe dem Siedepunkte tüchtig durchgerührt, die Lösung abfiltriert und das Filtrat auf 4 cm³ eingeeengt. Nun säuert man mit einem Tropfen 10prozentiger Salpetersäure an und gibt 0,5 cm³ 2-n-Ferrinitratlösung hinzu, wobei 0,1 mg Thiocyanat noch durch Färbung nachgewiesen werden können.

Blei und Eisen kann man nach J. F. Sacher (Chem.-Ztg., Bd. 41, p. 245, 1917) einfach trennen, indem man die salpetersaure Lösung eindampft und die Salpetersäure völlig entfernt. Der Rückstand enthält das Blei als Bleinitrat und das Eisen als wasserunlösliches basisches Nitrat. Angebracht ist es nach dem Eindampfen den Rückstand noch etwa 15—20 Minuten im Trockenschranke auf 100° C. zu erwärmen. Dann gibt man heißes Wasser zu, erwärmt und filtriert.

Zum Nachweis von Cadmium verfährt R. Salvadori (Ann. Chim. anal. appl., Bd. 5, p. 25—26, 1915) folgendermaßen. Zur salpetersauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe gibt man überschüssiges Ammoniak und entfernt das ausfallende Wismuth. Das blaue Filtrat versetzt man in geringem Überschuß mit einer 17prozentigen Ammoniumpersulfatlösung in Ammoniak, wobei bei Anwesenheit von Cadmium fast unverzüglich eine kristallinische Fällung von Cadmiumpersulfat auftritt.

Kleine Schwermetallsalzmengen, wie z. B. Kupfer in Trinkwasser weist J. M. Kolthoff (Pharm. Weekblad, Bd. 53, p. 1739—1749, 1916) nach, indem er diese positive Ionen liefernden Metalle von an der Oberfläche negativ geladenen Adsorptionsmitteln wie Talk oder Bolus beim Schütteln adsorbieren läßt. Das Adsorptionsmittel wird darauf mit z. B. Ammoniak oder Ammoncarbonat bei Anwesenheit von Kupfer ausgezogen und dieses dann wie gewöhnlich nachgewiesen oder kolorimetrisch bestimmt.

Fr. Mayer und W. H. Schramm (ZS. f. anal. Chem., Bd. 56, p. 129 bis 138) stellten fest, daß neutrale Cupricarbonatlösungen den Zerfall des

Wasserstoffsperoxyds nur wenig katalytisch zu beschleunigen vermögen. Für die Versuche verwendeten die Verf. Erlenmeyerkolben bestimmter Abmessungen, die stets mit gleichen Volumina Kupfersalzlösungen beschickt wurden. Hierzu kam dann soviel 30prozentiges Wasserstoffsperoxyd, daß eine 3prozentige Lösung resultierte. Es ergab sich, daß die Empfindlichkeitsgrenze der Hydroperoxydreaktion auf Kupfer für Kupfersulfatlösungen bei $1/10000$ -n lag, für Kupfercarbonatlösungen von $1/20000$ -n war die Reaktion noch recht deutlich. Eine Steigerung der Empfindlichkeit auf $1/90000$ -n trat bei Zusatz von 10 cm^3 $1/100$ -n Natriumdicarbonatlösung ein, entsprechend einer Verdünnung von 1:2870000. Die bei der Reaktion auftretenden Färbungen sind wohl ohne Zweifel kolloider Art. Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Blei zeigten bei einigen Versuchen unerwartet empfindliche Farbenreaktionen mit Wasserstoffsperoxyd, so daß diese Reaktion eher zu einer Gesamtprüfung auf Schwermetalle verwertet werden kann. In stark verdünnten Kuprisalzlösungen ist das Kupfer zum wenigsten zum Teil als Hydrosol des Oxyds enthalten.

Ein Calciumnachweis von Z. Karaoglanow (ZS. f. anal. Chem., Bd. 56, p. 138—141) beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Erdalkalifluoride. Setzt man zu einer Calciumchloridlösung 5 cm^3 einer gesättigten Bariumfluoridlösung, so geben noch 0,0008 g Chlorcalcium in 10 cm^3 einen Niederschlag. Strontiumchlorid ändert die Reaktionsempfindlichkeit nicht, während sie Bariumchlorid herabsetzt.

Kolorimetrie.

Für die kolorimetrische Perchloratbestimmung verwendet A. Monnier (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4], Bd. 42, p. 210—216, 1916) eine 0,3prozentige wässrige Methylenblaulösung und eine titrierte Kaliumperchloratlösung. Zu einer Lösung von 5 g der auf Perchlorat zu untersuchenden Substanz in 100 cm^3 Wasser gibt man 1 cm^3 Methylenblaulösung. Bei Anwesenheit von viel Perchlorat entsteht ein violetter, grünglänzender Niederschlag, bei Anwesenheit geringer Mengen scheidet sich bei mehrstündigem Stehen ein braunglänzender nadeliger Niederschlag ab. Außerdem füllt man 5 Probierröhrchen von gleichem Durchmesser mit 1—5 cm^3 titrierter Perchloratlösung und mit destilliertem Wasser oder besser einer chemisch reinen Natriumnitratlösung auf 20 cm^3 auf, versetzt jede Probe mit 1 cm^3 Methylenblaulösung und vergleicht am folgenden Tage mit der zu bestimmenden Probe. Jodide werden vorher mit Silberoxyd entfernt. Jodate und Perjodate stören nicht.

L. Smith (ZS. f. anal. Chem., Bd. 56, p. 28—42) ermittelte, daß bei der Verwendung von Diphenylamin und -benzidin zur kolorimetrischen Nitratbestimmung nach Tillmanns (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. 22, p. 401) das Schütteln der wässrigen Lösung mit dem Reagens von ausschlaggebender Bedeutung für die Farbstärke ist. Je mehr geschüttelt wird, desto schwächer wird die Farbe.

Kleine Blausäuremengen bestimmt M. O. Johnson (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1230—1235, 1916) folgendermaßen. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird die Blausäure der zu untersuchenden Probe in Kalilauge abdestilliert. 50 cm^3 der 0,1 bis 8 mg Cyankalium enthaltenden Lösung werden dann mit 1 cm^3 Schwefelammonlösung zur Trockne gedampft und

der Rückstand 3 mal mit 10 cm³ Aceton extrahiert. Hierbei geht das nunmehr vorhandene Kaliumthiocyanat in Lösung. Der Abdampfrückstand der Acetonlösung wird in Wasser gelöst und zum Entfärben mit Essigester ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wird dann im Neßlerrohr auf 50 cm³ aufgefüllt und nach Zugabe von 2 cm³ 0,5prozentiger Eisenchloridlösung mit Standardlösungen verglichen.

Maßanalyse.

Versuche, die von F. Lehmann und G. Wolff (Arch. d. Pharm., Bd. 255, p. 113—119, 1917) vorgenommen wurden, ergaben für die Verwendung von Methylrot als Indikator folgendes. Säuren mittleren Stärkegrades, wie Oxalsäure und Pikrinsäure, bei denen Dimethylaminoazobenzol versagt, sind mit Methylrot titrierbar, während dies Alkalisalze schwacher Säuren, wie Sulfite, direkt acidimetrisch nicht sind. Hingegen lassen sich wiederum Salze schwächster Säuren, wie Borate und Cyanide, mit Methylrot gleich Alkalien titrieren. Auf einer mittleren Linie liegen Carbonate und Sulfide. Der Farbenumschlag des Methylrots ist von beiden Seiten her gleich scharf. Orangefarbige Übergangstöne zeigt es nur bei der Titration von Salzen des Carbonattypus. Die Divergenz von Phenolphthaleinnormalität und Dimethylaminoazobenzolnormalität der Laugen und Säuren ist bei Methylrot kaum wahrnehmbar. Auf Phenolphthalein normierte Laugen und Säuren sind daher auch gegen Methylrot normal. Man titriert mit Methylrot in einem Flüssigkeitsvolumen von etwa 100 cm³ und verwendet 2—3 Tropfen Indikatorlösung (0,1 = 100).

G. Bruhns (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 95, p. 37—52, 1917) setzte seine Studien über Kaliumdichromat als Urmaß fort. Wagner glaubte durch Versuche erwiesen zu haben, daß eine Oxydation von Jodwasserstoff durch den Luftsauerstoff eintritt und versuchte dies damit zu erklären, daß in der angesäuerten Kaliumdichromat-Jodkalium-Lösung eine dem Péligotschen Salz entsprechende Jodverbindung $J \cdot CrO_2 \cdot OK$ entstände, deren freie Säure trotz der Oxydationswirkung der Chromsäure auf Jodwasserstoff existenzfähig sein soll. Hierbei lenkt Wagner die Aufmerksamkeit auf eine verlangsamte Jodausscheidung, die er bei der Messung von Dichromatlösungen zuweilen beobachtet haben will. Verf. hat derartige Störungen bei seinen Versuchen nie beobachten können und schließt daraus, daß sie nur äußerst selten auftreten. Da sie sich durch ungewöhnliche Nachbläuung von selbst verraten würden, so liegt hierin kein Grund auf derartige Bestimmungsmethoden zu verzichten.

Nach dem gleichen Autor (Chem.-Ztg., Bd. 41, p. 386—388, 1917) ist Kaliumhydrocarbonat zwar für das Fabriklaboratorium als Urmaß geeignet, bei exakten Arbeiten darf man sich aber nicht auf dasselbe stützen. Stärker als $\frac{1}{10}$ -n-Lösungen sollen nicht verwendet werden, da schon bei diesen die Tendenz zur Kohlensäureabgabe an Luft ganz beträchtlich ist.

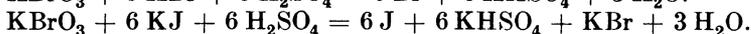
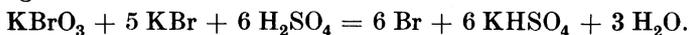
G. Incze (ZS. f. anal. Chem., Bd. 56, p. 177—191, 1917) zeigte, daß man sich der Alkalihydroxyde sozusagen im status nascendi als Grundstoff der Alkalimetrie bedienen kann. Er benutzt die Reaktion von gelbem Quecksilberoxyd mit Jodkalium, bei welcher Kalilauge gebildet wird. Die Wägemform bildet so Quecksilberoxyd, das eigentliche Urmaß Kalilauge. Er konnte

durch seine Versuche nachweisen, daß das Quecksilberoxyd allen Anforderungen eines alkalimetrischen Urstoffes entspricht.

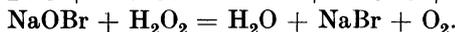
A. Monnier (Ann. Chim. anal. appl., Bd. 21, p. 109—113, 1916) ermittelte, daß sich Titanchlorid für die volumetrische Reduktionsanalyse, z. B. für Ferri- und Cuprisalze, Chromate, Vanadate, sowie für Titansäure nach vorhergehender Reduktion durch Zink und Salzsäure allgemein verwenden läßt. Auch eignet es sich für zahlreiche indirekte Analysen, bei denen die Oxydation der Ferrosalze und die Reduktion oder Fällung der Chromate und Dichromate zur Verwendung kommt. Als Indikator diene eine 0,2-prozentige Methylenblaulösung, die entfärbt wird, nachdem sämtliches Ferrisalz reduziert ist. Die Lösung muß stark salzsauer sein, und es empfiehlt sich die Titration in der Hitze in Kohlensäureatmosphäre. Schwefelsäure stört nicht, dagegen Salpetersäure und Nitrate. Als Kontrolle wird unter gleichen Bedingungen eine bekannte Menge des zu bestimmenden Körpers titriert. Will man in der Kälte titrieren, so verwendet man als Indikator eine Natriumwolframatlösung, die durch Titanchlorid blau gefärbt wird.

Zur Bestimmung von Hypochlorit neben Chlorit läßt F. Förster (ZS. f. Elekt., Bd. 23, p. 137—147) die Lösung in einen Überschuß bicarbonathaltiger Arsenigsäurelösung fließen und titriert den Überschuß mit Jodlösung zurück. Hierauf bestimmt man das Chlorit nach Zufügen von 50 cm³ 0,1—0,2-n-Jodkaliumlösung und Ansäuern mit 3—5 cm³ 2-n-Schwefelsäure aus der Menge des in Freiheit gesetzten Jods. Nach 3 Minuten wird mit Thiosulfat titriert. Die Chloratbestimmung erfolgt durch Bestimmung des Gesamtgehaltes an aktivem Sauerstoff und Abzug des dem Hypochlorit und Chlorit entsprechenden.

E. Rupp und E. Hollatz (Arch. d. Pharm., Bd. 255, p. 120—129, 1917) führen eine durch Chloride nicht beeinflusste Bromtitration mittels einer 1/100-n-Kaliumbromatlösung durch. Sie setzen dieses im Überschuß mit der schwefelsauren Bromidlösung um und messen den Überschuß nach Entfernung des entbundenen Broms mit Thiosulfat.



Zur Entfernung des entbundenen Broms eignet sich alkalische Wasserstoffsperoxydlösung:



Durch Aufkochen wird der Überschuß an Wasserstoffsperoxyd entfernt. Man säuert dann nach Zugabe von Jodkalium an und titriert mit 1/10-n-Thiosulfat. 1 cm³ davon entspricht 0,009917 g Bromkalium, 0,008583 g Bromnatrium, 0,008166 g Bromammonium und 0,006666 g Brom. Ammonsalzhaltige Lösungen sind vor dem Umsatz mit saurer Kaliumbromatlösung durch kurzes Laugenkochen vom Ammoniak zu befreien.

Nach J. M. Kolthoff (Pharm. Weekblad, Bd. 54, p. 761—766, 1917) lassen sich Bromide neben Chloriden argentometrisch in salpetersaurer Lösung unter Verwendung von Ferrirhodanid als Indikator gut bestimmen, wenn weniger als 4 % Chlorid vorliegen. Jodide lassen sich noch neben 20 % Chloriden und 2 % Bromiden mit Silbernitrat in schwefelsaurer Lösung bei Verwendung von Jodstärke als Indikator titrieren.

R. Kempf (ZS. f. angew. Ch., Bd. 30, p. 71—72, 1917) macht darauf aufmerksam, daß man Jod mit Natriumthiosulfat nicht in stark mineral-saurer Lösung titrieren darf, auch ist es angebracht, das Reaktionsgemisch bei Zugabe des Thiosulfats ständig stark zu bewegen.

F. W. Bruckmiller (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1953—1955, 1916) weist darauf hin, daß Chloride in Anwesenheit von Thiocyanaten durch Titration mit Silbernitrat und Chromatindikator nach Zersetzung des Thiocyanats mit konzentrierter Salpetersäure titriert werden können.

In einer Arbeit: „Bemerkungen über die Titration von Schwefelsäure“ beschäftigt sich C. R. Gyzander (Chem. News, Bd. 114, p. 260—261, 1916) mit der verschiedenen Wirkungsweise verschiedener Indikatoren und die dadurch bedingten abweichenden Titrationsergebnisse.

E. Vilquin und M. Entat (Ann. Chim. anal. appl., Bd. 22, p. 61—66, 1917) bestimmen selbst kleinste Mengen freier Schwefelsäure in Gegenwart von Sulfaten, organischen Säuren und Salzen organischer und Mineralsäuren, indem sie die Potentialdifferenz zwischen einer polarisierten Platinelektrode, die in die Versuchslösung eintaucht und einer normalen Kalomelektrode messen. Die freie Schwefelsäure wird mit titrierter Barytlauge gefällt und die Niederschlagskurve bestimmt.

D. Balarew (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 99, p. 184—186, 1917) titriert Pyrophosphorsäure mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zu maximalroter Farbe, wobei der Endpunkt der Neutralisation durch Zusatz von Kochsalzlösung besser erkannt werden kann. Auch durch Fällen des Pyrophosphats mit Silbernitrat und Zurücktitrieren des überschüssigen Silbers nach Vollhard erhält man brauchbare Werte.

E. Schmidt (Arch. d. Pharm., Bd. 255, p. 45—64, 1917) befaßte sich mit der volumetrischen Arsenbestimmung. Er verfährt dabei folgendermaßen. As_2S_3 wird in Wasser unter Zugabe von etwas Kaliumbicarbonat oder Natronlauge gelöst, die Lösung verdünnt und nach Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet. Den filtrierten und ausgewaschenen Niederschlag führt man dann in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd in Arsensäure über und titriert hierauf nach Rosenthaler (ZS. f. anal. Chem., Bd. 45, p. 596). Zur Kontrolle bestimmt man das nach der Titration in der Lösung enthaltene As_2O_3 nach Übersättigung mit Natriumbicarbonat auf jodometrischem Wege.

J. Clarens (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 22, p. 120, 1917) berichtet über eine Titration von Gemischen von Carbonat und Bicarbonat oder von Alkalicarbonat und Ätzalkali ohne Wägung und ohne titrierte Lösungen. Die Methode beruht auf der Bestimmung der durch die gebräuchliche alkalimetrische Bestimmung entwickelten Kohlensäuremenge mittels des Ureometers (Journ. Pharm. et Chim. [6], Bd. 30, p. 97). Verf. leitet nun eine Beziehung $x = 100 \frac{(V_n - V_m)}{V_m}$ ab, in der x den Prozentgehalt des als

Bicarbonat vorhandenen Metalls, V_m die zur Absättigung des untersuchten Gemisches notwendigen Säuremenge und V_n diejenige Menge derselben Säure bedeutet, die eine Menge reinen neutralen Natriumcarbonats absättigt, welche ebensoviel Kohlensäure liefert, als bei der Absättigung des untersuchten Gemisches entstanden ist. Die Bestimmung stellt sich also etwa folgendermaßen dar. In den Apparat bringt man eine beliebige Menge

Analysenmaterials. Dann setzt man ein bestimmtes Volumen destilliertes Wasser zu, nebst 1 Tropfen Helianthin, bringt den Apparat auf konstante Temperatur, liest den Nullpunkt der Pipette ab und gibt dann tropfenweise Säure bis zur Absättigung hinzu. Die verbrauchte Säuremenge ist V_m . Nun läßt man den Rest der Säure einfließen und liest den Überdruck des Manometers H ab. Unter gleichen Bedingungen führt man eine analoge Bestimmung mit reiner Soda aus, deren Menge so bemessen ist, daß sie ungefähr soviel Kohlensäure entwickelt wie das Analysenmaterial. Verbraucht man nun von der gleichen Säure v_n cm^3 und liest man schließlich den Manometerdruck h ab, so ist $V_n = v_n - H/h$. Hätte man eine titrierte Säure angewandt, so war die zur Absättigung des Bicarbonats nötige Säuremenge $N_a = V_n - V_m$, die zur Absättigung des Carbonatanteils nötige Säuremenge $N_n = 2 V_m - V_n$ und man kann so die absoluten Werte und bei vorangegangener Wägung auch die Anwesenheit einer indifferenten Substanz berechnen. Analog kann man Gemische von Alkalicarbonat und Ätzalkali bestimmen, nur ist da die Beziehung $x = \frac{100 (V_m - V_n)}{V_m}$.

Ein Verfahren von J. Waddell (*The Analyst*, Bd. 41, p. 270—272, 1916) zur maÑanalytischen Bleibestimmung beruht auf der Fällung des Metalls als Chromat und lösen desselben in Salzsäure. Nach Zusatz von Jodkalium wird das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

B. H. John (*Am. Journ. Pharm.*, Bd. 89, p. 8—10, 1917) veröffentlichte eine Mitteilung über die Bestimmung der Borsäure durch Titration in Gegenwart von Glycerin. Er neutralisiert die zu untersuchende Lösung mit Schwefelsäure und hierauf wird mit einem Überschuß von 0,2—0,3 cm^3 kurz aufgeköcht. Nach Abkühlen auf 20—25° wird mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge gegen Methylorange auf ganz schwach Rot und nach Zufügen des gleichen Volumens neutralen Glycerins gegen Phenolphthalein auf Rot titriert.

W. Busvold (*Chem.-Ztg.*, Bd. 41, p. 42) gibt folgende Methode zur raschen Bestimmung von Magnesium, z. B. in Kalkstein. Die geglühte Probe wird in Salzsäure gelöst, mit Calciumcarbonat in der Wärme gefällt. Das Filtrat enthält dann Magnesium- und Calciumchlorid. Ersteres wird durch überschüssige Kalkmilch gefällt und nach Filtrieren mit Kalkmilch gewaschen. Hierauf wird der Niederschlag mit Oxalsäure gekocht. Das Filtrat enthält dann alles Magnesium und freie Oxalsäure. Letztere wird unter Verwendung von Methylrot als Indikator titriert und die Gesamtoxalsäure mit Permanganat bestimmt.

Eine jodometrische Kupfer- und Eisenbestimmung von H. Ley (*Chem.-Ztg.*, Bd. 41, p. 763, 1917) beruht darauf, daß Ferriphosphat in Essigsäure unlöslich, Cupriphosphat dagegen leicht löslich ist. Zur zu untersuchenden Lösung gibt man 10prozentige Natriumphosphatlösung, dann 30prozentige Essigsäure, Jodkaliumlösung und titriert. Soll neben Kupfer auch Eisen bestimmt werden, so titriert man wie oben nur ohne Natriumphosphatzusatz und berechnet den Unterschied aus beiden Titrationen.

G. Zuccari (*Ann. Chim. appl.*, Bd. 3, p. 277—279, 1915) veröffentlichte ein volumetrisches Verfahren zur Nickelbestimmung. Nickel reagiert mit Nitroprussidnatrium folgendermaßen:



unter Bildung von unlöslichem Nitroprussidnickel. Die Fällung wird mit

einer Lösung von 50,771 g Nitroprussidnatrium im Liter ausgeführt, von der dann 1 cm^3 0,01 g Nickel entspricht. Zur Bestimmung des Endpunktes der Titration filtriert man etwas Lösung und prüft mit Natriumsulfid auf Nickel. Am besten verläuft die Titration in schwachsaurer Lösung. Die Anwesenheit von Fe^{+++} , Zn, Sn, Al, Pb und Mn stören den Ausfall der Bestimmung nicht.

Gewichtsanalyse.

Eine angenäherte quantitative Trennung von Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Rhodan-, Ferricyan- und Ferrocyanionen veröffentlichten H. C. Weber und H. A. Winkelmann (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2000—2013, 1916).

Hingewiesen sei ferner auf eine Arbeit von Z. Karaoglanow (ZS. f. anal. Ch., Bd. 56, p. 225—246, 1917) über die Eigenschaften des Bariumsulfats.

Nach E. Schmidt (Arch. d. Pharm., Bd. 255, p. 45—64, 1917) fallen die Werte bei der Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid nach der bisherigen Bestimmungsmethode deshalb nur um etwa 0,4 % zu hoch aus, weil die der Methode anhaftenden verschiedenen Fehlerquellen, besonders das gleichzeitige Auftreten von $\text{As}(\text{SH})_3$ und As_2O_3 , sich zum größten Teile gegenseitig ausgleichen.

S. Kragen (Monatsh. f. Ch., Bd. 37, p. 391—408, 1916) bestimmt Kadmium mit Pyridin. Das sich bildende Doppelsalz $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist in kaltem Wasser wenig löslich, löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung, schwerlöslich in Alkohol, praktisch unlöslich in Äther. Bei $115\text{--}120^\circ$ geht das Salz in $3\text{--}4$ Stunden quantitativ in $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ über, das beständig ist und seine Zusammensetzung bei $130\text{--}140^\circ$ nicht ändert. Diese Fähigkeit ist aber nur dem Chlorid, dagegen nicht dem Sulfat und Nitrat eigen. Die neutralisierte, etwa 1—5 % Kadmium enthaltende Lösung wird mit 1—5 cm^3 gesättigter Natrium- oder Ammonchloridlösung und dem $\frac{1}{2}$ Volumen Alkohol versetzt und nach dem Erwärmen mit 1—2,5 cm^3 Pyridin gefällt. Der Niederschlag wird mit dem Filtrat, dann mit 50prozentiger Alkohol-Äthermischung gewaschen, bei $110\text{--}120^\circ$ getrocknet und als $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ gewogen. An Stelle der Wägung kann auch eine titrimetrische Bestimmung treten, die der Verf. beschreibt.

Zur quantitativen Nickelbestimmung mit α -Benzildioxim nehmen H. Großmann und J. Mannheim (Ber., Bd. 50, p. 708—711, 1917) 150 cm^3 einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung oder einer solchen in Aceton auf je 0,01 g Nickel. Mehr als 0,025 g Nickel sollen nicht zugegen sein. Man macht dann schwach ammoniakalisch, erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade, filtriert, wäscht mit heißem Alkohol und trocknet bei $110\text{--}120^\circ$.

Die gleichen Verf. (ZS. f. angew. Ch., Bd. 30, p. 159—160, 1917) benutzen zur Trennung von Nickel und Kupfer mit Dimethylglyoxim Weinsäure. Bei der in bekannter Weise vorgenommenen Nickelfällung bleibt das Kupfer zum größten Teile in Lösung. Zur vollständigen Trennung wiederholt man die Fällung indem man den filtrierten Niederschlag mit heißer, verdünnter Salzsäure löst und die Lösung nach Versetzen mit Seignette-Salz und Dimethylglyoxim schwach ammoniakalisch macht.

W. Schoeller und Powell (The Analyst, Bd. 42, p. 189—199, 1914) trennen Nickel und Kobalt von den anderen Metallen, indem sie dieselben in ammoniakalischer Lösung durch Zusatz von Jodkalium als komplexe Jodide fällen,

A. Carnot (C. r., Bd. 164, p. 897—903, 1917) versetzt die Lösung eines Kobaltsalzes mit überschüssigem Ammonchlorid, Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd und erhält so eine purpur- bis rosenrote Lösung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Gibt man hierzu Salz- oder Essigsäure bis zur sorgfältigen Neutralisation und dann Ammonmolybdatlösung, so erhält man einen pfirsichblütfarbigen Niederschlag von $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{NH}_3 \cdot 6 \text{MoO}_3 + n \text{H}_2\text{O}$. Trocknet man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter bei 110° , so verliert er alles Wasser und kann zur quantitativen Kobaltbestimmung benutzt werden. Auch kann man so das Kobalt vom Nickel trennen, wenn nur verhältnismäßig wenig davon vorhanden ist und dieses dann mit Dimethylglyoxim oder α -Benzildioxim bestimmen.

Zum Aufschluß von Eisenoxyd und Tonerde verwendet Deußen (Chem.-Ztg., Bd. 41, p. 329, 1917) an Stelle von Kalium-Pyrosulfat Kaliumbifluorid.

Zur Vanadinbestimmung verwendet E. Edgar (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 1297—1302) die Tatsache, daß fünfwertiges Vanadin quantitativ durch metallisches Silber in saurer Lösung zur vierwertigen Form reduziert wird. Man kann dann gravimetrisch den Gewichtsverlust des Silbers feststellen, aber auch oxydimetrisch mit Kaliumpermanganat oder durch Titration des gelösten Silbers mit Ammonrhodanid Vanadin bestimmen.

Zur Trennung des Lithiums von den anderen Alkalimetallen verfährt S. Palkin (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 38, p. 2326—2332, 1916) folgendermaßen. Die Chloride werden in möglichst wenig Wasser gelöst und 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 20 cm³ absoluter Alkohol hinzugegeben. Hierauf setzt man 60 cm³ Äther hinzu und filtriert nach 5 Minuten Kalium- und Natriumchlorid mittels eines Goochfilters ab. Man wäscht mit einem Gemisch aus 1 Teil Alkohol und 4—5 Teilen Äther. Das zur Trockne verdampfte Filtrat löst man in 10 cm³ absolutem Alkohol und setzt 50 cm³ Äther und 1 Tropfen Salzsäure zu. Nach ½-stündigem Stehen wird durch den gleichen Goochtiegel filtriert. Nach gutem Auswaschen wird das Filtrat zur Trockene gedampft und die Chloridlösung im Tiegel in Sulfat übergeführt.

Bücherbesprechungen.

E. Müller. — „*Das Eisen und seine Verbindungen.*“ Eine Monographie auf physikalisch-chemischer Grundlage. Mit einem Abschnitt über die Legierungen des Eisens von **G. Grube**. 558 Seiten und 111 Abbildungen im Text. Dresden 1917. Ph. Steinkopf. 27,50 M.

Von der vorliegenden großangelegten und außerordentlich klaren Darstellung, die der Dresdner Elektrochemiker Prof. Dr. E. Müller, der Nachfolger von F. Förster auf dem Lehrstuhl für Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Dresden gegeben hat, gilt zweifellos das Wort „habent sua fata libelli“. Die Monographie war nämlich ursprünglich für das Abegg'sche Handbuch der anorganischen Chemie verfaßt worden und bereits im September 1907 abgeliefert worden. Dort aber ruhte die sicherlich höchst mühevollen und zeitraubende Arbeit 5 Jahre hindurch, bis der Autor schließlich ungeduldig wurde und sein Manuskript zurückverlangte. Natürlich erwies sich seinerzeit auch eine Neubearbeitung und Er-

gänzung der Arbeit als notwendig, die im Juni 1914 endlich zur Ablieferung des Werkes an den Verlag von Steinkopf führte. Durch den Ausbruch des Krieges wurden aber sowohl der Autor wie der Verleger daran gehindert, das Buch herauszubringen, und erst Ende 1917 konnte das Werk, zu dem Prof. Grube (Stuttgart) einen besonderen Beitrag über die Legierungen des Eisens verfaßt hatte, erscheinen. Da während des Krieges auf dem Gebiete der Veröffentlichungen über Eisen und seine Verbindungen keine besonders wichtigen Arbeiten erschienen sind, so wird das Buch, trotzdem es nur bis zum Jahre 1914 die Literatur so vollständig als irgend möglich berücksichtigt, auch für die nächsten Jahre als Nachschlagewerk sehr gute Dienste leisten können. Wenn der Verf. in seiner Einleitung hervorhebt, daß der erste Teil mit seinen speziellen Kapiteln der Ionenbildungsfähigkeit und der Komplexbildungsfähigkeit etwas zu breit ausgefallen sein dürfte, so kann der Referent dem nicht zustimmen, da gerade diese Kapitel einen besonders anregenden Einfluß ausüben dürften. Die technischen Fragen hätte allerdings wohl mancher Leser etwas eingehender behandelt gesehen. Jedenfalls bildet das Werk, welches eine erstaunliche Vertrautheit mit der gesamten physikalisch-chemischen Literatur bei großer Exaktheit der Angaben beweist, für den Verfasser eine um so mehr anzuerkennende Arbeitsleistung, als er die letzte Hand an sein Werk inmitten einer die ganze Persönlichkeit doch außerordentlich stark in Anspruch nehmender Kriegesarbeit gelegt hat. Auch der Verlagsbuchhandlung gebührt für die vorzügliche Ausstattung des Buches und die besonders klare Wiedergabe der zahlreichen Abbildungen und Kurven ein besonderes Wort der Anerkennung für den Wagemut, den sie durch die Veröffentlichung eines derartigen Spezialwerkes trotz aller Schwierigkeiten der gegenwärtigen Zeitverhältnisse bewiesen hat.

H. Großmann.

Hans Euler und Paul Lindner. — „*Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung.*“ 350 Seiten mit 2 Kunstdrucktafeln und zahlreichen Textabbildungen. Leipzig 1915. Akademische Verlagsgesellschaft.

Über die Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung liegt schon seit alter Zeit eine außerordentlich umfangreiche Literatur vor, die seit den Entdeckungen Buchners über die Zymase noch ganz bedeutend an Umfang und an allgemein bemerkenswerten Aufschlüssen zugenommen hat. Noch immer herrscht auf diesem Gebiete ein lebhafter Streit unter den Gelehrten und Praktikern, dessen Schlichtung noch keineswegs so bald zu Gunsten einer allgemein angenommenen Theorie erfolgen dürfte. Solche strittigen und vielseitigen Arbeitsgebiete haben natürlich von jeher eine besondere Anziehung auf Persönlichkeiten ausgeübt, die von Einseitigkeit frei in der Aufhellung der gegenseitigen Beziehungen zwischen verschiedenen Disziplinen einen besonderen Reiz erblickt haben und die auch außerdem über das notwendige Rüstzeug verfügten, um der Kritik der einseitig gerichteten Spezialisten standzuhalten. Der Stockholmer physikalische Chemiker Hans von Euler gehört nun ganz zweifellos zu diesem Typus von Gelehrten. Wenn er es jedoch auch vorgezogen hat, bei der Abfassung seiner Monographie über die Hefe und die alkoholische Gärung einen allgemein anerkannten Spezialisten in der Person des am Berliner Institut für Gärungsgewerbe tätigen Prof. P. Lindner heranzuziehen, so hat er recht daran getan, denn die von ihm bearbeiteten Kapitel über die

Morphologie, Systematik und Einteilung der Hefen zeigen die bewährte Kunst des vollkommenen Beherrschers dieser Gebiete. Den Chemiker werden aber wohl gerade die Eulerschen Kapitel, die den ganz überwiegenden Teil des Buches darstellen, interessieren. Ausgehend von der Geschichte der Hefe und der Gärung behandelt der Verf. die Chemie des Zellinhalts, den Hefepreßsaft, die Trockenhefe und die Enzyme der Hefe, wobei die einzelnen Enzyme gesondert geschildert werden. Es folgt ein kurzer Abschnitt über Selbstvergärung und Selbstverdauung, dem eine längere Schilderung der chemischen Vorgänge beim Gärungsprozeß angefügt ist. Gerade hier läßt sich so recht erkennen, welche großen Fortschritte in den letzten Jahren durch die Arbeiten Buchners und Meisenheimers, des Instituts für Gärungsgewerbe, F. Ehrlichs, C. Neubergs usw. erzielt worden sind. Den physikalischen Chemiker wird besonders das 13. Kapitel über die Einflüsse des Mediums auf die lebende Hefenzelle interessieren, worin auch die osmotischen Eigenschaften der Zelle und ihr Verhalten gegen Substrate und Produkte der Gärung, sowie gegen Säuren, Basen und Änderungen der Temperatur geschildert sind.

Die ganze Darstellung Eulers zeigt eine vollkommene Beherrschung der in- und ausländischen Literatur und ist außerdem, was bei solchen Monographien ja keineswegs immer der Fall ist, gut lesbar und mit Begeisterung für die Sache geschrieben.

So dürfte das Buch in ruhigen Zeiten auch sicherlich viel aufmerksame Leser finden, die an der Hand dieses sachkundigen Führers den Ausflug in eines der meistumstrittenen, aber sicherlich auch ganz besonders interessanten und anziehenden Gebiete der biologischen Chemie unternehmen wollen.

H. Großmann.

H. Großmann und A. Neuburger. — „*Die synthetischen Edelsteine, ihre Gschichte, Herstellung und Eigenschaften.*“ Nach Jacques Boyer: La synthèse des pierres précieuses. Autorisierte deutsche Ausgabe. Zweite vermehrte Auflage. 72 Seiten mit 12 Abbildungen im Text. Berlin 1918. M. Krayn. 3 M.

Über die synthetischen Edelsteine liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor, deren wichtigste Vertreter in einem Anhang zu dem vorliegenden Buche aufgeführt sind. Gegenüber der ersten Auflage aus dem Jahre 1910 hat eine nicht unwesentliche Vermehrung des technischen und wirtschaftlichen Teils stattgefunden, wozu gerade die Entwicklung der letzten Jahre Veranlassung gegeben hat. Man hat ja bekanntlich von manchen Seiten versucht, den synthetischen Edelsteinen gegenüber den Naturprodukten jeden Wert abzusprechen, ein Urteil, welches wohl sicherlich als einseitig besonders von wissenschaftlicher Seite eine unbedingte Ablehnung erfahren dürfte. Über diese Kämpfe berichtet ganz besonders das fünfte, neu eingefügte Kapitel, das vom Verfasser dieses kurzen Berichts stammt. Daß übrigens auch während des Krieges eine Neuauflage dieses Buches, das sich an die Allgemeinheit wendet, notwendig gewesen ist, zeigt, daß auch inmitten jener ungeheuren Erschütterungen die Interessen der Wirtschaft und Technik doch auch friedlichen Bestrebungen gewidmet bleiben und daß die von Deutschen und Franzosen in erster Linie geförderte Industrie der synthetischen Edelsteine auch nach dem Kriege ihren Platz behaupten wird.

H. Großmann.

4015-
DH



Chemie

Bd. XIII Nr. 5



15. Juni 1918

(Schlußheft des XIII. Bandes.)

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des
Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung
zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Professor Dr. Hermann Grossmann,
Privatdozenten an der Universität Berlin

LEIPZIG

VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

Inhalt

	Seite
Chemische Gleichgewichts- und Geschwindigkeitslehre im Jahre 1917 von R. Kremann	177—188
Die Fortschritte der analytischen Chemie im Jahre 1917 von E. Kindscher	189—198
Buchbesprechungen	198—200
Inhaltsverzeichnis zum XIII. Band.	

Manuskripte, Korrekturen, Bücher und Schriften sind zu senden an
Professor Dr. H. Grossmann, Berlin W 50,
Prager Strasse 33.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte,
Zahlungen, Adressenänderungen usw. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35
Schöneberger Ufer 12 a

richten.

Warmbrunn, Quilitz & Co.

Zweigniederlassung der Vereinigten Lausitzer Glaswerke, Akt.-Ges.

Berlin NW 40

Laboratoriums-Apparate

für alle Gebiete der Wissenschaft und Praxis.

Eigene Glashütten und Werkstätten. Konstruktionsbureau für Neuheiten.



FILTRIR PAPIER

In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30 jähriger Erfahrung unsere
Filtrirpapier = Sonderheiten
für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie. Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaen eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.
Carl Schleicher & Schüssl, Düren (Rheinland)

Leitfaden der graphischen Chemie. Erläuterung einiger wichtiger Schulbeispiele mit 5 zusammenlegbaren Raummodellen und 5 Textfiguren von **Dr. R. Kremann**, a. o. Professor der allgemeinen und physikalischen Chemie an der Universität Graz.

In Mappe 8 Mk.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei

Bekanntmachung.

Die **Zwischenscheine** für die **5% Schuldverschreibungen** und **4 $\frac{1}{2}$ % Schatzanweisungen der VII. Kriegsanleihe** können vom

27. Mai d. Js. ab

in die endgültigen Stücke mit Zinsscheinen umgetauscht werden.

Der Umtausch findet bei der „Umtauschstelle für die Kriegsanleihen“, Berlin W 8, Behrenstraße 22, statt. Außerdem übernehmen sämtliche Reichsbankanstalten mit Kasseneinrichtung bis zum 2. Dezember 1918 die kostenfreie Vermittlung des Umtausches. Nach diesem Zeitpunkt können die Zwischenscheine nur noch unmittelbar bei der „Umtauschstelle für die Kriegsanleihen“ in Berlin umgetauscht werden.

Die Zwischenscheine sind mit Verzeichnissen, in die sie nach den Beträgen und innerhalb dieser nach der Nummernfolge geordnet einzutragen sind, während der Vormittagsdienststunden bei den genannten Stellen einzureichen. Für die 5% Reichsanleihe und für die 4 $\frac{1}{2}$ % Reichsschatzanweisungen sind besondere Nummernverzeichnisse auszufertigen; Formulare hierzu sind bei allen Reichsbankanstalten erhältlich.

Firmen und Kassen haben die von ihnen eingereichten Zwischenscheine rechts oberhalb der Stücknummer mit ihrem Firmenstempel zu versehen.

Von den Zwischenscheinen für die I., III., IV., V. und VI. Kriegsanleihe ist eine größere Anzahl noch immer nicht in die endgültigen Stücke mit den bereits seit 1. April 1915, 1. Oktober 1916, 2. Januar, 1. Juli, 1. Oktober 1917 und 2. Januar d. Js. fällig gewesenen Zinsscheinen umgetauscht worden. Die Inhaber werden aufgefordert, diese Zwischenscheine in ihrem eigenen Interesse möglichst bald bei der „Umtauschstelle für die Kriegsanleihen“, Berlin W 8, Behrenstraße 22, zum Umtausch einzureichen.

Berlin, im Mai 1918.

Reichsbank-Direktorium.

Havenstein. v. Grimm.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 063436171