wurde. Diese Fällung enthielt 83,95 % Th , 5 % Cl und Sauerstoff. Sie ist in Wasser löslich, aus der Lösung fällt aber mit Silbernitrat kein Chlorsilber aus. Da das Metall bei der Behandlung mit HCl nur etwa zu 10 % unter Bildung des chlorhaltigen Produktes, welches Herr von Bolton „Muriaticum“ nennt, in Lösung geht, bei weiterer Einwirkung der Säure sich aber passiv verhält, so liegt wohl die Annahme nicht fern, daß der Träger dieser Reaktion das im Thorium enthaltene Oxyd ist und nicht das Metall selbst, denn es ist sehr wohl möglich, daß ersteres in einer Modifikation vorliegt, in der es in sehr verdünnter Säure löslich ist. Eine solche Modifikation kennen wir im sogen. Thoriummetaoxyd resp. im Thoriummetachlorid. Die Lösungen desselben werden ebenfalls durch Säuren oder auch durch Neutralsalze gefällt. Die Fällung enthält, je nach den Bedingungen der Darstellung, wechselnde Mengen des Säurerestes gebunden, und die chlorhaltige, wässrige Lösung ist durch Silberion nicht fällbar. Es ist dies also ein Verhalten, das sich vollständig mit dem des „Muriaticums“ deckt. Wenn aber Herr von Bolton einwendet, sein Präparat sei kein Metathoriumchlorid, weil es nicht der Formel $ThO_2 \cdot (ThCl_4)_4$ entspräche, die letzterem zugeschrieben würde, so muß hier ein Irrtum seinerseits vorliegen; denn tatsächlich hat man für das Methathoriumchlorid niemals eine solche Zusammensetzung angenommen. Stevens¹⁾ hat nur die allerdings wohl unzutreffende Annahme gemacht, Metathorchlorid sei $ThO_2 \cdot xThCl_4$, wobei aber x jeder beliebige Bruchteil eines Moleküls sein kann, so dass also der Chlorgehalt dieser Produkte in weiten Grenzen wechselt. Niemals aber hat man in ihnen mehr als etwa 10 % Cl gefunden, meist dagegen 2 bis 5 %, wenn die angewandte Säure verdünnt war. Eine andere Auffassung ist die von Wyruboff und Verneuil²⁾ vertretene, nach der der lösliche Zustand des Thoriumoxydes einem ganz bestimmten Polymerisationsgrade der Oxydmolekel entspricht, dessen Zustandekommen durch eine Darstellung bei möglichst niedriger Temperatur begünstigt wird. In dieser Form soll das Oxyd die Fähig-

keit haben, sich mit Säuren durch Anlagerung zu löslichen Verbindungen von der Form $xThO_2 \cdot yHCl$ oder HNO_3 zu vereinigen. Solche Verbindungen zitiert Herr von Bolton zwar auf S. 769, unten, jedoch, wenn ich ihn recht verstehe, in der irrthümlichen Annahme, daß dies keine Metathoriumverbindungen seien. Nach unserer heutigen Auffassung derartiger Vorgänge handelt es sich wohl bei der Ueberführung des Metathoroxides in lösliche Form um ein sogen. „Anätzen“ unter Bildung einer kolloidalen Lösung. Tatsächlich weist dieselbe alle Kriterien des kolloidalen Zustandes auf. Daß die Nichtfällbarkeit der chlorhaltigen kolloidalen Lösungen durch Ag -Ion nicht ohne weiteres einen Rückschluß auf die Abwesenheit von Chlorionen in der Lösung zuläßt, ist von Ruer¹⁾ an dem Beispiele der kolloidalen chlorhaltigen Lösungen des Zirkonhydroxyds gezeigt worden. Wahrscheinlich handelt es sich in solchen Fällen um eine spezifische Schutzwirkung des kolloidalen Oxydes, durch die das gebildete $AgCl$ in Lösung gehalten wird. Die Reaktionen solcher Lösungen weichen überhaupt in mancher Beziehung von denen der entsprechenden normalen Lösungen ab; sie können auch, je nach der Darstellung der Lösung ihrer Konzentration und ihrem Hydrolysierungsgrade, in qualitativer und quantitativer Beziehung variieren. So bieten auch die Abweichungen, die Herr von Bolton beobachtet hat, nichts Auffälliges dar. Keinesfalls aber liegt eine Veranlassung dazu vor, an eine Erscheinung neuer Ordnung zu glauben, oder gar, wie es Herr von Bolton mir zu tun scheint, an eine besondere Modifikation des Metalles Thorium zu denken. Tatsächlich dürfte Herr von Bolton eine Metathorchloridlösung in Händen gehabt haben, wie sie bereits früheren Forschern bekannt gewesen ist. Allerdings fehlt es noch an einer gründlichen Bearbeitung gerade dieses Gebietes nach modernen Prinzipien. Eine solche würde wohl zeigen, daß man die Metathorsäureisomerie den besser studierten Fällen der Zinnsäure- und der Zirkonsäureisomerie völlig an die Seite zu stellen hat.

Berlin N., Wissenschaftl. Chemisches Laboratorium, November 1908.

(Eingegangen: 25. November.)

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 41 (1901).

2) Vergl. besonders die zusammenfassende Abhandlung, Ann. chim. phys. [8] **6**, 441 (1905).

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 85, 282 (1905).

SILIKOTHERMISCHE VERSÜCHE.

Von Paul Askenasy und Charles Pommaz.

In der Z. f. Elektroch. **14**, 558, D. R. P. 204 567, hat H. Goldschmidt eine Methode zur Erzeugung von Siliciden der Erdalkalimetalle durch Erhitzen von Kalk usw. mit Silicium beschrieben.

Wir sind bei Versuchen über Legierungen des Bariums einen Schritt weiter gegangen, mengten Bariumsuperoxyd- und Siliciumpulver und brachten das Gemisch durch Initialzündung zur

Reaktion. Bei fein gepulverten Materialien erfolgt ein äußerst heftiges Abbrennen, wie sich nach den analytischen Erfahrungen beim Behandeln von Siliciumlegierungen mit Natrium-superoxyd vermuten ließ, und alles Material wird aus dem Tiegel geschleudert. Das mahnte bei Wiederholung der Versuche zu großer Vorsicht. Wird das BaO_2 in weniger feiner Verteilung angewandt, so kann man die Reaktion mäßigen.

50 Teile gepulvertes Bariumsuperoxyd ergaben mit 4 Teilen etwa 90prozentigen Siliciumpulvers beinahe immer nur völlig verdampfendes Silikat. Wir haben dann mit mehr Silicium ein siliciumhaltiges Bariumsilicid erhalten, indem wir 50 g desselben Bariumsuperoxydes mit 15 g Silicium mengten, das Gemisch in einen Tiegel brachten und die Reaktion durch Initialzündung einleiteten. Sie verläuft äußerst heftig. Wir erhielten je nach der Körnung des BaO_2 mehr oder weniger Silicid, deren eines bei der Analyse einen Bariumgehalt von 30 % aufwies. Es läßt sich leicht pulvern, entwickelt mit Wasser Wasserstoff und mit Salzsäure selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff.

Dieselbe Reaktion hat uns dazu gedient, beigemengtes Eisen zu schmelzen. 2 kg Bariumsuperoxydpulver und 80 g Natriumsuperoxyd (Natriumsilikat macht die Schlacke leichter schmelzbar) wurden mit 175 g Silicium und 1,4 kg Schmiedeeisenfeilspänen gemengt und in einem Schamottetiegel durch Initialzündung zur Reaktion gebracht. Dampfentwicklung findet bei gut trockenem Material nur in geringem Maße statt und der Vorgang ist nach wenigen Sekunden zu Ende. Das am Boden des Tiegels sich sammelnde Eisen ließ sich mittels eines, durch irgendein leicht schmelzbares Material verstopften Loches automatisch abstechen. Das unter der Schlacke mit sehr hoher Temperatur abfließende Metall ergab ein Stück von 1 kg.

Auffällig ist erstens, daß die Reaktion sich mit Hilfe des beigemengten Eisens derart mäßigen läßt, daß kein Herausschleudern der Masse erfolgt, und zweitens, daß das resultierende (völlig homogene) Eisen ganz weich ist; Silicium mengt sich ihm also nicht oder nur in so geringem Maße bei, daß es nicht spröde wird. Das geschieht erst dann, wenn man die Siliciummenge im Reaktionsgemisch steigert. — Die gleiche Reaktion läßt sich zum Schmelzen von Kupfer usw. verwenden. Man kann sie überhaupt vielfach variieren, auch zur Reduktion beigemengter Metalloxyde, z. B. Cr_2O_3 , durch Silicium benutzen, Legierungen erzeugen u. s. f.

Wir haben ferner statt Silicium Ferrosilicium und Gemische dieses mit Eisen benutzt. Bei genügend feiner Verteilung des Ferrosiliciums wird das Silicium ziemlich vollkommen verbrannt, und man bekommt wieder ein an Silicium armes Eisen. Wir konnten schließlich feststellen, daß sich das im Ofen aus Titansäure und Silicium sehr leicht erhältliche Titansilicium von der Formel Ti_2Si_3 statt Silicium als Verbrennungskörper benutzen läßt. Dabei ging uns (es wurde nur ein Versuch angestellt) Titan ins Eisen und erteilte ihm große Härte.

Die thermische Rechnung zeigt, daß man das Metall, wie bei der Aluminothermie, auch hier auf sehr hohe Temperaturen bringen kann. Man hat es hier auch in der Hand, durch Vermehrung der Menge der reagierenden Bestandteile die Temperatur zu beeinflussen. — Da das Silicium heute ein recht billiges Material ist, so hat die Reaktion möglicherweise ein über den Rahmen des Laboratoriumversuches hinausgehendes Interesse. 90prozentiges Silicium kostet heute pro Kilogramm etwa 80 Pfennig.

Institut für physikalische und Elektrochemie der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

(Eingegangen: 2. Dezember.)

ÜBER ALUMINIUMCARBID.

Von P. Askenasy, W. Jarkowsky und A. Waniczek.

I.

Die Angaben, welche sich über das Aluminiumcarbid in der Literatur vorfinden, sind spärlich und zum Teil widersprechend. Die ersten stammen von Moissan. Jüngeren Datums sind u. a. die Arbeiten von von Pring¹⁾, Frank E. Weston und H. Russel-Ellis²⁾, von Tucker und Mody und O. Serpek.

Anstoß zu der vorliegenden Arbeit gaben die Uebungen am elektrischen Ofen, welche im Institut für physikalische und Elektrochemie an der hiesigen Technischen Hochschule ausgeführt werden, gelegentlich welcher auch Aluminiumcarbid erzeugt wurde. Als Ausgangsmaterial dienten uns hierfür, nicht wie bei Moissan und anderen, metallisches Aluminium und Kohle (eventuell aus dem Kohleschiffchen oder Kohletiegel), sondern calcinierte Tonerde und Holzkohle. Der Querschnitt des aus 1 cm dicken Kohleplatten zusammengebauten Ofens

¹⁾ Journ. chem. soc., 1532 (Oktober 1905).

²⁾ Transactions of the Faraday Society, 60 (Juli 1908).