

Bedeutend leichter als der Phenylelessigsäureäthylester geht die Reaction mit der freien Säure vor sich, nur ist das Einwirkungsproduct schwerer zu reinigen. Nicht nur Halogensäurechloride, sondern auch Säurechloride oder Bromide sind mit Erfolg anwendbar.

Im Verein mit Hrn. cand. chem. Alfred Klewitz habe ich die Untersuchung weiter ausgedehnt und werde bald eingehender über dieses Gebiet berichten. Hinzufügen möchte ich noch, dass nicht nur aliphatische Säurechloride, sondern auch aromatische diese Reaction eingehen und ebenso nicht nur Phenylelessigsäure, sondern auch Säuren mit längerer Seitenkette leicht reagiren. Alle diese Substanzen habe ich in den Rahmen der Untersuchung aufgenommen.

Rostock, 8. Juli 1905.

455. Arthur Stähler und Bruno Denk: Zur Kenntniss der Zirkonhalogenverbindungen.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1905.)

Im vorigen Jahre¹⁾ brachten wir die Mittheilung, dass das Zirkon-tetraiodid entgegen den Angaben von Dennis und Spencer²⁾ in seinen Eigenschaften sich eng an das Zirkon-Chlorid und -Bromid anschliesst. So bildete es mit Wasser leicht ein Oxyjodid $\text{ZrOJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ³⁾ und wurde durch Alkohol zum Theil in Zirkonsäure und Jodäthyl verwandelt. Ganz analoge Beobachtungen sind von anderer Seite⁴⁾ beim Chlorid und Bromid gemacht worden. Die vorliegende Arbeit⁵⁾ betrifft nun vornehmlich das Verhalten der drei Zirkonhalogenide gegen Ammoniak.

I. Zirkonchloridammoniak, $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

Matthews gab vor einigen Jahren⁶⁾ an, dass das feste Zirkonchlorid bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Ammoniak, bei höherer

¹⁾ Diese Berichte 37, 1135 [1904]. ²⁾ Chem. Centralblatt 1896 II, 651.

³⁾ Bei der Darstellung des Oxyjodids aus dem Hydroxyd konnte ferner bisweilen auch die Bildung eines unlöslichen Oxyjodids bemerkt werden, das wahrscheinlich ein Analogon des von Ruer (Zeitschr. für anorgan. Chem. 43, 292 [1905]) neuerdings beschriebenen Zirkonmetachlorids ist. Der Körper wurde jedoch nicht näher untersucht.

⁴⁾ Venable und Baskerville, Chem. Centralblatt 1898 II, 87 u. a. m.

⁵⁾ Vergl. Bruno Denk, Dissertation. Berlin 1905.

⁶⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 20, 815—840 [1898]; Chem. Centralblatt 1899 I, 15.

Temperatur dagegen 4 Mol. addire. In ätherischer Lösung erhielt er das Product $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$.

Die erstere, den Erwartungen widersprechende Beobachtung veranlasste uns zu einer Wiederholung des Versuches.

Das Zirkontetrachlorid wurde unter Anwendung desselben Apparates wie bei der Darstellung des Tetraiodids durch Erhitzen von Zirkoncarbide bezw. metallischem Zirkonium im Chlorstrom gewonnen. Nur das in den Kugeln angesammelte Sublimat wurde zur Weiterverarbeitung verwendet.

0.2716 g Tetrachlorid wurden in einem U-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 16°) im Ammoniakstrome bis zur Gewichtsconstanz behandelt, was nach ungefähr 12 Stunden eintrat. Die Substanz erwärmte sich beim Eintreten der Reaction sehr stark und wurde deshalb durch kaltes Wasser gekühlt.

Die Gewichtszunahme entsprach einem Gehalt von 36.72 pCt. NH_3 . Ber. für $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$: 36.91 pCt. NH_3 .

Zur Analyse wurde das Ammoniakproduct unter verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann in aliquoten Theilen Zirkon, Chlor und Ammoniak bestimmt.

0.1993 g Sbst.: 0.0675 g ZrO_2 . — 0.07974 g Sbst.: 0.1219 g AgCl . — 0.09609 g Sbst.: neutral. 20.71 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl .

$\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Ber. Zr 24.61, Cl 38.48, NH_3 36.91.

Gef. » 25.04, » 37.80, » 36.64.

Das Zirkonchloridammoniak stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, das an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und leicht Ammoniak abgibt. Mit Wasser zischt es heftig auf unter Bildung von Zirkonhydroxyd und Ammoniumchlorid.

Um zu untersuchen, wieviel Ammoniak das Tetrachlorid bei höherer Temperatur aufzunehmen vermag, leiteten wir über das im U-Rohr befindliche Zirkonchlorid Ammoniak unter allmählicher Steigerung der Temperatur, bis eben Zersetzung eintrat (232°). Die Ammoniakbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

0.2658 g Sbst.: 29.47 ccm $\frac{n}{10}$ HCl .

$\text{ZrCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Ber. NH_3 22.63.

$\text{ZrCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$. » » 17.99.

Gef. » 18.85.

II. Zirkonbromidammoniak, $\text{ZrBr}_4 \cdot 10\text{NH}_3$.

Matthews (l. c.) hat durch Einwirkung von Ammoniak auf die ätherische Lösung des Zirkonbromides ein Product $\text{ZrBr}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ erhalten. Die Einwirkung in trockenem Zustande ist bisher noch nicht untersucht worden.

Das Zirkontetrabromid wurde dargestellt durch Ueberleiten von Bromdämpfen im Kohlensäurestrom über zur Rothglut erhitztes Zirkoncarbide bezw. metallisches Zirkonium. Nach einmaligem Umsublimiren wurde es als ein weisses, wohl krystallisirtes Pulver erhalten.

0.2152 g Sbst.: 0.0664 g ZrO_2 , 0.3905 g AgBr.

$ZrBr_4$. Ber. Zr 22.09, Br 77.91.

Gef. » 22.81, » 77.22.

Ueber 0.8328 g $ZrBr_4$ wurde bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak bis zur Gewichtsconstanz (12 Stunden) geleitet, wobei sich eine Zunahme von 0.3280 g ergab. Dies entspricht einem Gehalt von 28.26 pCt. NH_3 . (Ber. für $ZrBr_4 \cdot 10NH_3$: 29.29 pCt. NH_3).

Bei allen folgenden Versuchen, die mit jedesmal neu hergestelltem Tetrabromid auf dieselbe Weise ausgeführt wurden, zeigte sich, dass das Zirkonbromid bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 16°) mehr Ammoniak zu binden vermag, als das Chlorid unter denselben Bedingungen.

Die Ausführung der Analysen geschah wie beim Chlorid.

1. 0.1662 g Sbst.: 0.0360 g ZrO_2 . — 0.1717 g Sbst.: 0.2186 g AgBr. — 0.1330 g Sbst.: 21.92 ccm $\frac{1}{10}$ -n HCl.

2. 0.09458 g Sbst.: 0.0212 g ZrO_2 , 0.1199 g AgBr, 15.93 ccm $\frac{1}{10}$ -n HCl.

3. 0.10552 g Sbst.: 0.0240 g ZrO_2 , 0.1360 g AgBr, 17.34 ccm $\frac{1}{10}$ -n HCl.

$ZrBr_4 \cdot 8NH_3$. Ber. Zr 16.60, Br 58.82, NH_3 24.88.

$ZrBr_4 \cdot 9NH_3$. Ber. » 16.09, » 56.78, » 27.15.

$ZrBr_4 \cdot 10NH_3$. Ber. » 15.62, » 55.09, » 29.29.

Gef. I » 16.81, » 54.85, » 27.94.

Gef. II » 16.00, » 54.18, » 28.02.

Gef. III » 16.57, » 53.95, » 28.63.

Das Zirkonbromidammoniakproduct stellt ein weisses, sehr hygroskopisches Pulver dar, das an der Luft stark Ammoniak abgibt und mit Wasser unter Zischen reagirt.

Obige Analysen sprechen für ein Product von der Zusammensetzung $ZrBr_4 \cdot 10NH_3$. Auch hier war der Beginn der Reaction jedesmal mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden, weshalb die U-Röhre mit Wasser von Zimmertemperatur (ca. 16°) gekühlt wurde.

Wenn über das bis zur Gewichtsconstanz mit Ammoniakgas behandelte Tetrabromid nur ganz kurze Zeit trockne Luft geleitet wurde, so wurde der Prozentsatz an Brom kaum höher, und auch der des Zirkons und Ammoniaks veränderte sich nur sehr wenig.

III. Zirkontetrajodid, ZrJ_4 .

Die Darstellung dieses Körpers ist in der früheren Mittheilung ausführlich beschrieben worden. Wir können hier noch Folgendes hinzufügen. Das bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Zirkonium

oder Zirkoncarbid erhaltene rohe Zirkonjodid wurde zur Entfernung des freien Jods mit Benzol geschüttelt. Ein Mangel dieses Verfahrens war nun die Einschliessung geringer Mengen organischer Substanz, die sich nicht mehr auswaschen liessen. Wir versuchten daher das freie Jod auf trockenem Wege durch Sublimation zu entfernen.

Das auf die früher beschriebene Art dargestellte und vom Jodwasserstoff befreite Gemenge von Zirkontetrajodid und Jod wurde in eine Glasröhre gebracht, welche mittels Schliffes in eine metallisches Kalium enthaltende Vorlage eingefügt war. Nach erfolgtem Evacuiren mittels einer Quecksilberluftpumpe wurde das Gemenge vier Tage der Temperatur von 100° ausgesetzt. In den ersten drei Tagen entwich freies Jod. In der Röhre blieb eine zusammengebackene, hart klingende, rothbraune Masse zurück, die sich durch festes Anschlagen an die Glaswände theilweise zerkleinern liess.

Die Analysen ergaben, auch bei wiederholten Versuchen, stets einen Procentgehalt von ca. 89 pCt. Jod und ca. 11 pCt. Zirkon.

Ganz ähnlich verlief das Erhitzen im Kohlensäurestrom. Auch hier entwich zunächst freies Jod bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande.

Das durch Jod verunreinigte Rohproduct wurde in ein Jenaer U-Rohr gebracht und ca. 20 Stunden im trockenem Kohlensäurestrom bei ungefähr 80° gehalten. Nach Herausnahme einer Portion zur Analyse wurde die Temperatur allmählich gesteigert. Bei 188° schmolz die im U-Rohr befindliche Substanz.

Sowohl die vorhergehende Analyse als auch die der geschmolzenen Substanz stimmte auf einen Procentgehalt von ca. 89 pCt. Jod und ca. 11 pCt. Zirkon.

Im Salpeterbade gerieth endlich die braune Flüssigkeit oberhalb 300° ins Sieden und verwandelte sich in einen schweren dunkelbraunen Dampf, der sich in der Vorlage zu einem rothbraunen Pulver verdichtete, dessen Jodgehalt ca. 91 pCt. und dessen Zirkongehalt ca. 9 pCt. betrug.

Die auffällige Constanz der Zusammensetzung obigen braunen Pulvers liess die Vermutung aufkommen, dass vielleicht eine molekulare Verbindung $\text{ZrJ}_4 \cdot \text{J}_2$ darin vorliege, für die sich ein Procentgehalt von 89.4 pCt. Jod und 10.6 pCt. Zirkon berechnet. Weitere Anhaltspunkte für diese Annahme konnten jedoch nicht gefunden werden.

Ausserdem bildeten sich nun neben dem geschmolzenen Rückstande schöne rosaroth Krystalle in geringer Menge, die ohne zu schmelzen flüchtig waren und sich in Wasser unter Zischen lösten. Voraussichtlich stellen Letztere reines Zirkontetrajodid dar, das übrigens äusserlich dem Zinntetrajodid sehr ähnelt. Leider waren die experimentellen Schwierigkeiten so grosse, dass auf eine Darstellung auf diesem Wege verzichtet wurde, zumal hierzu eine erhebliche Menge Ausgangsmaterial erforderlich gewesen wäre.

Zu den weiteren Versuchen wurde daher Zirkonjodid verwendet, das auf die früher beschriebene Art, d. h. durch Waschen mit Benzol gereinigt worden war.

IV. Zirkonjodid und Ammoniak.

Das Zirkonjodidammoniak durch Einleiten von gasförmigen Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zirkonjodid herzustellen, erwies sich wegen der Unbeständigkeit derselben (siehe weiter unten) als nicht angängig. Es traten Schwankungen in den Analysenresultaten auf. Die meisten Bestimmungen wiesen auf ein Product $\text{ZrJ}_4 \cdot 8\text{NH}_3$ hin.

Besser gestaltete sich die Einwirkung von flüssigem und gasförmigem Ammoniak auf das feste Jodid.

a) Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Zirkontetrajodid.

Etwa 1 g Zirkonjodid wurde mit 25 ccm flüssigen Ammoniaks bei 60° einige Zeit unter Umschütteln digerirt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und es bildete sich ein heller Niederschlag, der anfänglich flockig war, später aber dicht wurde. Nach dem Fortdunsten des überschüssigen Ammoniaks wurde noch kurze Zeit trockner Wasserstoff über die Substanz geleitet.

0.2326 g Sbst.: 0.0393 g ZrO_2 , 0.2840 g AgJ. — 0.1754 g Sbst.: neutral. 20.01 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

$\text{ZrJ}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Ber. Zr 12.34, J 69.13, NH_3 18.53.
Gef. » 12.49, » 65.97, » 19.49.

Ueber einen anderen Theil des so erhaltenen Productes wurde bei gewöhnlicher Temperatur noch so lange trockner Wasserstoff geleitet, bis sich nur noch ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar machte.

0.3669 g Sbst.: 0.0569 g ZrO_2 , 0.4680 g AgJ. — 0.2649 g Sbst.: 24.77 ccm $\frac{1}{10}$ HCl.

$\text{ZrJ}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Ber. Zr 12.34, J 69.13, NH_3 18.53.
Gef. » 11.47, » 68.92, » 15.90.

Aus den Analysen geht hervor, dass die Addition des Ammoniaks beim Zirkonjodid nicht so glatt verläuft wie beim Chlorid und Bromid, was wohl auf die oben erwähnte Vorbehandlung mit Benzol zurückzuführen sein dürfte. Gemeinsam ist jedoch auch den Ammoniakabkömmlingen des Zirkontetrajodids die Eigenschaft, Ammoniak leicht abzugeben und begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen.

b) Einwirkung von Ammoniakgas auf Zirkonjodid.

Ueber eine gewogene Menge Zirkontetrajodid wurde in einer U-Röhre bei Zimmertemperatur (22°) Ammoniak geleitet. Unter starker Erwärmung blühte sich die Substanz auf und nahm eine hellgraue Farbe an. Es musste daher mit Wasser von Zimmertemperatur gekühlt werden. Nachdem Gewichtskonstanz eingetreten war, wurde längere Zeit trockner Wasserstoff und dann zur Verdrängung des Letzteren trockene Luft hindurch geleitet. Derselbe Versuch wurde bei 100° und 150° wiederholt.

220°: 1.9234 g Subst. Zunahme 0.4134 g.

$\text{ZrJ}_4 \cdot 8\text{NH}_3$. Ber. NH_3 18.53. Gef. NH_3 17.69.

100°: Zunahme 0.3914 g.

$\text{ZrJ}_4 \cdot 7\text{NH}_3$. Ber. NH_3 16.95. Gef. NH_3 16.91.

150°: Zunahme 0.3406 g.

$\text{ZrJ}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. Ber. NH_3 14.57. Gef. NH_2 15.05.

Bei ca. 200° trat Zersetzung ein und es verflüchtigte sich Jodammonium. Die Ammoniakanalyse der Substanz bei eben beginnender Zersetzung ergab folgendes Resultat:

0.2211 g Sbst. neutralisirten 13.47 ccm $n_{-1/10}$ HCl.

$\text{ZrJ}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Ber. NH_3 10.21. Gef. 10.36.

Ein anderer Theil der bei 200° im Ammoniakstrom behandelten Substanz wurde auf einem Schiffchen in einer Jenaer Röhre, die von einem Aluminiumblock umgeben war, erhitzt. Bei ca. 300° zeigte sich kein Sublimiren von Jodammonium mehr. Das Zirkonium wurde durch Glühen der Substanz im Platintiegel bestimmt.

0.0271 g Sbst.: 0.0205 g ZrO_2 . — 0.0972 g Sbst. neutralisirten 3.44 ccm $n_{-1/10}$ HCl.

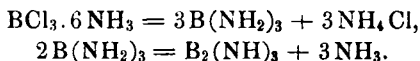
Gef. Zr 55.92, NH_3 6.02.

Bei dieser Temperatur war demnach die Verwandlung in Zirkonstickstoff noch nicht vor sich gegangen.

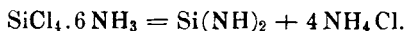
V. Allgemeine Ansicht über die Ammoniak-Additionsproducte.

Die bekannte Erscheinung, dass wasserfreie Chloride die Fähigkeit besitzen, Ammoniak aufzunehmen, ist bis in die neueste Zeit von ähnlichen Gesichtspunkten aus betrachtet worden, wie die Aufnahme von Krystallwasser in den sogenannten complexen Salzen. So stellt z. B. Reitzenstein¹⁾ in einer umfangreichen Tabelle Hydrate, Ammoniak- sowie Pyridin-Verbindungen zweiwerthiger Metalle vergleichsweise zusammen.

Joannis²⁾ zeigte nun vor zwei Jahren, dass das Borchloridammoniak $\text{BCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ aufzufassen ist als ein Gemenge von Boramid bzw. Borimid und Chlorammonium, das leicht durch flüssiges Ammoniak, in welchem Chlorammonium löslich ist, zerlegt werden kann:



Ebenso bewiesen Blix und Wirbelauer³⁾, dass das Siliciumchloridammoniak ein Gemenge von Siliciumchlorid und Chlorammonium ist:

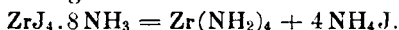


¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 296, 1898.

²⁾ Compt. rend. 13, II, 1106 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 36, 4220 [1903].

In ähnlicher Art dürfte sich wohl eine grosse Zahl der bekannten Metallhalogen-Ammoniakverbindungen bei genauer Untersuchung aus dem Rahmen der bisher allgemein als complex angenommenen Ammoniakverbindungen herauschälen lassen. Mit Rücksicht auf die Analogie des Zirkonchlorids mit dem Siliciumchlorid war daher zu erwarten, dass die Zirkonhalogen-Ammoniakverbindungen höchst wahrscheinlich zu dieser Art von Verbindungen gehörten. In der That liess das Verhalten des Zirkonjodidammoniaks gegen flüssiges Ammoniak dies deutlich erkennen.

Es gelang nämlich, durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak aus dem Zirkonjodidammoniak eine grosse Menge Jodammonium zu extrahiren, wodurch der Zirkongehalt von anfänglich 12 pCt. auf ca. 45 pCt. stieg. Die Versuche wurden beim Jodid wegen Mangels an Material nicht fortgesetzt. Das Zirkonchlorid dürfte sich hierzu besser eignen, da es leichter in grösseren Quantitäten zu erhalten ist. Immerhin erscheint die Annahme berechtigt, dass das Zirkonjodidammoniak in der That ein Gemenge von Zirkonamid und Jodammonium ist:



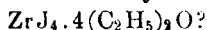
Ähnliche Schlüsse lassen sich übrigens auch für die Aminproducte ziehen, zumal auch bei dem Zirkonjodidäthylaminkörper durch Extraction mit Aethylamin eine analoge Beobachtung gemacht wurde wie beim Ammoniakproduct.

VI. Verhalten des Zirkontetrajodids gegen Amine.

Gegen Aethylamin verhielt sich das Zirkonjodid ähnlich wie gegen Ammoniak. Es trat unter heftiger Erwärmung Addition von etwa 6 Mol. Aethylamin ein.

Matthews (l. c.) fand, dass das Chlorid sowohl wie das Bromid 4 Mol. Amin aufnahm. Leider konnte bei dem Zirkonjodidäthylamin nur ein annäherndes Analysenergebnis erzielt werden, sodass diese Frage noch offen bleiben musste.

VII. Verhalten des Zirkonjodids gegen Aether:



Nach Bedson¹⁾ tritt Aether leicht mit Titantetrachlorid TiCl_4 in Reaction unter Bildung eines schön krystallisirten Additionsproductes von der Zusammensetzung $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Dieses ist sehr zersetzlich und geht leicht in die Verbindung $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ über. Ferner beobachtete Coldridge²⁾, dass Stannichlorid SnCl_4 mit überschüssigem Aether ein Product $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bildet.

¹⁾ Bull. soc. chim. 24 (2), 368 [1895]; Ann. d. Chem. 180, 236.

²⁾ Chem. Centralbl. 1890, I, 953.

Eine ähnliche Beobachtung wurde gemacht, als Zirkontetrajodid mit absolutem Aether zusammengebracht wurde. Es entstanden gelbe, sehr unbeständige Krystalle, die sich auf Zusatz von mehr Aether wieder lösten. Schon nach wenigen Minuten trat unter Braunfärbung Zersetzung ein. Den Grund für diese Zersetzlichkeit glaubten wir in dem ungehinderten Zutritt von Luft zu finden und liessen deshalb die Bildung der Krystalle in einem Schiessrohr vor sich gehen. Nach zweistündigem Schütteln hatte sich jedoch der Inhalt ebenso zersetzt, wie bei dem qualitativen Vorversuche.

Daher wurden, um die Krystalle im Entstehungszustande zu isoliren, in eine mit einem Wasserstoffapparate verbundene Saugflasche einige ccm absoluten Aethers gebracht und nach Zugabe von ca. $1\frac{1}{2}$ g Zirkontetrajodid die gebildeten gelben Krystalle sofort auf ein Filtrirrohr im Wasserstoffstrom abgesaugt und einige Male mit absolutem Aether ausgewaschen.

Die sofort ausgeführte Zirkon- und Jod-Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1646 g Sbst.: 0.0218 g ZrO_2 , 0.1747 g AgJ.

$\text{ZrJ}_4 \cdot 4((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})$. Ber. Zr 10.14, J 56.75.

Gef. » 9.79, » 57.34.

Die Verbindung war selbst im verschlossenen Rohr sehr unbeständig und färbte sich bald braun. In Wasser löste sie sich mit lebhafter Reaction. Wegen der grossen Zersetzlichkeit der Substanz ergab die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung kein zufriedenstellendes Resultat, weshalb obige Formel nur mit Vorbehalt aufgestellt wird.

Bemerkenswerth scheint uns zu sein, dass das Titanchlorid nur 1 Mol. Aether, das Stannichlorid dagegen 2 Mol. Aether addirt. Vielleicht hängt dieses Verhalten mit dem Umstande zusammen, dass das Titan in seinen Verbindungen zwei-, drei- und vierwerthig, das Zinn dagegen nur zwei- oder vierwerthig auftritt. Coldridge fand, dass das Stannichloridäther in ätherischer Lösung den elektrischen Strom leitet, obgleich das Stannichlorid selbst absoluter Nichtleiter ist. Eine weitere Verfolgung dieser Anregung wäre vielleicht für die bisher immer noch nicht aufgeklärte Erscheinung der verschiedenen Werthigkeit der Metalle von Interesse.