

# Zur Erinnerung an Henri Moissan.

Von A. Gutbier.

In der Sitzung vom 19. November 1907 gehaltene Gedächtnisrede.

Reiche Ernte hat der Tod im Laufe des jetzt zu Rüste gehenden Jahres unter den hervorragenden Chemikern gehalten: Beilstein, Mendelejeff und Berthelot sind nicht mehr!

Und mitten in der Vollkraft seiner Jahre und von dem Höhepunkte seines Schaffens, eben erst ausgezeichnet mit dem Nobelpreise für Chemie, ist vorzeitig aus diesem Leben ein Mann abberufen worden, dessen Name weit über den engeren Kreis der Chemiker wohlbekannt und hochberühmt war: Henri Moissan ist am 20. Februar dieses Jahres den Folgen einer Blinddarmenzündung, die erst günstig zu verlaufen schien, erlegen!

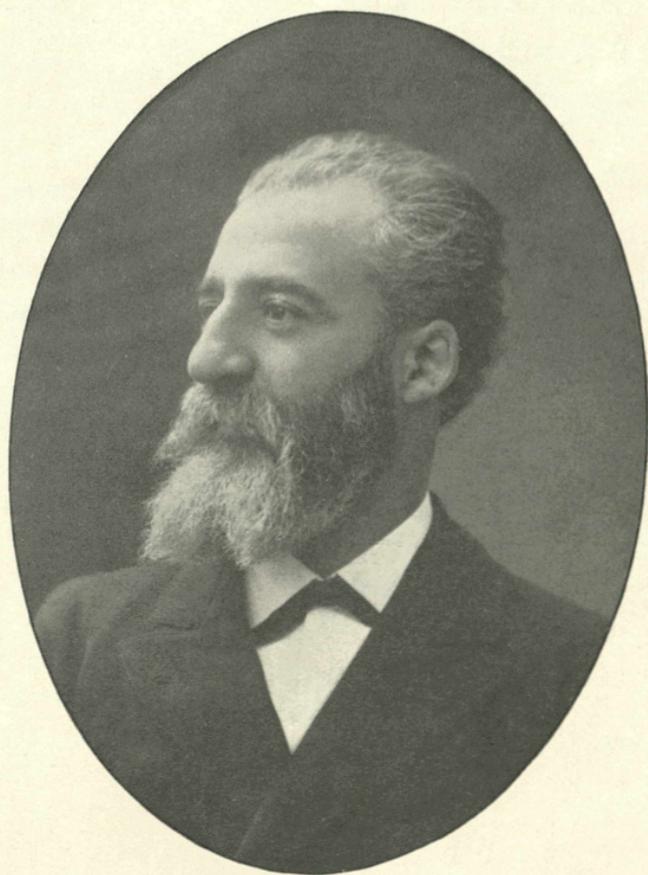
---

„Die Geschichte eines Gelehrten ist die Geschichte dessen, was er gelehrt hat. Nur in wenigen Fällen berichtet sie von seltsam verwickelten Lebensschicksalen, von gewaltigen Ergebnissen, welche die Phantasie mächtig bewegen. Je ernster ein Leben dem Dienste der Wissenschaft geweiht ist, um so einfacher gestaltet es sich in seinem äußeren Verlaufe.“

Diese Worte August Wilhelm von Hofmanns, mit denen Otto Brunck<sup>1)</sup> seinen warm empfundenen Nachruf auf den deutschen Meister der anorganischen Chemie, Clemens Winkler, einleitet, passen in gleich vortrefflicher Weise auf das Leben Henri Moissans, des französischen Meisters der anorganischen Chemie.

Der äußere Lebensgang<sup>2)</sup> des Forschers ist mit wenigen Worten geschildert.

Ferdinand Marie Frédéric Henri Moissan wurde am 28. September 1852 als Sohn sehr einfacher Eltern zu Paris geboren. Der Vater bezog als Eisenbahnbeamter nur einen geringen Gehalt, und so war die Mutter, um drückende Sorgen abzu-



*Henri Moissan*



halten, darauf angewiesen, als Schneiderin Geld mitverdienen zu helfen.

Die Familie Moissan siedelte bald nach Meaux, der kleinen Hauptstadt des Arrondissement Meaux und der Brie Champenoise, über, und hier besuchte der junge Henri das Collège.

Wohl war der Knabe sehr aufgeweckt und wissensdurstig, aber den römischen und griechischen Klassikern konnte er, wie einst auch Justus Liebig<sup>3)</sup>, keinen Geschmack abgewinnen; Naturwissenschaften und Mathematik, das waren die Fächer, die ihn begeisterten.

Und wie einst Justus Liebig, so finden wir auch Henri Moissan bald als Lehrling in einer Apotheke, und zwar in Paris, wieder; so konnte er, was ihm sonst der vorzeitig abgeschlossenen Schulbildung zufolge unmöglich gewesen wäre, Chemie studieren.

1872 bezog Moissan die Universität seiner Vaterstadt, um seine Studien am muséum d'histoire naturelle in dem rühmlichst bekannten Institute von Edmond Fremy zu beginnen. Dieses Institut bot, wie wir von unserem verdienten Geschichtsforscher auf dem Gebiete der Chemie, Ernst von Meyer<sup>4)</sup>, erfahren, damals in Paris neben dem von Henri Sainte-Claire Deville geleiteten Laboratorium der école normale supérieure Studierenden die einzige Gelegenheit, chemischen Unterricht genießen zu können.

Von 1873 bis 1879 arbeitete Moissan in dem von Joseph Decaisne und P. P. Dehérain geleiteten Laboratorium, und unter Dehérains Leitung entstand die erste Experimentaluntersuchung des jungen Forschers, die ihm 1874 zur Erlangung des baccalauréat diente.

Nachdem Moissan sich 1877 die Würde eines licencié erworben hatte, promovierte er auf Grund einer von Henri Sainte-Claire Deville und Henri Debray inspirierten Arbeit 1880 zum docteur ès sciences.

Im Jahre 1879 war Moissan als maître de conférences et chef des travaux pratiques de chimie an der école supérieure de pharmacie, der er bis 1900 angehört hat, angestellt worden. und von 1879 bis 1880 war er zugleich als répétiteur de physique am institut agronomique tätig: im Jahre 1883 erfolgte seine Ernennung zum professeur agrégé und 1887 auf einstimmigen Vorschlag des conseil de l'école supérieure de pharmacie

diejenige zum professeur de la toxicologie an Stelle des verstorbenen Bouis. Bis 1899 hat Moissan als Professor der Toxikologie gewirkt und dann erst seine Stelle gegen den Lehrstuhl für anorganische Chemie ausgetauscht; nebenbei wurde er im Jahre 1895 zum Mitgliede des conseil d'hygiène und 1898 zum Mitgliede des comité consultatif des arts et des manufactures ernannt.

Im Jahre 1900 endlich trat er die Nachfolgeschafft Louis Troosts als professeur de chimie à la faculté des sciences an der Sorbonne an und hat in dieser Stellung bis zu seinem Tode eine glänzende Wirksamkeit entfaltet.

---

Beinahe 33 Jahre einer fast beispiellos emsigen Forscher-tätigkeit liegen vor uns, die wir das weit ausgedehnte Arbeitsgebiet Henri Moissans zu überblicken versuchen wollen: über 400 Originalabhandlungen<sup>5)</sup>, mit dem Namen Moissan geziert, legen Zeugnis ab von der bewunderungswürdigen Schaffensfreude und Schaffenskraft dieses Mannes!

Zu der Zeit, da Moissan in Paris mit eigenen Untersuchungen auf anorganisch-chemischem Gebiete begann, hatte die organische Chemie die führende Rolle in unserer Wissenschaft übernommen; unter dem Genius Liebig's mächtig aufgeblüht und von einer Schar auserlesener Männer gepflegt, feierte die organische Chemie überall die größten Triumphe und trat somit naturgemäß auch an Deutschlands meisten Hochschulen in den Vordergrund.

Der Begründer der Strukturchemie, August Kekulé, lehrte seit 1865 in Bonn; in Berlin hatte im gleichen Jahre August Wilhelm Hofmann als Nachfolger Eilhard Mitscherlich's seine überaus erspriessliche Tätigkeit begonnen, und ebenfalls 1865 war Hermann Kolbe von Marburg nach Leipzig berufen worden, wo er mit größtem Erfolge wirkte.

Als am 18. April 1873 der größte Chemiker des 19. Jahrhunderts, Justus Liebig, in München seine Augen für immer schloß, konnte kein Zweifel darüber bestehen, daß sein Nachfolger nur unter den führenden organischen Chemikern zu suchen sei. Adolf Baeyer trat 1875 die Nachfolgeschafft Liebig's in München an, wo er noch heute zu unser aller Stolz und Freude in voller Frische des Geistes und des Körpers seine

überaus glänzende und erspriessliche Tätigkeit als Forscher und als Lehrer ausübt.

Vergegenwärtigen wir uns den erstaunlichen Aufschwung, den in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts das Studium der Chemie aufweist! Die großartigen Errungenschaften der organischen Chemie, die nicht allein für die wissenschaftliche Erkenntnis, sondern auch für viele Zweige der angewandten Chemie, und besonders auch für die allgemeine Wohlfahrt von größter Bedeutung sind, zwingen an den Hochschulen dazu, unserer Wissenschaft neue, der gewaltigen Entwicklung entsprechende Pflegestätten zu errichten. Aller Orten werden in Deutschland chemische Laboratorien erbaut, die zum Teil heute noch vorbildlich sind, und in ihnen wird vorwiegend und mit ausgezeichnetem Erfolge das Studium der organischen Chemie gepflegt; aus der jüngeren Generation wachsen tatkräftige Mitarbeiter heran, und eine hervorragende organisch-chemische Experimentaluntersuchung nach der anderen wird an deutschen Hochschulen ausgeführt.

Gerade das erste Jahrzehnt nach Liebigs Tode ist reich an glänzenden Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Synthese. Welch ein gewaltiger Unterschied im Jahre 1878: Emil und Otto Fischer verkünden, daß Rosanilinfarbstoffe Triphenylmethanderivate sind, und Adolf Baeyer teilt die Synthese des Indigofarbstoffes mit, — Henri Moissan dagegen publiziert eine bescheidene Arbeit über zwei allotropische Modifikationen des Magneteisens!

Erinnern wir uns noch, daß in allen Kulturstaaten die mächtig aufstrebende chemische Industrie sich mit größtem wirtschaftlichen Erfolge die bewundernswerten Untersuchungen von Männern wie August Wilhelm Hofmann, Adolf Baeyer, Peter Griess, Emil und Otto Fischer und vielen Anderen zu Nutze machte: wer hätte es wohl damals einem jungen, für unsere Wissenschaft begeisterten Chemiker verdacht, daß er seine Interessen ausschließlich der organischen Chemie widmete?<sup>6)</sup>

Eine kleine Schar von Chemikern aber, und unter ihnen besonders Robert Wilhelm Bunsen in Heidelberg, Clemens Winkler in Freiberg, Carl Friedrich Rammelsberg in Berlin, Walther Hempel in Dresden, Karl Seubert in Tübingen, sorgten dafür, daß der älteste Zweig unserer Wissen-

schaft, die anorganische Chemie, auch in Deutschland neben der immer mächtiger sich ausbreitenden Kohlenstoffchemie nicht völlig verkümmerte, sondern lebenskräftig blieb.

Abseits von den neu erschlossenen Bahnen, auf denen die Entdeckungen winkten, sind diese Männer ihre Wege gewandelt und haben die von der jüngeren Schwester zurückgedrängte und überstrahlte Mineralchemie und die chemische Analyse gepflegt und gefördert. Nur wenige von den Jüngeren fanden an Universitäten und technischen Hochschulen die ihnen gebührende Anerkennung und einen befriedigenden Wirkungskreis; die meisten wurden von einer wissenschaftlichen Lautbahn durch die ungünstigen Aussichten, die sie damals dem Anorganiker bot, abgezogen.

So stand es in den 70er und 80er Jahren des verflossenen Jahrhunderts in Deutschland, und ähnlich lagen die Verhältnisse in Frankreich und besonders in Paris. Man braucht sich nur daran zu erinnern, daß hier noch Jean Baptiste Dumas und Adolph Wurtz, Justus Liebig's großer Schüler, wirkten, denen die organische Chemie so viele bahnbrechende Arbeiten verdankt, und daß 1875 der uns nun auch in diesem Jahre entrissene Marcellin Berthelot sein berühmtes Werk „La synthèse chimique“ hatte erscheinen lassen.

Und neben diesen berühmten Förderern der organischen Chemie gab es auch hier nur noch einige wenige Anorganiker, die, wie Henri Sainte-Claire Deville, in der Lage waren, selbständig Schüler auszubilden.

Wie man in Frankreich zu jener Zeit über das Studium der anorganischen Chemie dachte, hat Moissan später selbst mit wenigen Worten überzeugend geschildert, als er der Académie des Sciences den ersten Teil seines „Traité de chimie minérale“ mit folgenden Worten übergibt:

*„Lorsque nous avons commencé l'étude de la Chimie minérale, il y a une trentaine d'années environ, nous entendions répéter de toutes côtés que cette partie de la Science était épuisée, et que, après Humphry Davy, Gay-Lussac, Berzélius, Dumas, Mitscherlich, Bunsen, Marignac, Stas, Deville et bien d'autres, il ne restait rien à trouver. Il semblait que, après de tels maîtres, il n'y eut plus qu'à glaner. Nous avons toujours pensé qu'il était dangereux d'être prophète sur ce sujet, et que la Chimie*

*minérale, par le grand nombre des éléments qu'elle embrasse, comporte sans cesse de nouvelles comparaisons qui conduisent à de nouvelles recherches.*“

„Il semblait que, après de tels maîtres, il n'y eut plus qu'à glaner.“ Das also war der Eindruck, den der junge Student von der anorganischen Chemie empfing: Nachlese halten, das war alles, was sie ihrem Jünger zu bieten schien. Man darf wohl sagen, es gehörte Mut dazu, sich zu jener Zeit der anorganischen Chemie zu widmen; wir können es Moissan nicht genug danken, daß er diesen Mut besaß und, allein seiner Neigung folgend, sich der kleinen Schar der Anorganiker zugesellt hat.

Und nun das Jahr 1886 -- da haben wir ein ganz anderes Bild vor uns. Es ist, als ob wir an einem Wendepunkt ständen: Clemens Winkler entdeckt das Germanium, und Henri Moissan isoliert das Fluor!

Wie groß das Verdienst und der Ruhm dieser Entdeckungen, und doch, wie gering vorläufig noch die Wirkung!

Erst der Mitwirkung der sich mächtig entfaltenden physikalischen Chemie, erst dem kraftvollen Auftreten von Männern wie Jakobus Hendrikus van't Hoff, Svante Arrhenius, Wilhelm Ostwald, Walther Nernst, Max Le Blanc, Fritz Foerster, Georg Bredig und Anderen, weiterhin dem genialen Alfred Werner und schließlich dem unvergleichlichen Experimentator Henri Moissan haben wir es zu danken, daß wir heute auch in Deutschland wieder eine der organischen Chemie als vollkommen gleichberechtigt anerkannte anorganische Chemie haben.

Doch genug hiervon; es ist nicht der Zweck dieser Zeilen, eine Geschichte der Entwicklung der anorganischen Chemie in Deutschland zu geben.

---

1877 ist es. Henri Moissan legt der Académie des Sciences die Resultate seiner ersten selbständigen Untersuchung „Études sur les oxydes de fer“, deren Fortsetzung bald folgt, vor.

Wie wir aus dem von echter Freundschaft und aufrichtiger Bewunderung getragenen Nachrufe, den der Präsident der Académie des Sciences, A. Chauveau, dem entschlafenen confrère Henri Moissan in der Sitzung vom 2. Dezember 1907 gewidmet hat<sup>7)</sup>, wissen, hatte P. P. Dehérain Freunden gegenüber seinem

jungen Mitarbeiter schon in der Zeit des gemeinsamen Schaffens eine große Zukunft prophezeit und ihm ein günstiges Horoskop gestellt, doch die ersten Arbeiten, die der junge Anorganiker veröffentlicht, erregen nicht das geringste Aufsehen. Moissan ist noch ganz im Banne der alten Schule, von der er aber die Gründlichkeit, durch die immer seine Arbeiten ausgezeichnet sind, erlernt.

Vorsichtig tastet der junge Forscher weiter. Er stellt zahlreiche Experimente an, die teils zu Resultaten führen und veröffentlicht werden können, teils resultatlos verlaufen. Er wird immer kühner in der Wahl seiner Versuchsbedingungen; kostbare Platinapparate achtet er nicht höher als einfache Glas-sachen, und die Folge davon ist, daß Debrays préparateur<sup>8)</sup>, der vielleicht seines Amtes in gar zu strenger Weise gewaltet hat, immer weniger von Moissan entzückt wird, und es schließlich durchsetzt, daß „dieser Moissan, der uns ja nur alle Platingefäße ruiniert und doch nichts leistet“ bei Debray, der dem jungen Chemiker jeder Zeit so großes Wohlwollen entgegengebracht hatte, in Ungnade fällt.

In seiner Not wendet Moissan sich an Friedel, und dieser überläßt dem jungen Forscher seinen Hörsaal. Hier arbeitet Moissan unbeirrt weiter. Er läßt sich nicht entmutigen, und die für seine Untersuchungen notwendigen Apparate schafft er sich, da sie ihm vom Laboratorium nicht geliefert werden können, einfach aus eigenen Mitteln an.

Nach und nach macht Moissan sich ganz frei von den alten Versuchsbedingungen, und in dem Augenblicke, in welchem er eigene Wege zu gehen gelernt hat, dokumentiert sich sein Genie in der Isolierung des Fluors!

Als er am 26. Juni 1886 ein Gas (das Fluor) isoliert, in dem Silicium Feuer fängt, da schlägt der Wind um, und Debray sagt zu seinem préparateur: „Hätten Sie doch Herrn Moissan alles gegeben, was er von Ihnen verlangte; er macht die schönsten Sachen, wissen Sie!“

Mit größtem Interesse hatte, wie immer, die Académie des Sciences auch die Experimentaluntersuchungen Moissans verfolgt, und mit berechtigtem Staunen vernahm sie die Kunde, daß dem jungen professeur agrégé das gelungen sei, was das Genie eines Humphry Davy nicht zu verwirklichen vermocht hatte.

Wie bei derartig phänomenalen Entdeckungen üblich, wird bestimmt, daß eine Kommission, deren Mitglieder Moissan selbst auswählen darf, sich durch Augenschein von der Richtigkeit der Angaben zu überzeugen hat.

Vor Zeugen hatte Moissan das Fluor isolieren und einige charakteristische Eigenschaften des Elementes ergründen können: da naht die Kommission, Moissan setzt seinen Versuch in Gang, — aber, o Wunder, die Isolierung des Fluors gelingt nicht!

Ratlos steht Moissan vor seinen Richtern und erbittet sich kurze Bedenkzeit, um den Grund dieses unerwarteten Mißerfolges auffinden zu können. Jetzt sofort fieberhafte, rastlose Tätigkeit; alle Versuche werden wiederholt; dann noch einmal die Bedingungen, unter denen zum ersten Male die Entwicklung des neuen Gases beobachtet worden war: nun kann die Kommission wieder eingeladen werden und sich von der Richtigkeit aller Angaben überzeugen, denn Moissan hat gefunden, daß es eine kleine Menge von Kaliumfluorhydrat war, die bei seinen ersten Versuchen die Flußsäure leitend gemacht und die Abscheidung des Fluors ermöglicht hatte<sup>9)</sup>.

A. Chauveau<sup>10)</sup> schildert diese Ereignisse sehr anschaulich mit folgenden Worten:

*„Dans les annales de la Science, on rencontre peu de sujets offrant plus d'intérêt que l'isolement du fluor. Si elle était racontée très simplement dans tous ses détails, par un narrateur de métier, l'histoire véridique de cet isolement exercerait autant d'attrait, qu'un beau roman. On y trouve tous les éléments avec lesquels se constitue le succès des œuvres d'imagination. Le dramatique coup de théâtre n'y manque même pas: une dure déception survenant à l'improviste dans les plus émouvantes circonstances et donnant au triomphe final, à la conquête définitive du fluor libre, un grand surcroît d'éclat.*

*„On sait comment la préparation de ce corps, après avoir été complètement réussie par Moissan, échoua misérablement, quand il voulut la réaliser devant la Commission chargée par notre Académie de contrôler l'expérience. Le courant électrolysant refusa absolument de s'établir devant les juges que Moissan s'était choisis. On était ramené aux insuccès de Frémy, qui avait tenté le premier l'électrolyse de l'acide fluorhydrique.*

„L'annonce du succès de Moissan avait été sensationnelle. Son échec fit plus de bruit encore. Il eût peut-être découragé tout autre que Moissan. Sur son solide esprit, cette déconvenue n'exerça pas la moindre influence. Comme tout expérimentateur sûr de sa méthode et de sa technique, Moissan savait trop bien qu'un fait obtenu une première fois doit s'obtenir constamment si les conditions expérimentales restent identiquement les mêmes. Évidemment, dans la circonstance, les conditions de la seconde expérience n'étaient pas celles de la première. En quoi différaient-elles? Moissan le recherche et acquiert rapidement la preuve que, dans la première expérience, l'acide fluorhydrique liquide avait été rendu conducteur du courant électrique par la présence d'une trace du sel, le fluorure de sodium, qui avait servi à sa préparation.

„Ce sel jouit nécessairement de la conductibilité électrolytique démontrée dans ses analogues et si bien utilisée par la génie de H. Davy. Mais il est impossible de faire servir ce fluorure de sodium à la préparation du fluor; ce dernier rencontre toujours à l'électrode positive les autres corps qui y sont transportés en même temps que lui et avec lesquels il peut, grâce à son exceptionnelle puissance d'affinité, s'unir instantanément.

„Heureusement, que Moissan s'est aperçu que, dissous en très petite quantité dans l'acide fluorhydrique liquide, le fluorure de sodium peut entraîner son dissolvant dans son mouvement de décomposition. Cette constatation, d'abord purement empirique, s'est expliquée ensuite de la plus heureuse manière quand la Physique moléculaire se fut enrichie des notions si intéressantes que nous possédons maintenant sur les ions et l'ionisation.

„Voilà donc définitivement établies les conditions matérielles fondamentales de l'isolement du fluor. Il reste encore à vaincre les énormes difficultés que la prodigieuse activité chimique du fluor libre peut susciter à sa préparation. Moissan sait les supprimer toutes, et il fait de cette préparation une opération courante de laboratoire, capable d'être transformée en une fabrication industrielle.“

„Die Untersuchung eines neuen Elementes ist stets außerordentlich fesselnd.

„Hier handelte es sich zudem um ein Element mit einer ganz ausnahmsweise großen chemischen Aktivität und Ver-

bindungsenergie, so daß, wie es leicht begreiflich ist, die Freude an der Erforschung desselben noch gesteigert wurde<sup>11)</sup>.“

An der Freude, die Moissan bei der Erforschung der Eigenschaften des Fluors beseelt, läßt er uns teilnehmen. Schlag auf Schlag folgen die bewunderungswürdigen Untersuchungen, von denen eine jede den Stempel der Originalität trägt.

Zahlreiche, gründliche Arbeiten über das Fluor und seine Verbindungen, auf die Moissan nach längerer Pause später wieder zurückkommt, werden ausgeführt und ein neues, sehr einfaches Verfahren zur Darstellung des Elementes wird ausgearbeitet.

Neben dem Fluor wird Bor zum ersten Male im amorphen Zustande chemisch rein dargestellt, neue Verbindungen dieses Elementes werden entdeckt, und dann wird die Chemie der hohen Temperaturen geschaffen. Mit Hilfe des elektrischen Ofens werden Elemente isoliert, die man früher nicht für darstellbar hielt, zahlreiche neue Körperklassen werden aufgefunden und unter Moissans Händen verwandelt sich amorpher Kohlenstoff in Diamant. Dann folgen die klassischen Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen und über die Metallhydride, dann die Versuche zur Isolierung des Ammoniums, und immer findet Moissan noch Zeit genug, sich auch noch mit anderen wichtigen Fragen zu beschäftigen.

Es ist nicht möglich, in kurzen Worten das zusammenzufassen, was Moissan alles geleistet hat!

„Diese anorganische Chemie, die man erschöpft glaubte, sie ist erst im Aufgehen!“<sup>12)</sup>

Es gewährt einen ganz außerordentlich großen Genuß, die Arbeiten Henri Moissans zu lesen.

Die kurzen Mitteilungen in den Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences und in dem Bulletin de la société chimique de Paris, in denen er der Académie oder der société chimique die Resultate seiner Untersuchungen anzuzeigen pflegt, sind sehr präcis und klar, die zusammenfassenden Abhandlungen in dem Annales de Chimie et de Physique, in deren Redaktion Moissan 1896 eintrat<sup>13)</sup>, aber ausführlich gehalten und formvollendet abgefaßt. Mit derselben Liebe und Freudigkeit, mit welcher der Meister des Stils, August Wilhelm

von Hofmann die Resultate seiner Experimentaluntersuchungen mitteilte, hat Henri Moissan seine zusammenfassenden Abhandlungen und seine Bücher geschrieben.

Alle, die das „bittere Vergnügen der Forschung“<sup>14)</sup> kennen, erleben mit Moissan, dank seiner vortrefflichen Schilderungen all' die Stunden harter, aber köstlicher Arbeit des Forschers und freuen sich neidlos mit ihm der gewonnenen, so herrlichen Resultate!

---

### Jugendarbeiten.

Zum ersten Male begegnen wir dem Namen Moissan in der chemischen Literatur im Jahre 1874. Der junge Forscher publiziert mit seinem Lehrer P. P. Dehérain die Resultate seiner Versuche über die Absorption von Sauerstoff und die Abgabe von Kohlendioxyd durch im Dunkeln aufbewahrte Blätter<sup>15)</sup>.

Nachdem zuerst die schon bekannte Tatsache bestätigt worden ist, daß grüne Blätter im Dunkeln Sauerstoff aufnehmen und Kohlendioxyd abgeben und daß die Kohlendioxydentwicklung mit steigender Temperatur wächst, wird gezeigt, daß die von den Blättern im Dunkeln abgegebene Menge Kohlendioxyd mit der von kaltblütigen Tieren durch die Atmung ausgeschiedenen verglichen werden kann. Es wird bewiesen, daß besonders das bei niedriger Temperatur und im Dunkeln entwickelte Volumen Kohlendioxyd geringer ist als dasjenige des aufgenommenen Sauerstoffs, woraus der Schluß gezogen wird, daß ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs zur Bildung von Oxalsäure und anderen Pflanzensäuren verwendet wird. Endlich wird gezeigt, daß die Blätter auch dann noch fortfahren, Kohlendioxyd zu entwickeln, wenn die sie umgebende Atmosphäre keinen Sauerstoff mehr enthält.

---

Daß einem Experimentator wie Moissan Untersuchungen dieser Art nicht besonders zusagen konnten, ist begreiflich; mit großem Eifer tritt er denn jetzt auch sofort an rein chemische, präparative Arbeiten heran.

Auf Veranlassung von Sainte-Claire Deville und Debray setzt Moissan die Untersuchungen von Magnus<sup>16)</sup>,

Malaguti<sup>17)</sup>, Debray<sup>18)</sup>, Sainte-Claire Deville<sup>19)</sup>, Troost und Hautefeuille<sup>20)</sup> und anderen über das Eisen und seine Oxyde fort, wendet aber sein Interesse gleichzeitig auch den Metallen Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel zu.

Scheinbar recht einfache Versuche sind es, mit denen uns der junge Forscher in den Jahren 1877 bis 1884 bekannt macht<sup>21)</sup>, und doch wie sorgfältig ist jedes einzelne Experiment durchgeführt.

Reines Ferrioxyd wird bei verschiedenen Temperaturen und verschieden lange im Wasserstoff- und im Kohlenoxydstrome erhitzt; es zeigt sich, daß beide Gase in gleicher Weise einwirken, und daß man dieselben Resultate erhält, wenn man an Stelle der Temperatur die Zeitdauer des Versuchs ändert.

Bei 350° wird Ferroferrioxyd, bei 500° Ferrooxyd und zwischen 500° und 800° metallisches Eisen gebildet; letzteres besaß, so oft man auch den Versuch wiederholte, niemals pyrophorische Eigenschaften, und das von Magnus beschriebene pyrophorische Eisen wird als ein Gemenge von Ferroferrioxyd, Ferrooxyd und reduziertem Eisen erkannt. Reines pyrophorisches Eisen erhält Moissan aber auf dem zweiten, soeben angegebenen Wege, nämlich dadurch, daß er Ferrioxyd 96 Stunden lang im Wasserstoffstrome auf 440° erhitzt; das so gewonnene Produkt entspricht in allen seinen Eigenschaften demjenigen, welches Schönbein<sup>22)</sup> und Joule<sup>23)</sup> durch Destillation von Eisenamalgam bei einer 350° nur wenig übersteigenden Temperatur zuerst dargestellt hatten.

Moissan entdeckt je zwei allotropische Modifikationen des Magneteisens und des Ferrooxydes, die, bei verschieden hohen Temperaturen dargestellt, sich durch ihr Verhalten gegen Sauerstoff und Salpetersäure scharf unterscheiden. So wird z. B. das bei 350° durch Reduktion erhaltene Ferroferrioxyd von konzentrierter Salpetersäure sehr leicht angegriffen und verwandelt sich beim Erhitzen in einer Platinschale in Ferrioxyd; das bei hoher Temperatur und bei Gegenwart von Luft aus Ferrioxyd erhaltene Produkt dagegen wird auch von konzentrierter, siedender Salpetersäure kaum angegriffen und beim Erhitzen nicht verändert.

Endlich vergleicht der junge Forscher das von ihm dargestellte chemisch reine Eisen, das er als ein äußerst feines,

stahlgraugefärbtes Pulver erhält, mit den käuflichen Präparaten, deren Verunreinigungen er nachweist und bestimmt.

Gleiche Versuche werden nun auch mit den Oxyden von Mangan, Nickel, Kobalt und Chrom angestellt, wobei sich folgendes ergibt.

Erhitzt man Mangandioxyd in einer Atmosphäre von Wasserstoff rasch auf  $280^{\circ}$ , so wird es mit einem Schlage und unter Erglügen ausschließlich zu Manganoxyd reduziert; läßt man dagegen die Temperatur langsam ansteigen, so bemerkt man den Beginn der Reduktion schon bei  $230^{\circ}$ , und bei dieser Temperatur bildet sich Manganoxyd als tief braungefärbtes Pulver. Bei etwas höherer Temperatur entsteht Manganomanganoxyd, aber das so erhaltene Produkt unterscheidet sich wieder von dem nach dem gewöhnlichen Verfahren bei hoher Temperatur dargestellten, denn es geht beim mäßigen Erhitzen in einer Platinschale an der Luft in Manganoxyd über. Beim Erhitzen im reinen und trockenen Wasserstoffstrome auf  $260^{\circ}$  verwandelt es sich in das grüengefärbte Manganoxyd, das sich an der Luft unter Wärmeentwicklung sofort grau färbt, bei  $100^{\circ}$  noch mehr Sauerstoff aufnimmt und bei  $140^{\circ}$  pyrophorische Eigenschaften erhält; dann erglüht es an der Luft und verwandelt sich in das rotgefärbte Manganomanganoxyd.

Nun erschien es interessant, nachzuweisen, ob es möglich sei, pyrophorisches Mangan zu erhalten. Moissan stellt also Manganamalgam dar, indem er eine konzentrierte Lösung von Manganochlorid unter Anwendung einer Quecksilberkathode durch den elektrischen Strom zersetzt.

Zum ersten Male sehen wir den Forscher mit dem Strome arbeiten, der ihn später zu so glänzenden Entdeckungen führen sollte!

Das Amalgam wird in nadelförmigen Kristallen erhalten und liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrome metallisches, äußerst leicht oxydierbares Mangan; aber nur, wenn bei der Darstellung die Temperatur des siedenden Quecksilbers möglichst wenig überschritten wird, ist das Metall mit pyrophorischen Eigenschaften begabt.

Die Reduktion des Nickelioxyds beginnt schon bei niedriger Temperatur; bei  $190^{\circ}$  entsteht zunächst ein graugefärbtes Pulver, dessen Zusammensetzung sich der Formel  $Ni_3O_4$  nähert, und

bei etwas höherer Temperatur wird Nickelooxyd als grünlichgelbgefärbtes Pulver erhalten.

Letzteres wird von Moissan eingehend untersucht. Das Verhalten gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff wird als besonders charakteristisch erkannt. Das Oxyd nimmt an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf und wird grau; beim Erhitzen an der Luft auf  $350^{\circ}$  bis  $440^{\circ}$  oxydiert es sich noch höher und nimmt eine schwarze Farbe an; aber bei weiterem Erhitzen auf  $600^{\circ}$  verwandelt sich dieses Produkt wieder in das ursprüngliche Nickelooxyd. Bei einer  $200^{\circ}$  nicht überschreitenden Temperatur ist es in einer Wasserstoffatmosphäre beständig, bei  $230^{\circ}$  bis  $240^{\circ}$  jedoch färbt es sich schwarz und verwandelt sich in pyrophorisches Nickel, welches letzteres an der Luft zum größten Teile zu schwarzem Nickelooxyd verbrennt.

Das Nickelamalgam wird sowohl durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nickelochlorid, als auch auf dem oben beschriebenen elektrolytischen Wege als teigige Masse erhalten, die beim vorsichtigen Erhitzen im Wasserstoffstrome grauschwarzgefärbtes, mehr oder weniger zusammengeballtes, aber niemals pyrophorisches Nickel liefert.

Kobaltioxyd wird bei fast derselben Temperatur reduziert wie die entsprechende Nickelverbindung, nämlich bei  $190^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$ ; das entstehende Kobaltooxyd stellt ein dunkelgefärbtes Pulver dar, welches beim gelinden Erhitzen an der Luft zunächst in Kobaltioxyd und dann bei höherer Temperatur in Kobaltkobaltioxyd übergeht, sich aber bei noch stärkerem Erhitzen vor dem Gebläse wieder in Kobaltooxyd zurückverwandelt. Bei  $250^{\circ}$  liefert Kobaltioxyd im Wasserstoffstrome pyrophorisches Kobalt, bei  $700^{\circ}$  das Metall ohne diese Eigenschaft.

Kobaltamalgam, durch Elektrolyse gewonnen, geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrome niemals in pyrophorisches Kobalt über.

Chromioxyd wird durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd bei den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht angegriffen. doch existiert es, wie Moissans Versuche lehren, ebenfalls in zwei verschiedenen Modifikationen. Erhitzt man nämlich Chromihydroxyd in einem indifferenten Gasstrome, trockenem Stickstoff oder Kohlendioxyd, sehr stark, so geht es unter Erglühen in wasser-

freies Chromioxyd über, das nunmehr weder von Säuren, noch von Halogenen u. s. w. verändert wird.

Anders verhält sich das wasserfreie Chromioxyd, das man durch Entwässern von Chromihydroxyd in einem indifferenten Gasstrom bei dunkler Rotglut erhält.

Durch Erhitzen dieses Produktes im trockenen Schwefelwasserstoffstrom auf  $440^{\circ}$  wird Chromisulfid,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , gewonnen und als identisch mit dem beim Glühen von Chromichlorid im Schwefelwasserstoffstrom erhaltenen Sulfide erkannt. Das neue Produkt stellt ein grauschwarzgefärbtes Pulver dar, das durch Säuren ziemlich schwer angegriffen und durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom in Chromosulfid,  $\text{CrS}$ , ein schwarzes, leicht zu Chromioxyd verglimmendes Pulver übergeführt wird.

In analoger Weise wird durch Erhitzen des nicht geglühten Chromioxydes im mittels Wasserstoff oder Stickstoff zugeführten Selendampfe, oder von nicht geglühtem Chromioxyd bzw. von Chromichlorid im Selenwasserstoffstrom Chromiselenid, als kastanienbraungefärbtes Pulver erhalten und durch Glühen im Wasserstoffstrom in das schwarze, pulverförmige Chromoselenid verwandelt.

Nachdem die Eigenschaften dieser neuen Produkte eingehend studiert worden sind, läßt Moissan auf die reaktionsfähige Modifikation des Chromioxydes bei  $440^{\circ}$  Sauerstoff einwirken und kommt so zu dem graugefärbten Chromdioxid,  $\text{CrO}_2$ , einem Produkte, das mit Salzsäure Chlor entwickelt, sich aber schon beim Erhitzen wieder in Chromioxyd zurückverwandelt.

Von ganz besonderem Interesse war die Einwirkung der Halogene auf Chromioxyd. Sofort angestellte Versuche lehren, daß stark erhitztes Chromioxyd bei der Temperatur des siedenden Schwefels ( $440^{\circ}$ ) von Chlor nicht angegriffen wird. Erhitzt man dagegen Chromihydroxyd in einem trockenen Chlorstrom nach und nach auf  $440^{\circ}$ , so entwickeln sich zunächst Wasserdämpfe und nahe bei  $440^{\circ}$  treten die roten Dämpfe von Chromylchlorid auf; ebenso verhält sich das nicht geglühte Chromioxyd gegen feuchtes Chlor.

Den Grund für diese interessanten Reaktionen findet Moissan darin, daß das Chromioxyd bei  $440^{\circ}$  noch 5 bis 10% Wasser enthält, und daß es der aus dem Wasserdampfe durch die Einwirkung des Chlors gebildete Sauerstoff ist, der die Bildung des Chromylchlorids verursacht.

Unter den gleichen Bedingungen wirkt auch Bromdampf auf Chromoxyd ein.

Nun wird auch Chromamalgam dargestellt und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chromochlorid, -bromid oder -jodid als flüssige, an trockener Luft langsam, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber rasch zersetzbare Masse erhalten. Im Wasserstoffstrome über  $350^{\circ}$  erhitzt, verwandelt sich das Produkt in amorphes schwarzes Chrom, das zwar erst beim Erhitzen in grüngelbtes Chromoxyd übergeht, aber doch weit leichter oxydierbar ist als dasjenige, welches Sainte-Claire Deville<sup>24)</sup> bei der Reduktion von Chromoxyd durch Kohle erhalten hatte.

Die Betrachtungen, die Moissan im Anschlusse an diese Untersuchungen über die Klassifikation der Metalle der Eisengruppe anstellt, führen ihn zu der Annahme, daß die natürliche Reihenfolge Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel sein müsse.

Die Untersuchung über die Chromselenide gab übrigens den Anlaß, daß Moissan in Gemeinschaft mit A. Etard eine neue Methode zur Darstellung von Selenwasserstoff, die sich auch zur Bereitung von Jodwasserstoff eignet, ausarbeitet<sup>25)</sup>. Wird Selen mit Kolophonium gemischt erhitzt, so entwickelt sich ein gleichmäßiger Strom von Selenwasserstoff, den man zur Reinigung nur noch durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und ein Asbest enthaltendes Rohr hindurchzuleiten braucht. In ähnlicher Weise läßt sich durch Erhitzen von Jod mit Kolophonium reiner Jodwasserstoff gewinnen.

Mit den obigen Mitteilungen hatte Moissan seine Untersuchungen über das Chrom noch keineswegs abgeschlossen: im Gegenteil, die von ihm erhaltenen interessanten Resultate ermuntern den jungen Forscher zur Fortsetzung seiner Studien.

Zunächst werden die Versuche von Moberg<sup>26)</sup> und von Peligot<sup>27)</sup> fortgesetzt und Chromosalze dargestellt. Moissan erhält die wasserfreien Chromohalogenide,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrBr}_2$  und  $\text{CrJ}_2$ , teils durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf rotglühendes Chrom, teils durch Erhitzen von Chromihalogeniden im reinen und trockenen Wasserstoffstrome, oder durch Glühen derselben Produkte im Dampfe des betreffenden Ammoniumhalogenides als weiße Produkte, die sich in Wasser bei Luftabschluß mit prächtig blauer Farbe lösen, und sich als

Reduktionsmittel erweisen. Die Hydrate der Chromohalogenide dagegen, gewonnen durch Reduktion von sauren Chromihalogenidlösungen mit Zink, sind gefärbt; das ausführlich beschriebene Chromochloridhydrat,  $\text{CrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , z. B. bildet blaugefärbte Prismen.

Chromosulfat,  $\text{CrSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , bereitet Moissan aus dem entsprechenden Acetat durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure; das Salz bildet schön blaugefärbte, dem Magnesiumsulfat isomorphe Kristalle, die außerordentlich begierig Sauerstoff aufnehmen und sich mit Stickoxyd braun färben. Wird das Acetat nicht mit verdünnter, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich ein wasserärmeres Chromosulfat,  $\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in schönen weißen Kristallen aus, die viel luftbeständiger sind als die vorher beschriebenen, sich aber unter dem Einflusse der geringsten Menge von Wasser wieder in das blaugefärbte Heptahydrat verwandeln.

Durch doppelte Umsetzung gewinnt Moissan aus dem Chlorid oder aus dem Sulfat mittels Natriumkarbonat, -phosphat oder -acetat die entsprechenden Chromosalze und aus dem Acetat durch Einwirkung von Oxalsäure noch das Chromooxalat.

Alle diese Salze werden nun nach allen Richtungen untersucht. Es zeigt sich, daß ihre wässrigen Lösungen sauer reagieren und einen zusammenziehenden Geschmack besitzen; alle Salze wirken als starke Reduktionsmittel und nähern sich in ihren Eigenschaften den Ferrosalzen. Chrom und Eisen zeigen also in ihren Verbindungen die größten Analogien.

Durch diese Befunde wird Moissan dazu bewogen, die komplexen Chromocyanide, von denen ein Kaliumsalz von Berzelius<sup>28)</sup> sowie von Fresenius und Haidlen<sup>29)</sup> und von Descamps<sup>30)</sup> als eine blau- bzw. gelbgefärbte Verbindung beschrieben worden war, eingehender zu studieren und mit den Ferrocyaniden zu vergleichen.

Moissan gewinnt Kaliumchromocyanid,  $\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6$ , auf verschiedene Art und Weise, durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chromocyanid, durch Erhitzen von Kaliumkarbonat, getrocknetem Blut und fein gepulvertem Chrom, durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chromochlorid, durch Erhitzen von fein gepulvertem Chrom mit konzentrierter Kaliumcyanidlösung im geschlossenen Rohre auf  $125^\circ$  und durch Einwirkung von Kalium-

cyanid auf Chromokarbonat, in Gestalt hellgelbgefärbter Kristalle, die sich wie die des Kaliumferrocyanids leicht in Wasser lösen, ebensowenig giftig sind und mit Ferrosalzen einen charakteristischen, orangerot gefärbten Niederschlag geben.

Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure werden aus der konzentrierten Lösung dieses Salzes kleine, weiße, außerordentlich leicht zersetzliche Kristalle abgeschieden; der so erhaltene Chromocyanwasserstoff erweist sich in jeder Beziehung als Analogon von Ferrocyanwasserstoff.

Nachdem Moissan noch vergeblich versucht hat, die bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf verdünnte Chromsäurelösung als blaugefärbte, in Äther lösliche Verbindung entstehende Perchromsäure<sup>31)</sup> zu isolieren, — er konnte nur nachweisen, daß sie nicht der Formel  $\text{CrO}_4$  entspricht, und nahm an, daß sie ein Additionsprodukt von Hydroperoxyd an Chromsäureanhydrid sei und, worauf auch seine Analysen deuteten, der Formel  $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}_2$  entspreche — zeigt er, daß man das käufliche, bekanntlich mit Schwefelsäure stark verunreinigte Chromsäureanhydrid leicht dadurch reinigen kann, daß man es vorsichtig schmilzt und dann auf eine Porzellanplatte ausgießt.

Das so erhaltene Produkt enthält nur noch eine ganz geringe Menge von Schwefelsäure; es ist sehr hygroskopisch und bildet, mit wenig Wasser einige Augenblicke auf  $100^\circ$  erwärmt, dann dekantiert und auf  $0^\circ$  abgekühlt, kleine rotgefärbte Kristalle des Monohydrates  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Ebenso wie Wasser wird Chlorwasserstoff von Chromsäureanhydrid absorbiert, und dabei bildet sich, namentlich wenn man schwach erwärmt, Chromylchlorid neben einer öligen, in Wasser löslichen Masse. Brom- und Jodwasserstoffgas wirken dagegen nicht ein.

Auch das Verhalten der Elemente gegen Chromsäureanhydrid wird studiert, und es wird gefunden, daß die sich abspielenden Reaktionen meist mit starker Wärmeentwicklung oder mit Fenerscheinung verknüpft sind: nur Sauerstoff, Ozon und trockenes Chlor sind ohne Einwirkung auf das reine Anhydrid: feuchtes Chlor aber bildet, wie Chlorwasserstoff, Chromylchlorid.

Mit der letztgenannten Untersuchung über das Chromsäureanhydrid schließen Moissans Jugendarbeiten ab.

## Untersuchungen über das Fluor und seine Verbindungen.

Am 20. Oktober 1884 legt H. Debray, der, wie wir in der Einleitung erwähnten, die Studien des jungen Forschers mit regster Teilnahme verfolgte, der Académie eine kurze Mitteilung Moissans über das Phosphortrifluorid<sup>32)</sup> vor.

Niemand, auch wohl Moissan nicht, wird damals geahnt haben, daß der kaum Zweiunddreißigjährige mit dieser Untersuchung ein Gebiet betrat, auf dem er sich schon nach kurzer — für wissenschaftliche Untersuchungen wenigstens kurzer — Zeit seine ersten unsterblichen Verdienste erwerben sollte.

Die Notiz enthält die ersten Resultate von Moissans Untersuchungen über das Fluor und seine Verbindungen; die systematische Fortsetzung dieser ersten Versuche führte im Jahre 1886 zu dem von so vielen hervorragenden Forschern vorher so oft, aber vergeblich angestrebten und von allen Chemikern so sehnsüchtig erwarteten Ergebnisse, zur Isolierung des Fluors.

Schon 1670 hatte Schwanhardt in Nürnberg Flußsäure zum Ätzen von Glas verwendet<sup>33)</sup>. Marggraf<sup>34)</sup> untersuchte 1764 das Verhalten von konzentrierter Schwefelsäure gegen Flußspat und fand, daß eine Glasretorte, in der er die Mischung beider erhitzte, zerfressen wurde, während sich gleichzeitig ein weißes, erdiges Sublimat bildete. Scheele<sup>35)</sup> erkannte, daß Flußspat eine Verbindung von Kalk mit einer eigentümlichen Säure sei, die er im Jahre 1771 beschrieb, ohne sie indessen rein erhalten zu haben. Gay-Lussac und Thénard<sup>36)</sup> stellten 1809 zum ersten Male reine, wenn auch noch nicht vollkommen wasserfreie Flußsäure durch Destillation von 1 Teil gepulvertem kiesel-säurefreien Flußspat mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einer Retorte von Blei oder Platin, die nicht mit Zinn gelötet sein durfte, dar, und fingen die Säure in einer durch Eis gekühlten Vorlage von Platin oder von Blei auf; mit diesem Präparate klärten sie dann die Einwirkung der Flußsäure auf Kieselsäure und Silicate vollständig auf.

Allgemein hielt man damals die Flußsäure für sauerstoffhaltig; da entspann sich zwischen André Marie Ampère und Sir Humphry Davy ein interessanter Briefwechsel<sup>37)</sup>.

Ampère schreibt an Davy:

Paris, 1<sup>er</sup> novembre 1810.

Monsieur,

M. Underwood, que j'ai eu l'honneur de voir ce matin, m'ayant autorisé à être auprès de vous l'interprète de la reconnaissance que vous doivent tous ceux qui s'intéressent aux progrès de la Science, qui vous en doit de si nombreux et de si importants, j'ose sous ses auspices vous prier de me pardonner l'espèce d'indiscrétion qu'il peut y avoir à vous adresser cette lettre sans être connu de vous, et ne pouvant, Monsieur, vous offrir pour tout titre à un peu de bienveillance de votre part que mon admiration pour les brillantes découvertes par lesquelles vous avez donné une si heureuse extension aux connaissances qu'on avait avant vous en Chimie, et au système général de cette Science dont vous avez étendu et généralisé les lois en faisant rentrer les terres et les alcalis dans la classe des autres oxydes.

A cette découverte capitale, vous venez d'en joindre une nouvelle annoncée dans votre lettre à mon respectable ami M. Pictet, qu'il a publiée dans le dernier numéro de la Bibliothèque britannique. Vous avez augmenté le nombre des corps combustibles, vous venez de joindre à l'oxygène un second corps comburant, le gaz oxy-muriatique, qui formera désormais avec lui une classe de corps simples distingués de tous les autres corps simples que nous nommons combustibles, par la tendance électrique opposée. Il m'a semblé évident que, pour refuser au gaz oxy-muriatique le nom de corps simple, il faudrait renoncer à cet axiome de la Chimie moderne qu'on doit donner ce nom à tous les corps qu'on n'a point encore décomposés. J'ai été également frappé de l'analogie des gaz oxygène et oxy-muriatique, celui-ci formant avec plusieurs corps combustibles, comme l'hydrogène, le soufre, le phosphore, l'étain, etc., des acides qu'on pourrait nommer acide hydro-muriatique (acide muriatique anhydre), acide sulfuro-muriatique (liqueur rouge de M. Thomson), acide phosphoro-muriatique (liqueur dont vous avez fait connaître la combinaison ammoniacale), acide stanno-muriatique (beurre d'étain), etc.

Il suivrait de là que la combinaison d'apparence terreuse formée d'acide phosphoro-muriatique et d'ammoniaque serait une sorte de sel insoluble qu'on pourrait nommer phosphoro-

*muriate d'ammoniaque, que le sel ammoniac ordinaire serait un hydro-muriate, ainsi que tous les sels où l'acide hydro-muriatique serait combiné avec un oxyde métallique, tandis que ceux où l'hydrogène de l'acide s'en va, sous forme d'eau, avec l'oxygène de l'oxyde et où il ne reste que le métal combiné avec le gaz oxy-muriatique, seraient à l'égard de ce gaz ce que les oxydes ordinaires sont à l'oxygène.*

*Tout cela suppose que l'oxygène qu'on obtient en exposant l'acide oxy-muriatique liquide à la lumière vient de l'eau décomposée, et que l'oxyde noir de manganèse donne naissance au gaz oxy-muriatique, parce que son oxygène enlève pour former de l'eau l'hydrogène uni à ce gaz dans l'acide hydro-muriatique.*

*Pardon, Monsieur, si je prends la liberté de déduire aussi longuement de votre lettre à M. Pictet des conséquences qui me paraissent en découler aussi immédiatement. Sans ces réflexions préliminaires, il m'eût été difficile d'expliquer l'opinion sur laquelle je désire vous consulter. L'acide fluorique, tel qu'on le conçoit communément, ne peut s'obtenir pur : c'est un de ces êtres de raison dont vous avez fait justice quand on a voulu imaginer des alcalis secs qu'on ne pourrait ni voir, ni obtenir; un acide muriatique sec non moins chimérique, etc. La supposition que l'acide boracique et l'oxyde de silicium (silice) sont dissous à l'état de gaz dans cet acide problématique n'est-elle pas contraire à toutes les analogies, et ne serait-il pas probable que ces phénomènes sont dus à une troisième corps comburant? Permettez-moi de donner provisoirement à ce troisième corps comburant le nom d'oxy-fluorique; il se trouverait combiné avec le calcium dans ce qu'on appelle fluat de chaux. Quand cette dernière substance est chauffée dans un tube de plomb avec de l'acide sulfurique concentré où il y a toujours de l'eau, l'oxygène de cette eau convertirait le calcium en chaux pour donner naissance au sulfate de chaux, qui se forme, et son hydrogène se combinerait avec l'oxy-fluorique pour former cet acide hydro-fluorique, sous forme liquide, qui produit de si terribles effets sur les corps vivants. Celui-ci mis en contact avec l'oxyde de silicium, il y aurait formation d'eau, et le silicium uni à l'oxyfluorique donnerait ce gaz qu'on nomme acide fluorique silicé, que dans cette hypothèse on devrait appeler acide silicio-fluorique, et serait analogue aux autres acides gazeux.*

De même, lorsqu'on chauffe le fluat de chaux avec l'acide boracique, une partie de cet acide serait décomposée pour changer le calcium en chaux, et le bore désoxydé se combinant avec l'oxy-fluorique, il en résulterait encore un acide gazeux, celui qu'on obtient, en effet, dans cette circonstance, et qui devrait, dans cette hypothèse, être appelé acide boro-fluorique. On découvrirait sans doute bientôt les acides sulfuro-fluorique, phosphoro-fluorique, si l'on pouvait obtenir l'oxy-fluorique. Ce dernier peut être bien difficile à obtenir, surtout s'il a plus d'affinité pour l'hydrogène que n'en ont les gaz oxygène et oxy-muriatique. Reste à savoir si l'électricité ne décomposerait pas l'acide hydro-fluorique sous sa forme liquide, lorsqu'on en aurait écarté l'eau le plus possible, en portant l'hydrogène d'un côté et l'oxy-fluorique de l'autre, ainsi qu'il arrive aux deux autres corps comburants, lorsque le même agent décompose l'eau et l'acide hydro-muriatique. Le seul inconvénient à redouter dans cette expérience est la combinaison de l'oxy-fluorique avec le conducteur avec lequel il se trouverait en contact à l'état naissant. Peut-être aucun métal ne pourrait se refuser à cette combinaison. Mais, en supposant que l'oxy-fluorique fût, comme l'oxy-muriatique, incapable de se combiner avec le charbon, ce dernier corps serait peut-être assez bon conducteur pour être employé avec succès comme tel dans cette expérience. Vous trouverez sans doute, Monsieur, ces dernières idées bien hasardées, peut-être même absolument dénuées de fondement. Je n'ose vous les présenter qu'en tremblant, et d'après un assez grand nombre d'analogies que je ne pourrais vous exposer sans entrer dans des détails encore plus fastidieux que les précédents. Je n'ai déjà que trop abusé d'un temps dont les sciences réclament tous les moments. Pardonnez-moi une trop longue lettre, et permettez-moi que je m'applaudisse d'avoir trouvé cette heureuse occasion de vous offrir l'hommage de mon profond respect et de l'admiration, aussi vive que sincère, que m'ont inspirées vos immortelles découvertes.

Davy antwortet:

London, febr. 8. 1811.

Sir,

I thank you very sincerely for the letter you were so good as to send to me; the sentiments it contained were highly flattering to me and the views very instructive.

*You have pointed out the analogies between the fluoric and muriatic gasses in a masterly manner. I know of but one objection to the views you propose. This is that potash seems to be formed by burning potassium in silicated fluoric gas; which seems to imply that there is some substance in it which contains oxygen.*

*I shall take the liberty of sending with this note my last paper on oxymuriatic gas. Receive it as a proof of my high esteem.*

*I shall always feel gratefull for any communication with which you may be pleased to honour me.*

*I am sir, etc.*

*H. Davy.*

Hierauf schreibt Ampère:

*Paris, 25 août 1812.*

*Monsieur,*

*La lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'écrire m'a fait éprouver un des plus vifs plaisirs que j'aie ressentis de ma vie. Rien ne pouvait être plus flatteur pour moi que la permission que vous voulez bien me donner, et dont je me hâte de profiter, de vous consulter quelque fois sur les points encore contestés d'une Science qui vous doit des progrès aussi importants qu'inattendus. Votre lettre ne m'a été remise que le 14 du courant, à plus de dix-huit mois de date; plusieurs circonstances particulières ont causé ce retard. Je vous prie d'agréer tous mes remerciements et de cette lettre et de l'Ouvrage qui l'accompagnait. J'ai remis aux personnes à qui ils étaient adressés les deux autres exemplaires de votre Mémoire et à M. Unterwood la lettre que renfermait la mienne.*

*J'ai réfléchi ensuite sur ce que vous me dites sur la nature de l'acide fluorique. Il est évident que dans l'hypothèse où il serait formé, comme l'acide muriatique d'hydrogène et d'un corps analogue aux gaz, oxygène et chlore, corps que je nommerai ici par analogie fluorine, pour pouvoir exposer ma pensée sans périphrase, les gaz qu'on nomme en France fluoborique et fluorique silicé, étant formés uniquement le premier de bore et de fluorine, le second de silicium et de fluorine, il ne pourrait jamais se former d'oxyde de potassium par la combustion de ce métal dans l'un ou l'autre de*

ces deux gaz, mais seulement une combinaison de potassium et de fluorine avec du bore dans le premier cas, et du silicium dans le second, tant qu'on n'y joindrait pas d'eau, ou tant que l'eau unie au mélange ne serait pas décomposée. Or dans l'une et l'autre combustion on obtient un produit brun noirâtre. Ce produit, lors de la combustion dans le gaz fluoborique, est formé, d'après les expériences de MM. Thenard et Gay-Lussac, et conformément à mon hypothèse, de bore et d'une substance qui se dissout dans l'eau et l'acide muriatique, soit immédiatement, soit parce que l'hydrogène de l'eau ou de l'acide muriatique forme de nouveau avec le fluorine de l'acide fluorique, tandis qu'il se produit en même temps de l'oxyde de potassium si c'est de l'eau, et du muriate de potasse si c'est de l'acide muriatique. Pour que mon hypothèse pût subsister, il faudrait que, lors de la combustion dans le gaz fluorique silicé, il n'y eût de même dans le produit brun noirâtre que du silicium et la même substance soluble dans l'eau et l'acide muriatique, en sorte que, par des lavages successifs dans un des deux derniers liquides, il ne restât que du silicium d'autant plus pur qu'on l'aurait lavé avec plus de soin. Or, j'ai relu toutes les expériences faites par MM. Thenard et Gay-Lussac sur la combustion du potassium dans le gaz fluorique silicé, et je n'ai rien trouvé qui contredit cette hypothèse, ni qui indiquât qu'il y a de l'oxyde de potassium dans le produit brun noirâtre avant qu'on y ait mis de l'eau. Comme on n'a point en France vos expériences sur ce même produit, je ne sais point si vous en avez fait qui prouvent que l'oxyde de potassium y est tout formé. Jusque-là, il me semble que mon hypothèse peut être admise et qu'elle rend raison mieux que toute autre des propriétés du gaz fluoborique et du gaz fluorique silicé, en les assimilant aux autres gaz formés de corps combustibles et d'oxygène, comme sont les gaz acides carbonique et sulfurique, au lieu qu'on ne voit point dans l'ancienne hypothèse comment l'acide fluorique pourrait former des gaz avec des bases aussi fixes que le sont la silice et l'acide borique. Il faut seulement admettre:

1° Que le silicium se présente après la décomposition de son oxyde, sous la forme d'une poudre noirâtre, comme le molybdène, ce qui vient à l'appui d'une idée qui me semble assez vraisemblable, savoir que le silicium fait une sorte de nuance

entre les métaux et les autres corps combustibles, tels que le bore, le phosphore, le carbone, etc., de même que son oxyde, la silice, est un corps en quelque sorte intermédiaire entre les oxydes métalliques aux alcalins et les acides;

2° Que la substance blanche obtenue par les chimistes que je viens de citer, en brûlant dans le gaz oxygène le produit brun noirâtre obtenu du gaz fluorique silicé par le moyen du potassium, et lavé dans l'eau ou l'acide muriatique, était seulement de la silice et que le gaz fluorique silicé qui s'est reproduit en petite quantité dans cette dernière combustion venait ou de ce que le potassium ne sépare pas complètement le silicium du fluorine avec lequel il est combiné dans le gaz fluorique silicé, ou de ce que, l'eau des lavages ayant fourni de l'oxygène au potassium, le fluorine avait en partie quitté ce dernier métal pour s'unir de nouveau avec le silicium, mais en bien moindre quantité que dans le gaz fluorique silicé; ce qui n'aurait pas lieu dans le cas où le bore remplacerait le silicium, parce qu'il a moins d'affinité que lui pour le fluorine, l'acide borique ne décomposant pas l'acide fluorique comme le fait la silice.

Il suivrait de cette manière de concevoir les phénomènes que la combustion du potassium dans le gaz fluorique silicé conduirait probablement à obtenir pur le silicium, qu'on paraît n'avoir obtenu jusqu'à présent qu'en combinaison avec le fer.

Quoi qu'il en soit de ces idées, que je ne vous présente que comme des conjectures dont vous êtes, Monsieur, le juge naturel, je crois qu'un des meilleurs moyens de connaître la nature de l'acide fluorique serait de le soumettre, à l'état liquide, à la pile de Volta, cet instrument qui est devenu dans vos mains la source des découvertes les plus remarquables de toute la Chimie moderne. On pourrait aussi tenter d'obtenir la combinaison sèche et volatile du mercure et du fluorine, en calcinant du phosphate acide de mercure avec le spath fluor le plus pur, qui, dans l'hypothèse dont nous parlons, ne contiendrait que du fluorine et du calcium, ce dernier métal se combinant dans cette opération avec l'oxygène et l'acide phosphorique qui sont joints au mercure dans ce phosphate acide. En calcinant cette combinaison de mercure et de fluorine, qu'il faut bien distinguer du fluaté de mercure fait par la voie humide, avec du phos-

phore, on pourrait obtenir une combinaison de phosphore et de fluorine, d'où l'on retirerait peut-être le fluorine pur en brûlant le phosphore; comme on retire aisément le chlorine de sa combinaison avec le mercure en suivant le même procédé.

J'ai su qu'on a répété en France les expériences que M. Murray avait proposées contre votre opinion relativement au chlorine, mais que les résultats avaient été absolument contraires à ceux que ce chimiste avait annoncés, puisqu'on n'a jamais pu trouver de l'eau dans le sel ammoniac préparé avec des gaz bien desséchés, soit qu'on se servit des gaz ammoniac et acide muriatique, soit qu'on employât le premier des ces deux gaz et le chlorine.

Vous avez sans doute appris, Monsieur, la découverte qu'on a faite à Paris, il y a près d'un an, d'une combinaison de gaz azote et de chlorine qui a l'apparence d'une huile plus pesante que l'eau, et qui détone avec toute la violence des métaux fulminants à la simple chaleur de la main, ce qui a privé d'un œil et d'un doigt l'auteur de cette découverte. Cette détonation a lieu par la simple séparation des deux gaz, comme celle de la combinaison d'oxygène et de chlorine qu'a fait connaître monsieur votre frère: il y a également beaucoup de lumière et de chaleur produites dans cette détonation, où un liquide se décompose en deux gaz.

J'ai l'honneur d'être, avec le respect que votre nom inspire à tous ceux qui aiment ou cultivent les Sciences,

Monsieur

Votre très humble et très obéissant serviteur

A. Ampère.

Die Antwort Davys lautet:

Berkeley square, London March 6<sup>th</sup>.

To M. Ampère. Paris.

Sir,

Till this moment I have no opportunity of replying to your obliging letter.

The fulminating oil which you mentioned roused my curiosity and nearly deprived me of an eye. After some months confinement I am again well. I hope soon to have some results to communicate to you respecting fluorine.

I shall send with this note a paper on the detonating com-

pound. I did not mention your name in it, because I had not an opportunity of asking your permission and I did not think it right to do so without a permission.

The paper was rather to caution the english chemists against the oil, than to communicate any striking results.

Your ingenious views respecting fluorine may be confirmed. I have every reason to conclude from my experiments that there is no oxygene combined with the potassium in the experiment, on the combustion of potassium in silicated fluoric gas; and that the first view which I formed on the subject is incorrect. I have many new experiments on the subject; but I have only a moment in which I can make this communication.

I will not lose the opportunity of saying that I am very sincerely, etc.

H. Davy.

Zu einer Zeit also, da man in Frankreich noch nicht an die Existenz der Halogenwasserstoffsäuren glaubte, erkannte Ampère die richtige Zusammensetzung der Flußsäure!

Davy<sup>38)</sup> theilte diese Auffassung und bewies sofort, daß die Flußsäure keinen Sauerstoff enthält. Er neutralisierte Fluorwasserstoff mit reinem Ammoniak, erhitzte das gebildete Produkt in einem Platinapparate auf hohe Temperaturen und konnte in dem kalten Teile seines Apparates Wasser auch nicht in geringen Spuren nachweisen, während er bei dem gleichen, mit dem Ammoniumsälze einer sauerstoffhaltigen Säure angestellten Versuche eine erhebliche Menge von Wasser erhielt. Über die Analogie der Flußsäure mit Chlorwasserstoffsäure konnte kein Zweifel mehr herrschen.

Davy stellte sogleich weitere Versuche an und bemühte sich, das Fluor abzuscheiden, indem er Flußsäure in Apparaten aus Platin und aus geschmolzenem Silberchlorid der Elektrolyse unterwarf. Solange Wasser zugegen war, wurde der Fluorwasserstoff zersetzt, dann erfolgte der Stromdurchgang viel schwieriger; ließ er Funken in der konzentrierten Säure überspringen, so erhielt er mitunter eine kleine Menge Gas, aber binnen kurzer Zeit war die, wenn auch noch so gut gekühlte Säure vollständig verdampft, und der weitere Aufenthalt im Laboratorium wurde dadurch unmöglich<sup>39)</sup>.

Andere, mit großen Schwierigkeiten verbundene Versuche

Davy erstrecken sich auf die Einwirkung von Chlor auf Fluoride in Gefäßen aus Kohle, Schwefel, Gold, Platin u. s. w.; bei den Experimenten wurde das Material der Gefäße erheblich angegriffen. Sicher hatte sich eine geringe Menge Fluor gebildet, aber ein einigermaßen zufriedenstellendes Resultat wurde nicht erhalten.

Davy kommt so zu dem Schlusse, daß die chemische Aktivität des Fluors bedeutend größer sein müsse als die der bis dahin bekannten Elemente, und daß seine Versuche vielleicht dann von Erfolg gekrönt sein würden, wenn man sie in Flußspatgefäßen ausführte.

Dieser Gedanke Davys wurde später von verschiedenen Forschern wieder aufgenommen.

Nachdem 1833 Aimé<sup>40)</sup> die Einwirkung von Chlor auf Silberfluorid in einem Glasgefäße, dessen Wandungen mit einer dünnen Schicht von Kautschuk überzogen worden waren, studiert und, ohne bessere Resultate als Davy erhalten zu haben, konstatiert hatte, daß der Kautschuk verkohlt wurde, wiederholten G. J. Knox und Th. Knox<sup>41)</sup> den gleichen Versuch resultatlos in einem Gefäße aus Calciumfluorid<sup>42)</sup>.

Im Jahre 1846 beschäftigte sich Louyet<sup>43)</sup> mit einer ähnlichen Reaktion, nämlich mit der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberfluorid in einem Flußspatapparat und kam auf Grund falscher Versuchsbedingungen<sup>44)</sup> zu folgendem Ergebnisse: „Was die Natur des Fluors betrifft, so habe ich die Hypothese Ampères vollständig widerlegt, d. h. ich habe nachgewiesen, daß dieser Körper weit mehr Analogien mit Sauerstoff oder Schwefel zeigt als mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod.“

Fremy<sup>45)</sup> nahm, veranlaßt durch die Veröffentlichungen von Louyet, gegen 1850 die Versuche zur Abscheidung des Fluors wieder auf, stellte viele neue Fluoride dar, beschrieb deren Zusammensetzung und Eigenschaften und untersuchte mit großer Sorgfalt die Einwirkung verschiedener Gase, besonders die von Sauerstoff und Chlor auf diese Fluoride; endlich wandte er seine Aufmerksamkeit der elektrolytischen Zersetzung von Metallfluoriden zu<sup>46)</sup>.

Eingehender hat sich Fremy dann mit der Einwirkung von Chlor auf die Fluoride von Blei, Antimon, Quecksilber und Silber beschäftigt und bei dieser Gelegenheit deutlich bewiesen,

daß es zu jener Zeit nahezu unmöglich war, Fluoride in absolut trockenem Zustande zu erhalten; dies war auch der Grund dafür, daß Fremy seine elektrolytischen Versuche hauptsächlich mit Calciumfluorid angestellt hat.

Nachdem er beobachtet hatte, wie hartnäckig die Metallfluoride Wasser zurückhalten, griff er immer wieder zum Flußspat, der in der Natur sehr rein und vor allem vollständig wasserfrei vorkommt, zurück und unterwarf ihn im Schmelzflusse in Platinapparaten der Einwirkung des elektrischen Stromes. Am negativen Pole wurde metallisches Calcium abgeschieden und der als Anode dienende Platinstab wurde sehr rasch angefressen; das dort auftretende Aufschäumen bewies, daß ein Gas abgeschieden wurde. Dieses Gas hatte die Eigenschaften, Jod aus Jodiden frei zu machen. Wiederholte man jedoch den Versuch einige Male, so wurden die Wände des Platinapparates alsbald durch das freiwerdende Metall zerstört; der Apparat wurde in wenigen Augenblicken unbrauchbar, und man mußte den Versuch neu beginnen.

Fremy war nicht der Mann, der sich durch Mißerfolge abschrecken ließ; im Gegenteil, bei resultatlos verlaufenen Versuchen zeigte er eine kaum glaubliche Hartnäckigkeit. Er ändert die Apparate und Versuchsbedingungen in der mannigfaltigsten Weise, und jede neue Schwierigkeit ermutigt ihn nur von neuem zu weiteren Versuchen.

Zwei wichtige Entdeckungen leuchten vor allem aus Fremys Arbeiten hervor.

Die erste ist die Darstellung der völlig wasserfreien, chemisch reinen Flußsäure, deren Existenz bisher unbekannt war. Fremy bereitet Kaliumfluorhydrat und verwendet es, nachdem er die Zusammensetzung des neuen Produktes ermittelt hat, sofort als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von reiner Flußsäure, die als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger, in einer Kältemischung sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtender Körper, der äußerst begierig Wasser anzieht, erhalten wird.

Die zweite wichtige Tatsache, die Fremys Untersuchung zeitigte, ist eigentlich fast gar nicht beachtet worden; sie war für Moissan aber von größtem Werte, denn sie zeigte, daß

das Fluor in außerordentlicher Weise befähigt ist, sich an fast alle Verbindungen anzulagern<sup>47)</sup>.

Es hat fast den Anschein, als ob diese Mitteilungen Fremys später manchen Forscher entmutigt und von neuen Untersuchungen abgehalten hätten. Erst 13 Jahre nach der Veröffentlichung dieser Versuche nahm G. Gore<sup>48)</sup> das systematische Studium der Flußsäure wieder auf.

Gore verbessert zunächst die Methode Fremys zur Darstellung der wasserfreien Säure, bestimmt ihren Siedepunkt zu 19,4° und ihre Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen und ermittelt ihre wichtigsten Eigenschaften; er untersucht das Verhalten der reinen und der mit anderen Säuren gemischten Flußsäure bei der Elektrolyse und findet in Übereinstimmung mit Faraday, daß absolut wasserfreie Flußsäure den elektrischen Strom nicht leitet. Enthält die Säure eine kleine Menge Wasser, so wird nur dieses durch den Strom zersetzt und dann hört die Leitung vollständig auf. Endlich berichtet Gore über zahlreiche Beobachtungen, die die Einwirkung der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure auf Metalloide, Metalle und verschiedene Salze betreffen<sup>49)</sup>.

In einer zweiten Versuchsreihe beschäftigt sich Gore<sup>50)</sup> sehr intensiv mit Silberfluorid und dessen Elektrolyse im Schmelzflusse, sowie mit der Einwirkung dieses Fluorids auf verschiedene Metalloide und berichtet über die Bildung von einigen tertiären und quaternären Fluorverbindungen<sup>51)</sup>.

So lagen die Verhältnisse, als Henri Moissan, kurz nachdem er die Untersuchungen über das Chrom zu Ende geführt hatte, seine Studien über das Fluor und seine Verbindungen begann.

Wir erfahren später von ihm, als er die Resultate in seinen berühmten „Recherches sur l'isolement du fluor“<sup>52)</sup> zum ersten Male zusammenstellt, über die Idee, die ihn bei der Ausführung seiner Untersuchungen leitete, folgendes:

*„Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres*

corps similaires, il est de toute évidence que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes.

„Il me semblait que l'on obtiendrait plutôt du chlore en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin.

„Ne doit-il pas en être de même pour le fluor?

„Enfin le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Fremy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

„Telles sont les considérations générales qui m'ont amené à reprendre d'une façon systématique l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.“

Die ersten Versuche, über die Moissan berichtet, erstrecken sich somit auf die Reindarstellung und Untersuchung einiger Verbindungen von Fluor mit Phosphor und Arsen.

Wie schon kurz erwähnt wurde, enthält die erste Veröffentlichung auf dem neuen Gebiete Mitteilungen über das Phosphortrifluorid<sup>53)</sup>, das von H. Davy<sup>54)</sup> und Dumas<sup>55)</sup> als heftig rauchende Flüssigkeit beschrieben worden war, während Mac Ivor<sup>56)</sup> schon 1875 darauf aufmerksam gemacht hatte, daß die reine Verbindung ein Gas sei<sup>57)</sup>.

Moissan gewinnt das Trifluorid durch Einwirkung von Bleifluorid auf sorgfältig getrocknetes Kupferphosphid in einem Messingrohre bei dunkler Rotglut und erhält so ein im reinen Zustande an der Luft nicht rauchendes Gas, das sich unter dem Drucke von 40 Atmosphären und bei  $-10^{\circ}$  mit Hilfe des Cailletetschen Apparates in eine farblose, leichtbewegliche, Glas nicht angreifende Flüssigkeit verwandeln läßt, während es bei  $24^{\circ}$  selbst unter dem großen Drucke von 180 Atmosphären noch im Gaszustande verharret.

Moissan findet, daß das an der Luft nicht brennbare Gas explodiert, wenn es mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoff gemischt angezündet oder der Einwirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt wird, und er vermutet, daß das bei der letztgenannten Reaktion entstehende Produkt Phosphoroxyfluorid sei. Die neue gasförmige Verbindung raucht nämlich an der

Luft und wird durch Wasser sofort absorbiert, wobei eine Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit entsteht; Phosphortrifluorid reagiert dagegen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, beim Erwärmen schneller unter Bildung von phosphoriger Säure und von Fluorwasserstoff.

Beim Erhitzen in Glasgefäßen wird das Trifluorid zerlegt. Das Gasvolumen nimmt ab und Phosphordämpfe kondensieren sich an den Gefäßwandungen; das dabei wohl sicher entstehende Fluor aber läßt sich nicht isolieren, denn es reagiert sofort mit der Kieselsäure des Glases unter Bildung von Siliciumfluorid.

Von den übrigen Reaktionen des Phosphortrifluorids sind als besonders charakteristisch zu erwähnen, daß es sich mit Ammoniak zu einer wollähnlichen, an feuchter Luft verschwindenden Masse und mit Chlor, Brom und Jod zu wohldefinierten Verbindungen vereinigt.

Gleichzeitig stellt Moissan auf dem schon früher von Dumas<sup>58)</sup> und von Mac Ivor<sup>59)</sup> eingeschlagenem Wege Arsen-trifluorid<sup>60)</sup> dar, indem er ein aus gleichen Gewichtsteilen von Calciumfluorid und von trockener, chlorfreier, arseniger Säure bestehendes Gemisch mit der doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Die so erhaltene, nach der Rektifikation bei  $+63^{\circ}$  siedende, farblose und leichtbewegliche Flüssigkeit ist nur mit großen, persönlichen Gefahren zu handhaben, denn sie ruft auf der Haut tiefe und recht schmerzhaft Wunden hervor. Mehrmals hat Moissan die Untersuchung dieses Fluorides aus gesundheitlichen Gründen unterbrechen müssen, aber er ruhte nicht eher, als bis er alle für seine Zwecke notwendigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produktes ermittelt hatte und zu der Überzeugung gelangt war, daß auch dieses Fluorid zur Isolierung des Fluors nicht zu verwenden war.

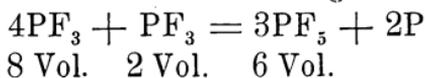
Wie das Phosphortrifluorid, wenn auch in einer etwas anderen Weise, erleidet auch die Arsenverbindung beim Erhitzen in einem Glasgefäße bei dunkler Rotglut Zersetzung; es scheidet sich nicht die geringste Spur von Arsen, sondern Arsen-trioxyd ab, während gasförmiges Siliciumfluorid entweicht. Der Sauerstoff des im Glase enthaltenen Siliciumdioxides genügt zur vollständigen Oxydation des primär gebildeten Arsens.

Das flüssige Arsen-trifluorid leitet die Elektrizität nur

schlecht; wendet man aber den starken, von 25 Bunsen-Elementen gelieferten Strom an, so scheidet sich an der Kathode sofort Arsen ab, während von dem als Anode dienenden Platindrahte Gasblasen, die ihn korrodieren, aufsteigen. Sollte das Gas Fluor sein? Die Frage läßt sich nicht entscheiden, denn der Strom, der an und für sich durch Arsentrifluorid nur schwer geleitet wird, wird durch das sich abscheidende Arsen bald gänzlich unterbrochen.

Diese neuen interessanten Tatsachen veranlassen Moissan, die Einwirkung des Induktionsfunkens auf Phosphortrifluorid zu studieren<sup>61</sup>).

Er findet, daß bei längerer Einwirkung des Funkens das Volumen des absolut trockenen, über Quecksilber abgesperrten Gases abnimmt, daß an den Wandungen des Gases Phosphor abgeschieden wird, und daß sich das restierende Gas teilweise durch Wasser, welches dann die Reaktionen von Phosphorsäure zeigt, aufnehmen läßt; der vom Wasser nicht absorbierte Rest besteht aus unverändertem Phosphortrifluorid. Kaum kann ein Zweifel darüber bestehen, daß sich aus dem Trifluorid unter der Einwirkung des Induktionsfunkens Phosphorpentafluorid gebildet hat, und daß somit die Gleichung:



zu Recht besteht.

Nun werden aber auch sogleich dieselben Versuche mit dem nicht durch Kaliumhydroxyd getrockneten Gase ausgeführt, und diese lehren, daß unter solchen Bedingungen auch das Glas der verwandten Gefäße mit in Reaktion tritt: neben Phosphor bildet sich Siliciumfluorid, und das resultierende Gasgemenge vermag Jod aus Kaliumjodidlösung in Freiheit zu setzen.

Phosphortrifluorid nimmt Moissans Interesse noch weiter in Anspruch; neue Methoden zur Darstellung dieser interessanten Verbindung werden erdacht<sup>62</sup>).

Das Fluorid kann sehr leicht und in reinem Zustande dadurch gewonnen werden, daß man Arsentrifluorid unter sorgfältigem Ausschlusse von Feuchtigkeit in Phosphortrichlorid eintropfen läßt, das gebildete Gas durch ein auf  $-15^\circ$  abgekühltes Rohr leitet, über Quecksilber auffängt und durch Berührung mit etwas Wasser von den beigemengten Dämpfen der Ausgangs-

materialien befreit. Die Eigenschaften des so dargestellten Fluorids stimmen mit denjenigen des nach der früheren Methode erhaltenen vollständig überein, und der letzte Zweifel über die Identität der beiden Produkte wird behoben, als die Analyse gelingt und in beiden Fällen die Formel  $PF_3$  beweist. Gleichzeitig bestätigt Moissan die kurz vorher von Berthelot<sup>63)</sup> auf Grund thermischer und maßanalytischer Untersuchungen entwickelte Ansicht, daß Phosphortrifluorid bei der Zersetzung durch Alkalilauge nicht einfach in Fluorid und Phosphit zerlegt wird, sondern Salze einer sehr beständigen fluorphosphorigen Säure bildet.

Jetzt ist also Phosphortrifluorid nach verschiedenen Methoden in größerer Menge rein dargestellt worden, und nun kann die schon ganz kurz erwähnte Einwirkung der Halogene auf das Gas näher verfolgt werden<sup>64)</sup>. Chlor liefert bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Trifluorid ein gasförmiges Produkt, dessen Studium vorbehalten bleibt; Camille Poulenc<sup>65)</sup> hat später auf Moissans Veranlassung eine vortreffliche Arbeit über dieses Phosphorpentafluorchlorid ausgeführt. Jod reagiert erst bei  $300^\circ$  bis  $400^\circ$  unter Bildung einer festen, in der Wärme gelb-, bei gewöhnlicher Temperatur rotgefärbten Verbindung; sie ladet nicht zu weiteren Versuchen ein, da bei ihrer Entstehung das Glasgefäß mit angegriffen wird. Nur das bei der Vereinigung von trockenem Brom und Phosphortrifluorid bei  $-10^\circ$  entstehende Phosphorpentafluorbromid unterzieht Moissan persönlich einer eingehenden Untersuchung.

Er erhält eine leichtbewegliche, bernsteingelb gefärbte Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht, die Atmungsorgane heftig angreift, unter  $-20^\circ$  zu kleinen, hellgelb gefärbten Kristallen erstarrt, und schon bei  $+15^\circ$  glatt in Phosphorpentafluorid und -bromid zerfällt: letzteres wird in Übereinstimmung mit E. Baudrimont<sup>66)</sup> in zwei Modifikationen, gelb- und rotgefärbt, gewonnen.

Das soeben erwähnte Phosphorpentafluorid war früher schon von Thomas Eduard Thorpe<sup>67)</sup> bei der Einwirkung von Arsen trifluorid auf Phosphorpentachlorid erhalten und untersucht worden. Moissan zeigt nun aber<sup>68)</sup>, daß nach Thorpes Verfahren kein reines Pentafluorid entsteht, da dem Gase infolge der sehr lebhaft verlaufenden Reaktion immer Arsen-

trifluorid und -chlorid beigemennt sind. Das bei der Selbstzersetzung von Phosphorpentafluorbromid sich bildende Gas kann dagegen leicht in reinstem Zustande gewonnen werden, da sich die geringen Spuren von etwa mitgerissenem Brom durch etwas Quecksilber sicher entfernen lassen.

Reines Phosphorpentafluorid ist nicht brennbar, raucht stark an der Luft, besitzt einen stechenden Geruch und wird von Wasser vollständig absorbiert; unter 23 Atmosphären Druck läßt es sich im Cailletetschen Apparate bei 16°, also bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer Glas nicht angreifenden Flüssigkeit verdichten, die bei plötzlicher, geringer Druckverminderung zu einer, allerdings nur kurze Zeit beständigen, schneeartigen Masse erstarrt.

Wie wir später noch sehen werden, beschäftigt sich Moissan zu dieser Zeit auch noch mit anderen gasförmigen Fluoriden; aber alles ist vergeblich, in keinem Falle läßt sich durch den Induktionsfunken Fluor isolieren.

Bei all' diesen Mißerfolgen drängt sich dem Forscher eine neue Frage auf: Könnte sich nicht vielleicht doch bei höheren Temperaturen eine Zerlegung des Phosphorfluoride dadurch ermöglichen lassen, daß man sie bei dunkler Rotglut über Platinschwamm leitet, so ein Platinfluorid darstellt und aus diesem durch rasches Erhitzen auf helle Rotglut das Fluor austreibt?

Von vornherein schien es nicht unmöglich zu sein, diese Idee verwirklichen zu können, denn Fremy<sup>69)</sup> hatte ja gefunden, daß das bei der Elektrolyse von Alkalifluoriden entstehende Platinfluorid bei hohen Temperaturen reinen Platinschwamm liefert.

Sofort macht sich Moissan ans Werk<sup>70)</sup>. Alle experimentellen Schwierigkeiten werden spielend dadurch überwunden, daß das Platinrohr, in welchem der sorgfältig gereinigte Platinschwamm auf Rotglut erhitzt wird, in ein Porzellanrohr eingeschoben und darin von Stickstoff umspült wird; so kann man das Rohr erhitzen, ohne befürchten zu müssen, daß die Verbrennungsgase durch das Platin dringen und Störungen verursachen.

Phosphortrifluorid wird, wenn es in langsamen Strome über den Platinschwamm streicht, vollständig absorbiert; das Experiment verläuft aber anders, wenn man den Gasstrom in lebhafterem Tempo durch die Röhre sendet, denn dann wird eine

kleine Menge Phosphorpentafluorid gebildet und das austretende Gas zeigt merkwürdige Eigenschaften: es setzt z. B. sofort Jod aus Kaliumjodidlösung in Freiheit und greift Quecksilber sowie Glas an. Ganz kurz erwähnt Moissan in dieser Abhandlung noch, daß der mit Phosphorpentafluorid angestellte gleiche Versuch zu analogen Ergebnissen führe; nur reagiere das hierbei erhaltene Gasgemisch viel energischer mit Kaliumjodidlösung als das vom Trifluorid stammende. Später erst erfahren wir, aus welchem Grunde Moissan die mit dem Pentafluorid gewonnenen Resultate nicht schon jetzt beschreibt.

Sicherlich war also bei diesen Versuchen etwas Fluor gebildet worden, aber eine vollständige Zerlegung der Phosphorfluoride in ihre Komponenten kann so nicht bewerkstelligt werden, da es sich zeigt, daß das Platin nicht allein Phosphor, sondern auch Fluor auf sich fixiert.

Das Experiment wurde fünfmal mit gleichem Resultate wiederholt und dann aufgegeben; zu jeder Wiederholung mußte ein neues Platinrohr verwendet werden, denn sobald sich das Platin mit dem Phosphor verbindet, ist das Rohr verloren.

In der Zwischenzeit hat Moissan noch ein neues Gas, das Phosphoroxyfluorid<sup>71)</sup> rein gewonnen, dessen Bildung er früher<sup>72)</sup> schon vorübergehend beobachtet hatte<sup>73)</sup>. Zur Darstellung der neuen Verbindung läßt er 4 Volumina Phosphortrifluorid und 2 Volumina Sauerstoff durch einen kräftigen Induktionsfunken explodieren, oder er leitet das Gasgemisch über gelinde erhitzten Platinschwamm.

Das Oxyfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Gas, das von Wasser unter Zersetzung und Wärmeentwicklung absorbiert wird und sich leichter als die Fluoride des Phosphors verflüssigen läßt. Unter gewöhnlichem Drucke geht es bei  $-50^{\circ}$ , bei gewöhnlicher Temperatur unter 15 Atmosphären Druck in den flüssigen Zustand über; komprimiert man es unter 50 Atmosphären und läßt man dann den Druck plötzlich nach, so verwandelt sich die Flüssigkeit sofort in eine schneeartige Masse.

Nach diesen Vorarbeiten — so möchten wir im Hinblick auf die ihnen folgende und sie krönende Entdeckung diese schon an sich ausgezeichneten Studien über die Fluorverbindungen nennen — greift Moissan auf die Versuche seiner Vorgänger

zurück; unter verschiedenen Bedingungen elektrolysiert er mit großer Sorgfalt rein dargestellte Flußsäure, und als er sie, die in reinstem wasserfreien Zustande dem Strom keinen Durchgang gestattet, durch Zugabe von Kaliumfluorhydrat leitend gemacht hat, da wird am negativen Pole Wasserstoff abgeschieden, und am positiven Pole entwickelt sich ein neues Gas von ganz besonderen Eigenschaften und von einer außerordentlich großen chemischen Reaktionsfähigkeit: Es ist das Radikal der Fluoride, das freie Fluor!

In drei kurzen Mitteilungen<sup>74)</sup> unterbreitet Moissan der Académie des Sciences bescheiden die Resultate seiner Versuche. Nach jahrelanger mühevoller Arbeit hat er endlich als erster Fluor unter den Händen; nur wagt er noch nicht zu glauben, daß gerade ihm die Isolierung des Elementes geglückt sein soll. So macht er sich selbst einen Einwurf nach dem anderen und hält es besonders für möglich, daß das Gas ein Gemenge von Ozon und Fluorwasserstoff oder wohl auch ein Wasserstoffperfluorid sein könne.

Erst als er durch erneute Experimente nachgewiesen hat, daß Ozon mit Fluorwasserstoff gemengt keineswegs derartige Reaktionsfähigkeit zeigt, daß sein Gas beim Überleiten über glühendes Eisen keine Spur von Wasserstoff abgibt, sondern Eisenfluorid erzeugt, und daß die beobachtete Gewichtszunahme äquivalent der am negativen Pole bei der Darstellung entwickelten Menge Wasserstoff ist, und nachdem er noch gefunden hat, daß auch bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumfluorhydrat ein Gas von denselben Eigenschaften erhalten wird, gibt er endlich zu: „*Le gaz que l'électrolyse dégage de l'acide fluorhydrique ou du fluorhydrate de fluorure fondu est donc bien le fluor.*“

Mit begreiflicher, mit höchster Spannung erwarten alle Fachgenossen eine ausführliche Schilderung der klassischen Versuche Moissans, welche, dem Charakter der Comptes rendus entsprechend, bisher nur in aller Kürze beschrieben werden konnten.

Aber Moissan berichtet erst noch über einige neue Eigenschaften und die Analyse des Phosphorpentafluorids<sup>75)</sup>.

Das über Quecksilber abgesperrte Gas wird, wie schon Thorpe<sup>76)</sup> gefunden hatte, durch schwache elektrische Funken nicht verändert; durch einen Induktionsfunken von 15 bis 20 cm

Länge kann aber Moissan das Pentafluorid in Trifluorid und Fluor, welch' letzteres wieder sofort mit dem Glase und dem Quecksilber reagiert, zerlegen. Im Gegensatze zum Phosphor-pentachlorid vermag das Pentafluorid mit Phosphordampf bei Rotglut nicht in Reaktion zu treten, und ebensowenig ist eine Einwirkung von Jod oder Schwefel bei höheren Temperaturen zu konstatieren; die geringste Spur von Feuchtigkeit in einem Glasgefäße genügt dagegen schon, um eine Zerlegung des Gases und Bildung von Phosphoroxyfluorid und Siliciumfluorid zu bewirken. Durch die nach zwei verschiedenen Methoden bewerkstelligte Analyse wird schließlich noch die Richtigkeit der Formel  $PF_5$  bestätigt.

Zehn Jahre nach seiner ersten selbständigen Publikation, im Jahre 1887, veröffentlicht Moissan seine „Recherches sur l'isolement du fluor“<sup>77)</sup>.

Staunend und bewundernd zugleich vernimmt die Mitwelt, was Moissan in dieser kurzen Spanne Zeit geleistet hat. Jetzt erst ist man imstande zu erkennen, wie der für seine Wissenschaft Begeisterte gearbeitet hat, wie er sich abmühen mußte, wie er hartnäckiger noch als sein Lehrer Fremy, unbeirrt durch die fast Schlag auf Schlag folgenden negativen Resultate, sein Ziel verfolgt und endlich auch erreicht hat.

In dieser berühmten Abhandlung beschreibt Moissan ausführlich die bisher vollendeten Versuche, er liefert wertvolle Nachträge zu seinen früheren Veröffentlichungen und schildert den mühsamen Weg, den er gegangen. Wir wollen ihm auf seinen Pfaden folgen.

Wir erfahren zunächst, daß nicht das Phosphortrifluorid, sondern das schon lange vorher im reinsten Zustande bekannte Siliciumfluorid zu den ersten Versuchen gedient hat. Sofort war auch der erste Mißerfolg zu verzeichnen: Weder das reine, noch das mit Sauerstoff gemengte Gas wurde durch den Induktionsfunken verändert.

Dann folgten die schon erwähnten<sup>78)</sup> Versuche mit den Fluoriden des Phosphors. Wieder ein Mißerfolg: Zwar Andeutungen, daß Fluor in Freiheit gesetzt wurde, aber unter den gewählten Arbeitsbedingungen keine Möglichkeit, das Gas zu isolieren.

Jetzt wurde Bortrifluorid bezüglich seines Verhaltens gegen den Induktionsfunken untersucht. Abermals ein negatives Re-

sultat: Das Gas erweist sich genau wie Siliciumfluorid als zu beständig, als daß es durch den Induktionsfunken zersetzt werden könnte.

Nun wird Arsentrifluorid in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Auch hier kein positiver Erfolg: Das gebildete Gas wird zum größten Teile als Siliciumfluorid erkannt, aber eine geringe Spur des bei der Zerlegung entstandenen Fluors war der Einwirkung des Glases sicher entgangen. Das frisch dargestellte Gas greift nämlich Quecksilber an und scheidet Jod aus Kaliumjodidlösung aus.

Weitere Versuche mit dem Induktionsfunken erschienen aussichtslos; deshalb wurde die Einwirkung von Platinschwamm auf die Fluoride von Phosphor und Siliciumfluorid studiert.

Die mit Phosphortrifluorid erhaltenen Resultate hatte Moissans schon publiziert<sup>79)</sup>; jetzt hören wir, daß die früher nur ganz kurz erwähnten, mit Phosphorpentafluorid angestellten Versuche Ergebnisse von viel größerer Bestimmtheit geliefert hatten, aber nicht veröffentlicht werden konnten, denn eine Erklärung für die interessanten Erscheinungen war erst dann mit Sicherheit zu geben, wenn man die Eigenschaften des Fluors selbst kannte.

Das beim raschen Überleiten von Phosphorpentafluorid über glühenden Platinschwamm entstehende Gas scheidet aus festem Kaliumjodid Jod aus; es nimmt kristallisiertem Silicium den Glanz, ohne es allerdings zu entzünden, während Phosphor in ihm verbrennt; es schwärzt Quecksilber und greift Glas unter Bildung von Siliciumfluorid an. Also auch hier wohl wieder Anzeichen, daß vielleicht Fluor in Freiheit gesetzt wird, aber keine Möglichkeit, das Element auf diese Weise zu fassen.

Nachdem die mit Siliciumfluorid in gleicher Weise angestellten Versuche fast vollständig ergebnislos verlaufen waren, wendet sich Moissan erneut der Elektrolyse von Arsentrifluorid zu, bei welcher er schon früher<sup>80)</sup> interessante Beobachtungen hatte sammeln können.

Nach vielen vergeblichen Versuchen findet er, daß die Leitfähigkeit der Flüssigkeit am besten durch Zugabe von etwas Kaliumfluorhydrat erhöht werden kann, und durch Verstärkung des Stromes, unter Verwendung von 70 bis 90 Bunsen-Elementen, gelingt es, die Verbindung ununterbrochen zu zer-

setzen. Aus nicht rektifiziertem Fluorid wird Arsen abgeschieden und gleichzeitig Sauerstoff entwickelt; das reine Produkt scheidet wohl auch Arsen ab, bildet aber zweifellos gleichzeitig Arsenpentafluorid, denn die sich zunächst entwickelnden Gasblasen sind fast ganz verschwunden, ehe sie sich bis an die Oberfläche der Flüssigkeit erheben können. Sicher war also auch in diesem Falle Fluor abgeschieden worden, aber das Element zu isolieren gelang wiederum nicht.

Kein Zweifel, daß manch' anderer, und wäre er auch noch so begeistert für seine Wissenschaft, abgeschreckt und entmutigt durch solche Mißerfolge, die anscheinend so aussichtslose Untersuchung aufgegeben oder doch für längere Zeit abgebrochen haben würde.

Aber das war Henri Moissans Art nicht. Je schwieriger das Problem, um so hartnäckiger wird es verfolgt!

Schwere Stunden hat damals — wir wissen es — der eines Laboratoriums beraubte junge professeur agrégé durchlebt, aber mutig und selbstlos hat er weitergearbeitet, alle persönlichen Sorgen hat er der geliebten Wissenschaft untergeordnet, alle Unbequemlichkeiten hat er auf sich genommen, — und er ist Sieger geblieben.

Welch ein Gewinn für die Wissenschaft, die solche Männer zu ihren Jüngern zählt! Der Chemie ist seit Lavoisier eine stolze Schar führender Geister, bewunderungswürdig in dem unverdrossenen Verfolgen der ihnen vorschwebenden Ziele beschieden gewesen, und wir dürfen uns rühmen, daß es uns auch heute nicht an Männern fehlt, die in der nie versagenden Hingabe an die experimentelle Lösung großer Probleme für alle Chemiker vorbildlich sind.

„*Les théories se passent, l'expérience reste!*“ Die Wahrheit dieser vom greisen Berthelot geprägten Worte tritt uns aus der Geschichte unserer Wissenschaft mit überzeugender Deutlichkeit entgegen. So wertvoll glückliche Voraussagungen und geistvolle Spekulationen sein mögen, — das entscheidende Wort spricht zuletzt doch das Experiment. „*La chimie est une science expérimentale*“, das ist auch Henri Moissans Leitsatz.

Kaum ist der letzte Versuch zur Isolierung des Fluors abgeschlossen, abgeschlossen wiederum ohne den seit langem ersehnten und mit so vielen Mühen und Opfern angestrebten

Erfolg, da wird das Problem schon von einer neuen Seite in Angriff genommen. Der Forscher unternimmt es jetzt, die Elektrolyse der Flußsäure durchzuführen.

Verschiedene handliche Apparate hatte Moissan im Laufe der vorhergehenden Untersuchungen schon konstruiert, doch ließ sich naturgemäß keiner von diesen zu den neuen Zwecken verwenden, da die Flußsäure ja aus zwei gasförmigen Grundstoffen besteht, deren Trennung im Momente ihre Abscheidung bewerkstelligt werden muß.

Moissan benutzt jetzt ein U-Rohr aus Platin und verschließt beide Schenkel mit paraffinierten Korkstopfen, durch welche die den Strom zuführenden Platindrähte bis auf ungefähr 0,5 cm von der Rundung des U-Rohres entfernt eingeschoben werden; unterhalb der Stopfen wird an jeden Schenkel ein kleines Platinrohr angelötet, durch das die bei der Elektrolyse entwickelten Gase abziehen können.

Alle früheren Versuche Moissans zwangen dazu, die Zersetzung der Flußsäure bei möglichst niederen Temperaturen vorzunehmen; es mußte einesteils verhindert werden, daß das eventuell sich entwickelnde Fluor in einem großen Überschusse der so niedrig siedenden wasserfreien Säure verschwinden konnte, anderenteils mußte man versuchen, die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit, die Fluor nach allem, was man bisher von ihm wußte, sicher besaß, durch starke Abkühlung nach Möglichkeit abzuschwächen. Moissan stellt daher seinen Apparat in Methylchlorid, das bekanntlich, wenn man einen trockenen Luftstrom darüber leitet, leicht eine Temperatur von  $-50^{\circ}$  zu erhalten gestattet.

Die ersten, mit etwas Wasser enthaltender Flußsäure angestellten elektrolytischen Versuche lieferten Moissan kein anderes Resultat, als es früher schon Faraday, Gore und andere erhalten hatten: Die geringe Menge des in der Säure enthaltenen Wassers wird durch den Strom unter Entwicklung von Ozon zersetzt, und dann hört der Stromdurchgang auf; wasserfreie Flußsäure leitet die Elektrizität nicht<sup>81</sup>).

Jetzt macht sich Moissan die beim Arsentrifluorid gewonnenen Erfahrungen zunutze; vielleicht könnte ja wasserfreie Flußsäure ebenso wie Arsentrifluorid durch Kaliumfluorhydrat leitend gemacht werden. Das Experiment bestätigt

diese Annahme. Sorgfältig getrocknetes Kaliumfluorhydrat löst sich in wasserfreier Flußsäure spielend leicht auf, und wirklich, die Lösung leitet den Strom, an jeder Elektrode werden andauernd Gasblasen entwickelt.

Voller Freude stellt Moissan einen neuen Versuch in größerem Maßstabe an. Das Experiment scheint zu gelingen, denn ein Strom von 35 Amp. geht nach Verlauf einer Stunde noch mit derselben Leichtigkeit durch die Flüssigkeit wie zu Beginn. An der Kathode entwickelt sich reiner Wasserstoff. Wie kann nun wohl das Fluor, welches sich an der Anode in Gasform abscheiden muß, nachgewiesen werden? Von Anfang an war Moissan davon überzeugt, daß kristallisiertes Silicium in Fluor unbedingt unter Feuererscheinung in Siliciumfluorid verwandelt werden müsse; also bringt er dieses Präparat an das von der Anode abführende Platinrohr: das Silicium fängt nicht Feuer!

Wie soll dieser neue Mißerfolg wieder zu deuten sein? Sollte Fluor wirklich nicht eine so gewaltige Reaktionsfähigkeit besitzen, wie man ihm zugeschrieben hatte? Nein, das kann nicht möglich sein, denn dann hätte man es sicher schon viel früher isolieren können! Sollte sich aber vielleicht ein anderes Gas an der Anode entwickelt haben? Was könnte das aber sein?

Fast verzweifelt ob seines Mißgeschicks nimmt Moissan den Apparat, den er so voller Hoffnungen gefüllt hatte, eine Stunde später auseinander, um ihn zu erneuten, sicher wieder ergebnislos verlaufenden Versuchen herzurichten. Zunächst wird der Stopfen gelöst, der an der Kathode angebracht ist; er erweist sich, obwohl er von gasförmigem Fluorwasserstoff umspült worden war, als völlig unverletzt, und auch die Elektrode ist nicht im mindesten angegriffen. Doch, was ist das? Der andere Stopfen ist ja bis 1 cm tief verkohlt, und die Anode ist stark korrodiert; es liegt auf der Hand: hier muß ein Gas gewirkt haben, das ganz andere Eigenschaften besitzt als Chlor!

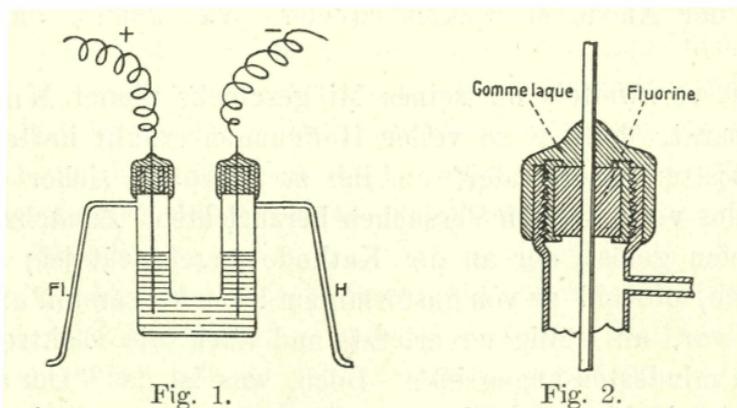
Eine Wiederholung des Versuches in der gleichen Weise ist nun ausgeschlossen. Moissan läßt sich Stopfen aus Flußspat anfertigen, die in die Schenkel des U-Rohres eingeschliffen und zur Aufnahme der Elektroden durchbohrt werden. Gleichzeitig mit dieser Verbesserung der Apparatur ergibt sich eine neue

Schwierigkeit, denn der Zwischenraum zwischen dem Rohr und dem Stopfen muß doch abgedichtet werden. Moissan stellt die Verdichtung mit geschmolzener Guttapercha her und wiederholt sein Experiment. Jetzt muß die Isolierung des Gases gelingen; aber wieder ein Mißerfolg! Kaum ist der Strom einige wenige Minuten durch die Flüssigkeit hindurch gegangen, da schmilzt die Guttapercha an verschiedenen Stellen, der Apparat wird undicht, und der Versuch muß abgebrochen werden. Vielleicht wirkt Schellack besser als Guttapercha? Nein; kein anderes Resultat.

Und nun noch eine Reihe ähnlicher Versuche und ähnlicher Mißerfolge; dann endlich beschließt Moissan jedwedes künstliche Abdichtungsmittel überhaupt auszuschließen, und jetzt — jetzt entströmt dem von der Anode abführenden Platinrohr ein mit wunderbaren, bisher noch nicht beobachteten Eigenschaften begabtes Gas!

Welch' stolze Entdeckerfreude mag damals Henri Moissans Seele durchzogen haben!

Der Apparat, in dem zum ersten Male die Isolierung des Fluors in einwandfreier Weise gelang, bestand aus dem schon geschilderten Platinrohre (Fig. 1), dessen beide Öffnungen



durch je einen Flußspatstopfen (Fig. 2) verschlossen waren, den man in einen hohlen, außen mit Schraubengewinden versehenen Platinzylinder sorgfältig eingepaßt hatte; in jedem Flußspatzylinder war als Elektrode ein Platin-Iridiumdraht von 2 mm Querschnitt und 12 mm Länge so angebracht, daß er ungefähr 3 mm vom Boden des Gefäßes abstand und genügend weit in die zu zersetzende Lösung des Kaliumfluor-

hydrats in wasserfreier Flußsäure eintauchte. Mit Hilfe eines großen Korkstopfens wurde der Apparat in das Bad von Methylchlorid eingesenkt, und dann wurden die Elektroden mit den Polen der Batterie verbunden (Fig. 3).

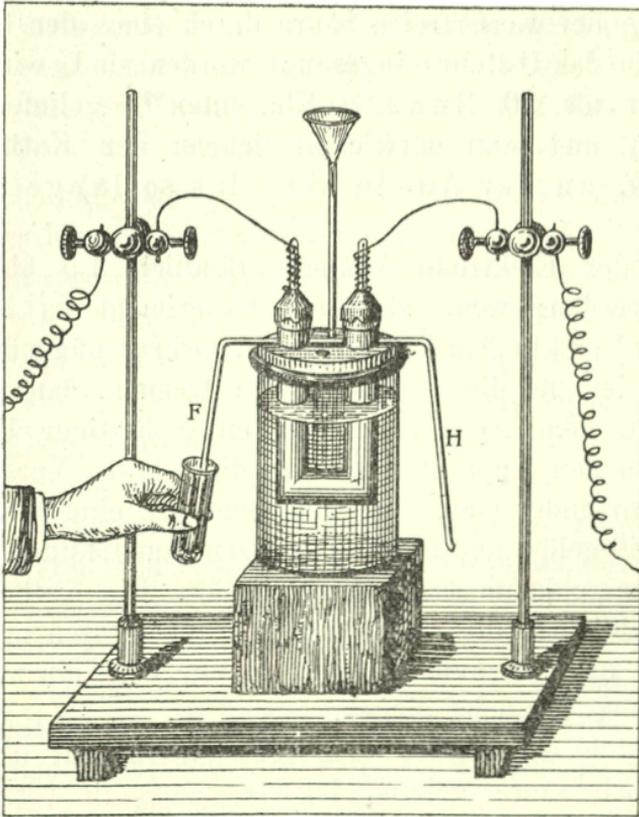


Fig. 3.

Durch einen Bertinschen Unterbrecher konnte der Strom nach Belieben unterbrochen werden; ein in den Stromkreis eingeschaltetes Amperemeter gestattete, die Stromstärke und die Leitfähigkeit der Flüssigkeit jederzeit zu kontrollieren.

Jetzt kam es zunächst darauf an, wasserfreie Flußsäure zu erhalten. Unter Einhaltung einiger neuer Vorsichtsmaßregeln wird sie nach dem Verfahren von Fremy<sup>82)</sup> gewonnen. Nun entsteht eine neue Schwierigkeit: die wasserfreie Flußsäure schnell in den Apparat hinüberzubringen. Für Moissan ist das nach all' den Erfahrungen, die er bisher gesammelt hatte, eine Kleinigkeit.

Das Platinrohr wird sorgfältig getrocknet und dann mit 6 bis 7 g vollständig wasserfreiem Kaliumfluorhydrat beschickt; hierauf werden die Stopfen eingeschraubt und gleichmäßig mit Schellack überzogen, und nun wird der Apparat mit Methylchlorid gekühlt; nachdem mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe 15 bis 16 g der wasserfreien Säure durch eines der beiden Ansatzrohre in das U-Rohr eingesaugt worden sind, wird der von nicht mehr als 20 Bunsen-Elementen<sup>83)</sup> gelieferte Strom geschlossen, und jetzt entwickelt sich an der Kathode reiner Wasserstoff, an der Anode aber das so lange gesuchte Fluor!

An jeder Elektrode können stündlich 1,5 bis 2 l Gas erhalten werden; wenn aber das Experiment zu lange fortgesetzt wird und in dem U-Rohre nicht mehr genügend Flußsäure vorhanden ist, um die beiden Gase zu trennen, dann vereinigen sie sich in dem Apparate selbst unter heftiger Detonation. Nimmt man den Apparat nach Beendigung des Versuches auseinander, so findet man, daß die Flußsäure eine kleine Menge Platinfluorid gelöst und einen schwarzen, aus Iridium und Platin bestehenden Schlamm suspendiert enthält. Die Kathode ist unverletzt geblieben, die Anode dagegen angefressen und läuft in eine Spitze aus; sie kann gewöhnlich nur noch ein zweites Mal zum gleichen Versuche dienen.

Da durch den Zusatz von Kaliumfluorhydrat die Elektrolyse der Flußsäure gelang, lag es nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, das Salz selbst zu gleichen Zwecken zu verwenden. Das Experiment gelingt; das mit großer Sorgfalt bereitete Salz schmilzt bei etwa 140° zu einer etwas zähen, farblosen Flüssigkeit, die, in dem oben beschriebenen U-Rohre der Einwirkung des Stromes unterworfen, unter Entwicklung von Fluor zerlegt wird. Zur Isolierung des Elements eignet sich aber diese Verbindung nicht so gut wie ihre Lösung in Flußsäure, denn die geschmolzene Masse bläht sich beim Durchgange des Stromes so stark auf, daß sie z. T. in die Gasableitungsrohre überdringt, und bei 140° wird das Platin so stark angegriffen, daß der kostbare Apparat sicher verloren sein würde, wollte man das Experiment weiter fortsetzen.

Noch galt es nachzuweisen, daß das an der Anode gewonnene Gas tatsächlich Fluor ist. Wie Moissan diesen Beweis in ele-

ganter und einwandfreier Weise erbracht hat, haben wir früher schon geschildert<sup>84</sup>).

Mit heller Begeisterung begibt sich der glückliche Forscher sogleich daran, die charakteristischen Eigenschaften des endlich isolierten Elementes zu ergründen. Das farblose, durchdringend und sehr unangenehm, etwa wie unterchlorige Säure riechende Gas hat zwar höchst unangenehme physiologische Wirkungen, indem es die Schleimhaut des Rachens und die Augen stark angreift; doch was kümmert das Henri Moissan?

Welch' ungeheuer große chemische Reaktionsfähigkeit besitzt dieses Fluor. Kein anderer Grundstoff kann ihm irgendwie an die Seite gestellt werden; kaum ein Element oder eine Verbindung, die von dem neuen Gase nicht angegriffen würden!

Schwefel und Selen schmelzen und entzünden sich sofort, wenn sie mit Fluor zusammentreffen; Tellur verbindet sich mit dem Gase unter Feuererscheinung und starker Nebelbildung; Phosphor entzündet sich und bildet ein Gemenge von Trifluorid und Penta- oder Oxyfluorid; gepulvertes Arsen und Antimon reagieren unter Feuererscheinung; Jod verbrennt mit fahler Flamme zu einer farblosen Verbindung, während Fluor im Joddampfe mit heller Flamme verbrennt; auch Brom wird, zuweilen unter Explosion, entfärbt; kristallisiertes Silicium fängt Feuer und verbrennt mit lebhaftem Glanze und unter Funkensprühen zu Siliciumfluorid; gepulvertes Bor wird vollständig glühend, und das entstehende Gas raucht heftig an der Luft.

Metalle werden im allgemeinen weniger energisch angegriffen, da die entstehenden Verbindungen nicht flüchtig sind und so die weitere Einwirkung verhindern. Kalium und Natrium reagieren bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung; Magnesium und Aluminium werden oberflächlich angegriffen; erhitzt man aber Aluminium vorher auf dunkle Rotglut, so erfolgt die Einwirkung unter lebhafter Feuererscheinung; pulverförmiges Eisen und Mangan verbrennen in der Wärme unter Funkensprühen: Blei und Zinn bedecken sich in der Kälte mit weißem Fluorid; Quecksilber verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in das gelbgefärbte Fluorid; Silber überzieht sich bei gelinder Temperaturerhöhung mit einer Schicht von Silberfluorid; Gold und

Platin werden in der Kälte nicht, wohl aber bei 300° bis 400° unter Bildung der entsprechenden Fluoride angegriffen.

Daß Wasserstoff mit Fluor sehr energisch reagiert, hatte Moissan schon bei der Isolierung des Elementes<sup>85)</sup> gefunden.

Auch die meisten Halogenverbindungen werden durch das neue Gas verändert: festes Kaliumjodid wird sofort geschwärzt; Blei- und Quecksilberjodid werden zerlegt; geschmolzenes Kaliumchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Chlor angegriffen; trockenes Silberchlorid färbt sich gelb; Kaliumbromid wird unter lebhafter Entwicklung von Bromdämpfen zersetzt, und Phosphorpentachlorid wird unter Feuererscheinung zerlegt, während dichte, weiße Dämpfe entweichen.

Ein Kristall von Jodoform entzündet sich in dem neuen Gase und Jod verflüchtigt sich; auch Schwefelkohlenstoff entzündet sich sofort. Alle Wasserstoff enthaltenden organischen Verbindungen werden zerstört; Alkohol, Äther, Benzol, Terpeninöl, Petroleum entzünden sich in dem Gase; Kork wird verkohlt und entzündet sich zum Schlusse.

Und nun noch eine höchst interessante Reaktion: Kaltes Wasser wird durch Fluor unter Bildung von Flußsäure und Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff zerlegt.

„*En resumé, le fluor est un corps gazeux, possédant une activité chimique supérieure à celle de tous les autres corps simples connus. A cause de ses puissantes affinités, il permettra évidemment d'importantes réactions*“<sup>86)</sup>.

Die dieser umfangreichen Abhandlung im nächsten Jahre (1888) folgenden Veröffentlichungen des genialen Experimentators bringen aber noch keine weiteren Mitteilungen über neue, wichtige Reaktionen des Fluors selbst. Wäre das auch zu erwarten? Sicher nicht, denn bei Untersuchungen dieser Art werden interessante Beobachtungen in Hülle und Fülle gesammelt, so daß die Sichtung des Tatsachenmaterials nur nach und nach erfolgen kann; nebenher werden ältere Versuche, die zu späterer Bearbeitung zurückgestellt worden waren, wieder aufgenommen und zahlreiche ergänzende Experimente ausgeführt.

Es ist wohl selbstverständlich, daß Moissan denjenigen Reaktionen, die sich beim Auflösen von Kaliumfluorhydrat in wasserfreier Flußsäure abspielen, sein Interesse besonders

zuwendet, und festzustellen versucht, welche Verbindungen überhaupt Kaliumfluorid mit Fluorwasserstoff zu bilden vermag.

Er zeigt<sup>87)</sup>, daß neben dem von Berzelius<sup>88)</sup> entdeckten und von Fremy<sup>89)</sup>, Borodine<sup>90)</sup>, Strohmeyer<sup>91)</sup>, Gibbs<sup>92)</sup>, Gore<sup>93)</sup> und Guntz<sup>94)</sup>, sowie von ihm selbst eingehend untersuchten Monofluorhydrat,  $\text{KF}, \text{HF}$ , noch ein Di- und Trifluorhydrat,  $\text{KF}, 2\text{HF}$  und  $\text{KF}, 3\text{HF}$  existieren.

Moissan gewinnt die beiden neuen Verbindungen durch Auflösen von sorgfältig getrocknetem Monofluorhydrat in den entsprechenden Mengen wasserfreier Flußsäure und das Trifluorhydrat außerdem noch dadurch, daß er die berechneten Mengen der beiden Komponenten im geschlossenen Platintiegel auf  $85^{\circ}$  erwärmt. Die Fluorhydrate werden durch Abkühlen in Form weißer Kristalle erhalten, die an der Luft beständig Nebel von Fluorwasserstoff entwickeln und beim stärkeren Erhitzen wieder in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

Kaum sind diese interessanten Verhältnisse klar gelegt worden, da erscheinen Mitteilungen über neue eigenartige Versuche: der Anorganiker Moissan bewegt sich plötzlich auf organischem Gebiete, und auch hier hat er nennenswerte Erfolge zu verzeichnen.

Teils allein, teils in Gemeinschaft mit Meslans berichtet er über die bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silberfluorid erhaltenen Resultate.

Mit der Darstellung von Äthylfluorid hatten sich schon Scheele<sup>95)</sup>, Gehlen<sup>96)</sup>, Reinsch<sup>97)</sup> und Fremy<sup>98)</sup> beschäftigt; ernstlich kommen jedoch nur die Arbeiten der beiden letztgenannten Forscher in Betracht. Reinsch beschreibt die Verbindung als eine Flüssigkeit, die man dadurch erhalte, daß man Weingeist mit Flußsäure sättigt und das Gemisch destilliert; Fremy gewann dagegen beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumfluorhydrat und Kaliumäthylsulfat ein Gas.

Moissan<sup>99)</sup> lehrt, daß das Produkt zweckmäßig durch Auftropfen von Äthyljodid auf Silberfluorid dargestellt wird. Reines Äthylfluorid ist ein farbloses, ätherisch riechendes Gas, das sich unter gewöhnlichem Drucke bei  $-48^{\circ}$  und unter acht Atmosphären bei  $+18^{\circ}$  verflüssigen läßt; flüssiges Äthylfluorid greift Glas nicht an, löst geringe Mengen von Phosphor und von Schwefel und verwandelt sich, wenn der Druck nachläßt,

vorübergehend in eine schneeartige Masse. Das Gas löst sich in zahlreichen Flüssigkeiten, verbrennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff, mit wenig Sauerstoff gemischt unter geringer Abscheidung von Kohle und mit viel Sauerstoff unter Detonation. Kalilauge wirkt bei 100° zersetzend ein; es bilden sich Kaliumfluorid, Alkohol und vorzüglich Äther. Chlor vermag im Dunkeln selbst im Verlaufe mehrerer Stunden nicht zu reagieren; umgekehrt aber setzt Fluor aus Äthylchlorid Chlor in Freiheit.

Weiter stellt Moissan fest<sup>100)</sup>, daß das Gas bei mehrstündigem Erhitzen in einem gläsernen Knierohr neben wenig Siliciumfluorid ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen liefert. Durch schwache Induktionsfunken tritt Zerlegung in Fluorwasserstoff, Äthylen und wenig Acetylen, durch starke Funken Zersetzung in Acetylen, Äthylen, Propylen u. s. w. unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle ein. In ähnlich komplizierter Weise zerfällt das Gas auch, wenn es durch eine glühende Platinröhre geleitet wird.

Schließlich wird das Fluorid noch auf seine physiologischen Eigenschaften hin untersucht; es besitzt wohl, wie das Äthylchlorid, anästhetisierende Eigenschaften, ruft aber bei kleineren Tieren sehr schnell toxische Wirkungen hervor<sup>101)</sup>.

Moissan und Meslans<sup>102)</sup> stellen nun in gleicher Weise durch Einwirkung von Methyl- oder Isobutyljodid auf Silberfluorid Methyl- und Isobutylfluorid dar.

Methylfluorid, bereits von Dumas und Peligot<sup>103)</sup> beim gelinden Erwärmen von Kaliummethylsulfat und Kaliumfluorid rein erhalten<sup>104)</sup>, erweist sich als ein sehr beständiges Gas, das bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 32 Atmosphären in den flüssigen Zustand übergeführt und von Kalilauge erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bei 120° angegriffen wird.

Isobutylfluorid bildet bei 16° eine farblose, wenig angenehm riechende Flüssigkeit, die Schwefel und Phosphor nur schwierig, Jod und Brom dagegen mit Leichtigkeit löst. Sowohl das flüssige als das gasförmige Fluorid greifen Glas nicht an; beim Anzünden verbrennt das Gas unter Abscheidung von Ruß und Entwicklung von Fluorwasserstoff.

In der Zwischenzeit hatten die Untersuchungen Moissans

über das Fluor selbst einen guten Fortgang genommen, so daß er jetzt imstande ist, neue interessante Beobachtungen zu veröffentlichen.

Um die Wärmetönung bei der Vereinigung des Fluors mit Wasserstoff zu bestimmen, hatte er sich mit seinem großen Fachgenossen Berthelot, der neben Julius Thomsen und Friedrich Stohmann die wichtigsten Untersuchungen auf thermochemischen Gebiete ausgeführt hat, zu gemeinsamer Arbeit verbunden.

In der ersten vorläufigen Mitteilung<sup>105)</sup> berichten die beiden Forscher nur ganz kurz über ihre Resultate; aber wenig später<sup>106)</sup> erfahren wir, welch' große Mühe es gekostet hat, zu den gesuchten Wärmewerten zu gelangen. Berthelot und Moissan verfahren nach zahlreichen Mißerfolgen schließlich so, daß sie Fluor von einer titrierten, überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von Kaliumsulfid absorbieren ließen, wobei sich Kaliumsulfat und -fluorid bilden; nach Beendigung des Versuches bestimmten sie die Menge des absorbierten Fluors dadurch, daß sie die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuerten und die nicht verbrauchte schweflige Säure mit Jodlösung zurücktitrierten. Die Differenz zwischen dem Anfangs- und Endtiter entspricht dem Gewichte des Fluors, und ebenso verhält es sich mit den entwickelten Wärmemengen.

Mit Hilfe dieser wohl umständlichen, experimentell aber äußerst geschickt durchgeführten Methode wird gefunden, daß bei der Reaktion:  $H + F$  (Gas) =  $HF$  (Gas) . . . + 38,6 Kalorien und bei der Reaktion:  $H + F$  (+ Wasser) =  $HF$  (gelöst) . . . + 50,4 Kalorien entwickelt werden.

Diese Zahlen übertreffen weit die entsprechenden Werte für andere Wasserstoffverbindungen, z. B. für Wasser und für Chlorwasserstoff, und stehen mit der außerordentlich großen Reaktionsfähigkeit des Fluors in Einklang.

Von dem Augenblick an, in dem ihm die Isolierung des Elementes zum ersten Male gelang, war Moissan unausgesetzt darauf bedacht, seine Methode zu vereinfachen und zu verbessern, und wenn irgend möglich, ein Verfahren ausfindig zu machen, nach dem Fluor auf chemischem Wege in Freiheit gesetzt werden könnte. Dahin zielende Versuche sind es, über die wir jetzt Näheres erfahren.

Früher hatten schon mehrere Forscher, allerdings vergeb-

lich, versucht, wasserfreies Platinfluorid darzustellen, denn nach Analogie zwischen den Fluoriden und Chloriden konnte es nicht unwahrscheinlich sein, daß Platinfluorid bei höherer Temperatur in seine Bestandteile zerfallen und somit die Isolierung des Fluors ermöglichen würde. Speziell Fremy hatte sich sehr große Mühe in dieser Beziehung gegeben, mußte aber schließlich sagen<sup>107)</sup>: „*Quant aux fluorures d'or et de platine qui auraient probablement donné du fluor par la calcination, si j'avais pu les obtenir à l'état anhydre, il m'a été impossible de les produire en unissant l'acide fluorhydrique aux oxydes hydratés d'or et de platine.*“

Was auf nassem Wege nicht möglich war, kann Moissan, da er über die Elemente gebietet, durch direkte Vereinigung von Platin und Fluor erreichen. Er hatte schon<sup>108)</sup> gefunden, daß Platin von Fluor erst beim Erwärmen, aber dann mit Leichtigkeit angegriffen wird, und zeigt nun<sup>109)</sup>, daß das Metall mit reinem Fluor erst bei 500° bis 600°, mit dem Fluorwasserstoff enthaltenden Gase dagegen schon bei 100° reagiert.

Zur Darstellung des Fluorides  $\text{Pt F}_4$  bringt er einen Bündel von Platindrähten in ein dickes Platin- oder Flußspatrohr und leitet bei dunkler Rotglut Fluor hindurch. So erhält er eine dunkelrotgefärbte geschmolzene Masse, — bei Verwendung des Platinrohres findet sich in diesem eine ziemlich große Menge des geschmolzenen Fluorids vor — oder kleine, gelblichbraungefärbte Kristalle, die außerordentlich hygroskopisch sind und Glas energisch angreifen. Mit wenig Wasser bildet die Verbindung zunächst eine fahlrotgefärbte Lösung, die sich aber sehr rasch von selbst erhitzt, wobei es zur Bildung von Platinhydroxyd und Fluorwasserstoff kommt. Hierdurch wird es erklärlich, weshalb Moissans Vorgänger die Verbindung auf nassem Wege niemals gewinnen konnten.

Die Annahme Fremys, daß das Fluorid sich beim Glühen unter Entwicklung von Fluor zerlegen lassen würde, erweist sich als richtig. Bei heller Rotglut entweicht tatsächlich Fluor, denn in dem Gase verschwindet kristallisiertes Silicium unter Feuererscheinung; das zurückbleibende Platin ist kristallinisch.

Gleichzeitig weist Moissan darauf hin, daß Gold unter denselben Bedingungen ein sehr dunkel gefärbtes Fluorid liefert, das beim Erhitzen ebenfalls in Metall und Fluor zerfällt.

Noch eine andere Reaktion, nämlich die Einwirkung von Chlor auf Quecksilberfluorid, hatte Fremy<sup>110)</sup> vergeblich zur Isolierung des Fluors zu verwerten gesucht. Moissan<sup>111)</sup> wiederholt diese Versuche mit Hilfe eines kostbaren, ganz aus Flußspat bestehenden Apparates, ohne aber bessere Resultate zu erzielen als sein Lehrer. Zwar gelingt es ihm, was zu Fremys Zeiten unmöglich war, die Hauptschwierigkeit des Versuches, die Darstellung von wasserfreiem Quecksilberfluorid, fast ganz dadurch zu überwinden, daß er das Präparat in gasförmigem Fluorwasserstoff bei 130° von den letzten Spuren Wasser beinahe vollständig zu befreien vermag, aber bei der Einwirkung von Chlor bildet sich bei 350° nur eine geringe Menge Quecksilberfluorchlorid und Fluor wird nicht in Freiheit gesetzt.

Andere Versuche, auf rein chemischem Wege zum Fluor zu gelangen, mußten nach allen bisherigen Erfahrungen als gleich aussichtslos erscheinen; andererseits bedarf Moissan aber zur Fortsetzung seiner Studien bedeutend größerer Mengen von Fluor, als sie sein Apparat zu liefern vermag. So entschließt er sich dazu, ein Platingefäß von größeren Dimensionen anfertigen zu lassen<sup>112)</sup>. Er wählt ein etwa 160 ccm fassendes U-Rohr (Fig. 4), das ungefähr 100 ccm Flußsäure bequem zu zerlegen

gestattet und verschließt die beiden Zylinder, wie früher, mit Flußspatstopfen, die mit Hilfe eines sie umgebenden, starken Platinblechs fest in die Öffnungen des an seinen beiden oberen Enden mit Gewinden versehenen Platinrohres eingeschraubt werden. Als Elektroden dienen besonders geformte Drähte aus reinem Platin, die durch eine senkrechte Bohrung der Flußspatstopfen, also vollkommen isoliert, in das U-Rohr eingeführt werden. Messingverschraubungen, an den oberen Enden der

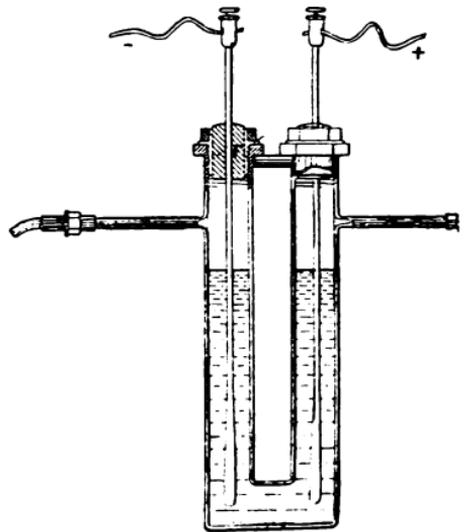


Fig. 4.

Schenkel einerseits und an den Köpfen der Flußspatzylinder andererseits angebracht, sowie ein zwischen ihnen liegender

Bleiring sorgen für den hermetischen Verschuß des Apparates. Da das Platingefäß mehr Flußsäure enthält, als an einem Tage zersetzt werden kann, so versieht der Forscher die beiden Gasableitungsrohre mit metallenen Kopfschrauben; so kann das mit Flußsäure angefüllte U-Rohr, wenn nötig, vollständig verschlossen und im Eisschranke beliebig lange Zeit aufbewahrt werden.

Zur Erzielung der für die Elektrolyse notwendigen, niedrigen Temperatur wird teils, wie früher, Methylchlorid, teils eine aus Eis und Kochsalz bereitete Kältemischung verwendet.

Die Elektrolyse hätte nun begonnen werden können, aber Moissan braucht zu einigen physikalischen Bestimmungen reines, d. h. von Fluorwasserstoff freies Fluor; da außerdem die kurz vorher beendete Untersuchung über das Platinfluorid<sup>113)</sup> gelehrt hatte, daß es auch in chemischer Hinsicht nicht gleichgültig ist, ob das Gas Spuren von Fluorwasserstoff enthält oder nicht, so verfährt der Forscher jetzt folgendermaßen. Er schraubt an das das Fluor ableitende Rohr eine kleine 40 ccm fassende Platinschlange, die er mit Methylchlorid auf ungefähr  $-50^{\circ}$  abkühlt, und mit zwei Natriumfluorid enthaltenden Platinröhren luftdicht verbindet (Fig. 5). Auf diese Weise gelingt es, in der Schlange schon fast die gesamte Menge der Dämpfe zur Flüssigkeit zu kondensieren und die letzten Spuren des mitgerissenen Fluorwasserstoff von dem viel energischer als das Kaliumsalz wirkenden Natriumfluorid vollständig absorbieren zu lassen. Nun wird der aus 90 bis 100 ccm Flußsäure und 20 bis 25 g Kaliumfluorhydrat bestehende Röhreninhalt durch den von 26 bis 28 Bunsen-Elementen gelieferten Strom zersetzt.

Das hierbei entwickelte Fluor erweist sich als sehr rein, zeigt alle schon erwähnten Reaktionen und kann durch kleine, biegsame Platinröhrchen in die zu seiner Aufnahme bestimmten Apparate geleitet werden.

Mit Hilfe des so gewonnenen reinen Gases ermittelt Moissan die zu 1,316 berechnete Dichte des Fluors zu 1,26.

Er bestimmt ferner<sup>114)</sup> in einer 0,5 bis 1 m langen Platinröhre, deren Enden mit durchsichtigen Flußspatplatten verschlossen sind, die Farbe des Gases und findet, daß Fluor in einer 50 cm dicken Schicht deutlich grünlichgelbgefärbt erscheint.

Die Farbe ist schwächer als diejenige einer gleich dicken Schicht von Chlorgas und spielt außerdem mehr ins Gelbe.

Läßt man zu dem Fluor in der Röhre ein wenig Wasser

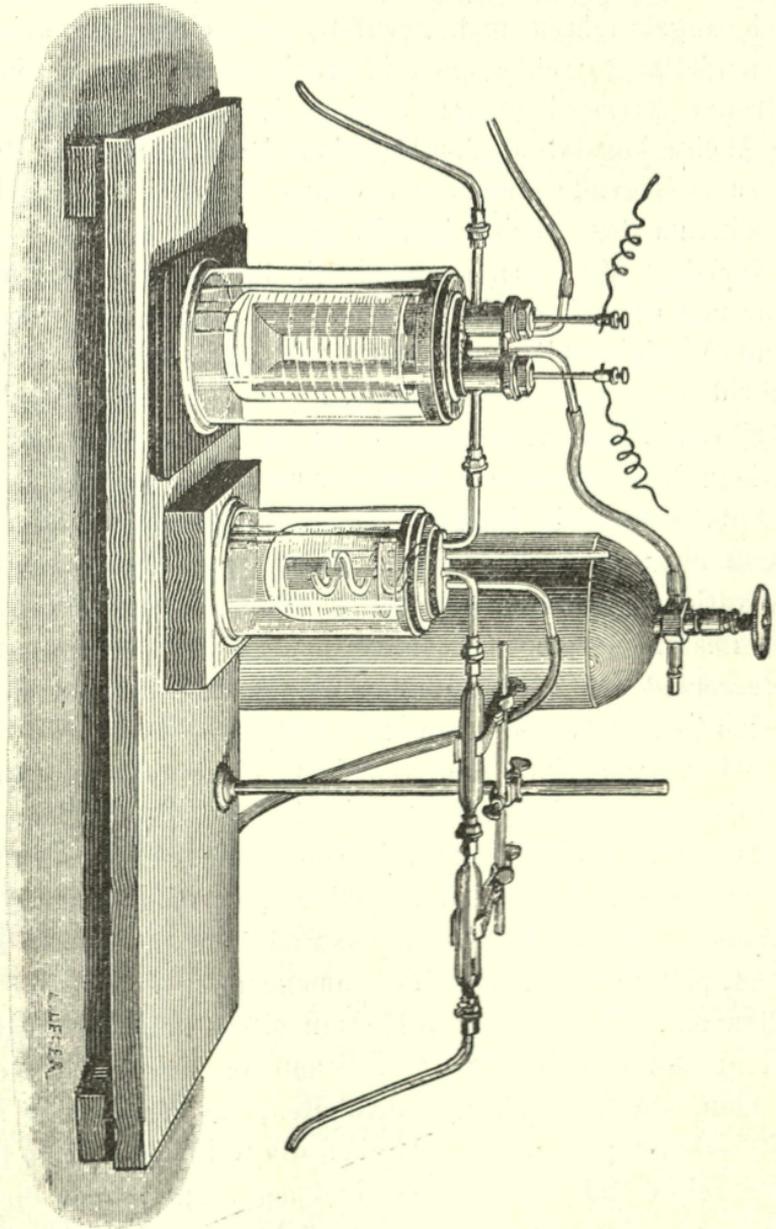


Fig. 5.

treten, so wird Ozon von so hoher Konzentration gebildet, daß der Inhalt des Rohres tief indigoblau gefärbt erscheint.

In einer 1 m dicken Schicht zeigt Fluor bei der spektroskopischen Untersuchung keine Absorptionsstreifen. Moissan

untersucht daher das Funkenspektrum des Gases. Zu diesem Zwecke verwendet er ein dem soeben erwähnten ähnliches Platinrohr, durch dessen Flußspatstopfen dicke Gold- oder Platin-drähte als Elektroden eingeführt wurden; mittels einer kurzen, seitlich angebrachten und ebenfalls mit einer durchsichtigen Flußspatplatte verschlossenen Röhre konnten die zwischen den Elektroden überspringenden Funken beobachtet werden. Auf diese Weise konstatiert der Forscher 13 sämtlich im Rot des Spektrums liegende Linien, von denen Salet<sup>115)</sup> einige bereits im Spektrum des Siliciumfluorids gesehen hatte.

Nachdem Moissan nochmals die bei der Untersuchung von Arsen- und Phosphortrifluorid erhaltenen Ergebnisse zusammenfassend geschildert<sup>116)</sup> und mitgeteilt hat, daß er Phosphortrifluorid auch noch durch Erhitzen von Zinkfluorid und Phosphortribromid gewinnen konnte, macht er uns bald mit neuen wichtigen Reaktionen des Fluors bekannt.

Außerordentlich interessante Resultate ergab die Untersuchung über das Verhalten von Fluor gegen die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs<sup>117)</sup>. Im Gegensatz zu Chlor ist Fluor imstande, sich direkt mit Kohlenstoff zu vereinigen, aber die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen verhalten sich verschieden gegen das neu isolierte Element.

Bringt man reinen und trockenen, nicht geglühten Lampenruß mit Fluor in Berührung, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur sofort Reaktion unter Erglühen ein. Leichte Holzkohle kann sich unter den gleichen Bedingungen ebenfalls von selbst entzünden; zuerst scheint sich das Fluor auf der Kohle zu verdichten, plötzlich aber tritt Entflammung unter lebhaftem Funken-sprühen ein. Besitzt die Kohle ein etwas höheres spezifisches Gewicht und befindet sich kein Staub auf ihrer Oberfläche, so muß man, um die Reaktion einzuleiten, die Temperatur auf 50° bis 60° erhöhen; erglüht dann aber die Kohle an einem Punkte, so verbreitet sich die Feuererscheinung schnell über die ganze Masse. Graphit aus Gußeisen muß bis auf eine der dunklen Rotglut nahe liegende Temperatur erhitzt werden, um mit Fluor in Reaktion zu treten, und Ceylongraphit, den man vorher durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gereinigt hat, entzündet sich erst bei einer noch etwas höheren Temperatur. Retortenkohle brennt

in Fluor erst bei Rotglut, und Diamant endlich wird auch bei dieser Temperatur nicht verändert.

Bei allen diesen Reaktionen bildet sich ein Gas, dessen Eigenschaften jedoch mit den Versuchsbedingungen wechseln; meist handelt es sich um ein Gemenge mehrerer Kohlenstoff-Fluorverbindungen von verschiedener Zusammensetzung.

Aus leicht angreifbarem Kohlenstoff, bei nicht zu hoher Temperatur und bei Gegenwart von überschüssigem Fluor erhält man zum größten Teile Kohlenstofftetrafluorid, ein Gas, das sich unter 5 Atmosphären Druck bei  $10^{\circ}$  verflüssigen läßt, von wässriger Kalilauge etwa zur Hälfte, von alkoholischer Kalilauge vollständig unter Bildung von Kaliumfluorid und Kaliumkarbonat absorbiert wird und unter der Einwirkung des Induktionsfunken keine Veränderung erleidet. Das gleiche Produkt entsteht übrigens auch dann, wenn man Dämpfe von Kohlenstofftetrachlorid bei  $300^{\circ}$  über Silberfluorid leitet.

Ein anderes gasförmiges Kohlenstofffluorid wird dadurch erhalten, daß man Fluor durch eine mit überschüssigem Kohlenstoff gefüllte, rot glühende Platinröhre schickt; das hierbei entstehende Gas wird weder von wässriger, noch von alkoholischer Kalilauge absorbiert und läßt sich bei  $10^{\circ}$  erst unter einem Drucke von 19 bis 20 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten<sup>118)</sup>.

Moissans nächste Versuche<sup>119)</sup> lehren, daß man das Kohlenstofftetrafluorid nicht allein nach den soeben beschriebenen Methoden — d. h. durch Einwirkung eines Überschusses von Fluor auf Kohlenstoff bei niederer Temperatur oder durch Erhitzen von Silberfluorid im Dampfe von Kohlenstofftetrachlorid — gewinnen kann, sondern daß sich diese Verbindung auch noch unter anderen Verhältnissen bildet. Bei der Einwirkung von Fluor auf Kohlenstofftetrachlorid entsteht ein Gemenge von Chlor und Tetrafluorid: Chloroform absorbiert Fluor teilweise und liefert neben anderen Verbindungen auch Tetrafluorid; beim Durchleiten von Methan und Fluor durch eine Platinröhre erfolgt Entzündung, Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung verschiedener Kohlenstofffluoride, unter denen das Tetrafluorid nachgewiesen werden kann.

Zur Darstellung der Verbindung eignet sich allerdings ausschließlich die Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Silber-

fluorid; man braucht das hierbei entstehende Gas nur mit Kautschukstücken in Berührung zu bringen, um es von den letzten Spuren des mitgerissenen Tetrachlorids zu befreien, dann in Alkohol zu lösen, um eine Kohlenstoff-Fluorverbindung von höherer Dichte zu entfernen, und hierauf den Alkohol zu erwärmen: dann entweicht das Tetrafluorid, und es ist schließlich nur noch nötig, das Gas zur Beseitigung der Alkoholdämpfe mit rauchender Schwefelsäure zu behandeln, um es absolut rein zu erhalten. Unbedingt notwendig ist, daß die Darstellung in einem Metallapparate erfolgt; in Gefäßen aus Glas wird ein Produkt erhalten, das aus Tetrafluorid, Siliciumfluorid, Kohlendioxyd und einem Kohlenstofffluorid von höherem spezifischen Gewichte besteht, da die Verbindung, in der Wärme mit Glas in Berührung, nach der Gleichung:  $\text{CF}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CO}_2 + \text{SiF}_4$  zerfällt.

Die zu 3,03 berechnete Dichte des reinen Gases ermittelt Moissan experimentell zu 3,09; er findet, daß das Fluorid sich unter gewöhnlichem Drucke bei  $-15^\circ$ , unter 4 Atmosphären bei  $+20^\circ$  zu einer Flüssigkeit verdichten läßt, daß es beim Erhitzen mit Natrium unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Natriumfluorid zerlegt und von absolutem Alkohol besonders leicht gelöst wird. Hiermit stimmt die schon erwähnte interessante Beobachtung, daß das Tetrafluorid von alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Kaliumfluorid und -karbonat vollständig absorbiert wird, überein.

Bald darauf berichtet Moissan<sup>120)</sup> kurz über eine neue Darstellungsweise des Phosphoroxyfluorids, nach der das Gas unendlich viel leichter und einfacher als früher<sup>121)</sup> und in beliebig großen Quantitäten gewonnen werden kann. Man braucht nur in einem passenden Metallapparate Phosphoroxychlorid auf sorgfältig (bei  $300^\circ$ ) entwässertes Zinkfluorid aufzutropfen zu lassen, um schon bei gewöhnlicher Temperatur einen regelmäßigen Strom des Oxyfluorids zu erhalten. Zur Kondensation des mitgerissenen Phosphoroxychlorids leitet man das Gas erst durch eine auf  $-20^\circ$  abgekühlte Messingvorlage und dann noch durch ein mit Zinkfluorid gefülltes Glasrohr. Da nun größere Mengen des Phosphoroxyfluorids zur Verfügung stehen, bestimmt Moissan die Dichte; er findet sie zu 3,69 in Übereinstimmung mit dem berechneten Werte 3,63.

Das Verbindungsgewicht des Fluors war wohl schon

wiederholentlich, und zwar von Berzelius<sup>122</sup>), Louyet<sup>123</sup>), Fremy<sup>124</sup>), Dumas<sup>125</sup>) und de Luca<sup>126</sup>) ermittelt, aber doch nicht mit genügender Sicherheit bestimmt worden; die von den einzelnen Forschern erhaltenen Zahlen schwankten im ganzen zwischen 18,85 und 19,19, also in recht weiten Grenzen.

Verschiedene Erwägungen bezüglich der Dichte der von ihm neu entdeckten gasförmigen Fluorverbindungen geben Moissan die Veranlassung, das Atomgewicht des Fluors neu zu bestimmen<sup>127</sup>). Er bereitet sich sorgfältig ganz reines Natrium-, Calcium- und Baryumfluorid und zersetzt diese Salze in einer Platinretorte mit Schwefelsäure. So findet er unter Verwendung von Natriumfluorid Zahlen, die zwischen 19,04 und 19,08 liegen; Baryumfluorid liefert zwischen 19,05 und 19,09 schwankende Werte, und durch die Zersetzung des Calciumfluorids endlich ergibt sich das Atomgewicht des Fluors zu 19,02 bis 19,08.

Der Forscher zieht aus diesen drei Bestimmungsreihen den Schluß, daß das Verbindungsgewicht des Elements sehr nahe an 19 liegen müsse; auf Grund der mit Natrium- und Calciumfluorid erhaltenen Resultate, die Moissan für genauer hält als die mit Hilfe des Baryumsalzes gefundenen, setzt er die wichtige Konstante des Fluors zu 19,05 fest.

Fast zu gleicher Zeit hat Moissan, und zwar in Gemeinschaft mit Henri Becquerel, eine andere sehr interessante und wichtige Untersuchung zu Ende geführt<sup>128</sup>).

Es war schon lange bekannt, daß verschiedene Sorten von Flußspat, unter ihnen besonders der sogenannte Antozonit, beim Zerschlagen einen eigenartigen Geruch entwickeln, und verschiedene Hypothesen waren zur Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache aufgestellt worden. Schafhäutl<sup>129</sup>) glaubte, daß der Geruch von unterchloriger Säure herstamme, Schroetter<sup>130</sup>) schrieb ihn der Gegenwart von Ozon, Schoenbein<sup>131</sup>) derjenigen von Antozon zu, und Wyruboff<sup>132</sup>) nahm an, daß irgendein Kohlenwasserstoff die Ursache dieser Erscheinung sei; nur Kennigott<sup>133</sup>) und später Loew<sup>134</sup>) vermuteten, daß der Geruch von einer kleinen Menge freien Fluors herrühren könnte.

Becquerel und Moissan fanden in der Sammlung des muséum d'histoire naturelle einen Flußspat, der von Quincié bei Villefranche-sur-Saône stammte und die erwähnte charakteristische Eigenschaft in hohem Maße besaß. Schon die ersten

Versuche, die Moissan anstellt, beweisen ihm, dem einzigen, der aus eigener Erfahrung das Fluor kennt, daß in dem Gase sicher sein Element mit anwesend sein muß, und als er mit Becquerel feststellen kann, daß gelinde erwärmtes, fein gepulvertes Silicium mit dem auffallend riechenden Gase unter Bildung von Siliciumfluorid reagiert, und daß der untersuchte Flußspat beim Aufbewahren unter Wasser Flußsäure bildet, da ist jeder Zweifel behoben. Die von Kenngott und von Loew geäußerten Ansichten werden durch die Untersuchungen von Becquerel und Moissan als richtig erwiesen.

Nachdem Moissan die bei der Revision des Atomgewichtes vom Fluor angewandten Methoden zur Gewinnung von kristallisiertem Calcium- und Baryumfluorid ausführlich beschrieben hat<sup>135)</sup> — er bereitet die Salze aus sehr verdünnter, siedend heißer Lösung, da sonst nur amorphe Niederschläge erhalten werden —, berichtet er, zu einer Zeit, da er sich schon intensiv mit Bor und dessen Verbindungen beschäftigt<sup>136)</sup>, über die Darstellung und die Eigenschaften des Silberfluorids<sup>137)</sup>.

Durch eine Modifikation des von Gore<sup>138)</sup> beschriebenen Verfahrens, nämlich dadurch, daß er die Lösung des mit großer Sorgfalt rein dargestellten Silberkarbonats in Flußsäure nicht über freiem Feuer eindampft, sondern über Schwefelsäure langsam verdunsten läßt, erhält Moissan zum ersten Male reines Silberfluorid, das nun nicht schwarz, sondern hellgelb gefärbt ist, so elastisch wie Horn erscheint und sich ganz im Gegensatze zu den anderen Silberhalogeniden in Wasser ohne den geringsten Rückstand löst; das nach der Methode von Gore zum Vergleiche dargestellte Produkt verdankt seine dunkle Färbung einer Beimengung von Silber und von Silberoxyd.

Das reine Produkt schmilzt bei  $435^{\circ}$  und reagiert sehr energisch und elegant mit einigen Chloriden. Für Moissan selbst sind folgende Reaktionen besonders wertvoll: Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht neben Silberchlorid das früher<sup>139)</sup> auf so umständliche Weise gewonnene Phosphorpentafluorid; beim mäßigen Erhitzen von Silberfluorid mit Phosphortrichlorid entweicht Phosphortrifluorid, das so nun auch leicht in beliebigen Mengen erhalten werden kann. Analog verläuft, wenn auch erst im geschlossenen Rohre, die Einwirkung von Phosphoroxychlorid, indem Silberchlorid und Phosphoroxy-

fluorid gebildet werden; Siliciumchlorid verwandelt sich unter dem Einflusse von Silberfluorid in Siliciumfluorid, und Bortrichlorid wird unter Feuererscheinung in Bortrifluorid übergeführt.

Auch die früher<sup>140)</sup> schon untersuchte Einwirkung von rotglühendem Platinschwamm auf Phosphorpentafluorid wird noch einmal gründlich studiert<sup>141)</sup>. Moissan findet, daß sich, falls die Reaktion in einem sehr stark erhitzten Platinrohre vorgenommen wird, in dem kälteren Teile der Röhre eine kristallinische, an feuchter Luft sehr leicht veränderliche Substanz abscheidet, die voraussichtlich der von Schützenberger<sup>142)</sup> entdeckten Verbindung  $\text{PtCl}_2, \text{PCl}_3$  entspricht, aber in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden kann.

Noch eine andere interessante Reaktion klärt der Forscher gleichzeitig auf, indem er sich mit der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Flußsäure beschäftigt<sup>143)</sup>.

Bailey und Fowler<sup>144)</sup> hatten im Jahre 1888 gefunden, daß Phosphorsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Metaphosphorsäure reagiert, und Thorpe<sup>145)</sup> hatte der Anschauung Ausdruck gegeben, daß dann wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Phosphorpentoxyd nicht, wie Mallet<sup>146)</sup> angegeben hatte, Pentafluorid, sondern Phosphoroxylfluorid entstehen würde.

Moissan bestätigt die Vermutung Thorpes, denn beim Zusammenbringen von wasserfreier Flußsäure und Phosphorsäureanhydrid in einem Metallrohre und bei einer  $+19,5^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur entweicht ein Gas, das alle Eigenschaften des Oxyfluorids besitzt. Aus dieser interessanten Reaktion folgt, daß man niemals Phosphorsäureanhydrid zum Trocknen von Flußsäure verwenden kann, und andererseits finden die Resultate von Louyet<sup>147)</sup> ihre Erklärung; die wasserfreie Flußsäure Louyets enthielt jedenfalls eine bedeutende Menge von Phosphoroxylfluorid und besaß deshalb nicht die Eigenschaft, Glas zu ätzen.

In der nun folgenden Abhandlung<sup>148)</sup> bespricht Moissan die Stellung des Fluors unter den Elementen. An der Hand zahlreicher Vergleiche weist er darauf hin, daß Fluor in seinen Eigenschaften und Verbindungen bald mit dem Chlor, bald aber auch mit dem Sauerstoff Analogien bietet; es ist das reaktionsfähigste Element, das wir kennen. Wie sehr hatten Ber-

zelius<sup>149)</sup> und Dumas<sup>150)</sup> recht, als sie das Fluor, ohne etwas von seinen Eigenschaften aus unmittelbarer Beobachtung zu wissen, an die Spitze der Halogene stellten!

Weiter teilt unser Forscher<sup>151)</sup> Erfahrungen über die Einwirkung von Fluor auf Phosphortrifluorid mit. Er füllt das Platinrohr, welches ihm schon zur Bestimmung der Farbe des Fluors gedient hatte<sup>152)</sup>, mit reinem Trifluorid und läßt Fluor hinzutreten. Er beobachtet, daß in dem Augenblicke, in dem beide Gase aufeinandertreffen, eine gelbgefärbte Flamme, deren Temperatur aber nicht sehr hoch zu sein scheint, auftritt, und er findet, daß das entweichende Gas an der Luft raucht; also bildet sich bei dieser Reaktion Pentafluorid, genau so wie Phosphortrichlorid bei der Einwirkung von Chlor in Penta-chlorid übergeführt wird. Vollständig gelingt aber auch hier die Umsetzung nur, wenn Fluor im Überschusse vorhanden ist.

Wie eifrig Moissan sich inzwischen weiter mit den speziellen Eigenschaften seines Elements beschäftigt hat, ersehen wir aus dem Inhalte seiner nächsten Abhandlung „Nouvelles recherches sur le fluor“<sup>153)</sup>, in der er alle die seit 1887 erhaltenen Resultate, soweit sie das Fluor speziell angehen, zusammenfaßt. Mit Hilfe des neuen Apparates<sup>154)</sup> konnte Fluor in beliebig großen Mengen dargestellt und seine Einwirkung auf zahlreiche feste, flüssige und gasförmige Körper studiert werden. Zur Ausführung der Reaktionen dienten teils Platin- oder Flußspatröhrchen, teils, wenn es sich um Gase handelte, das uns nun schon wohlbekannte mit durchsichtigem Flußspat verschlossene Platinrohr (Fig. 6), an das drei kleinere Platin-

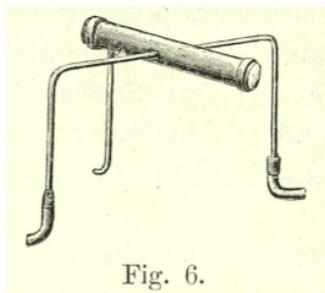


Fig. 6.

röhrchen angelötet wurden; durch das erste wurde das Fluor, durch das zweite, dem ersten direkt gegenüber angebrachte das zu untersuchende Gas eingeleitet; das dritte Röhrchen endlich war am unteren Ende des Apparates angelötet, um die Entnahme der Reaktionsprodukte in bequemer Weise zu ermöglichen.

Metalloide, Metalle, Metalloidverbindungen, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide, Oxyde, Sulfide, Nitride, Phosphide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Karbonate, Borate, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Aldehyde, organische Säuren, Amine und schließlich so-

gar Alkaloïde hat Moissan auf ihr Verhalten gegen Fluor untersucht. Aus der Fülle der hochinteressanten und für die Wissenschaft so wertvollen Ergebnisse kann hier nur ganz kurz folgendes erwähnt werden.

Mit allen Metalloïden, ausgenommen nur Sauerstoff, Ozon und Stickstoff, reagiert Fluor, und zwar meist in außerordentlich energischer Weise. Es verbindet sich mit Wasserstoff schon in der Kälte und selbst im Dunkeln; sobald die beiden Elemente zusammentreffen, entsteht eine sehr heiÙe Flamme und es entweichen Ströme von Fluorwasserstoff: Das erste Beispiel dafür, daß sich zwei gasförmige Grundstoffe ohne Zufuhr von Energie — Licht oder Wärme — miteinander vereinigen können! Mit Metallen reagiert Fluor etwas weniger heftig, weil die sich bildenden Fluoride fest sind und der weiteren Einwirkung des Gases ein Ziel setzen.

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff werden unter Feuererscheinung zersetzt, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nicht angegriffen, aber Schwefelkohlenstoff und Cyan entzündet. Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide werden durch Fluor schon in der Kälte zerlegt; zahlreiche Oxyde treten mit dem Element in Reaktion, teils schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie die Oxyde der Erdalkalien, teils erst bei Rotglut, wie diejenigen von Eisen, Nickel, Zink und von Blei. Sulfate, Nitrate und Phosphate werden meist erst bei Rotglut verändert; auf Carbonate wirkt Fluor aber zum größten Teile schon in der Kälte ein.

Organische Verbindungen werden, falls sie viel Wasserstoff enthalten, von dem Elemente mit derartiger Heftigkeit angegriffen, daß Entflammung eintritt; infolge dieser Temperatursteigerung ist die Zersetzung vollständig und endet erst mit der Bildung von Fluorwasserstoff und von Kohlenstofffluoriden. So kommt es, daß sich Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, ebenso wie die meisten Alkohole und Äther in Fluor entzünden, während organische Säuren, namentlich wenn sie kompliziertere Moleküle bilden, schwieriger zerlegt werden. Amine aber und die meisten Alkaloïde verbrennen lebhaft in dem Gase und verwandeln sich in flüchtige Produkte.

*„Par l'ensemble de ses caractères physiques et chimiques, le fluor se place nettement en tête de la famille naturelle: fluor, chlore, brome et jode.*

„*Telles sont les propriétés de ce nouveau corps simple, de ce radical des fluorures, pressenti par Ampère et par Humphry Davy, et que la Chimie peut enfin compter au nombre de ses éléments.*

„*Les réactions si vives exercées par le fluor sur les corps simples ou composés, la façon violente avec laquelle ce gaz se substitue au chlore, au brome ou à l'iode, son énergie de combinaison avec l'hydrogène, le silicium et le carbone, nous démontrent surabondamment que de tous les corps simples isolés jusqu'ici le fluor est celui qui possède les affinités les plus puissantes.*“

Mit diesen Worten nimmt Moissan für längere Zeit von seinem Elemente Abschied. Andere wichtige Probleme der anorganischen Chemie sind es, die in dieser Zeit sein Interesse und seine Arbeitskraft ganz in Anspruch nehmen; er zeigt sich auf anderen Gebieten als bahnbrechender Forscher, aber seinem Fluor hat er stets Anhänglichkeit bewahrt. Mögen die neuen Fragen noch so interessant sein, mag Moissan seine ganze Kraft der Erschließung neuer Gebiete widmen, immer kehrt er wieder zu dem Element zurück, das zuerst unter seinen Händen erstand!

Lord Rayleigh und William Ramsay<sup>155)</sup> berichteten im Jahre 1895 über einen neuen Bestandteil der atmosphärischen Luft, das Argon, und fanden, daß das neue Gas, das sich nach allen physikalischen Untersuchungen als Element erwies, auf keine Weise chemisch zu reagieren imstande war. Es wurde weder von Sauerstoff noch von Wasserstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen, noch von Chlor, Phosphor, Schwefel, Tellur, Natrium, Kalium, Peroxyden, Persulfiden, Nitraten, Platinschwamm, Platinmohr, Königswasser, Bromwasser, Kaliumpermanganat, naszierendem Silicium oder Brom unter wechselnden Bedingungen irgendwie angegriffen.

Als Moissan von dieser merkwürdigen Trägheit eines chemischen Elementes hörte, äußerte er natürlich den Wunsch, das Verhalten des Argons gegen den reaktionsfähigsten aller Grundstoffe, gegen Fluor, untersuchen zu dürfen. Auf seine Bitte übersendet ihm Ramsay 100 ccm des kostbaren Gases, und Moissan findet<sup>156)</sup>, daß selbst Fluor nicht imstande ist, mit dem Argon zu reagieren; beide Stoffe wirken bei gewöhnlicher

Temperatur auch unter dem Einflusse des Induktionsfunken nicht aufeinander ein.

Die Tatsache, daß Moissan in früheren Abhandlungen öfters und nachdrücklich betonte, daß man Fluor unter gewöhnlichem Drucke bis auf  $-95^{\circ}$  abkühlen könne, ohne an dem Gase irgendeine Veränderung zu bemerken, deutete darauf hin, daß er sich lebhaft mit dem Gedanken trug, das Fluor zu verflüssigen. Aus den physikalischen Eigenschaften einer großen Menge von organischen und anorganischen Fluorverbindungen mußte er schließen, daß die Verflüssigung von Fluor nur bei sehr niedriger Temperatur erfolgen konnte; aber damals war eine derartige Aufgabe nicht so einfach zu lösen wie heute. Die Zeit, da jeder dank den Entdeckungen Karl von Linds über flüssige Luft gebieten kann, war noch nicht gekommen.

Voll Verlangen, diese Aufgabe gleich erfolgreich anzugreifen, wendet Moissan sich an James Dewar, dem unsere Wissenschaft damals schon so viele klassische Untersuchungen auf dem Gebiete der niedrigsten Temperaturen verdankte, und im Jahre 1897 erscheint die erste Abhandlung von Henri Moissan und James Dewar über die Verflüssigung des Fluors<sup>157</sup>).

Das zu diesen Versuchen erforderliche Fluor wurde in Moissans zweitem Apparate<sup>158</sup>) dargestellt und äußerst sorgfältig von Fluorwasserstoffdämpfen befreit. Zur Verflüssigung diente zunächst ein kleiner, aus dünnem Glase angefertigter Zylinder, an dessen oberes Ende eine Platinröhre angeschmolzen war, die in ihrer Achse ein anderes kleineres Rohr aus gleichem Metall enthielt. Der ganze Apparat wurde so an das Zuleitungsrohr für das Fluor angelötet, daß das Gas durch den ringförmigen Raum zwischen den beiden Platinröhren eintreten, durch das Glasgefäß hindurchgehen und durch das innere Rohr entweichen mußte. Als Abkühlungsmittel wurde zunächst flüssiger Sauerstoff angewendet, den man nach dem kurz vorher von Dewar<sup>159</sup>) beschriebenen Verfahren gewann.

Sobald der Apparat auf die Temperatur von ruhig siedendem Sauerstoff ( $-183^{\circ}$ ) abgekühlt worden war, wurde das Fluor hindurchgesandt: das Gas verflüssigte sich unter diesen Bedingungen zwar nicht, büßte aber seine chemische Reaktionsfähigkeit ein, denn es griff das Glas bei der niedrigen Temperatur nicht mehr an. Wenn aber durch Evakuieren der Sauer-

stoff zum lebhaften Sieden gebracht wurde, begann das Fluor sich zu verdichten, und sobald man das Gasableitungsrohr, um die Luft abzuhalten, dann mit dem Finger verschloß, füllte sich das Glasgefäß mit einer hellgelb gefärbten, äußerst beweglichen Flüssigkeit an, deren Farbe an diejenige von Fluor bei 1 m Dicke erinnerte. Nach diesem ersten Versuche würde sich Fluor also bei etwa  $-185^{\circ}$  verflüssigen lassen.

Nahm man das Glasgefäß aus dem flüssigen Sauerstoff heraus, so begann die gelbgefärbte Flüssigkeit zu sieden, und entwickelte große Mengen eines Gases, das alle die bekannten energischen Reaktionen von Fluor zeigte.

Zu den weiteren Versuchen<sup>160)</sup> wenden Moissan und Dewar ein dem eben beschriebenen ähnlichen Verflüssigungsapparat an, eine Glaskugel, an welche die Platinröhren angeschmolzen sind; letztere tragen jetzt je einen Schraubenhahn, mit Hilfe dessen man im gegebenen Augenblicke die Verbindung mit der atmosphärischen Luft oder mit dem Fluor aufheben kann. Der kleine Apparat wird in flüssige Luft getaucht, die Dewar selbst bereitet, und nun, beim Siedepunkte der Luft unter gewöhnlichem Drucke, verflüssigt sich das Fluor sofort. Wieder einmal hat Moissan sein Ziel im vollsten Umfange erreicht!

In Gemeinschaft mit Dewar studiert er nun auch sogleich die Eigenschaften des flüssigen Fluors<sup>161)</sup>. Es wird gefunden, daß Fluor nahe bei  $-187^{\circ}$  siedet, sich aber bei  $-210^{\circ}$  noch nicht zum Erstarren bringen läßt, daß die Flüssigkeit kein Absorptionsspektrum liefert, nicht magnetisch ist, das spezifische Gewicht von etwa 1,14 und eine geringere Kapillaritätskonstante besitzt als flüssiger Sauerstoff; besonders bemerkenswert ist, daß der Brechungsexponent des flüssigen Fluors demjenigen des Bernsteins (1,55) sehr nahe liegt, was sich nicht erwarten ließ, da die Atomrefraktion des Fluors in seinen Verbindungen den kleinsten Wert von allen Elementen aufweist.

Flüssiges Fluor reagiert bei  $-210^{\circ}$  mit Wasser, Quecksilber und Jodiden nicht mehr, und auch Silicium, Bor, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und fein verteiltes reduziertes Eisen können, falls man sie vorher in flüssigem Sauerstoff abgekühlt hat, bei dieser Temperatur mit Fluor zusammengebracht werden, ohne zu erglühen. Wenn aber auch bei diesen mit Hilfe von flüssiger Luft erreichbaren Temperaturen die chemische Affinität

des Fluors bedeutend abgenommen hat, die Reaktionsfähigkeit des Elementes ist doch noch nicht ganz verschwunden: flüssiges Fluor vereinigt sich noch bei  $-210^{\circ}$  vollständig unter starker Wärmeentwicklung und Lichterscheinung mit Wasserstoff und wirkt auf gefrorenes und auf  $-210^{\circ}$  abgekühltes Terpentinöl noch immer unter lebhafter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle explosionsartig ein.

Im Jahre 1899 macht uns Moissan<sup>162)</sup> mit einem neuen, außerordentlich brauchbaren Apparate zur Darstellung des Fluors bekannt.

Bisher hatte er ausschließlich mit Platinapparaten gearbeitet und immer beobachtet, daß die Elektrolyse erst regelmäßig vor sich ging, nachdem das Material der Elektroden und des Gefäßes selbst angegriffen worden war und eine gewisse Menge von Platin sich in der Flußsäure gelöst hatte; der sehr kostspielige Apparat wurde infolgedessen ziemlich rasch abgenützt und unbrauchbar. Da der Forscher sich ja nicht nur persönlich mit dem Studium des Fluors beschäftigte, sondern auch durch seine Schüler zahlreiche Untersuchungen ausführen ließ, suchte er festzustellen, ob sich das Platin nicht vielleicht durch ein anderes Metall ersetzen ließe. Seine Wahl fiel auf Kupfer, das von allen Metallen, die er untersuchte, von völlig wasserfreier Flußsäure am wenigsten angegriffen wird.

Er ließ ein kupfernes U-Rohr von ungefähr derselben Form wie das Platinrohr anfertigen (Fig. 7), das ein etwas größeres Volumen besaß, 300 ccm Inhalt hatte und 200 ccm Flußsäure, die durch Zusatz von 50 g Kaliumfluorhydrat leitend gemacht worden war, bequem der Elektrolyse zu unterwerfen gestattete. Verschlössen wurde der Apparat wie die früheren mit Flußspatstopfen; die Elektroden aber erhielten eine andere Form, indem hohle, aufgespaltene Zylinder verwendet wurden, die eine größere

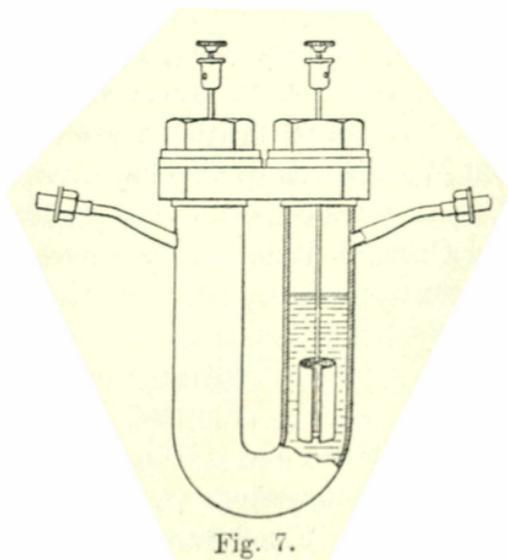


Fig. 7.

Oberfläche und damit auch die Aussicht auf eine größere Ausbeute boten. Als Elektrodenmaterial mußte Platin beibehalten werden; Kupfer zu verwenden war nicht möglich, da es sofort bei Beginn der Elektrolyse gelöst wird und auf der Anode einen Stromdurchgang hindernden Überzug von Kupferfluorid bildet. Dagegen geht, wenn das Gemenge von Flußsäure und Kaliumfluorhydrat vollständig wasserfrei ist, die Elektrolyse mit Platinelektroden in einem kupfernen Apparate sehr gut von statten, ohne daß das Gefäß angegriffen wird; vermutlich bildet das Fluor, welches nach kurzer Zeit in der Flußsäure gelöst enthalten ist, an der Oberfläche des Kupfers eine dünne Schicht von Kupferfluorid, das, in Flußsäure unlöslich, die Metallwand gegen eine weitere Einwirkung des Elementes schützt. Mit diesem neuen Kupferapparat lassen sich selbst bei Versuchen, die mehrere Stunden hindurch fortgesetzt werden, sehr gute Ausbeuten erzielen; ein Strom von 15 Amp. und 50 Volt liefert in der Stunde ungefähr 5 Liter, ein Strom von 20 Amp. und 50 Volt sogar bis zu 8 Liter Fluor.

Moissan hatte bereits im Jahre 1891 nachgewiesen<sup>163</sup>), daß Fluor durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Fluorwasserstoff und Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff zersetzt wird; er hatte auch darauf aufmerksam gemacht<sup>164</sup>), daß das Ozon, welches bei der Einwirkung einer Spur Wasser auf viel Fluor entsteht, so konzentriert ist, daß es eine schöne blaue Farbe besitzt. Diese Versuche können jetzt wiederholt und messend verfolgt werden, da der neue Kupferapparat gestattet, größere Mengen von Fluor in kontinuierlichem Betriebe zu erzeugen.

Moissan<sup>165</sup>) leitet ein großes Volumen Fluor durch eine kleine mit Wasser von 0° angefüllte Waschflasche, fängt das gebildete Gas in einen Glasballon auf und konstatiert durch Titration, daß der Ozongehalt des Gasgemenges ziemlich konstant 14,39 Volumprocente beträgt. Die Ozonmenge ist also ziemlich bedeutend, in Wirklichkeit aber noch viel größer, als sich aus den Analysen ergibt, weil die Verdrängung der Luft aus dem Glasballon ziemlich lange Zeit erfordert, während welcher das konzentrierte Ozon zerfällt. Von großem Einflusse auf den Ozongehalt des entwickelten Sauerstoffs ist andererseits auch die Geschwindigkeit, mit der das Fluor durch Wasser geleitet wird. Bei Moissans

Versuchen betrug sie drei Liter in der Stunde. Je lebhafter der Fluorstrom ist, um so reichlicher bildet sich Ozon, vorausgesetzt, daß das Wasser während der ganzen Dauer des Versuches auf 0° abgekühlt bleibt. Bei verschiedenen Versuchen, bei denen die Geschwindigkeit des Fluorstromes geringer war als drei Liter in der Stunde, schwankte der Ozongehalt des Sauerstoffs zwischen 10 und 12 Volumprozent, und er wurde noch viel geringer, wenn das zur Zersetzung dienende Wasser nicht auf 0° abgekühlt wurde.

Die schon erwähnte Beobachtung<sup>166)</sup>, daß Fluor bei einer Temperatur von — 187° Glas nicht angreift, gab Moissan Veranlassung, eine interessante, experimentell meisterhaft durchgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Fluorwasserstoff und von Fluor auf Glas anzustellen<sup>167)</sup>. Zunächst stellt er die Angaben von Louyet<sup>168)</sup> und von Gore<sup>169)</sup>, daß wasserfreie Flußsäure Glas nicht angreife, richtig, und dann beweist er durch zahlreiche Versuche, daß Fluorwasserstoff unter allen Umständen, auch wenn er noch so sorgfältig von den letzten Spuren Wasser befreit ist, auf das Glas einwirkt. Dieser Punkt mußte nun bei den gleichen mit Fluor selbst angestellten Versuchen gebührend berücksichtigt werden, denn es konnte wohl möglich sein, daß das Gas, welches bei Moissans früheren Untersuchungen stets auf Glas einwirkte, trotz aller Vorsichtsmaßregeln noch Spuren von Fluorwasserstoff enthalten hatte. Schon die ersten neuen Versuche beweisen, daß dies wirklich der Fall gewesen war. Mit großer Sorgfalt wird das im neuen Kupferapparate entwickelte Fluor, nachdem es dem bekannten Reinigungsprozesse<sup>170)</sup> unterworfen worden war, auf eine Temperatur abgekühlt, die weit niedriger ist als der Erstarrungspunkt von Fluorwasserstoff, und der Verflüssigungstemperatur des Fluors sehr nahe liegt. Moissan leitet nämlich das Fluor in ein absolut trockenes Glaskugelrohr, das von flüssiger Luft umspült wird. Die mit Fluor gefüllten Glaskugeln werden an den Einschnürungen mit Hilfe einer Gebläseflamme abgeschmolzen und aufbewahrt: nach zwei Wochen hat das Glas dieser Kugeln noch denselben Glanz wie vorher. Völlig reines Fluor ist also ohne Wirkung auf Glas! Bricht man die Spitze einer dieser Glaskugeln unter Quecksilber ab, so steigt ein wenig von dem flüssigen Metall in die

Kapillare auf; an der Oberfläche des Quecksilbers bildet sich eine kleine Schicht von Fluorid, das dann die weitere Einwirkung aufhält. So kann reines Fluor beliebig lange über Quecksilber in Glasapparaten aufbewahrt werden, vorausgesetzt, daß das Häutchen des Metallfluorids nicht zerstört wird; schüttelt man aber die Glaskugel, so wird das reine Fluor von dem Metall nach und nach vollständig absorbiert, die Kugel füllt sich mit Quecksilber, das Glas aber bleibt unversehrt. Haftet dagegen auch nur die geringste Spur von Feuchtigkeit oder von organischer Substanz an dem Glase, so wirkt Fluor sofort bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, denn dann bildet sich Fluorwasserstoff, der das Glas mehr oder weniger rasch angreift. Allzu lange Zeit kann aber auch reines Fluor nicht in absolut trockenen Glasgefäßen aufbewahrt werden, ohne daß es sich verändert; nach zwei Monaten ungefähr findet man in dem Gase neben etwas Sauerstoff auch Spuren von Siliciumfluorid. Der Sauerstoff der Doppelsilikate wird also allmählich durch Fluor verdrängt.

Auf Grund dieser Versuche kann Moissan nun mit reinem Fluor auf der Quecksilberwanne in Glasapparaten arbeiten; er kann die Verbrennung von Schwefel, Jod, Brom, Silicium und Kohlenstoff in Fluor auf andere Weise, als es bisher möglich gewesen war, bewerkstelligen. Die bei diesen Reaktionen entstehenden gasförmigen Produkte werden so der Untersuchung leichter zugänglich. Wir werden bald sehen, welch schöne, neue Ergebnisse diese unerwartete Eigenschaft des Fluors unter Moissans Händen zeitigen sollte.

Kurz nach dieser interessanten Mitteilung veröffentlicht er zu Beginn des Jahres 1900 wichtige Versuche über die Zusammensetzung von Fluorwasserstoff<sup>171)</sup>.

Bekanntlich hatte Gore<sup>172)</sup> ermittelt, daß dieser Verbindung bei 100° die Molekularformel HF zukomme. Dann hatte J. W. Mallet<sup>173)</sup> die Dampfdichte der wasserfreien Säure bei niedrigeren Temperaturen bestimmt und aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß das Molekül Fluorwasserstoff bei 30° der Formel  $H_2F_2$  entspreche. Einige Jahre später wiederholten T. E. Thorpe und F. J. Hambly<sup>174)</sup> diese Bestimmungen und konstatierten, daß die Dampfdichte mit steigender Temperatur abnimmt; während sie bei 32° noch 19,87, entsprechend der Molekular-

formel  $H_2F_2$ , beträgt, erreicht sie bei  $88,1^\circ$  nur mehr den Wert 10,29.

Zur Feststellung der Volumenzusammensetzung des Fluorwasserstoffs eignet sich die Synthese der Verbindung nicht, da die Vereinigung von Wasserstoff und Fluor allzu heftig erfolgt; es muß also ein indirekter Weg eingeschlagen werden. Moissan verfährt folgendermaßen. In dem Kupferapparate stellt er Fluor dar, fängt das an jedem Pole entweichende Gas in graduierten Zylindern über Wasser auf, zerstört das bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser gebildete Ozon durch Erhitzen der Glasröhre, und vergleicht nun das Volumen des Sauerstoffs mit dem des gleichzeitig an der Kathode entwickelten Wasserstoffs. — Für eine zweite Versuchsreihe wird der Apparat verfeinert. Der Wasserstoff wird wieder direkt aufgefangen, das entweichende Fluor aber durch eine kleine, innen paraffinierte und mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet, in der es zersetzt wird; das entstehende Gas passiert ein zur Zerstörung des Ozons auf  $500^\circ$  erhitztes Glasrohr und wird in einem graduierten Zylinder über Wasser aufgefangen. Vor dem Versuche werden die Waschflasche und das Glasrohr mit Stickstoff gefüllt; im geeigneten Augenblicke wird der elektrische Strom unterbrochen und das gesamte, während des Experiments entwickelte Fluor mit Hilfe eines neuen Stickstoffstroms in die Waschflasche und in die sich an diese anschließenden Apparate gedrängt. So findet sich in der graduierten Röhre nach Beendigung des Versuches ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff vor; das Volumen des letzteren wird durch Absorption mit alkalischer Pyrogalllösung bestimmt und kann nunmehr wiederum mit dem des zu gleicher Zeit entwickelten Wasserstoffs verglichen werden. — Schließlich wird ein Glasrohr, in dem ein bekanntes Volumen Fluor über Quecksilber abgesperrt ist, vorsichtig in ein Gefäß mit Wasser gestellt; das Quecksilber fällt zu Boden, und das eindringende Wasser wird durch das Fluor zersetzt. Das Volumen des entstehenden ozonisierten Sauerstoffs wird gemessen; dann wird das Ozon titriert und die im Wasser gelöste Flußsäure mit größter Genauigkeit bestimmt.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß Fluorwasserstoff aus gleichen Volumina Fluor und Wasserstoff besteht, und eine einfache Rechnung beweist, daß sich ein Volumen Fluor

mit einem Volumen Wasserstoff zu einem doppelt so großen Volumen gasförmigen Fluorwasserstoffs vereinigt. In dieser Beziehung entspricht Fluor also vollständig den übrigen Halogenen.

Im Jahre 1900 veröffentlicht Moissan noch weitere interessante Untersuchungen über Fluorverbindungen; der neue Kupferapparat, der Fluor in großen Mengen lieferte, und die schöne Entdeckung, daß man mit reinem Fluor in Glasgefäßen arbeiten kann, boten dazu die Veranlassung.

Bei der Einwirkung von Fluor auf Mangan und auf Manganochlorid beobachtet Moissan<sup>175)</sup> die Bildung eines Fluorides, das er aus Fluor und Manganojodid, die lebhaft miteinander reagieren, rein darstellen kann.

Das neue Produkt bildet weinrotgefärbte Kristalle von der Form des Manganojodids, besitzt die Zusammensetzung  $MnF_3$ <sup>176)</sup> und erweist sich in allen seinen Eigenschaften als ein Perfluorid. Es zerfällt beim Erhitzen für sich oder im Stickstoffstrom in Manganofluorid und freies Fluor, entwickelt mit Wasserstoff bei Rotglut Fluorwasserstoff, und wird durch Schwefel, Phosphor, Arsen, Silicium, Bor und Kohlenstoff beim Erhitzen unter Bildung der entsprechenden gasförmigen oder flüssigen Fluoride zerlegt. Mit wenig Wasser reagiert das Perfluorid in komplizierter Weise, indem sich sofort ein dunkelrotgefärbter Niederschlag abscheidet und eine rotgefärbte Flüssigkeit gebildet wird, deren Farbe bald in Rosa umschlägt; bei dieser Zersetzung bilden sich ein niederes Manganfluorid, ein Manganoxydhydrat und Flußsäure, die nun ihrerseits je nach dem Volumen der Flüssigkeit mehr oder weniger weitgehend auf das Hydroxyd einzuwirken vermag.

Das Manganofluorid, dessen Bildung bei diesen Versuchen mehrfach beobachtet wurde, war wohl schon vor langen Jahren von Berzelius<sup>177)</sup> und von Brunner<sup>178)</sup> aus Manganokarbonat und Flußsäure sowie von Röder<sup>179)</sup> durch Zusammenschmelzen von Manganochlorid mit Natriumfluorid und -chlorid dargestellt, aber auf seine Eigenschaften hin noch nicht untersucht worden. Moissan unterzieht sich dieser Aufgabe gemeinschaftlich mit Venturi<sup>180)</sup>. Außer nach der Methode von Berzelius wird das Fluorid durch Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem Fluorwasserstoff auf Mangan und durch Erhitzen

von Manganfluorsilicat im Fluorwasserstoffstrome auf  $1000^{\circ}$  dargestellt; besonders schöne Kristalle werden dadurch erhalten, daß eine Schmelze von Manganofluorid und -chlorid langsam abgekühlt und mit Wasser und verdünnter Essigsäure gewaschen wird.

Manganofluorid,  $MnF_2$ , stellt prächtig rosagefärbte Prismen dar und erweist sich chemisch als sehr reaktionsfähig; es wird durch Wasserstoff bei  $500^{\circ}$  langsam, bei  $1000^{\circ}$  ziemlich schnell zu Metall reduziert, vereinigt sich mit Fluor zu dem Perfluorid  $MnF_3$ , wird durch Sauerstoff bei  $1000^{\circ}$  vollständig in Manganomanganioxyd verwandelt und bildet mit flüssigem Ammoniak die kristallinische Verbindung  $3MnF_2 \cdot 2NH_3$ , die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Ammoniak wieder zersetzt. Es wird durch Metalle und viele Metalloide beim Erhitzen reduziert, durch Wasser bei längerem Kochen in ein Oxyfluorid und Flußsäure gespalten, durch Wasserdampf bei  $1200^{\circ}$  bis  $1300^{\circ}$  in Manganooxyd und durch Schwefelwasserstoff bei derselben Temperatur in kristallinisches, grüngefärbtes Manganosulfid umgewandelt.

Mit Paul Lebeau, der seit 1890 als préparateur in seinem Laboratorium wirkte und sich unter des Meisters Leitung zu einem hervorragenden Forscher entwickelt hatte, stellt Moissan<sup>181)</sup> im gleichen Jahre noch die bisher vollkommen unbekanntenen Fluorverbindungen des Schwefels dar.

Bei der unter Feuererscheinung vor sich gehenden Einwirkung von reinem Fluor auf Schwefel entstehen zwei gasförmige Verbindungen, von denen die eine von wässriger Kalilauge absorbiert, die andere nicht angegriffen wird und so beständig ist, daß sie nur durch siedendes Natrium zu zersetzen ist. Es zeigt sich, daß dieses letztere Gas, das so unerwartete Eigenschaften besitzt, in guter Ausbeute erhalten wird, wenn man einen Überschuß von Fluor anwendet und die geringe Menge des nebenbei sich immer bildenden, leichter zersetzlichen Fluorids durch Kalilauge entfernt.

Als Schwefelperfluorid,  $SF_6$ <sup>182)</sup>, erweist sich das farblose Gas, das geruch- und geschmacklos ist, nicht brennt und bei  $-55^{\circ}$  zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt, die wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes zu sieden beginnt. Es ist eine sehr merkwürdige Verbindung; ein Perfluorid, das sich

in seinen Eigenschaften so träge wie Stickstoff verhält und nicht die geringste Ähnlichkeit mit den Chloriden des Schwefels besitzt. Konzentrierte wässrige oder alkoholische Kalilauge, schmelzendes Kaliumhydroxyd und Bleichromat, rotglühendes Kupferoxyd wirken nicht ein. Wasserstoff, die Halogene, Phosphor, Arsen, Bor, Silicium, Kohlenstoff, Kupfer, Silber, Chlorwasserstoff, Ammoniak sind bei den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht imstande, das Gas zu verändern. Es kann bis zur Temperatur des erweichenden Glases erhitzt werden, ohne zu zerfallen oder das Glas anzugreifen. Durch starke Induktionsfunken wird es nur teilweise zersetzt. Läßt man den Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefelperfluorid schlagen, so scheidet sich auf dem Quecksilber und auf den Gefäßwandungen ein hellgefärbtes Produkt ab; bei dieser Reaktion bilden sich Schwefel- und Fluorwasserstoff, die sich dann unter Mitwirkung des Glases zu Schwefel, Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff zersetzen. Schwefel- und Selendampf führen eine Verminderung des Gasvolumens herbei; Calcium und Magnesium reagieren bei Rotglut langsam, und allein durch siedendes Natrium wird das Gas unter lebhaftem Erglühen mit großer Geschwindigkeit absorbiert.

Wenn Fluor und Schwefel in Glasgefäßen aufeinander wirken, wird die Reaktion komplizierter; neben dem Perfluorid entstehen dann auch Schwefeloxylfluoride, die Moissan und Lebeau auf anderen Wegen rein darstellen können.

Thionylfluorid,  $\text{SOF}_2$ <sup>183</sup>), dessen Existenz Meslans<sup>184</sup>) vorausgesagt hatte, bildet sich im unreinen Zustande bei der Einwirkung von Fluor auf Thionylchlorid und wird dadurch gewonnen, daß man Arsentrifluorid und Thionylchlorid in geschlossenen Glasröhren eine halbe Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt, die Röhren nach dem Erkalten auf  $-80^\circ$  abkühlt und das sich bei  $-35^\circ$  verflüchtigende Fluorid über Quecksilber auffängt. Das reine Gas ist farblos, raucht schwach an der Luft und besitzt einen unangenehmen, erstickenden Geruch wie Phosgen; es zersetzt sich, wenn es vollständig trocken ist, beim Erhitzen in Glasgefäßen erst gegen  $400^\circ$  langsam in Siliciumfluorid und Schwefeldioxyd und wird durch den Induktionsfunken unvollständig zerlegt, indem etwas Fluor in Freiheit gesetzt wird, das sofort mit dem Glase unter Bildung von Siliciumfluorid reagiert, während gleichzeitig Schwefel-

dioxyd entsteht. Wasserstoff wirkt nur auf Thionylfluorid, wenn beide Gase im geschlossenen Rohre erhitzt oder der Einwirkung des Induktionsfunkens ausgesetzt werden; bei dieser Reaktion scheidet sich zuerst Schwefel ab, dann bilden sich kleine Tropfen einer ungefärbten, sehr sauren Flüssigkeit, und der Gasrest besteht aus Siliciumfluorid und Schwefelwasserstoff. Natrium zersetzt das Gas in der Nähe seines Schmelzpunktes und absorbiert es dabei vollständig; ebenso verhält sich Zinn. Wasser zerlegt die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam in schweflige Säure und Flußsäure. Mit Ausnahme der typischen Formel hat Thionylfluorid also mit Thionylchlorid nichts gemein.

Das Sulfurylfluorid,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , endlich läßt sich, wie Moissan und Lebeau<sup>185)</sup> zeigen, auf verschiedene Weise gewinnen. Man kann Schwefeldioxyd und Fluor dadurch miteinander vereinigen, daß man die beiden Gase bei Gegenwart einer glühenden Platinspirale zusammentreten läßt. Man kann Fluor auf feuchten Schwefelwasserstoff einwirken lassen, in dem es mit blaugefärbter, sehr heißer Flamme verbrennt; so bildet sich ein Gemenge von Schwefelwasserstoff, Siliciumfluorid, Schwefelperfluorid, Thionyl- und Sulfurylfluorid, aus dem letzteres durch Behandlung mit Wasser und Kupfersulfatlösung und durch darauffolgende Verflüssigung isoliert wird. Man kann schließlich ein ebenso zusammengesetztes Gasgemenge erhalten, wenn man Fluor in einem Glasapparate auf trockenen Schwefelwasserstoff wirken läßt, denn der notwendige Sauerstoff wird von dem bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Glas entstehendem Wasser geliefert.

Reines Sulfurylfluorid stellt ein farbloses und geruchloses Gas dar, das sich schon bei  $-52^\circ$  verflüssigen, aber erst mit flüssigem Sauerstoff zum Erstarren bringen läßt und dann bei  $-120^\circ$  schmilzt. Es wird durch Wasser selbst im geschlossenen Rohre bei  $+150^\circ$  nicht angegriffen, langsam von wässriger, rascher von alkoholischer Kalilauge unter Zersetzung absorbiert und erweist sich in allen anderen Reaktionen als äußerst beständige Verbindung. Es gleicht in seinem Verhalten dem Schwefelperfluorid, zeigt aber mit Sulfurylchlorid keinerlei Ähnlichkeit.

Jodpentafluorid, das von Gore<sup>186)</sup> und später von Mac Ivor<sup>187)</sup> beim Erhitzen von Silberfluorid mit Jod erhalten. aber

keineswegs rein dargestellt worden war, hat Moissan<sup>188</sup>) im Jahre 1902 eingehend studiert.

Wenn Fluor in ein Glasgefäß zu Jod geleitet wird, entsteht eine wenig leuchtende Flamme, und die Bildung der neuen Verbindung geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich.

Jodpentafluorid,  $\text{JF}_5$ , erweist sich als farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und auf die Atmungsorgane einen heftigen Reiz ausübt; es erstarrt bei  $+8^\circ$  zu einer kampherähnlichen Masse, siedet bei  $+97^\circ$  ohne Zersetzung und wird erst bei etwa  $500^\circ$  unter Abscheidung von Jod zerlegt. Chemisch außerordentlich reaktionsfähig, wird das Pentafluorid durch Chlor gelb gefärbt, durch Brom in Jodbromid und Bromfluorid, durch Schwefel unter geringer Jodabscheidung in Schwefelferfluorid und Schwefeljodid, durch roten Phosphor unter Feuererscheinung, Abscheidung von Jod und Bildung von Phosphorpentafluorid zerlegt, und durch Metalle, mit Ausnahme von Magnesium, Eisen und Silber, leicht angegriffen. Alle Siliciumverbindungen reagieren heftig und meist unter Feuererscheinung mit dieser Verbindung; selbst sehr trockenes Glas wird bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach angegriffen. Die durch Wasser bewirkte Zersetzung vollzieht sich dagegen ruhig, und lediglich unter geringer Temperaturerhöhung bilden sich als Reaktionsprodukte Jodsäure und Flußsäure.

Im Jahre 1898 war James Dewar<sup>189</sup>) wieder ein glänzendes Experiment gelungen. Er hatte Wasserstoff in größeren Mengen verflüssigen können und gefunden, daß der Siedepunkt der farblosen Flüssigkeit bei  $-252,5^\circ$  liegt. Man war also dem absoluten Nullpunkt sehr nahe gekommen. Luft wurde in flüssigem Wasserstoff sofort fest, -- sollte es mit dem Fluor nicht ebenso bestellt sein?

Noch einmal vereinigen sich Moissan und Dewar zu gemeinsamer Arbeit<sup>190</sup>). Absolut reines und trockenes Fluor wird in eine Glasröhre eingeschlossen und mit flüssigem Wasserstoff gekühlt; fast sofort verwandelt sich das Gas in eine Flüssigkeit und schon nach wenigen Augenblicken in eine gelbgefärbte, feste Masse, die nach einiger Zeit bei der tiefen Temperatur eine weiße Farbe annimmt. Zahlreiche weitere Versuche zeigen, daß Fluor bei  $-210^\circ$  noch flüssig bleibt, und daß der Schmelzpunkt des festen Fluors sehr nahe bei  $-223^\circ$  liegt.

Nun ist noch eine Frage zu entscheiden: Ist festes Fluor imstande, chemisch zu reagieren? Als Moissan und Dewar festes Fluor bei  $-252,5^{\circ}$  mit flüssigem Wasserstoff zusammenbringen, da erfolgt eine heftige Explosion, die von einer derartigen Wärmeentwicklung begleitet ist, daß die ganze Masse erglüht und der Wasserstoff sich entzündet; von dem Glasrohr, in dem die Reaktion vor sich ging, und von dem doppelwandigen Gefäß, in dem sich der zur Kühlung verwandte flüssige Wasserstoff befand, blieb nichts übrig als ein Pulver. So reagiert Fluor bei  $-252,5^{\circ}$ , d. h.  $20,5^{\circ}$  über dem absoluten Nullpunkt, bei dem kein Stoff mehr chemische Affinität äußern soll!

Im Anschluß an diese Entdeckung nehmen Moissan und Dewar<sup>191)</sup> noch einmal das Studium der Reaktionen des flüssigen Fluors bei  $-187^{\circ}$  auf.

Jod, Sauerstoff, Tellur, Stickstoff, Antimon, die verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoff, kristallisiertes Silicium, amorphes Bor, Kaliumferrocyanid, Arsentrioxyd, Kieselsäure, Borsäureanhydrid, Calciumcarbid, Jodoform, Zucker, Mannit, Morphin, sie alle reagieren mit flüssigem Fluor nicht; aber Schwefel bildet unter Feuererscheinung Schwefelferfluorid, Selen wirkt unter heftiger Explosion ein, roter Phosphor und Arsen reagieren unter Entzündung und Bildung der Fluoride, Natrium überzieht sich bald mit einer dünnen Schicht von Natriumfluorid, Kalium wirkt anfangs nicht, nach einigen Sekunden aber unter lebhafter Explosion ein, Calciumoxyd gerät ins Glühen, und kristallisiertes Anthracen bewirkt eine heftige Reaktion, die mit Explosion und Abscheidung von Kohle endet. Auch festes Methan reagiert, wie Moissan und Chavanne<sup>192)</sup> im Jahre 1905 noch zeigen, mit flüssigem Fluor bei  $-187^{\circ}$  unter heftiger Explosion.

*„Nous voyons donc, qu'à de très basses températures, l'affinité se maintient lorsque l'on s'adresse à des réactions aussi énergiques que celles fournies par le fluor au contact des corps simples ou composés.“*

Wie bereits erwähnt wurde<sup>193)</sup>, hatte Moissan im Jahre 1889 für die Dichte von Fluor im Mittel den Wert 1,26 gefunden, während sich aus der Dichte des Wasserstoffs und dem Atomgewicht des Fluors die Zahl 1,316 bzw. 1,314 berechnet.

Aus dieser Tatsache und aus eigenen anderen Versuchen hatte Bohuslav Brauner<sup>194)</sup> gefolgert, daß das bei der Elektrolyse entstehende Fluor neben den Molekülen  $F_2$  eine gewisse Anzahl freier Fluoratome  $F$  enthalte. Im Jahre 1904 wiederholt Moissan<sup>195)</sup> mit dem reinsten Fluor, das ihm zur Verfügung steht, seine früheren Bestimmungen mit Hilfe eines neuen Apparates und erhält im Mittel von vier mit größter Sorgfalt ausgeführten Versuchen die Zahl 1,31. Die Gegenwart freier Atome im gasförmigen Fluor ist demnach ausgeschlossen.

Dann stellt er<sup>196)</sup> im Jahre 1904 noch einmal die Verbindungen, mit denen er seine Studien über das Fluor begonnen hatte, die Fluoride von Phosphor, Bor und Silicium, im reinsten Zustande dar und ermittelt ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften.

Über zwanzig Jahre sind verflossen, seit der Forscher diese Fluoride zum ersten Male untersucht hatte. Wieviel wertvolle neue Hilfsmittel sind in diesen zwanzig Jahren für die Experimentalchemie geschaffen worden, und Moissan, der selbst den größten Anteil an der Vervollkommnung dieser Hilfsmittel hatte, verwendet sie alle in eigenartiger, genialer Weise.

Eine von ihm kurz vorher entdeckte neue Methode<sup>197)</sup> zur Reindarstellung von Gasen gestattet, die gasförmigen Fluoride absolut rein und trocken zu gewinnen; verflüssigte Gase stehen in beliebiger Menge zur Verfügung, und alle Temperaturen werden auf thermoelektrischem Wege gemessen; die Zeiten, da Moissan sich auf mehr oder weniger zuverlässig gearbeitete Thermometer verlassen mußte, sind vorbei.

So findet er, daß Phosphortrifluorid, aus Bleifluorid und Kupferphosphid bereitet, bei  $-160^\circ$  schmilzt und bei  $-95^\circ$  siedet, daß Phosphorpentafluorid, gewonnen aus Arsen-trifluorid und Phosphorpentachlorid, beim Abkühlen zu einer weißen, flockigen Masse erstarrt, die bei  $-83^\circ$  in eine farblose, Glas nicht angreifende und bei  $-75^\circ$  siedende Flüssigkeit verwandelt wird, und daß Phosphoroxyfluorid, das er wieder aus wasserfreiem Zinkfluorid und Phosphoroxychlorid darstellt, bei tiefen Temperaturen eine weiße, kristallinisch aussehende Masse bildet, die bei  $-68^\circ$  in eine farblose, Glas ebenfalls nicht angreifende und bei  $-40^\circ$  siedende Flüssigkeit übergeht. Bor-trifluorid, durch Erhitzen von Borsäureanhydrid und Calcium-

fluorid mit konzentrierter Schwefelsäure oder direkt durch Einwirkung von Fluor auf reines, amorphes Bor erhalten, schmilzt bei  $-127^{\circ}$  und siedet bei  $-101^{\circ}$ . Siliciumtetrafluorid endlich, das durch Erhitzen eines Gemisches von Sand und Calciumfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure oder ebenfalls durch Einwirkung von Fluor auf kristallisiertes Silicium dargestellt worden ist, erstarrt unter normalem Drucke bei  $-97^{\circ}$  und verflüchtigt sich, ohne in den flüssigen Zustand überzugehen. Unter einem Drucke von zwei Atmosphären schmilzt die Masse aber konstant bei  $-77^{\circ}$  zu einer sehr beweglichen und durchsichtigen Flüssigkeit zusammen, die unter einem Quecksilberdrucke von 181 cm bei  $-65^{\circ}$  siedet; die kritische Temperatur dieses Fluorids liegt bei  $-1,5^{\circ}$ , und der kritische Druck beträgt 50 Atmosphären.

Nun haben wir noch der letzten Untersuchung Moissans über das Fluor zu gedenken, deren Resultate der Meister gemeinsam mit Paul Lebeau im Jahre 1905 veröffentlicht hat<sup>198</sup>). Moissan selbst hatte gelegentlich seiner ersten Versuche beobachtet, daß jede Blase von Fluor in Salpetersäure eine von Flammerscheinungen begleitete Reaktion verursacht, und daß ein Gemenge von Fluor und Salpetersäuredämpfen heftig explodiert; diese Erscheinungen luden zu einer systematischen Untersuchung ein.

Moissan und Lebeau zeigen zunächst, daß Fluor mit Stickstoffperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur und mit Stickoxydul selbst bei dunkler Rotglut nicht in Reaktion tritt; läßt man den Induktionsfunken durch ein Gemenge von Fluor und Stickoxydul schlagen, so reagieren zwar beide Gase miteinander, aber Stickstoff-Fluorverbindungen entstehen nicht. Auf Stickoxyd wirkt Fluor dagegen sogleich und unter schwacher Flammerscheinung ein, nur verläuft die Reaktion, je nachdem Fluor oder Stickoxyd in dem Gasgemische vorwiegt, in verschiedener Weise. Wenn Fluor auf einen Überschuß von Stickoxyd trifft, so entsteht keine flüchtige Stickstoff-Fluorverbindung, denn durch die sich entwickelnde Reaktionswärme wird das Stickoxyd zum größten Teile in seine Komponenten zerlegt, und der Sauerstoff dient zur Bildung von Stickstoffperoxyd. Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf überschüssiges Fluor aber entsteht bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs eine feste

weiße Substanz, die sich bei steigender Temperatur in eine farblose, leicht verdampfende Flüssigkeit verwandelt. Zu gleicher Zeit kondensiert sich, während Fluor entweicht, in der auf  $-80^{\circ}$  abgekühlten Röhre eine andere farblose Flüssigkeit, die bei geringer Temperaturerhöhung Gasform annimmt.

Das farblose, stark stechend riechende Gas, das die Schleimhäute stark angreift, erweist sich als Nitrylfluorid,  $\text{NO}_2\text{F}$ ; es läßt sich zum Erstarren bringen, schmilzt dann bei  $-139^{\circ}$  zu einer bei  $-63,5^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit, und ist durch eine besonders große, chemische Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet.

Zwar wirkt es in der Kälte auf Wasserstoff, Fluor, Chlor, Schwefel, Selen und Stickstoff nicht, aber von Jod, rotem Phosphor, Arsen, Antimon, amorphem Bor, kristallisiertem Silicium und von den meisten Metallen wird es heftig und fast immer unter Feuererscheinung zersetzt. Zahlreiche organische Verbindungen werden von diesem Fluorid angegriffen; beteiligt sich ja nicht allein das Fluor, sondern auch die Nitrogruppe an allen Reaktionen.

Das waren die letzten Versuche, die Moissan auf dem Gebiete seines Elementes ausgeführt hat. Zahlreiche Probleme — wir wissen es aus den gelegentlich in seinen letzten Publikationen eingestreuten Andeutungen — zu lösen, hatte er sich noch vorgenommen, — es sollte ihm nicht mehr vergönnt sein!

---

## Untersuchungen über das Bor und seine Verbindungen.

Es wurde bereits kurz erwähnt<sup>199)</sup>, daß Moissan sich schon im Jahre 1890, während er noch intensiv über Fluor arbeitete, der Erschließung neuer Gebiete der anorganischen Chemie zugewandt hatte. Wir sehen ihn zu jener Zeit eifrig mit einer Untersuchung über das Bor und dessen Verbindungen beschäftigt; die außerordentlich wichtigen Arbeiten seiner deutschen Fachgenossen Ludwig Gattermann<sup>200)</sup> und Clemens Winkler<sup>201)</sup> mögen zu diesen Studien wohl mit Veranlassung gegeben haben.

In seiner ersten Veröffentlichung beschreibt Moissan<sup>202)</sup> die Darstellung und die Eigenschaften des Bortriiodides.

Er gewinnt das neue Produkt auf verschiedenen Wegen, zuerst durch Hindurchleiten eines Gemenges von gasförmigem Jodwasserstoff und Bortrichlorid durch ein rotglühendes Porzellanrohr und dann durch Erhitzen von Jod mit amorphem, nach dem Verfahren von Wöhler und Sainte-Claire Deville<sup>203)</sup> dargestellten Bor auf 700° bis 800°. Mit den so erhaltenen Resultaten nicht recht zufrieden, sucht Moissan noch nach einem anderen, bequemeren Darstellungsverfahren und findet es schließlich am zweckmäßigsten, über amorphes, vorher bei 200° im Wasserstoffstrome getrocknetes Bor, das er in einer Kaliglasröhre auf dem Verbrennungsofen nahezu bis zum Weichwerden des Glases erhitzt, trockenes Jodwasserstoffgas zu leiten. So erhält er in der Vorlage durch etwas Jod verunreinigte und infolgedessen purpurrot gefärbte Blättchen, die sich aber leicht dadurch reinigen lassen, daß man ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Quecksilber schüttelt.

Reines Bortrijodid bildet farblose, bei 43° schmelzende und bei 210° ohne Zersetzung siedende Kristalle, die sich aber am Lichte sehr leicht verändern, außerordentlich hygroskopisch sind und sich bald zersetzen: bei Rotglut läßt sich der Dampf des Jodids entzünden und brennt mit einer durch Jod stark gefärbten Flamme. Von den chemischen Eigenschaften des reinen Produkts ist als besonders interessant zu erwähnen, daß es von Wasserstoff bei Rotglut nicht angegriffen wird, im Sauerstoffstrome dagegen mit glänzender Flamme zu Jod und Borsäureanhydrid verbrennt, mit geschmolzenem Schwefel und mit Phosphor lebhaft, mit Metallen aber nur sehr träge oder gar nicht reagiert. Silberfluorid bewirkt schon in der Kälte Erglühen und Bildung von Silberjodid, während heftige Ströme von Borfluorid entweichen. Durch Wasser wird das Jodid glatt in Borsäure und Jodwasserstoff, durch absoluten Alkohol in Borsäure und Äthyljodid und durch Äther in Borsäureäthylester und Äthyljodid zerlegt.

Weitere Versuche<sup>204)</sup> lehren, daß das reine Bortrijodid ein außerordentlich wirksames Mittel zur Übertragung von Jod ist. Läßt man das Produkt auf Chloroform einwirken, so erhält man Jodoform und Bortrichlorid. Phosphor und Bortrijodid, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, reagieren miteinander unter Bildung eines rötlichgefärbten Pulvers, das rasch getrocknet

und im Vakuum erhitzt, etwas Phosphor und Phosphoniumjodid abgibt und einen farblosen Rückstand von Borphosphid liefert; letzteres kann auch bei Rotglut nicht geschmolzen werden und wird durch konzentrierte Salpetersäure nicht verändert, durch Wasserdampf aber in Phosphorwasserstoff und in Borsäure zerlegt.

Ganz besonders wertvoll ist die Beobachtung, daß Bortrijodid mit Kohlenstofftetrachlorid in einer bei  $80^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$  glatt verlaufenden Reaktion neben Bortrichlorid das bisher nur zweimal und auf viel umständlicherem Wege dargestellte Kohlenstofftetrajodid liefert. G. Gustavson<sup>205)</sup> hatte dieses Produkt, das Tetrajodmethan  $CJ_4$ , bei der Einwirkung von Aluminiumjodid und H. Spindler<sup>206)</sup> bei der von kristallisiertem Calciumjodid auf Kohlenstofftetrachlorid erhalten. Die Verbindung wird nun nebenbei gründlich untersucht. Moissan gewinnt prächtig rubinrotgefärbte, mehrere Millimeter lange Kristalle, die sich — und zwar auch bei Gegenwart von pulverförmigem Silber — im Vakuum unzersetzt sublimieren lassen, durch Wasserstoff bei  $140^{\circ}$  in Jodoform und Jodwasserstoff, durch trockenes Chlor in Chlorjod und Kohlenstofftetrachlorid zerlegt und von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, von den Alkalimetallen, von Silber, Quecksilber und Chromsäurelösung schon in der Kälte angegriffen werden. Silberfluorid verwandelt das Tetrajodid bei  $50^{\circ}$  in Kohlenstofftetrafluorid, dass sich im regelmäßigen Strome entwickelt. Moissan hat also mit dieser Entdeckung eine neue, elegante Methode geschaffen, nach der die letztgenannte Verbindung<sup>207)</sup> leicht und in sehr reinem Zustande dargestellt werden kann.

Setzt man die Kristalle des Tetrajodmethans im Vakuum dem Sonnenlichte oder dem diffusen Tageslichte aus, oder erwärmt man sie auf  $120^{\circ}$ , oder läßt man ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Natrium, Quecksilber oder Silber in Berührung, so wird Jod abgespalten, und es bilden sich glänzende, blaßgelbgefärbte Nadeln von Tetrajodäthylen  $C_2J_4$ <sup>208)</sup>, die sich durch langsame Sublimation im Vakuum bei  $100^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  z. T. in hexagonalen, stark lichtbrechenden Tafeln erhalten lassen. Wasserstoff ist auf diese neue Verbindung auch bei  $200^{\circ}$  ohne Einwirkung; Chlor und Brom werden in der Wärme ohne Abscheidung von Jod unter Bildung von Chloro- oder Bromojodiden

addiert; beim Erhitzen im Sauerstoffstrome schmilzt die Verbindung zunächst und zersetzt sich dann in Jod und Kohlenstoff, welch' letzterer verbrennt; Schwefel reagiert erst bei einer  $110^{\circ}$  überschreitenden Temperatur, indem Jod entweicht und Schwefelkohlenstoff entsteht; schmelzender Phosphor ist ohne Einwirkung. Auch gegen Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Salpetersäure, ist Tetrajodäthylen widerstandsfähiger als Tetrajodmethan.

Bald darauf wird die schon kurz erwähnte Einwirkung von Bortrijodid auf Phosphor eingehender studiert<sup>209)</sup>, und Moissan kann zeigen, daß sowohl die gewöhnliche als die rote Modifikation des Phosphors beim Erwärmen mit dem Jodid unter Feuererscheinung reagiert. Das früher schon bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff aus den beiden Komponenten erhaltene rötlichgefärbte, amorphe Pulver erweist sich als Borphosphordijodid  $PJ_2$  und wird durch Sublimation im Vakuum bei  $170^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  in prächtige rotgefärbte Kristalle verwandelt; beim Erhitzen im Wasserstoffstrome verliert die Verbindung bei  $160^{\circ}$  Jod und geht in ein rotgefärbtes Pulver über, das als Borphosphormonojodid  $PJ$  erkannt und durch Erhitzen im Vakuum bei  $210^{\circ}$  bis  $250^{\circ}$  in orangegegelbgefärbten Kristallen erhalten wird. Wird dieses Produkt im Wasserstoffstrome auf  $400^{\circ}$  bis  $500^{\circ}$  erhitzt, so wird es jodfrei, indem das Borphosphid  $PB$ <sup>210)</sup> entsteht, welch' letzteres ein lockeres, kastanienbraungefärbtes Pulver darstellt, das bei  $200^{\circ}$  an der Luft unter glänzender Feuererscheinung verbrennt und sich im Chlorgase oder beim Aufwerfen auf konzentrierte Salpetersäure entzündet. Es geht in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei  $1000^{\circ}$  unter Verlust von Phosphor in das Borphosphid  $P_3B_5$  über. Dieses bildet eine braungefärbte rissige Masse, die viel beständiger ist, auf Salpetersäure nicht verbrennt und sich nur sehr schwer beim Erhitzen im Sauerstoffstrome oder im Chlorgase entzündet<sup>211)</sup>.

Jetzt wendet sich Moissan der Gewinnung von amorphem Bor<sup>212)</sup> zu, das rein zu erhalten schon vor ihm nicht wenige hervorragende Forscher vergeblich versucht hatten<sup>213)</sup>.

Durch Glühen einer Mischung von gleichen Teilen gepulvertem Borsäureanhydrid und Kalium in einer Röhre von Eisen, Kupfer, Platin oder Glas, Auskochen der Masse mit verdünnter

Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei gelinder Wärme hatten Gay-Lussac und Thénard<sup>214</sup>) zum ersten Male Bor dargestellt.

Der Altmeister der anorganischen Chemie, Johann Jakob Berzelius<sup>215</sup>), ließ gasförmiges Bortrifluorid, das er durch Überleiten über kristallisierte Borsäure und über Bleidioxid von Siliciumfluorid und Schwefeldioxid befreit hatte, auf erhitztes metallisches Kalium einwirken, wobei dieses mit rötlich-gefärbter Flamme verbrannte und ein Gemenge von Bor und Kaliumfluorid lieferte. Außerdem gewann Berzelius Bor noch durch Glühen von gleichen Teilen Kaliumborfluorid und Kalium oder besser von Natriumborfluorid und Natrium. Das Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung von Ammoniumchlorid ausgewaschen und dann im Wasserstoffstrom geblüht, wobei es einerseits Fluorwasserstoff abgab, andererseits kompaktere Form annahm; jetzt konnte es ohne Verluste gründlich ausgewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Nach einer kurzen Notiz von Dumas<sup>216</sup>), daß das von ihm entdeckte Hydrat des Bortrichlorids bei Rotglut in Bor und Chlorwasserstoff zerlegt werde, erschienen die gründlichen Arbeiten von Wöhler und Sainte-Claire Deville<sup>217</sup>). Diese Forscher bereiteten amorphes Bor, indem sie gröblich gepulvertes, geschmolzenes Borsäureanhydrid mit Natrium gemengt in einen stark glühenden gußeisernen Tiegel brachten, die Masse mit Kochsalz bedeckten, den Tiegelinhalt nach beendeter Reaktion noch glühend in salzsäurehaltiges Wasser gossen, das gebildete Bor abfiltrierten, zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser auswuschen und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur trockneten.

Eine zweite Methode, deren sich Wöhler und Sainte-Claire Deville bedienten, bestand darin, daß sie Kalium- oder Natriumborfluorid mit Magnesium glühten. Nach diesem Verfahren hat dann später auch A. Geuther<sup>218</sup>) gearbeitet<sup>219</sup>). T. L. Phipson<sup>220</sup>) fand 1864, daß auch Borsäureanhydrid durch Magnesium zu einer schwarzgrau gefärbten Masse reduziert werde, die sich in Berührung mit Wasser unter Oxydation entfärbe, mit angesäuertem Wasser aber kein riechendes Gas liefere. Ludwig Gattermann<sup>221</sup>) erkannte es im Jahre 1889 als zweckmäßiger, nicht Borsäureanhydrid, sondern geschmol-

zenen Borax durch Magnesium in einem hessischen Tiegel zu reduzieren, das Reaktionsprodukt mit Wasser auszulaugen, einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure zu kochen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion auszuwaschen und es auf dem Wasserbade zu trocknen. Gemeinsam mit seinem Schüler Henri C. C. Maisch<sup>222</sup>), durch den er die Versuche fortsetzen ließ, konstatierte er, daß das gewonnene graubraun gefärbte Pulver zum größten Teil aus Bor bestand, jedoch mit Bornitrid sowie durch Magnesiumverbindungen verunreinigt war.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte aber Clemens Winkler<sup>223</sup>). Als er die berechnete Menge Magnesium oder mehr als diese auf Borsäureanhydrid oder Borax einwirken ließ, fand er, daß beim Erhitzen leicht, und beim Borax sogar unter Feuererscheinung und Verdampfung von Natrium, Reduktion eintritt, daß jedoch als Reaktionsprodukt niemals Bor, sondern Magnesiumborid von verschiedener Zusammensetzung und von verschiedenem Verhalten gegen Säuren resultiert, und daß gemäß dem chemischen Charakter des Bors die Reduktion stets von der Bildung borsaurer Salze begleitet ist.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß Hampe<sup>224</sup>), nachdem er konstatiert hatte, daß geschmolzenes Borsäureanhydrid den Strom nicht leitet, bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax die Bildung von amorphem Bor beobachtete.

Moissan<sup>225</sup>) beginnt seine Untersuchungen, wie es der Lage der Dinge nach nicht anders zu erwarten ist, mit einer sorgfältigen Nachprüfung der älteren Methoden und Ergebnisse.

Nach der Vorschrift von Gay-Lussac und Thénard arbeitend, findet er, daß die Metallröhre, gleichgültig, ob sie aus Kupfer, Eisen, Gold oder Platin besteht, stark korrodiert wird, und daß das Bor stark verunreinigt ist; es enthält beträchtliche Mengen der betr. Metalle, selbst nach wiederholtem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure noch Kalium und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd immer eine gewisse Menge von Wasser und von Wasserstoff. Auch das erste Verfahren von Wöhler und Sainte-Claire Deville liefert kein reines Bor, ja nicht einmal eine homogene Masse; der Borgehalt des Reaktionsproduktes schwankt zwischen 50 und 70%. Die Hauptverunreinigungen des Rohproduktes bestehen aus Eisen- und Natriumborid und einer geringen Menge Borwasserstoff: behandelt man

das Präparat oftmals mit siedender Salzsäure, so werden die Boride zersetzt, aber ein sehr viel reineres Produkt wird so auch nicht erhalten; z. B. konnten in einer dreißigmal mit siedender Salzsäure ausgezogenen Masse neben 71,97 % Bor 13,50 % Borsäure, etwas Wasserstoff, 5,04 % Eisen, 3,89 % Natrium und 5,28 % Bornitrid nachgewiesen werden. Schließlich wird die Methode von Berzelius geprüft; das danach dargestellte Präparat enthält ebenfalls Boride, die sich nur teilweise durch Waschen mit Salzsäure zersetzen und entfernen lassen.

Alle diese Versuche lehren, daß die Einwirkung eines Alkalimetalls auf Borsäureanhydrid mit sehr großer Wärmeentwicklung erfolgt, und daß sich infolge dieser Temperaturerhöhung das Bor in statu nascendi mit dem überschüssigen Alkalimetall und außerdem mit dem Metall des Gefäßes, in dem die Reaktion sich vollzieht, verbindet. Als eine Gemenge von amorphem Bor, Natrium- und Eisenborid, Borwasserstoff, Bornitrid und kristallisierter Borsäure wird also das von den älteren Forschern bereitete sogen. amorphe Bor erkannt.

Jetzt versucht Moissan<sup>226)</sup> durch Elektrolyse von Borverbindungen zu der amorphen Modifikation des Elements zu gelangen; er bestätigt, daß geschmolzenes Borsäureanhydrid den Strom nicht leitet, und findet, daß man es bei der Methode von W. Hampe mit genau denselben als unzweckmäßig erkannten Verhältnissen zu tun hat wie bei dem Verfahren von Wöhler und Sainte-Claire Deville, denn nicht der Strom, sondern das durch ihn primär abgeschiedene Natrium wirkt als Reduktionsmittel. Aber auch seine eigenen neuen Versuche, geschmolzenes Borsäureanhydrid, das durch Zugabe von 20 % Borax leitend gemacht worden ist, zu elektrolysieren, führen nicht zu dem gewünschten Ziele; neben Bor wird nämlich unter diesen Bedingungen Sauerstoff in Freiheit gesetzt, und in ihm verbrennt das kaum abgeschiedene Element zum größten Teile sofort wieder unter glänzender Lichterscheinung.

So war denn nur noch ein älterer Versuch, die Einwirkung von Magnesium auf die Sauerstoffverbindungen des Bors, zu kontrollieren. Gerade eine solche Untersuchung mußte besonders reizvoll sein; ließ sich doch erwarten, daß eine sorgfältige Nachprüfung darüber Aufklärung bringen konnte, daß zwei so aus-

gezeichnete und bewährte Forscher wie Gattermann und Clemens Winkler zu Ergebnissen gekommen waren, die scheinbar nicht mit einander in Einklang standen<sup>227</sup>).

Gleich die ersten Versuche Moissans zeigen, daß beide Forscher Recht haben, und daß man es durch Veränderung der Magnesiummenge vollständig in der Hand hat, Resultate wie Gattermann oder wie Clemens Winkler zu erhalten. Denn wenn man nicht wie Letzterer die berechnete Menge Magnesium, sondern viel weniger, also einen großen Überschuß von Borsäureanhydrid anwendet, dann besteht das Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus Bor; daneben bildet sich kristallisiertes Magnesiumborat, das durch Salzsäure leicht entfernt werden kann, und ferner zwei Magnesiumboride, von denen das eine durch Wasser zersetzt, das andere aber weder von Wasser, noch von Salpetersäure oder Salzsäure angegriffen wird. Damit hat Moissan ein Verfahren gefunden, nach dem er zu reinem amorphen Bor gelangen kann; er hat nur noch dafür zu sorgen, daß sein Präparat auch durch das letztgenannte Magnesiumborid nicht mehr verunreinigt wird. Er schlägt nunmehr folgenden Weg ein: Außerordentlich sorgfältig getrocknetes und feinst pulverisiertes Borsäureanhydrid wird mit ungefähr  $\frac{1}{3}$  der berechneten Menge von chemisch reinem, also eisen- und kieselsäurefreiem Magnesiumpulver gemischt und in einem bedeckten hessischen Tiegel in einen vorher schon auf lebhaftes Rotglut erhitzten Perrotschen Ofen gebracht; nach vier bis fünf Minuten geht die Reaktion unter so starker Wärmentwicklung vor sich, daß der Tiegel weißglühend wird. Nach dem Erkalten zeigt sich der Tiegel mit einem leicht ablösbaren Kuchen angefüllt, der aus zwei Schichten besteht; die äußere ist nicht stark und sieht schwarz aus, während die innere mehr oder weniger blasig ist, und eine kastanienbraune Farbe besitzt. Nachdem die schwarze Schicht vorsichtig entfernt worden ist, wird die übrig bleibende, braungefärbte Masse zunächst mit viel Wasser und mit reiner Salzsäure ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen, mit einer siedenden 10%igen alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd behandelt und wieder gründlich mit Wasser gereinigt; jetzt wird der Rückstand in einer Platinretorte mit Platinrückflußkühler zehn Stunden mit 50%iger Flußsäure im Sieden erhalten, zum Schlusse wieder

mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und auf Tonplatten im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Es war zu hoffen, daß das so erhaltene feine, kastanienbraun gefärbte Pulver reines amorphes Bor sein würde, umso mehr, als sich in ihm keine Spur von Wasser, von Wasserstoff oder von Borsäure nachweisen ließ; aber die Analysen zeigten, daß diese Präparate nur zwischen 93,97 und 95,00% Bor, dafür aber noch 2,28 bis 4,05% Magnesium enthielten. Das Magnesiumborid war also noch nicht vollständig zerstört worden. Um es zu entfernen, sieht Moissan nur einen Weg, die erneute Behandlung mit Borsäureanhydrid. Das Pulver also wird mit überschüssigem Borsäureanhydrid gemischt und nochmals in der eben beschriebenen Weise behandelt. Danach erscheint das Reaktionsprodukt etwas heller gefärbt, ist aber auch bedeutend reiner, denn es enthält nur noch ganz geringe Spuren von Magnesium und 98,30% Bor. Immerhin ist es noch mit über 1% einer unlöslichen Substanz behaftet, die sich bei näherer Untersuchung als hauptsächlich aus Bornitrid bestehend erweist. Doch auch dessen Bildung kann verhindert werden, indem man den von den Verbrennungsgasen herrührenden Stickstoff dadurch unschädlich macht, daß man den zur Ausführung der Reduktion bestimmten Tiegel in einen zweiten Tiegel stellt, der vollständig mit einem Gemische von Kohle und Titansäure ausgefüllt ist. So erhält Moissan ein Pulver mit einem Gehalte von 99,2 bis 99,6% Bor. Allein auch dieses Präparat ist noch nicht rein genug; er findet, daß es noch eine geringe Menge von Kohlenstoffborid enthält, das von dem Kohlepulver stammt, sich in der äußeren, schwarzen Schicht des Reaktionsproduktes befindet und nur schwierig entfernt werden kann. Er nimmt daher die Reduktion der Mischung in einem Porzellanschiffchen und innerhalb einer vollständig stickstofffreien Wasserstoffatmosphäre vor, und nun endlich erhält er amorphes Bor, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, so doch von größter Reinheit.

Das reine amorphe Bor<sup>228</sup>) zeigt ganz andere Eigenschaften als alle die Gemenge, die man früher für amorphes Bor gehalten hatte. Ein hellbraun gefärbtes, abfärbendes Pulver vom spez. Gew. 2,45, läßt es sich durch starken Druck zusammen-

ballen, aber selbst bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens nicht zusammenschmelzen; es entzündet sich an der Luft bei  $700^{\circ}$ , verbrennt in Sauerstoff mit außerordentlichem Glanze und grünem Lichte und reagiert mit den meisten Metalloiden, mit Ausnahme von Jod, Tellur, Phosphor, Arsen und Antimon; die Alkalimetalle scheinen sich nicht mit Bor verbinden zu können, aber andere Metalle, wie Magnesium, Silber, Platin, Eisen und Aluminium, vereinigen sich mit ihm; die Halogenwasserstoffsäuren wirken nur wenig, die Sauerstoff enthaltenden Säuren aber sehr energisch ein; Wasserdampf wird bei Rotglut unter Feuererscheinung, Kohlenoxyd bei  $1200^{\circ}$ , Siliciumdioxyd bei Weißglut zersetzt; leitet man bei Rotglut Stickoxyd über amorphes Bor, so erglüht es und verwandelt sich in ein Gemenge von Bornitrid und Borsäureanhydrid, während Stickstoffperoxyd unter den gleichen Bedingungen keine Einwirkung zeigt; Metalloxyde, mit Ausnahme derjenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle, können durch amorphes Bor leichter reduziert werden als durch Kohlenstoff; auch die meisten Salze reagieren bei höherer Temperatur sehr energisch; auf verschiedene Metallsalzlösungen wirkt reines amorphes Bor reduzierend; so wird Kaliumpermanganatlösung entfärbt, Ferrichloridlösung reduziert; aus Silbernitratlösung werden schöne Kristalle von Silber ausgeschieden und auch Platin-, Palladium- und Goldchloridlösungen werden unter Abscheidung der betreffenden Metalle zersetzt.

Amorphes Bor erweist sich also als ein noch stärkeres Reduktionsmittel als Silicium und Kohlenstoff, mit denen es aber, der Gesamtheit seiner Eigenschaften nach, in nahen Beziehungen steht.

Eine interessante Beobachtung — daß sich nämlich die Einwirkung von Schwefel auf Bor bei  $610^{\circ}$  unter glänzender Lichterscheinung vollzieht, und daß das dabei entstehende Produkt durch Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird — veranlaßt Moissan zu Studien über die Borsulfide<sup>229)</sup>.

Bisher war nur das Trisulfid  $B_2S_3$  auf verschiedenen Wegen, aber wohl kaum jemals chemisch rein dargestellt worden. Berzelius<sup>230)</sup> hatte es durch Erhitzen seines amorphen Bors mit Schwefel erhalten; Fremy<sup>231)</sup> sowie Skoblikoff und Radloff<sup>232)</sup> konnten dann nachweisen, daß ein ähnliches Produkt

beim Glühen von Borsäureanhydrid und Kienruß, bezw. von Boraten im Schwefelkohlenstoffdampfe entsteht; Wöhler und Sainte-Claire Deville<sup>233)</sup> zeigten später, daß das Trisulfid nicht allein beim Zusammenschmelzen von Bleiglanz mit ihrem amorphem Bor, sondern auch bei gelindem Glühen des letzteren im Schwefelwasserstoffstrome gebildet würde; nach diesem letzteren Verfahren gewann dann auch Paul Sabatier<sup>234)</sup> Bortrisulfid und ermittelte einige physikalische Eigenschaften der Verbindung.

Moissans sehr eingehende Untersuchungen<sup>235)</sup> zeigen, daß man das Trisulfid nach fünf verschiedenen Methoden, durch Einwirkung von Schwefel auf Bortrijodid bei 440°, durch Erhitzen von Schwefel mit reinem amorphen Bor bis auf 1200°, durch Einwirkung von reinem und trockenem Schwefelkohlenstoff auf Bor bei lebhafter Rotglut, durch Erhitzen der Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon mit Bor auf Rotglut und schließlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf hellrotglühendes reines Bor bereiten kann. Zur Darstellung eignet sich aber eigentlich nur das letztgenannte Verfahren, das ein ausgezeichnet reines Präparat in theoretischer Ausbeute liefert.

Reines Bortrisulfid bildet feine, weiße Nadeln, die durch Wasser glatt in Borsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt werden, im Sauerstoffstrome mit grün gefärbter Flamme verbrennen, sich mit Schwefel in allen Verhältnissen mischen und mit ihm z. T. eine chemische Verbindung bilden. Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Jod und Silicium sind ohne Einwirkung, aber im Chlorgase verbrennt das Sulfid zu Bortrichlorid und Schwefeltetrachlorid, die zu einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, bei  $-23^{\circ}$  festen Doppelverbindung zusammentreten; ebenso reagiert Brom in der Wärme. Die Alkalimetalle sowie Magnesium und Aluminium zersetzen das Sulfid unter Bildung von Metallsulfid, manchmal auch von Borid. Trockenes Ammoniakgas wird unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbiert; es bildet sich ein gelbgefärbtes Pulver, das beim Erhitzen einen weißen, mit Kalilauge Ammoniak entwickelnden Rückstand hinterläßt. Jodwasserstoff ist ohne Einwirkung, aber trockener Chlorwasserstoff reagiert schon bei 400° und bildet Bortrichlorid und Schwefelwasserstoff. Viele organische Verbindungen werden durch das Trisulfid energisch und häufig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Bei der Einwirkung von Schwefel auf dunkelrotglühendes Bortrijodid hatte Moissan das Trisulfid erhalten. Als er nun weiter<sup>236)</sup> diese Reaktion dadurch zu vereinfachen sucht, daß er die Komponenten in Schwefelkohlenstofflösung mischt, erhält er ebenfalls weiße Kristalle, aber diese werden durch Wasser unter Abscheidung von Schwefel, Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Borsäure zersetzt. Es ist das Borpentasulfid, das Moissan neu gewonnen hat, aber trotz aller Bemühungen niemals vollkommen rein darstellen konnte. Die Kristalle unterscheiden sich von den Nadeln des Trisulfids besonders dadurch, daß sie sich beim Erhitzen im Vakuum schon beim Schmelzpunkte in Schwefel und Trisulfid zersetzen, und daß sie durch Silber und Quecksilber leicht in die entsprechenden Metallsulfide und in Bortrisulfid zerlegt werden.

In Gemeinschaft mit Henri Gautier bestimmt Moissan<sup>237)</sup> schließlich noch die spezifische Wärme des Bors, die zwischen 0° und 100° zu 0,3066 gefunden wird; dieser Wert ist etwas höher als derjenige, welchen F. Weber<sup>238)</sup> mit sogen. kristallisiertem Bor ermittelt hatte. Aus der Zahl 0,3066 würde sich die Atomwärme 3,3 anstatt 6,4, dem vom Dulong-Petitschen Gesetze geforderten Werte, berechnen.

Wie gründlich Moissan bei seinen Untersuchungen zu Werke ging, vermag man besonders auch daraus zu erkennen, daß er sich bei der Wahl analytischer Methoden niemals auf das Urteil anderer verlassen, sondern die Methoden stets selbst geprüft hat, um sich für ein, seinen Wünschen am meisten entsprechendes Verfahren zu entscheiden.

Bei den Studien über das Bor hat er sich der bekanntlich gleichzeitig von Th. Rosenblatt<sup>239)</sup> und von F. A. Gooch<sup>240)</sup> beschriebenen Methode, die auf der Verflüchtigung der Borsäure als Methylester beruht, bedient, sie aber durch die Konstruktion eines neuen handlichen Apparates zu einem schnell und sicher auszuführenden Verfahren umgearbeitet<sup>241)</sup>.

Auch mit dem Bor hat Moissan sich noch weiter beschäftigt; auf die neue Klasse von Borverbindungen, die bei höchsten Temperaturen noch beständigen Boride, die er später entdeckt hat, werden wir weiter unten zu sprechen kommen<sup>242)</sup>.

## Die Chemie der hohen Temperaturen.

Das Ende des Jahres 1892 brachte der chemischen Welt eine große Überraschung: in der Sitzung vom 12. Dezember führte Henri Moissan den Mitgliedern der Académie des Sciences einen neuen, von ihm konstruierten elektrischen Ofen vor<sup>243</sup>).

Alles andere, Resultate über neue, wichtige Untersuchungen auf dem Gebiete des Fluors oder weitere interessante Mitteilungen über Borverbindungen, mit denen Moissan sich gerade zu jener Zeit eifrig zu beschäftigen schien, hätte man, besonders im Auslande, wohl erwartet. Und nun ein elektrischer Ofen!

Aus keiner der vorhergehenden Abhandlungen des Forschers vermochte man zu entnehmen, was ihn dazu veranlaßt haben konnte, sich auf ein ganz neues, von wissenschaftlichen Interessen so gut wie nicht berührtes Gebiet zu begeben.

Nur wenige Eingeweihte kennen den inneren Zusammenhang dieser neuesten Mitteilung mit den früheren Untersuchungen Moissans und wissen, daß er sich schon seit Jahren — kurz nachdem ihm die Isolierung des Fluors geglückt war — mit einer großen Idee trägt und ihrer Verwirklichung mit ganzer Kraft nachstrebt.

Die so außerordentlich große Reaktionsfähigkeit des Fluors hatte er dazu verwenden zu können gehofft, amorphen Kohlenstoff in die kristallinische Modifikation, in Diamant, zu verwandeln<sup>244</sup>), aber alle dahin zielenden Versuche waren erfolglos verlaufen. Wohl reagiert Kohlenstoff leicht mit Fluor<sup>245</sup>), die beiden gasförmigen Verbindungen, die dabei entstehen, zerfallen jedoch beim Erhitzen anders, als man hätte erwarten sollen; nicht Diamant, sondern amorphe Kohle ist das Zersetzungsprodukt. Wie einst bei der Isolierung des Fluors und dann bei der Bereitung von reinem amorphen Bor hat Moissan in aller Stille Versuch auf Versuch angestellt und Mißerfolg auf Mißerfolg konstatiert. Ohne daß die Mitwelt vorläufig etwas davon erfuhr, hat er die drei Modifikationen des Kohlenstoffs einer systematischen Untersuchung unterzogen; er hat ermittelt, unter welchen Bedingungen amorphe Kohle, Graphit und Diamant ineinander übergehen können; er hat bald erkannt, namentlich als er die von der Natur gelieferten Produkte näher unter-

suchen konnte, daß bei der Bildung von kristallisiertem Kohlenstoff der Druck eine große Rolle spielen müsse, und hat zur Erzeugung eines sehr hohen Druckes die Volumenvergrößerung, die Gußeisen bei seinem Übergange von dem flüssigen in den festen Zustand erfährt, benutzt. Dieser Übergang erfolgt bei 1000°, aber um viel Kohlenstoff in dem geschmolzenen Eisen auflösen zu können, genügt eine Temperatur von 1000° nicht, dazu bedarf es viel stärkerer Hitze.

So entstand Moissans elektrischer Ofen, mit dem der geniale Experimentator ein vollständig neues wissenschaftliches Gebiet, die Chemie der hohen Temperaturen, erschloß! Und als der erste elektrische Ofen konstruiert war und die Erwartungen, die man auf ihn gesetzt hatte, erfüllte, da tritt Moissan mit Feuereifer an die Erforschung des neuen Gebietes heran. Unausgesetzt behält er sein Ziel, die künstliche Darstellung des Diamanten, im Auge, aber gleichzeitig stellt er zahlreiche andere Versuche an, und sie alle gelingen. Jetzt sind die Zeiten der Mißerfolge vorbei!

Wohl ahnen die Fachgenossen jener Zeit, daß eine neue Morgenröte für die anorganische Chemie angebrochen ist, wohl staunt man über die Fülle der neu entdeckten, nie vorausgesehenen Tatsachen, wohl bewundert jeder die unvergleichliche Experimentierkunst: aber ein Bild von dem Ziele, dem Moissan zusteuert, kann sich niemand aus den zahlreichen, kurz nach der Konstruktion des ersten elektrischen Ofens veröffentlichten Mitteilungen entwerfen, denn ziemlich planlos erfolgt zunächst eine Publikation nach der anderen. Doch was kümmert das Moissan? „In einem neu erschlossenen Gebiete vorwärts zu dringen, sich nach allen Seiten hin frei zu fühlen und allenthalben neue Probleme auftauchen zu sehen, das schafft ein Glücksgefühl, welches nur diejenigen, die das bittere Vergnügen der Forschung kennen, ganz zu würdigen verstehen“<sup>246</sup>).

Wer auch immer die Geschichte Henri Moissans zu schreiben unternimmt, erkennt bald die große Schwierigkeit, ja die Unmöglichkeit, die Versuchsergebnisse streng chronologisch an der Hand der Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences zu schildern, weil eben diese kurzen Mitteilungen nicht so auf einander folgen, wie die einzelnen Untersuchungen ausgeführt worden sind. Bei dem regen Publi-

kationseifer Moissans könnte man erwarten, daß Gang der Untersuchungen und Reihenfolge der Veröffentlichungen einander parallel sind. Das ist aber keineswegs der Fall. So würde es kaum möglich oder doch recht mühevoll sein, ein wahres Bild von der Entwicklung dieses so überaus wichtigen, neuen Gebietes der Chemie zu entwerfen, wenn Moissan nicht selbst dem Historiker vorgearbeitet hätte.

Er hat nämlich glücklicherweise von Zeit zu Zeit, und zwar wieder in den *Annales de Chimie et de Physique*, die neu gewonnenen Resultate so, wie sie zusammen gehören, in umfangreichen Abhandlungen niedergelegt; erst als diese erschienen, vermochte man seiner Zeit zu erkennen, wie zielbewußt jedesmal der Meister vorwärts schritt. Durch diese Veröffentlichungen sowie durch sein Buch „*Le four électrique*“ hat er, wie auch bei seinen Studien über das Fluor durch die zusammenfassenden Abhandlungen und durch sein Buch „*Le fluor et ses composés*“, die Aufgabe des Historikers ganz wesentlich erleichtert.

### **Der elektrische Ofen.**

Es ist natürlich, daß schon vor Moissan mancher bestrebt war, die enorme durch den elektrischen Lichtbogen erzeugte Hitze für chemische Reaktionen auszunützen. Die meisten diesen Zwecken dienenden Apparate waren aber für die Technik konstruiert, und alle waren unhandlich, so daß sie für wissenschaftliche Untersuchungen kaum verwendet werden konnten. Moissans elektrische Öfen dagegen sind Laboratoriumsapparate, nicht für technische, sondern für wissenschaftliche Zwecke, für einzelne Experimente und für methodische Untersuchungen konstruiert.

Sein erstes Ofenmodell<sup>247)</sup> bestand aus zwei übereinander liegenden, sich genau deckenden Platten von gebranntem ungelöschten Kalk, deren untere mit einer Furche zur Aufnahme der beiden Kohleelektroden versehen war und in der Mitte eine kleine Höhlung besaß; diese Vertiefung wurde teils als Tiegel selbst verwendet, teils wurde ein kleiner, die Substanz enthaltender Tiegel auf einer Schicht von Magnesiumoxyd in sie hineingestellt. Die obere Platte war da, wo sie dem Lichtbogen Raum geben sollte, leicht ausgehöhlt (Fig. 8); da der Kalk nach Stromschluß an seiner Oberfläche bald schmilzt, wurde eine glatte

Wölbung erhalten, die die ganze Wärme auf die kleine Höhlung zurückstrahlt. Die Elektroden, aus möglichst reiner Kohle bereitet, waren durch zwei Schlitten (Fig. 9) verschiebbar.

Moissans erster elektrischer Ofen unterscheidet sich also von den früher von Siemens und Hutington, von Cowles, von Grabau, von Acheson und anderen konstruierten dadurch, daß die zu erhitzende Substanz nicht mit dem Licht-

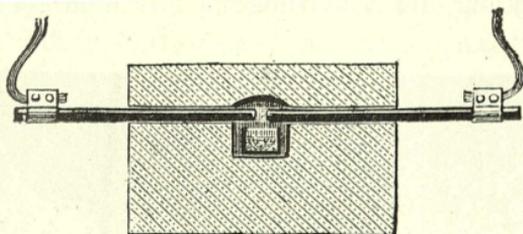


Fig. 8.

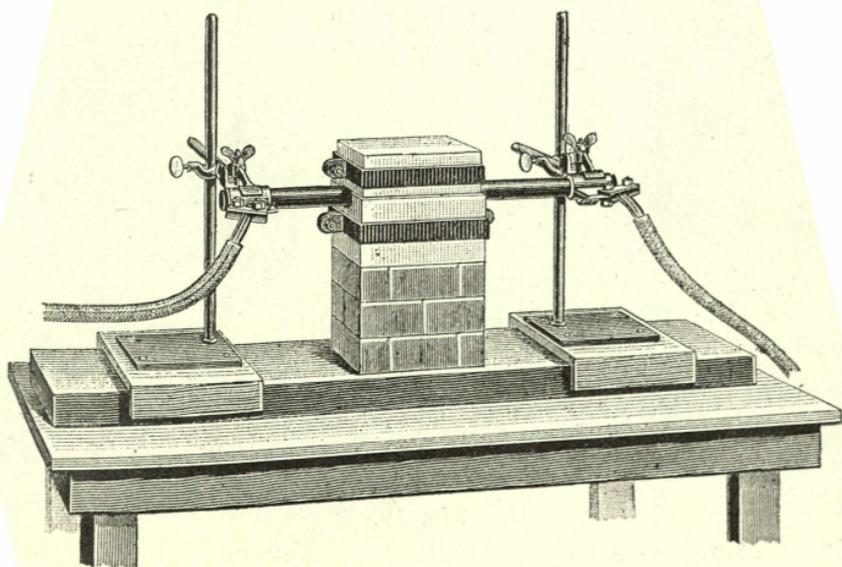


Fig. 9.

bogen, d. h. mit dem Kohlenstoffdampfe in Berührung kommt.  
*„Cet appareil est un four électrique à réverbère avec électrodes mobiles.“*

Bei den ersten Versuchen wandte man eine kleine Edison-Maschine an, die durch einen Gasmotor von vier Pferdekraften betrieben wurde; der Strom, der durch den Ofen ging, hatte 30 Amp. und 55 Volt, und die Temperatur stieg nicht viel über 2250°; bei späteren Versuchen wurden stärkere Ströme

und infolgedessen auch größere Apparate angewandt und Temperaturen von  $2500^{\circ}$  bis  $3000^{\circ}$  erreicht.

Sobald man den Lichtbogen überspringen läßt<sup>248)</sup>, nimmt man einen sehr starken Blausäuregeruch wahr; die geringe Menge von Wasserdampf, die sich in den Elektroden vorfindet, bildet mit dem Kohlenstoff Acetylen, und dieses vereinigt sich, wie Berthelot<sup>249)</sup> bereits nachgewiesen hatte, unter der mächtigen Wirkung des Lichtbogens mit dem im Ofen anfangs

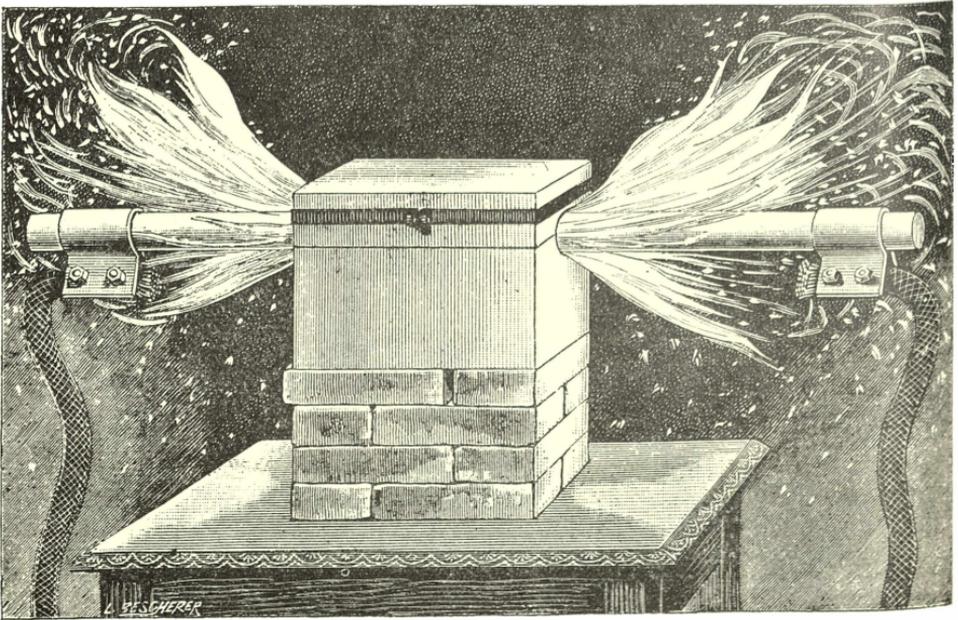


Fig. 10.

immer vorhandenen Stickstoff zu Cyanwasserstoff. So ist auch das vom Ofen ausgestrahlte Licht zunächst durch die Cyanflamme prächtig purpurrot gefärbt, aber bald verschwindet diese Färbung, und bei einem Strome von 360 Amp. und 70 Volt beginnen die Elektroden, deren Abstand man sorgfältig regulieren muß, schon nach drei bis vier Minuten zu glühen. Kurze Zeit darauf schlagen helle Flammen von 40 bis 50 cm Länge aus dem Ofen heraus (Fig. 10), umgeben von weißen Dämpfen des sich verflüchtigenden Kalks. Mit Strömen von 400 Amp. und 80 Volt vollzieht sich das Experiment in fünf bis sechs

Minuten, und unter der Einwirkung eines Stromes von 800 Amp. und 110 Volt vermag man in fünf Minuten ungefähr 100 g Kalk zu verflüchtigen.

Beim Beginne des Erhitzens besitzt der Lichtbogen eine gewisse Beweglichkeit, aber bald vermehren die Dämpfe die Leitfähigkeit; der Strom geht regelmäßig und ohne Geräusch hindurch, während die Hitze und das Licht im Ofen außerordentlich intensiv wird. Hebt man nach der Beendigung des Versuchs die obere Kalkplatte ab, so bemerkt man, daß sie da, wo die Temperatur des Lichtbogens hat wirken können, vollständig geschmolzen ist. Bei Verwendung einer Maschine von 50 bis 100 Pferdekraften bilden sich auf dem Deckel oft wahre Stalaktiten von geschmolzenem Kalk, der langsam von der Wölbung heruntergeflossen und dann bei der Beendigung des Versuchs erstarrt ist. Die Leitfähigkeit des ungelöschten Kalks ist so gering, daß man diese Kalkplatte nach der Abstellung des Stromes ruhig anfassen kann. Diese Eigenschaft war für Moissans Versuche sehr günstig, denn sie gestattete, die von dem Lichtbogen ausgestrahlte Hitze auf einen möglichst kleinen Raum zu konzentrieren.

Bei dem Arbeiten mit hochgespannten Strömen ist immer Vorsicht nötig. Man muß die Zuleitungen und Elektroden sorgfältig isolieren, das Gesicht nicht unnötig lange der Einwirkung des Lichtbogens aussetzen und vor allen Dingen die Augen durch sehr dunkle Brillengläser schützen; andererseits muß man sich immer daran erinnern, daß bei diesen Arbeiten Kohlendioxyd und aus diesem durch die Einwirkung des verdampfenden Kohlenstoffs beständig große Mengen von Kohlendioxyd entwickelt werden, das im Ofen nur unvollständig verbrennt.

Das erste Ofenmodell hat Moissan zu zahlreichen Versuchen, so zur Kristallisation von Metalloxyden<sup>250</sup>), zur Darstellung des aufquellbaren Graphits<sup>251</sup>), zum Beweise für die Leichtflüchtigkeit des Platins<sup>252</sup>), zum Lösen von Kohlenstoff in Silicium, Platin und zahlreichen anderen Metallen<sup>253</sup>) und auch später immer noch verwendet, wenn er die heftige Entwicklung von Kohlendioxyd vermeiden wollte: speziell bei der Reindarstellung von Metallen<sup>254</sup>) hat ihm dieses, sein erstes Modell, vorzügliche Dienste geleistet.

Die Schwierigkeit aber, besonders im Winter große, homogene Kalkplatten zu erhalten, veranlaßten den Forscher bald, als Ofenmaterial Calciumkarbonat, das die Natur ja in allen nur wünschenswerten Formen und Mengen liefert, und das sich auch durch größere Festigkeit auszeichnet, zu verwenden<sup>255</sup>).

Der feinkörnige Kalkstein erhielt die Gestalt eines regulären Parallelepipedes, dessen Größe mit der Intensität des Stromes wechselte. Um ein Zerspringen des Materials bei den hohen Temperaturen zu verhüten, wurden die Steinblöcke vorher getrocknet und außerdem Ofen und Deckel mit Metallstreifen umgeben. Vor dem Trocknen wurde in die Mitte des Blockes eine zylindrische Vertiefung gebohrt, die immer viel größer als der Tiegel, zu dessen Aufnahme sie bestimmt war, gewählt wurde, weil man den Tiegel auf eine Magnesiaschicht stellen mußte, um die Bildung von Calciumcarbid zu verhindern. Außerdem erhielt der Block wieder zwei Rinnen, in denen die Elektroden hin- und hergeschoben werden konnten. Sollten Dämpfe von den bei hoher Temperatur schwer flüchtigen Stoffen kondensiert werden, so wurde ein innen mit fließendem Wasser gekühltes Kupferrohr unter dem Lichtbogen über dem Tiegel angebracht.

Besondere Schwierigkeiten bereitete bei Verwendung von sehr starken Strömen die Verbindung der Kabel mit den Kohleelektroden. Moissan verwandte daher Kupferklammern (Fig. 11) und sicherte den Kontakt durch ein Metallgewebe, das mehrmals fest um die Elektroden gewickelt und plattgedrückt war.

Wurde mit Strömen von 1200 bis 1400 Amp. und 100 Volt gearbeitet, so wurden die Öfen, falls ihre Höhlung nicht sehr groß war, bald unbrauchbar, da der Kalk zusammenschmolz und sich verflüchtigte. Moissan bohrte daher in die Mitte des Blocks eine genügend große, parallelepipedförmige Höhlung, in die er vier dünne Platten aus Magnesia und Kohle so hineinbrachte, daß die Magnesia mit dem Stein in Berührung stand, die Kohle sich aber im Innern des Ofens befand. Ein solcher Ofen kann leicht mehrere Stunden im Betriebe erhalten werden und gestattet also, länger dauernde Versuche anzustellen.

Das Kalksteinmodell diente Moissan dazu, um Silicium- und Zirkondioxyd zu verdampfen und zu destillieren, um die Verflüchtigung von Kupfer, Aluminium, Gold, Uran, Silicium

und Kohlenstoff zu beweisen, um Silicide, Boride, Carbide u. s. w. zu bereiten. Schließlich gelang ihm damit auch zum ersten Male die künstliche Darstellung des Diamanten.

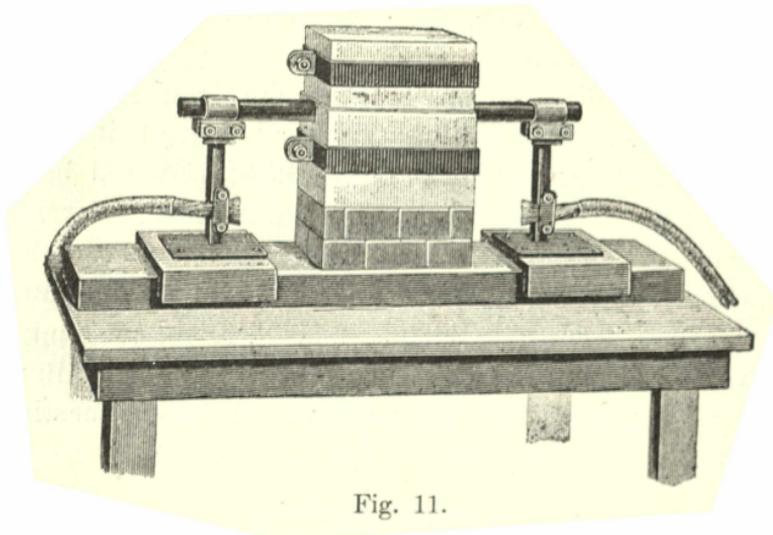


Fig. 11.

Die Einrichtung dieser Tiegelöfen gestattete wohl, sehr große Substanzmengen auf hohe Temperaturen zu bringen, aber man konnte die Einwirkung der den Apparat erfüllenden Gase nicht ausschließen. Während der ganzen Dauer der Versuche entsteht durch die Zersetzung des Kalksteins Kohlendioxyd, das durch die Einwirkung des Elektrodenmaterials zum größten Teile in Kohlenoxyd verwandelt wird, und außerdem liefert der Wasserdampf, der trotz sorgfältigsten Trocknens immer noch in dem Kalkstein eingeschlossen bleibt, regelmäßig ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Um diese Gase bei gewissen Arbeiten ausschalten zu können, hat Moissan<sup>256</sup>) einen Röhrenofen (Fig. 12) konstruiert, indem er durch das Kalksteinmodell ein Kohlenrohr führt, das senkrecht zu den Elektroden steht und 1 cm unter dem Lichtbogen und 1 cm über dem Boden der Höhlung liegt. Mit diesem neuen Modell vermochte er nun stundenlang mit Strömen zu arbeiten, die zwischen 300 Amp. und 70 Volt und 1000 Amp. und 60 Volt schwankten. Der diesen hohen Temperaturen ausgesetzte Teil des Kohlenrohres verwandelt sich vollständig in Graphit; ist aber die Röhre aus reinem Kohlenstoff sorgfältig unter hohem Drucke bereitet, und kommt sie mit dem Kalk nicht in Berührung, so bildet der Graphit einen wahren Filz, und der Durch-

messer des Rohres ändert sich nicht merklich. Will man die direkte Einwirkung der Kohle auf die zu untersuchenden Substanzen vermeiden, so kann man das Rohr mit Magnesia ausfüttern, allerdings ist dann der Versuch durch die Verdampfung dieses Oxyds begrenzt.

So konnte Moissan verschiedene Verbindungen im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom mit größter Leichtigkeit schmelzen und verflüchtigen; es gelang ihm, mit diesem Modell beim Erhitzen von Silicium in der Kohlenröhre durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff- und Siliciumdampf Kohlenstoffsilicid zu erhalten; auch später hat er sich dieses Modells, so zur Darstellung von Carbiden, von Boriden, Siliciden und Nitriden, bedient. Als besonders zweckmäßig erwies sich dieser Ofen in allen den Fällen, in denen neue Verbindungen in einem bestimmten indifferenten Gase gewonnen werden sollten.

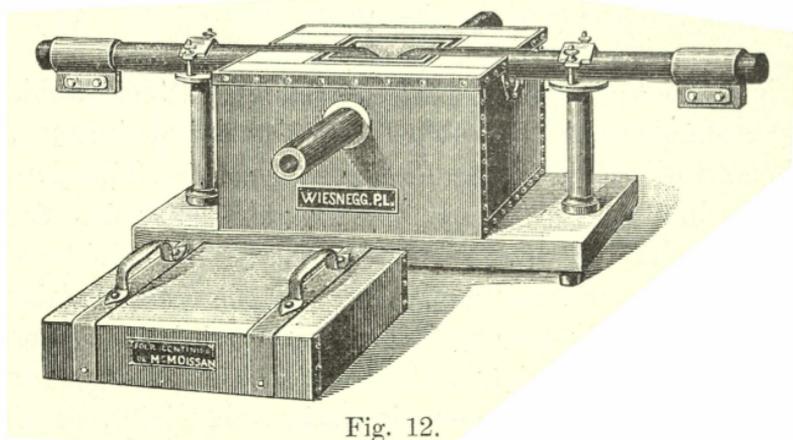


Fig. 12.

In dem soeben beschriebenen Apparate war das Kohlenrohr in horizontaler Lage angebracht. Dadurch, daß Moissan das Rohr um 30 Grad neigte, erhielt er einen kontinuierlich wirkenden Ofen, der besonders zur Herstellung widerstandsfähiger Metalle vortreffliche Dienste leistete. Wurde das Rohr bis zur Mitte mit dem zu reduzierenden Gemisch gefüllt, dann konnte das im geschmolzenen Zustande sich abscheidende Metall leicht auf der geneigten Ebene abfließen.

Schließlich hat Moissan<sup>257)</sup> in Gemeinschaft mit Jules Violle für besondere Zwecke noch ein Modell konstruiert. Dieser Ofen bestand im wesentlichen aus einem Kohlezylinder, in dessen Innerem der Flammenbogen zwischen zwei horizon-

talen Elektroden übersprang. Der Zylinder, dessen Höhe gleich seinem Durchmesser war, bestand aus einem Kohlenrohre, das unten auf einer Kohlenplatte ruhte und oben von einer Kohlenscheibe gleichen Durchmessers verschlossen wurde. Die

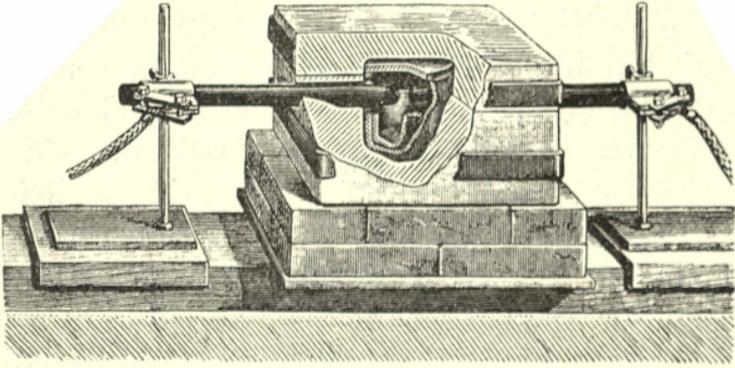


Fig. 13.

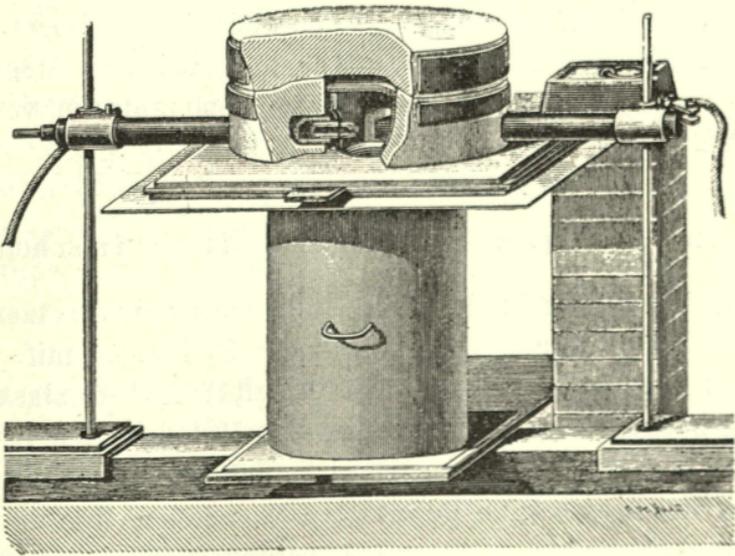


Fig. 14.

Elektroden wurden durch zwei Öffnungen eingeführt. Der Zylinder selbst wurde in einen Kalkstein eingesetzt, der dem von Sainte-Claire Deville und Debray bei ihren Platinschmelzversuchen verwandten nachgebildet war. Von der Kalkschicht war der auf einer Schicht von Magnesiumoxyd ruhende Zylinder durch eine 5 mm dicke Luftschicht getrennt.

Moissan und Violle ließen zwei verschiedene Öfen herstellen. Der erste (Fig. 13) eignete sich besonders zum Schmelzen von strengflüssigen Metallen, wie Chrom und Mangan; er enthielt auf dem Boden des Zylinders einen kleinen Kohlentiegel, in dem sich das Reduktionsgemisch befand. Der zweite (Fig. 14) war speziell für kalorimetrische, die Temperatur des elektrischen Lichtbogens betreffende Messungen bestimmt; der Boden des Zylinders bestand daher aus einer wie eine Schublade beweglichen Platte. An der Anode war ein Kohlenstück angebracht, das von einem mit gelinder Reibung in einer Kohlenröhre gleitenden Kohlenstifte gehalten wurde. Man brauchte nur in einem geeigneten Momente an dem Stifte zu ziehen, um das in Graphit verwandelte Kohlenstück, wenn es die gewünschte Temperatur zeigte, in ein Kalorimeter fallen zu lassen.

Die erhaltenen Temperaturen schwankten naturgemäß erheblich mit der Versuchsdauer und mit der Größe des Ofens; je mehr man das kalorische Feld einschränkte, um so mehr näherte man sich dem mit Hilfe des elektrischen Bogens überhaupt erreichbaren Maximum. Mühelos erreichten denn auch Moissan und Violle mit diesem Ofen Temperaturen von mehr als 3000°.

### **Verhalten von Oxyden und Metallen im elektrischen Ofen.**

Wir haben uns in das Jahr 1892 zurückzusetzen.

Der erste blinde Versuch, den Moissan mit seinem elektrischen Ofen überhaupt anstellt, gibt die Veranlassung zu Untersuchungen über das Verhalten von Metalloxyden bei hohen Temperaturen<sup>258</sup>), denn es zeigt sich, daß der ungelöschte Kalk, aus dem der erste Ofen gefertigt ist, sich bei der durch den Lichtbogen erzeugten Hitze stark verändert.

Moissan findet, daß Calciumoxyd schon bei einer 2000° nur wenig überschreitenden Temperatur reichlich zu kristallisieren beginnt und bei stärkerem Erhitzen zu einer wasserähnlichen Flüssigkeit schmilzt, die beim Abkühlen zu einer kristallinen Masse erstarrt; steigert man die Hitze weiter, so fängt der Kalk an zu sieden und destilliert dann mit solcher Leichtigkeit ab, daß man große Mengen des Oxyds in kurzer Zeit verflüchtigen kann.

Die Oxyde von Baryum und Strontium kristallisieren und schmelzen bereits bei niedrigeren Temperaturen. Auch Magnesiumoxyd liefert unterhalb seines Schmelzpunkts Dämpfe, die sich zu glänzenden Kristallen kondensieren; es schmilzt, allerdings schwieriger als Kalk, bei stärkerem Erhitzen und läßt sich schließlich mit Strömen von 1000 Amp. und 80 Volt bequem und schnell destillieren. Schon H. Rose<sup>259)</sup> und später Ditte<sup>260)</sup> hatten darauf hingewiesen, daß Magnesiumoxyd sich mit steigender Temperatur polymerisiert und eine umso größere Dichte besitzt, auf je höhere Temperaturen es erhitzt worden war; durch Moissans eigene Versuche<sup>261)</sup>, die er 1894 mit drei verschieden hoch erhitzten Proben von Magnesia angestellt hat, sind diese Angaben vollauf bestätigt worden.

Aluminiumoxyd ist viel leichter flüchtig, und daher ist es erklärlich, daß man früher schon im gewöhnlichen Windofen Korundkristalle erhalten konnte; das geschmolzene Oxyd wird durch eine Spur Chrom rubinrot gefärbt.

Borsäureanhydrid und Zinkoxyd verflüchtigen sich im Lichtbogen rasch, und Kupferoxyd wird augenblicklich in Sauerstoff und in Kupfer, das abdestilliert, zerlegt.

Die Oxyde der Eisengruppe, deren Beständigkeit bei den sonst erreichbaren Temperaturen Moissan früher selbst<sup>262)</sup> nachgewiesen hatte, liefern im elektrischen Ofen geschmolzene, mit kleinen Kristallen durchsetzte Massen.

Titansäure verwandelt sich unter dem Einflusse eines Stromes von 25 Amp. und 50 Volt in schön schwarze, prismatische Kristalle eines niederen Oxyds, das durch einen Strom von 100 Amp. und 45 Volt geschmolzen, dann zersetzt und schließlich verflüchtigt wird.

Setzt man Zirkonerde der Hitze des elektrischen Ofen aus, so schmilzt sie, kommt bei der Einwirkung eines Stromes von 360 Amp. und 70 Volts zum vollen Sieden und entweicht in Form weißer Dämpfe, die sich zu einem weißen, alle Eigenschaften der Zirkonerde besitzenden Pulver verdichten.

Kieselsäure wird mit einem Strome von 350 Amp. und 70 Volts fast augenblicklich geschmolzen und nach wenigen Minuten auch zum Sieden gebracht; dann entweicht aus dem Tiegel ein bläulich gefärbter, leichter Rauch, der zu kleinen, in Flußsäure leicht löslichen Kügelchen kondensiert werden kann.

Bei der Verwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt geht die Bildung von Kieselsäuredampf sehr reichlich vor sich<sup>263</sup>); innerhalb weniger Augenblicke ist der Experimentator von sehr leichten Fäden umgeben, die lange in der Luft schweben und sich als reine Kieselsäure erweisen.

So konnte Moissan zeigen, daß die widerstandsfähigsten Verbindungen der Mineralchemie im elektrischen Ofen, sei es durch Verflüchtigung oder durch Dissoziation, verschwinden. Aber er geht weiter, er lehrt jetzt, daß auch Elemente, die man bisher für feuerbeständig halten mußte, durch den Lichtbogen verflüchtigt oder destilliert werden können.

Silicium<sup>264</sup>) kann mit einem Strom von 300 Amp. und 80 Volt leicht verflüchtigt werden; die Kristalle schmelzen im Lichtbogen, beginnen dann zu sieden und liefern an den kälteren Stellen des Rohres kleine Tropfen von geschmolzenem Silicium, während die Kristalle sich mit blaßgrün gefärbtem, kristallinischem Kohlenstoffsilicid<sup>265</sup>) bedecken.

Amorpher Kohlenstoff<sup>266</sup>) verwandelt sich unter der Einwirkung eines Stromes von 370 Amp. und 80 Volt innerhalb zwölf bis zwanzig Minuten vollständig in Graphit; an den kalten Stellen der Röhre findet man nach Beendigung des Versuches dünne, leichte Blättchen, die kastanienbraun gefärbt und durchscheinend sind und im Sauerstoffstrom vollständig zu Kohlendioxyd verbrennen. Erhitzt man im elektrischen Ofen eine Kohlenröhre<sup>267</sup>) mit einem Strom von 2000 Amp. und 80 Volt, so sieht man, wie sich das Innere der Röhre bald mit einem schwarzen, leichten Filze bedeckt, der durch die Kondensation von Kohlenstoffdampf entstanden ist; besonders schön ist zu beobachten, wie Silicium, in einer Kohlenröhre bei der Temperatur des elektrischen Ofens verdampfend, sich mit dem gleichzeitig von der Röhre absteigenden Kohlenstoffdampfe zu einem Silicid<sup>268</sup>) vereinigt. Kohlenstoff geht, ohne vorher zu schmelzen, aus dem festen in den gasförmigen Zustand über, und durch Kondensation von Kohlenstoffdampf entsteht ausschließlich Graphit; auch Diamant<sup>269</sup>) verwandelt sich sowohl im Lichtbogen als auch im elektrischen Ofen in Graphit.

Bor<sup>270</sup>) kann im Tiegel des elektrischen Ofens nicht verflüchtigt werden, da sich unter diesen Umständen sofort ein Kohlenstoffborid bildet; bringt man es aber in den Lichtbogen,

so wird es rotglühend und verschwindet, ohne vorher zu schmelzen, mit grün gefärbter Flamme.

Kupfer<sup>271)</sup> wird in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt rasch verflüchtigt; schon nach einer bis zwei Minuten schlagen hell leuchtende Flammen von 40 bis 50 cm Länge an den Elektrodenöffnungen heraus, umgeben von Strömen gelb gefärbter Dämpfe von Kupferoxyd, das von der Verbrennung des Metalls her stammt. Nach Beendigung des Versuchs zeigt sich rings um den Tiegel ein breiter Kranz von destillierten, geschmolzenen Kupferklümpchen, und auf dem kalten Teile des Rohres hat sich reichlich metallisches Kupfer angesammelt.

Silber wird im elektrischen Ofen zum vollen Sieden gebracht und destilliert dann leichter als Kieselsäure oder Zirkonerde. Man erhält in der Hauptsache geschmolzene Kügelchen neben amorphem, grau gefärbtem Staub und baumartig verästelten Stücken.

Platin schmilzt und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen innerhalb weniger Augenblicke und wird teils in Gestalt kleiner glänzender Metallkügelchen, teils in Staubform wieder vorgefunden.

Erhitzt man Aluminium sechs Minuten lang mit einem Strom von 250 Amp. und 70 Volt, so erhält man an den gekühlten Stellen des Rohres ein leicht zusammengeballtes, grau gefärbtes Pulver, das beim Schütteln mit Wasser kleine Aluminiumklümpchen abscheidet. Auch aus den dem Ofen entströmenden Dämpfen kann man auf einer Asbestplatte kleine, mit Aluminiumoxyd bedeckte Metallklümpchen auffangen.

Läßt man auf Zinn einen Strom von 380 Amp. und 80 Volt einwirken, so entweichen, sobald der Ofen in voller Tätigkeit ist, an den Elektroden weiße Dämpfe; man findet auf dem Rohre eine geringe Oxydschicht und daneben Zinn in Form kleiner glänzender Kugeln oder als graugefärbtes, faseriges Gewebe; es gelingt außerdem leicht, an dem äußeren Teile des Ofens kleine mit Oxyd gemengte Zinnkugeln zu verdichten.

Gold entwickelt, im elektrischen Ofen mit einem Strom von 360 Amp. und 70 Volt erhitzt, reichliche Mengen von grünlichgelb gefärbten Dämpfen. Nach sechs Minuten findet man das kalte Rohr mit einem tief dunkel gefärbten, purpurn schimmernden Pulver bedeckt, das sich unter dem Mikroskop als aus

kleinen regelmäßigen Goldtropfen bestehend erweist; auf der zur Kondensation der Dämpfe dienenden Asbestplatte haben sich an der am stärksten erhitzten Stelle zahlreiche sehr kleine Goldkügelchen abgeschieden, die von einem rot gefärbten Kranz und darüber von einer schönen Dunkelpurpurfärbung umgeben sind.

Wenn Mangan der Einwirkung eines Stromes von 380 Amp. und 80 Volt unterworfen wird, so entweichen Dämpfe in reichlichen Mengen, und nach zehn Minuten ist im Tiegel nur noch eine geringe Menge Carbid übrig geblieben; erhitzt man noch etwas länger, so findet man im Tiegel überhaupt nichts mehr vor.

Erhitzt man Eisen mit einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt, so ist das gekühlte Rohr nach sieben Minuten mit grau gefärbtem Eisenpulver bedeckt; auf der zur Verdichtung der Dämpfe dienenden Asbestplatte scheidet sich Magneteisen ab.

Uran kann mit Strömen von 350 Amp. und 75 Volt leicht verflüchtigt werden; nach neun Minuten ist der Versuch beendet, und dann findet man auf dem kalten Rohre kleine mit einem graugefärbten Pulver gemengte Metallkugeln. Die Asbestplatte ist mit zahlreichen, gelb gefärbten Kugeln bedeckt, die durch Zerdrücken im Achatmörser von einer Oxydschicht befreit werden können und dann grau und metallglänzend erscheinen. Das so destillierte Uran enthält keine Spur Kohlenstoff und wird vom Magneten nicht angezogen.

Vom Jahre 1904 ab hat sich Moissan<sup>272)</sup> nochmals sehr eingehend mit dem Verhalten von Metallen bei hohen Temperaturen beschäftigt. Im Verlaufe einer mit O'Farrelley<sup>273)</sup> ausgeführten Untersuchung wurden Gemische von Kupfer und Zink, Kupfer und Kadmium, Kupfer und Blei, Kupfer und Zinn, Zinn und Blei im elektrischen Ofen der fraktionierten Destillation unterworfen.

Es zeigt sich, daß beim Erhitzen der Gemische von Kupfer mit Blei, Kadmium oder Zink der Rückstand ausschließlich aus reinem Kupfer besteht, die Trennung der Metalle also vollständig gelingt. Ähnlich verhält sich ein Gemisch von Zinn und Blei, nach dessen Erhitzen im Tiegel fast reines Zinn zurückbleibt. Beim Erhitzen eines Gemenges von Kupfer und Zinn wird beobachtet, daß Zinn trotz seines niedrigeren Schmelzpunkts schwerer flüchtig ist als Kupfer, und daß sich wahrscheinlich eine Kupfer-Zinn-Legierung bildet, deren Zusammensetzung sich während der Destillation nicht ändert. Ist nämlich Kupfer im

Überschusse vorhanden, so reichert sich der Rückstand mit Zinn an; ist aber überschüssiges Zinn in dem Gemische zugegen, so nimmt während der Destillation der Kupfergehalt des Rückstands zu.

Die Gesetze, die für die fraktionierte Destillation zweier Flüssigkeiten gelten, lassen sich auch auf die Destillation von Metallgemischen bei sehr hohen Temperaturen anwenden, denn Kupfer und Blei verhalten sich wie ein Gemisch von Wasser und Äther, Blei und Zinn zeigen das Verhalten einer Lösung von Wasser und Alkohol, und Zinn und Kupfer endlich gleichen einer Lösung von Wasser und Ameisensäure.

Kupfer selbst war von Georg W. A. Kahlbaum, Karl Roth und Philipp Siedler<sup>274)</sup> zum ersten Male destilliert worden. Im Jahre 1905 zeigt Moissan<sup>275)</sup>, daß man keineswegs so komplizierter Apparate, wie sie die genannten Forscher anwandten, bedarf, sondern daß man dieses Metall im elektrischen

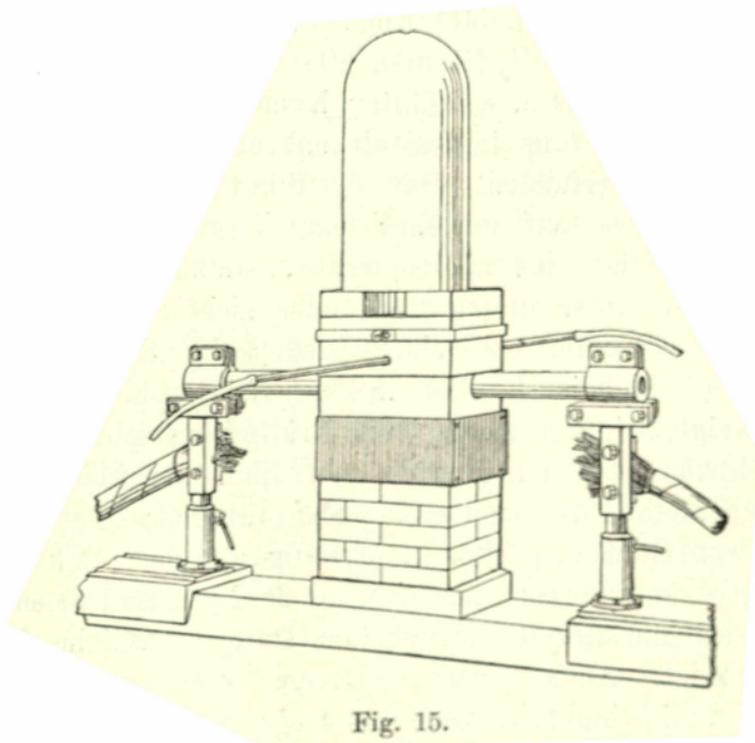


Fig. 15.

Ofen bereits mit Hilfe eines Stromes von 300 Amp. und 110 Volt mit Leichtigkeit destillieren kann. Um die Metalldämpfe zu kondensieren, bringt er, wenn es sich um geringere Mengen handelt, in der Mitte des Ofens ein Kupferrohr an,

durch das ein Strom kalten Wassers fließt; sollen dagegen größere Quantitäten von Metalldämpfen kondensiert werden, so erhält der Deckel des Ofens eine Öffnung, über die eine Glasglocke (Fig. 15) gestellt wird. Mit dem Strom von 300 Amp. und 110 Volt werden in fünf Minuten 50 g, in sechs Minuten 160 g und in acht Minuten 233 g Kupfer verflüchtigt, das sich zum größten Teil auf dem mit Wasser gekühlten Rohre in Form eines aus kleinen Fäden bestehenden Filzes wieder abscheidet. Das im Tiegel zurückbleibende Metall enthält neben geringen Mengen Eisen, Kalk und Aluminium, die von den Verunreinigungen der Elektroden stammen, Graphit: Kupfer löst also bei seinem Siedepunkte Kohlenstoff auf und scheidet ihn beim Erkalten in Form von Graphit wieder aus.

Auch Gold<sup>276</sup>) läßt sich im elektrischen Ofen mit Leichtigkeit destillieren; sein Siedepunkt liegt über dem des Kupfers, aber tiefer als der des Kalks, wahrscheinlich bei 2530°. Mit Hilfe eines Stromes von 500 Amp. und 110 Volt werden in 5½ Minuten 10 g, in 6½ Minuten 20 g des Metalls verflüchtigt und auf der mit Wasser gekühlten Kupferröhre teils in Form von feinen Fäden, teils in Gestalt mikroskopisch kleiner Kristalle wieder vorgefunden. Das destillierte Gold besitzt alle Eigenschaften des auf gewöhnlichem Wege erhaltenen fein verteilten Metalls; eine allotropische Modifikation des Goldes läßt sich also unter diesen Umständen nicht erhalten. Auch Gold löst wie Kupfer bei seinem Siedepunkte Kohlenstoff auf und scheidet ihn beim Erkalten in Form von Graphit wieder aus.

Es zeigt sich ferner, daß beim Erhitzen verschiedener Legierungen von Gold mit Kupfer oder Zinn die beiden letztgenannten Metalle vor dem Golde abdestillieren; strömen aber Dämpfe von Gold und Zinn gleichzeitig aus dem elektrischen Ofen aus, dann verbrennt das Zinn an der Luft, und es entsteht eine Masse, die dem Cassiusschen Purpur ähnliche Eigenschaften zeigt. Auch andere derartige Purpursorten gewinnt Moissan noch, indem er Gold bei Gegenwart anderer Oxyde, wie Magnesium-, Calcium-, Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Zirkonerde, verflüchtigt; der mit Aluminiumoxyd erhaltene Purpur ist orange, der mit Zirkonerde gewonnene lila gefärbt.

Platin<sup>277</sup>), Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium und selbst Osmium, das man so lange für unschmelzbar gehalten

hatte, sie alle schmelzen unter der Einwirkung eines Stromes von 500 bis 700 Amp. und 110 Volt rasch und beginnen dann bald zu sieden. Wenn man von 150 g Metall ausgeht, ist die Masse in einer bis zwei Minuten geschmolzen und bereits vor Ablauf von vier Minuten in vollem ruhigen Sieden. Aus je 150 g des Metalls destillierten unter dem Einflusse eines Stromes von 500 Amp. und 110 Volt innerhalb fünf Minuten 13 g Platin, 10,2 g Rhodium, 10 g Ruthenium, 9,6 g Palladium und 9 g Iridium; nur beim Osmium, das am schwierigsten zu verflüchtigen ist, mußte ein Strom von 700 Amp. und 110 Volt angewandt werden; dann destillierten aus 150 g innerhalb fünf Minuten 29 g Metall ab. Merkwürdig erscheint, daß das leichter als Platin schmelzende Palladium sich bei der Temperatur des elektrischen Ofens nicht leichter flüchtig erweist als Platin und Rhodium. Auf der gekühlten Kupferröhre findet man nach Beendigung des Versuchs die destillierten Metalle in Form kleiner Kugeln, kristallinischer Blättchen oder, am häufigsten, in Gestalt mikroskopisch kleiner Kristalle wieder vor. Wie Kupfer und Gold lösen auch die Platinmetalle bei ihrem Siedepunkte Kohlenstoff auf, der sich beim Erkalten der Massen als Graphit ausscheidet.

Die nächsten Versuche, über die Moissan<sup>278)</sup> berichtet, beziehen sich auf die Destillation der Metalle der Eisengruppe Nickel, Eisen, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran.

Diese Metalle zeigen sehr verschiedene Siedepunkte; am leichtesten flüchtig ist das Mangan, dessen Destillation sich ohne jede Schwierigkeit vor der des Kalks vollzieht: ein Strom von 500 Amp. und 110 Volt verflüchtigt aus 150 g Mangan im Verlaufe von drei Minuten 38 g und während fünf Minuten 80 g. Dann folgt Nickel, das ruhig siedet und unter der Einwirkung eines Stromes von gleicher Intensität innerhalb neun Minuten vollständig abdestilliert. Von 150 g Chrom destillieren unter denselben Bedingungen innerhalb fünf Minuten gleichmäßig 38 g ab. Eisen läßt sich schon weit schwieriger zum Sieden bringen, da es mit großer Begierde Gase löst, die vor dem Siedepunkte des Metalls unter stürmischem Aufschäumen entweichen; mit stärkeren Strömen aber läßt es sich, besonders wenn das starke Schäumen vorüber ist, ganz gleichmäßig abdestillieren; im Verlaufe von zwanzig Minuten waren mit einem Strome von 1000 Amp. und 110 Volt aus 800 g Metall 400 g verflüchtigt. Uran siedet

bei noch höherer Temperatur als Eisen; ein Strom von 700 Amp. und 110 Volt muß fünf Minuten lang wirken, ehe die Destillation beginnt; dann sind von 150 g Metall 15 g verflüchtigt, während unter dem Einflusse eines Stromes von 900 Amp. und 110 Volt innerhalb neun Minuten 200 g Uran vollständig abdestillieren. Molybdän und Wolfram schließlich sind noch viel schwieriger zu destillieren; mit einem Strom von 700 Amp. und 110 Volt kann Molybdän innerhalb zehn Minuten überhaupt nicht zum Sieden gebracht werden; erst nach zwanzig Minuten hatten sich aus 150 g Metall 56 g verflüchtigt, und von der gleichen Menge Wolfram destillierten ebenfalls erst nach zwanzig Minuten und, als ein Strom von 800 Amp. und 110 Volt angewandt wurde, 25 g ab.

Die Dämpfe aller dieser Metalle wurden wieder auf der mit kaltem Wasser gekühlten Kupferröhre kondensiert; die erhaltenen kristallinischen Massen unterschieden sich abermals in nichts von den auf gewöhnlichem Wege entstehenden fein verteilten Metallen.

Auch ein Metalloid, das Titan, das Moissan selbst mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellt hatte<sup>279)</sup>, wird, wenn auch unter Schwierigkeiten, destilliert<sup>280)</sup>. 500 g Titan, mit einem Gehalte von 3,2% Kohlenstoff, entwickelten, im elektrischen Ofen mit einem Strom von 500 Amp. und 110 Volt erhitzt, erst nach vier Minuten Dämpfe; unter diesen Bedingungen konnten im Verlaufe von fünf Minuten 9, bzw. 11 g, innerhalb sechs Minuten aber 17 g abdestilliert werden, und bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 55 Volt waren nach sieben Minuten aus der gleichen Menge 110 g verflüchtigt. Nach Beendigung des Versuchs findet man die Oberfläche des im Tiegel geschmolzenen Titans mit Carbid und Kalk bedeckt vor; die Umgebung des Tiegels, der Ofen selbst und die Elektroden sind mit Titannitrid bedeckt, und auf dem kalten Kupferrohre hat sich neben Kalk und Titannitrid das destillierte Titan abgeschieden, das die gleichen Eigenschaften wie das geschmolzene besitzt.

Im Anschlusse an die mit O'Farrelley ausgeführten Versuche<sup>281)</sup> haben Moissan und Tosio Watanabe<sup>282)</sup> Legierungen von Silber mit Kupfer, Zinn und Blei im elektrischen Ofen erhitzt.

Die Destillation einer aus nahezu gleichen Teilen Silber und Kupfer bestehenden Legierung beginnt, wenn ein Strom von 500 Amp. und 110 Volt angewendet wird, nach fünfunddreißig Sekunden. In den ersten drei Minuten bleibt sich der relative Silbergehalt des Rückstandes ziemlich gleich; dann vermindert er sich nach sechs Minuten sehr rasch; die Masse wird immer reicher an Kupfer und enthält nach fünfzehn Minuten langem Erhitzen nur noch 3,62% Silber. Eine Legierung von 36,98% Silber und 64,04% Zinn beginnt zehn Sekunden, nachdem sie geschmolzen ist, zu destillieren; auch hier entweicht das Silber ziemlich schnell, denn nach zehn Minuten fanden sich in dem Rückstand neben 93,65% Zinn nur noch 2,93% Silber vor. Anders aber verhält sich eine Legierung von Silber und Blei. Ein Produkt, das aus 46,24% Silber und 52,95% Blei bestand, hinterließ nämlich nach  $2\frac{1}{2}$  Minuten andauerndem Erhitzen einen zum größten Teile, zu 96,81%, aus Silber bestehenden Rückstand.

Ihren Siedepunkten nach bilden also diese Metalle die Reihe: Blei, Silber Kupfer, Zinn.

In seiner letzten Mitteilung auf diesem Gebiete, auf dem Gebiete der Chemie der hohen Temperaturen überhaupt, in der einzigen Publikation, die Moissan persönlich für eine deutsche Zeitschrift verfaßt hat, beschreibt er<sup>283)</sup> Versuche über die Destillation von Nickel und Kobalt. Es war ja eine besonders interessante Frage, zu ergründen, ob diese beiden Elemente, deren Eigenschaften und Atomgewichte einander so nahe liegen, denselben oder einen verschiedenen Siedepunkt besitzen. Copeaux<sup>284)</sup> hatte kurz vorher nachgewiesen, daß der Schmelzpunkt des Kobalts bei 1530° und der des Nickels bei 1470° liegt, und Moissan beweist jetzt durch zahlreiche unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche, daß Kobalt auch weniger flüchtig ist als Nickel; mit einem Strom von 500 Amp. und 110 Volt destillierten innerhalb fünf Minuten ungefähr 56 g Nickel ab, während nur 20 g Kobalt übergingen.

Alle diese Versuche über die Destillation von Grundstoffen bei hohen Temperaturen führen Moissan dazu, eine wichtige, auch heute noch nicht entschiedene Frage, die nach der Temperatur unserer Sonne, zu berühren. Wir können nichts Besseres tun als den Forscher selbst seine Gedanken ausdrücken lassen<sup>285)</sup>:

„On sait quelles difficultés présente la détermination de la température de la surface solaire et combien les astronomes et les physiciens sont peu d'accord sur ce sujet.

„D'après Waterston, cette température serait de 9 à 10 millions de degrés, d'après le père Secchi de 1 à 2 millions, d'après Ericsson de 2 millions. Il est bien certain que ces températures parurent illogiques.

„Les expériences de Pouillet, de Soret, de Desains, puis la discussion de Vicaire fixèrent cette température du Soleil de  $1398^{\circ}$  à  $1700^{\circ}$  C. Les déterminations de la constante solaire de M. Crova s'ajoutèrent à celles de Pouillet, puis les expériences, poursuivies par notre confrère M. Violle, vinrent apporter sur ce point de nouvelles conclusions.

„Par deux méthodes différentes, M. Violle fut amené à conclure que la température moyenne probable de la surface solaire était comprise entre  $2000^{\circ}$  et  $3000^{\circ}$  C.<sup>286</sup>).

„Plus récemment, M. W.-L. Wilson vient de publier des recherches sur ce sujet. En appliquant à ses déterminations le coefficient de transmission de Langley, lorsque le Soleil est au zénith et en le comparant à celui de Rosetti, la température de la surface solaire serait de  $6085^{\circ}$  absolus. En admettant aussi que la perte due à l'absorption par l'atmosphère solaire fût de un tiers, la température du Soleil serait de  $6863^{\circ}$  absolus<sup>287</sup>).

„Sans avoir la prétention de résoudre une question aussi difficile, nos expériences y apportent cependant une modeste contribution.

„Aussitôt après sa découverte de l'analyse spectrale Kirchoff établit que le Soleil contenait du sodium, du calcium, du baryum, du magnésium, du fer, du chrome et du zinc. Plus tard, Angström et Thalen indiquèrent l'existence dans le Soleil de l'hydrogène, du manganèse, puis de l'aluminium; Sir Norman Lockyer, celle du calcium, du strontium, du cérium, du plomb et du potassium.

„Rowland, professeur à l'Université de Baltimore, reprenant l'étude du spectre solaire au moyen des réseaux, a relevé dans les rayons lumineux et ultra-violetts plus de 20 000 raies, dont un tiers environ présentait des coïncidences certaines avec les raies des éléments terrestres.

„Parmi ces coïncidences, les raies solaires les plus fortes ont

pu être identifiées avec celles des éléments qui forment la croûte terrestre. De sorte que Rowland a pu admettre que la Terre, portée à la température du Soleil, présentait à peu près le même spectre.

„Depuis ces recherches, d'autres corps ont été signalés dans l'atmosphère solaire, M. Hasselberg y a rencontré le tungstène. Les études spectroscopiques de Thalen, de Cornu, puis celles de M. Hasselberg, ont établi que le titane se rencontrait surtout dans les couches les plus basses de l'atmosphère solaire.

„Aujourd'hui, la méthode de l'analyse spectrale est assez sûre de ses résultats pour annoncer l'existence dans le Soleil de corps simples qui sont nommés avant même que nous ayons songé à les rechercher à la surface de la Terre. C'est ainsi que l'hélium, caractérisé par son spectre à la surface du Soleil par M. Janssen et par Sir Norman Lockyer, a été retrouvé dans un certain nombre de minéraux terrestres par Sir William Ramsay.

„Tous ces résultats nous démontrent donc que la Terre et le Soleil sont formés d'éléments communs. Cependant, nous ne devons pas oublier que le spectre solaire ne nous donne pas la composition moyenne du Soleil, mais seulement la composition de son atmosphère et des couches extérieures les plus voisines de sa surface.

„Cette étude spectrale de la chromosphère est poursuivie en ce moment au moyen de spectrographes enregistreur par M. Deslandres, à l'Observatoire de Meudon, par M. Hale, à Chicago, et par d'autres savants. Nous ne doutons pas qu'elle n'enrichisse la Science de faits nouveaux.

„Mais nous en savons cependant assez aujourd'hui pour conclure que la composition chimique des couches extérieures du Soleil est semblable à celle de la croûte terrestre.

De plus, il est bien vraisemblable que le Soleil, à cause même de la grande quantité de chaleur qu'il rayonne, ne peut être formé seulement de matières gazeuses et qu'il doit contenir un noyau solide ou liquide<sup>288</sup>). Nous venons d'amener à l'état gazeux, au moyen de l'arc électrique, tous les corps simples ou composés que l'on peut obtenir à la surface de la Terre. Or la température maximum de l'arc électrique a été mesurée par M. Violle et reconnue voisine de 3500°, A cette température, tous les corps connus sont donc gazeux et par suite la température

*du Soleil ne devrait pas s'élever au-dessus de 3500°. Mais, nos expériences ayant été faites à la pression atmosphérique, il va de soi que des pressions plus grandes pourront modifier les phénomènes d'ébullition des différents corps simples ou composés. Seulement ces températures seront loin d'atteindre les chiffres beaucoup trop élevés indiqués autrefois, et elles oscilleront vraisemblablement entre le chiffre de M. Wilson 6590° C. et ceux de M. Violle compris entre 2000° et 3000° C. en se rapprochant vraisemblablement de ces derniers.*“

Wie dem auch sein möge, mit berechtigtem Stolze konnte Moissan nach Beendigung dieser seiner Versuche sagen:

*„De cet ensemble de recherches, nous pouvons tirer la conclusion qu'il n'existe pas de corps réfractaires. Les composés qui subsistent à la température de l'arc électrique sont volatilisés. Parmi les métalloïdes, le carbone et le bore à température très élevée passent, à la pression ordinaire, de l'état solide à l'état gazeux. Le titane fond, puis distille. Tous les métaux, par une élévation de température suffisante, sont d'abord liquides, puis prennent l'état gazeux avec facilité.*

*„Ainsi se trouve justifiée cette phrase écrite par Buffon<sup>289)</sup>: «Selon moi, les substances les plus simples et les plus réfractaires ne résisteraient pas à cette action du feu, si l'on pouvait l'augmenter à un degré convenable.»“*

---

### **Gewinnung von Elementen im elektrischen Ofen.**

Die hohe Temperatur des elektrischen Ofens gestattete somit, Reaktionen, die man bisher wegen der Unzulänglichkeit der Wärmequellen für begrenzt gehalten hatte, zu erweitern<sup>290)</sup>.

Eine derartige Reaktion ist auch die, auf welche Moissan bereits bei seinen ersten Versuchen über die Verflüchtigung der Kieselsäure<sup>291)</sup> aufmerksam wurde. Setzte er nämlich das Experiment nicht bis zur vollständigen Vertreibung der Kieselsäure fort, so fand er im Kohlentiegel seines Ofens die charakteristischen Kristalle von Silicium vor. Kein Zweifel, das Oxyd kann also bei hohen Temperaturen durch Kohlenstoff reduziert werden. Noch deutlicher läßt sich diese unerwartete Tatsache dadurch beweisen, daß man eine Mischung von Bergkristall und Kohlenpulver in einem einseitig geschlossenen Kohlenzylinder im elek-

trischen Ofen stark erhitzt, denn dann enthält das Rohr nach dem Erkalten neben Kieselsäureflocken und Kohlenstoffsilicid etwa 28 bis 30 % kristallisiertes Silicium; aber nur sehr hohe Temperaturen ermöglichen diese Reduktion, andernfalls entzieht sich ein Teil des Siliciumdioxyds der reduzierenden Wirkung des Kohlenstoffs und findet sich nach Beendigung des Versuchs in Form von Kristallen oder von geschmolzenen kleinen Kugeln wieder vor.

Wie wertvoll diese interessante Beobachtung für einen Experimentator wie Moissan war, erkennen wir aus den davon ausgehenden zahlreichen einzigartigen Untersuchungen, deren Ergebnisse er in den Jahren 1893 bis 1906 veröffentlicht hat.

Mit Hilfe des elektrischen Ofens lehrt Moissan Oxyde, die man bisher nicht für reduzierbar hielt, mit Kohle zu reduzieren und mit Leichtigkeit Metalle, die man früher gar nicht oder nur mit großer Mühe gewinnen konnte, aus Schmelzflüssen zu erhalten. Es genügt, einen mit Kohle und dem zu reduzierenden Oxyde angefüllten Kohlentiegel in dem mit Magnesiumoxyd ausgefütterten Ofen aus gebranntem Kalk oder aus Kalkstein zu erhitzen oder, falls es sich um die Darstellung leichter flüchtiger Metalle wie Calcium, Strontium oder Baryum handelt, den Röhrenofen zu verwenden. Im letzteren Falle arbeitet man in einem Wasserstoffstrom, der die Metaldämpfe mitführt und die geschmolzenen Metalle selbst in einer gekühlten Vorlage abgibt. Es ist natürlich, daß fast alle so dargestellten Produkte verschiedene Mengen von Kohlenstoff enthalten; aber Moissan hat den Weg gewiesen, auf dem die meisten Metalle — nur wenige wurden niemals ganz rein erhalten — von dieser Verunreinigung befreit werden können.

Des Forschers erste Versuche<sup>292)</sup> bezwecken die Darstellung von Uran, das früher schon, besonders von Pélilot<sup>293)</sup> und von Clemens Zimmermann<sup>294)</sup> durch Reduktion des Chlorids mittels Kalium oder Natrium bereitet, aber nicht vollkommen rein erhalten worden war. Moissan glüht Uranyl nitrat, reduziert das hierbei entstehende Oxydgemisch mit Kohle durch einen Strom von 450 Amp. und 60 Volt und erhält so in wenigen Augenblicken einen sehr harten, aus Uran und 0,1 bis 13,5 % Kohlenstoff bestehenden Metallregulus, der bei gewöhnlicher Temperatur Wasser langsam zersetzt und in feiner Verteilung

an der Luft wie pyrophorisches Eisen verglimmt. Wenig später<sup>295)</sup> zeigt er, wie man das kohlenstoffarme Material dadurch, daß man es mit grünem Uranoxyd bedeckt und mehrere Stunden lang in einem Schmiedeofen erhitzt, leicht in reines Metall verwandeln kann; gleichzeitig weist er einen neuen Weg, auf dem man direkt zu reinem Uran gelangen kann. Er hat nämlich gefunden, daß Natriumchlorid und Uranchlorid bei dunkler Rotglut sich zu einer apfelgrün gefärbten Verbindung  $\text{UrCl}_4, 2 \text{NaCl}$  vereinigen, die die bekannten unangenehmen Eigenschaften des Uranchlorids nicht mehr besitzt; das Produkt ist nicht hygroskopisch und läßt sich leicht, ohne Zersetzung zu erleiden, im Schmelzflusse erhalten. Diese Verbindung eignet sich in vortrefflicher Weise zur Darstellung von reinem Uran, denn sie läßt sich sowohl leicht mit Natrium reduzieren als auch bequem durch den elektrischen Strom zerlegen. Nach dem letztgenannten Verfahren wird das Metall besonders rein und sogar kristallisiert erhalten.

Reines Uran ist vollständig weiß und weniger bläulich gefärbt als Eisen, dem es sich in seinen allgemeinen Eigenschaften nähert; wie jenes läßt es sich feilen, härten, oxydieren und karburieren. Das fein gepulverte Metall verbrennt im Sauerstoffstrome schon bei  $170^\circ$ , wird von den Halogenwasserstoffsäuren bei Rotglut energisch angegriffen und zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur; es besitzt eine ausgesprochene Verwandtschaft zum Stickstoff, die sich schon darin äußert, daß das Metall stets stickstoffhaltig ist, wenn es nicht in einem indifferenten Gase bereitet wurde. Vollständig eisenfreies Uran zeigt keine Einwirkung auf die Magnetnadel und läßt sich im elektrischen Ofen viel leichter verflüchtigen als Eisen.

Die ersten Versuche über die Darstellung von Mangan stammen ebenfalls aus dem Jahre 1893<sup>296)</sup>. Durch Reduktion eines Gemisches von reinem Manganooxyd und Kohle erhält Moissan mit einem Strome von 300 Amp. und 60 Volt in fünf bis sechs Minuten, mit einem Strom von 100 Amp. und 50 Volt aber erst in zehn bis fünfzehn Minuten einen Regulus von kohlenstoffhaltigem Mangan, dessen Kohlenstoffgehalt, je nachdem ein Überschuß von Oxyd oder von Kohle angewandt wird, zwischen 4 und  $14,6\%$  schwankt. Das kohlenstoffarme Produkt verändert sich an der Luft nicht, aber die mehr Kohlen-

stoff enthaltenden Präparate werden schon durch geringe Mengen von Feuchtigkeit unter Entwicklung von Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Im Jahre 1896 erfahren wir<sup>297</sup>), daß man das Rohmangan leicht reinigen kann, wenn man es in einer Hülle von Manganooxyd im Schmiedeofen erhitzt. Das reine Metall ist weich, läßt sich leicht feilen und ritzt Glas nicht.

Zur technischen Darstellung des Metalls geht man von Braunstein aus, den man zuvor im Perrot-Ofen ausglüht und dann mit Kohle gemischt der Einwirkung eines Stromes von 500 Amp. und 50 Volt unterwirft; man erhält so in vorzüglicher Ausbeute ein durchschnittlich 90 % Mangan enthaltendes Rohprodukt, das sich in der oben beschriebenen Weise leicht von den Verunreinigungen, Kohlenstoff und Silicium, befreien läßt.

Gleichzeitig mit dem Rohmangan hat Moissan im Jahre 1893 zuerst kohlenstoffhaltiges, ferner aber auch reines Chrom gewonnen<sup>298</sup>). Ein Strom von 350 Amp. und 50 Volt reduziert in acht bis zehn Minuten, ein Strom von 30 Amp. und 50 Volt in dreißig bis vierzig Minuten ein Gemisch von Chromoxyd und Kohle zu einem im äußersten Falle 8,6 bis 11,9 % Kohlenstoff enthaltenden Regulus, der beim nochmaligen Erhitzen mit Chromoxyd im elektrischen Ofen in kohlenstoffreies Chrom übergeht.

Kurze Zeit danach zeigt Moissan<sup>299</sup>), nachdem er sich im Laboratorium 20 kg Chrom dargestellt hat, daß man so zwar den gesamten Kohlenstoff entfernen kann, aber doch kein reines Produkt erhält; das Metall ist nämlich „gebrannt“. Er versucht infolgedessen das Rohmaterial durch Erhitzen mit Kalk vom Kohlenstoff zu befreien und erreicht seine Absicht auch zum größten Teile; denn jetzt enthält das Metall nur 1,5 bis 1,9 % Kohlenstoff und kristallisiert leicht. Im elektrischen Ofen vollzieht sich aber, wenn das Chrom genügend rein ist und etwas länger erhitzt wird, eine zweite, der ersten entgegengesetzte Reaktion: das gesamte Metall wird unter der Mitwirkung des geschmolzenen Kalks und der Ofengase in ein prächtig kristallisierendes Doppeloxyd von Chrom und Calcium übergeführt. Jetzt weiß Moissan, welchen Weg er einzuschlagen hat, um zu reinem Chrom zu gelangen; er formt aus diesem leicht herstellbaren Doppeloxyde in der Höhlung seines Kalkofens einen Mantel und schmilzt in dessen Mitte das kohlenstoffarme Rohmaterial noch einmal. Nun erhält er ein glänzendes Metall,

das sich leicht polieren und feilen läßt: es ist reines Chrom, das keine Spur von Kohlenstoff mehr enthält.

Das reine Chrom ist an der Luft unveränderlich, ohne Einwirkung auf die Magnetnadel und ritzt Glas nur schwierig. Es verbrennt im Knallgasgebläse z. T. unter glänzendem Funken-sprühen und ist schwerer schmelzbar als das rohe Chrom und Platin; im elektrischen Ofen erst schmilzt es zu einer glänzenden, beweglichen, dem Quecksilber ähnlichen Flüssigkeit. Chemisch ist es außerordentlich reaktionsfähig; es verbindet sich bei höherer Temperatur mit Sauerstoff, Schwefel, Silicium und Bor, es zerlegt in der Hitze Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff, wird durch verdünnte Säuren in der Wärme angegriffen und von Alkalinitraten bei dunkler Rotglut energisch oxydiert. Besonders schön wirkt sein Verhalten gegen geschmolzenes Kaliumchlorat, denn das reine Chrom bewegt sich auf der flüssigen Masse unter glänzender Feuererscheinung wie Kalium auf Wasser.

Aus dem Chromeisenstein hat Moissan<sup>300)</sup> unter den oben erwähnten Bedingungen eine geschmolzene, vollkommen homogene Legierung von Eisen und Chrom erhalten, die sich zur technischen Darstellung von Alkalichromaten eignet; sie verwandelt sich nämlich beim Eintragen in schmelzendes Kaliumnitrat in ein Gemenge von Alkalichromat und Eisenoxyd, die durch Wasser leicht zu trennen sind.

Auch Wolfram<sup>301)</sup> kann im elektrischen Ofen leicht und in beliebig großen Mengen gewonnen werden. Es genügt, ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle mit einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt zu erhitzen, um schon nach kurzer Zeit eine Metallschmelze zu erhalten. Wendet man einen Überschuß von Wolframsäure an, so ist das Metall direkt rein, doch zieht es Moissan zunächst vor, ein schwach kohlenstoffhaltiges Produkt darzustellen und dieses durch Zusammenschmelzen mit überschüssiger Wolframsäure vom Kohlenstoff zu befreien. Später<sup>302)</sup> hat er ein Verfahren mitgeteilt, nach dem man sofort zum reinen Metall gelangen kann. Mischt man aber die Wolframsäure mit viel überschüssiger Kohle und wendet man noch stärkere Ströme an, so gelingt es, bis 18,8% Kohlenstoff in die Wolframschmelze einzuführen.

Das reine Metall ist hart und glänzend, läßt sich leicht

polieren und feilen, zeigt auf die Magnethadel keine Einwirkung und schmilzt bei höherer Temperatur als Chrom und Molybdän. Es reagiert mit Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung und Bildung eines flüchtigen Fluorids, verbindet sich mit Silicium und Bor beim Erhitzen zu kristallinischen Verbindungen, zerlegt Kohlendioxyd schon bei  $1200^{\circ}$  und wird durch ein Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure rasch gelöst. Schwefelsäure, Salzsäure sowie Flußsäure allein zeigen dagegen wenig Einwirkung. Durch Oxydationsmittel, wie Bleidioxyd oder geschmolzenes Kaliumchlorat, wird gepulvertes Wolfram unter Feuererscheinung angegriffen; geschmolzenes Natriumkarbonat bewirkt langsam, ein Gemenge von diesem mit Natriumnitrat schnell Auflösung des Metalls.

Mit der Darstellung des Molybdäns, das zuerst im Jahre 1792 von Hjelm<sup>303</sup>) bereitet worden war, hatten sich vor Moissan schon viele ausgezeichnete Forscher, namentlich Berzelius<sup>304</sup>), Wöhler<sup>305</sup>), Debray<sup>306</sup>), Loughlin<sup>307</sup>) und Rammelsberg<sup>308</sup>), eingehend beschäftigt; rein war aber das Metall trotz aller Verschiedenheit der angewandten Methoden niemals erhalten worden.

Auch Moissan<sup>309</sup>) gelang es bei seinen ersten, im Jahre 1893 mitgeteilten Versuchen noch nicht, reines Molybdän durch Erhitzen des mit Kohle gemengten Dioxyds im elektrischen Ofen zu gewinnen; das Reaktionsprodukt enthielt stets Kohlenstoff, dessen Gehalt bis zu 10% betrug. Erst als er<sup>310</sup>) 1895 einen Überschuß des Dioxyds und einen Strom von 800 Amp. und 60 Volt anwandte, bestand der Regulus aus reinem Metall; allerdings darf die Reduktion nicht länger als sechs Minuten dauern, sonst wird das Molybdän flüchtig, greift den Tiegel an und sättigt sich mit Kohlenstoff.

Das reine Metall ist so leicht dehnbar wie Eisen; es läßt sich feilen und polieren, in der Wärme schmieden und ritzt weder Glas noch Quarz. Erhitzt man es mit Kohlenstoff, so wird es zementiert und liefert durch Härten einen Stahl, der bedeutend härter ist als reines Molybdän. Beim Erhitzen an der Luft oder im reinen Sauerstoffstrom verandelt sich das reine Metall ausschließlich in Molybdänsäure. In kompakten Stücken wird es von Fluor nicht angegriffen, in Pulverform aber ohne Feuererscheinung in ein flüchtiges Fluorid verandelt:

mit Ausnahme von Jod reagieren die anderen Halogene mit Molybdän beim Erhitzen, und Bor und Silicium vereinigen sich mit dem Metall bei der Temperatur des elektrischen Ofens zu kristallinen Verbindungen.

Alle die bisher angestellten Versuche waren relativ leicht auszuführen gewesen; der Darstellung von Vanadin aber<sup>311)</sup> stellten sich die größten Schwierigkeiten in den Weg.

Das gelbbraun gefärbte, ziemlich leicht schmelzbare Oxyd, das Moissan durch Glühen von Ammoniummetavanadat erhält und mit Kohlenpulver mischt, läßt sich unter den bisher eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht reduzieren. Man muß den Lichtbogen in dem Pulver selbst übergehen und zwanzig Minuten wirken lassen, um wenigstens an der Oberfläche kleine Metallkörner von kaum Linsengröße zu erhalten. Erst eine Maschine von 150 Pferdekraften, die einen Strom von 1000 Amp. und 70 Volt lieferte, war imstande, vollständige Reduktion zu bewirken; aber das Reaktionsprodukt stellte nur mit 25% Kohlenstoff verunreinigtes Vanadin dar.

1896 hat dann Moissan<sup>312)</sup> auf außerordentlich mühsamem Wege aus vanadinführender Kohle reines Vanadinsäureanhydrid bereitet und dieses mit Kohle gemischt durch einen Strom von 1000 Amp. und 60 Volt unter Einleiten von Wasserstoff in seinem Röhrenofen reduziert. So gewinnt er ein nur noch 4,4 bis 5,3% Kohlenstoff enthaltendes Rohmetall, das in allen seinen Eigenschaften mit dem von Roscoe<sup>313)</sup> aus Vanadinchloriden und Wasserstoff, bezw. Natrium erhaltenen Vanadin übereinstimmt.

Trotzdem es so hoch schmilzt, vermag Vanadin<sup>314)</sup> doch bei der Temperatur des elektrischen Ofens leicht Legierungen zu bilden. Durch Erhitzen eines Gemenges von Ferrioxyd, Vanadinsäureanhydrid und Kohle im elektrischen Ofen erhält Moissan eine Legierung mit 18,16% Vanadin, 72,96% Eisen und 8,35% Kohlenstoff, die spröde ist, sich aber noch feilen läßt. Mit Kupferoxyd gewinnt er einen gut geschmolzenen, bronzefarbenen Metallregulus, der 3,38% Vanadin neben 96,52% Kupfer enthält, sich sehr leicht feilen und schmieden läßt und eine größere Härte besitzt als Kupfer allein. Eine Legierung von Vanadin mit Aluminium läßt sich leicht dadurch herstellen, daß man auf die Oberfläche von Aluminium, das in einem

Tontiegel geschmolzen ist, ein Gemenge von Vanadinsäureanhydrid und Aluminiumfeile streut: unter glänzender Feuererscheinung tritt die Bildung einer 2,5% Vanadin enthaltenden Legierung ein, die geringe Härte zeigt und sich leicht schmieden und feilen läßt. Alle Versuche, Silber mit Vanadin zu legieren, verliefen aber erfolglos.

Im Jahre 1894 berichtet Moissan, nachdem er kurz vorher<sup>315)</sup> die Verunreinigungen, die das käufliche, nach dem Verfahren von Sainte-Claire Deville<sup>316)</sup> dargestellte Aluminium enthält, nachgewiesen und bestimmt hat, über neue, interessante Versuche. Er zeigt, daß Tonerde, die man bisher zu den durch Kohlenstoff nicht reduzierbaren Oxyden gerechnet hatte, bei den höchsten im elektrischen Ofen erreichbaren Temperaturen durch Kohle verändert wird<sup>317)</sup>. Bringt man reine Korundkristalle in einem Schiffchen in die Mitte der Kohlenröhre des elektrischen Ofens, und erhitzt man sie mit einem Strome von 1200 Amp. und 80 Volt, so wird das Aluminiumoxyd binnen wenigen Minuten verflüchtigt. Das vollständig in Graphit verwandelte Schiffchen enthält keine Spur von Asche, und auf beiden Seiten des Rohres findet man einen kristallinen Filz von Graphit und Tonerde und darüber kleine Kügelchen von metallischem Aluminium. Erhitzt man Tonerde in einem einseitig geschlossenen Kohlenrohre mit einem Strome von 300 Amp. und 65 Volt, so entweichen aus der Röhre reichlich Dämpfe, die sich nach der Verdichtung als Aluminiumoxyd erweisen; nur an dem am stärksten erhitzten Boden der Röhre findet man ein Gemenge von Aluminium und einem Aluminiumcarbid. Diese Versuche beweisen, daß Tonerde im elektrischen Ofen mit Kohle geschmolzen werden kann, ohne Reduktion zu erleiden, daß letztere aber sofort erfolgt, wenn die Dämpfe beider Substanzen auf noch höhere Temperaturen erhitzt werden. Von dem metallischen Aluminium, das sich dann bildet, verbindet sich jedoch ein Teil sofort mit dem Kohlenstoff.

Weitere Untersuchungen<sup>318)</sup> lehren, daß elektrolytisch dargestelltes Aluminium außer Kohlenstoff und Stickstoff meist noch eine Verunreinigung, nämlich Natrium, enthält; das Natrium ist es besonders, das den schädlichen Einfluß auf die Eigenschaften der aus dem Metalle dargestellten Legierungen aus-

übt. Mit der Entdeckung<sup>319)</sup> aber, daß Vanadin sich im elektrischen Ofen leicht mit Aluminium legieren läßt, hat Moissan zugleich ein neues Verfahren, wertvolle Legierungen mit Leichtigkeit zu bereiten, geschaffen<sup>320)</sup>.

Die Methode ist vielfacher Anwendung fähig. Wirft man ein aus Aluminiumfeilspänen und dem zu reduzierenden Metalloxyde bestehendes Gemisch auf schmelzendes Aluminium, so verbrennt ein Teil des Aluminiums an der Oberfläche des Bades und entwickelt dadurch so viel Wärme, daß die widerstandsfähigsten Oxyde reduziert werden: das dabei aus dem Oxyde entstehende Metall geht kontinuierlich in das geschmolzene Aluminium über und legiert sich mit ihm.

Auf diese einfache Weise, also ohne Anwendung irgend eines Flußmittels, wodurch nur Verunreinigungen in das Bad gelangen würden, stellt Moissan die verschiedenartigsten Legierungen von Aluminium mit Nickel, Molybdän, Wolfram, Uran und Titan dar. Es gelingt ihm sogar Produkte zu gewinnen, die bis zu 75% Wolfram enthalten. Diese verschiedenen Legierungen sind von außerordentlich großem, nicht allein wissenschaftlichen, sondern auch praktischen Interesse, denn sie gestatten, die schwerschmelzbaren Metalle mit anderen, auch niedrigerer schmelzenden zu vereinigen.

Es ist bekannt, daß geschmolzenes Kupfer z. B. nur geringe Mengen von metallischem Chrom zu lösen vermag. Dagegen wird eine Legierung von Aluminium und Chrom von schmelzendem Kupfer in allen Verhältnissen aufgenommen. Es bildet sich dabei eine aus den drei Metallen bestehende Masse, aus der das Aluminium, wie Moissan lehrt, leicht dadurch entfernt werden kann, daß man die Schmelze mit einer dünnen Schicht von Kupferoxyd bedeckt. Das Kupferoxyd löst sich und verbrennt das Aluminium; die dabei gebildete Tonerde scheidet sich auf der Oberfläche des Bades aus<sup>321)</sup>.

Die interessanten Beobachtungen, die Moissan bei der Reduktion von Uranoxyd, Kieselsäure und Vanadinsäure gemacht hatte, veranlaßten ihn Ende des Jahres 1894 dazu, Titan darzustellen<sup>322)</sup>, das man bisher nur in Form eines sehr wenig reinen Pulvers erhalten hatte. Berzelius<sup>323)</sup> hatte versucht, Kaliumtitanfluorid mit Kalium zu reduzieren, und war dabei zu einem rötlich gefärbten Pulver gelangt, das später von Wöhler und Sainte-

Claire-Deville<sup>324</sup>) als Titanitrid erkannt wurde. Wöhler<sup>325</sup>) hatte teils allein, teils gemeinschaftlich mit Sainte-Claire-Deville<sup>326</sup>) Kaliumtitanfluorid mit Natrium im Wasserstoffstrome reduziert und ein grau gefärbtes Pulver erhalten, während Kern<sup>327</sup>) durch Überleiten von Titanchloriddampf über Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre eine pulverförmige Masse gewann, die Wasser erst bei 500° zersetzte.

Moissan's erste Versuche zeigen, daß man beim Erhitzen von Titansäure im Kohlentiegel mit einem Strome von 100 Amp. und 50 Volt ein indigoblau gefärbtes Titanoxyd, mit einem Strome von 300 bis 350 Amp. und 70 Volt dagegen eine bronze-gelb gefärbte Masse des von Friedel und Guerin beschriebenen<sup>328</sup>) Titanitrids erhält. Zur Gewinnung von Titan müssen daher höhere Temperaturen, bei denen das Nitrid nicht mehr beständig ist, erzeugt werden; gleichzeitig muß man aber auch das zu reduzierende Oxyd im Überschusse verwenden, um die Bildung eines wohldefinierten Carbids zu verhindern. Mit Strömen von 1000 Amp. und 60 Volt, bezw. mit solchen von 2200 Amp. und 60 Volt erhält Moissan aus einem Gemenge von sorgfältig bereiteter Titansäure und wenig Kohle ein Rohprodukt, dessen Kohlenstoffgehalt sich dadurch, daß man es noch einmal mit Titansäure gemischt im elektrischen Ofen mit gleich starken Strömen erhitzt, bis auf etwa 2% entfernen läßt. Vollständig frei von Kohlenstoff konnte kein Präparat erhalten werden.

Das so gewonnene Titan stellt eine geschmolzene Masse von glänzend weißem Bruche dar, die Bergkristall und Stahl leicht ritzt, selbst aber mühelos gepulvert werden kann. Das Produkt verbrennt im Sauerstoff-, Chlor- und Bromstrome, verbindet sich mit Stickstoff schon bei etwa 800° und im elektrischen Ofen mit Silicium und Bor zu kristallisierten Verbindungen von der Härte des Diamanten. Konzentrierte kochende Salzsäure entwickelt mit Titan langsam Wasserstoff, Salpetersäure bildet nach und nach Titansäure, verdünnte Schwefelsäure löst das Produkt beim Erwärmen leicht unter Bildung einer violett gefärbten Flüssigkeit, und Oxydationsmittel, wie geschmolzene Nitrate oder Chlorate, greifen Titan heftig an.

Im Anschlusse an später noch zu besprechende Untersuchungen über das Thoriumcarbid<sup>329</sup>) beschäftigen sich Moissan

und A. Étard<sup>330</sup>) mit der Darstellung von Thorium, das man rein bisher auch noch nicht erhalten hatte. Berzelius<sup>331</sup>), Chydenius<sup>332</sup>) und L. F. Nilson<sup>333</sup>) hatten durch Erhitzen von Thoriumchlorid, Kaliumthoriumchlorid oder -fluorid mit Natrium oder Kalium grau gefärbte, mehr oder weniger Oxyd enthaltende Pulver gewonnen, und L. Troost<sup>334</sup>) war bei der Reduktion von Thoriumoxyd mit Zuckerkohle durch Ströme von 30 bis 45 Amp. und 70 Volt zu einer kohlenstoffhaltigen Schmelze gelangt, die an der Luft wie gebrannter Kalk aufschwoll.

Moissan und Etard erhitzen im elektrischen Ofen ein Gemisch von Thoriumoxyd und Zuckerkohle im Verhältnisse  $\text{ThO}_2 : 2 \text{C}$  mit einem Strome von 900 Amp. und 50 Volt und erhalten eine Schmelze von metallisch glänzendem Bruche, die aber noch etwa 7% Kohlenstoff enthält und infolge einer Beimengung von Thoriumnitrid etwas gelber gefärbt ist als Titan. Die Masse ist sehr hart, ritzt Glas, wirkt aber auf Quarz nicht ein; sie verbrennt beim Erhitzen in Sauerstoff, Chlor, Brom- und Joddampf und fängt Feuer, wenn man sie auf geschmolzenes Kaliumchlorat wirft. In Berührung mit kaltem Wasser entwickelt diese Thoriumschmelze langsam ein Gas, das viel Wasserstoff und daneben Acetylen, Aethylen und Homologe sowie Methan enthält.

Einige Jahre später hat sich Moissan nochmals bemüht, Thorium rein darzustellen und, da das Oxyd so wenig zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hatte, die Versuche seiner Vorgänger wiederholt. In Gemeinschaft mit Martinsen<sup>335</sup>) beschäftigt er sich zunächst eingehend mit der Reindarstellung und den Eigenschaften von wasserfreiem Thoriumchlorid und -bromid, die durch Erhitzen von Thoriumcarbid oder besser der oben genannten metallreichen Thoriumschmelze im Chlorstrome, bezw. Bromdampfe und Sublimation der Reaktionsprodukte in Gestalt schwach radioaktiver, durchsichtiger Kristalle oder weißer Kristallmassen erhalten werden. Beide Halogenide haben die unangenehme Eigenschaft, im geschmolzenen oder dampfförmigen Zustande Glas und Porzellan anzugreifen, und lassen sich daher nur unter großen Schwierigkeiten rein darstellen. Die nun gemeinsam mit Hönigschmid<sup>336</sup>) angestellten, mit größter Sorgfalt ausgeführten Versuche zeigen, daß sich durch Reduktion von wasserfreiem Thoriumchlorid oder von Kalium-

thoriumchlorid niemals reines Metall erhalten läßt; das Thorium ist stets mit Oxyd verunreinigt, dessen Gehalt unter 3% nicht zu bringen ist. Moissan und Hönigschmid unterwerfen dann ein Gemenge von Thorium- und Kaliumchlorid der Schmelzelektrolyse. Auch dies Verfahren führt nicht zum Ziele, denn das so gewonnene Metall ist infolge der unvermeidlichen Beschädigung der Glas- und Porzellangefäße sowie der Einwirkung der Luft mit Oxyd verunreinigt; das Aussehen des häufig in gut ausgebildeten Kristallen erhaltenen Materials läßt indessen darauf schließen, daß das in dem flüssigen Bade enthaltene Oxyd sich gleichsam mechanisch zwischen die Metallteilchen im Augenblicke ihrer Abscheidung eingeschoben hat. Wenn aber das oxydhaltige Metall im Kohlentiegel des elektrischen Ofens mit Oxyd und einem Kohlendeckel bedeckt vorsichtig zwei Minuten lang mit einem Strome von 400 Amp. und 110 Volt erhitzt wurde, dann konnten in einigen vorläufigen Versuchen einige Metallkugeln von reinem Thorium isoliert werden.

Im Jahre 1901 hat sich Moissan<sup>337)</sup> mit der Darstellung von Niob beschäftigt, das nach den bisher bekannt gewordenen Verfahren von Marignac<sup>338)</sup>, Blomstrand<sup>339)</sup> und Roscoe<sup>340)</sup> nur wasserstoffhaltig gewonnen werden konnte.

Moissan geht von einem amerikanischen Niobit aus, aus dem er nach einem neuen Verfahren Niobsäure gewinnt, indem er das fein gepulverte Material mit Zuckerkohle gemischt im elektrischen Ofen mit Strömen von 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt und so vom Mangan und dem größten Teile des Eisens und Siliciums befreit; die Schmelze wird in Flußsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Kaliumfluorhydrat versetzt und das sich ausscheidende Gemenge von Kaliumfluortantalat und -fluoroxyniobat nach dem Verfahren von Marignac getrennt. Die aus dem reinem Kaliumfluoroxyniobat erhaltene Niobsäure wird nun mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen drei Minuten lang der Einwirkung eines Stromes von 600 Amp. und 50 Volt ausgesetzt. So entsteht eine homogene Schmelze, die nach dem Erkalten an den Bruchstellen Metallglanz zeigt und sowohl Glas als auch Quarz ritzt. Die Masse schmilzt bei über 1800° liegenden Temperaturen, besteht aber nicht aus vollkommen reinem Niob, sondern enthält 2,5 bis 3,4% Kohlenstoff chemisch gebunden. Diese Niobschmelze wird durch Säuren kaum verändert und

durch Wasserdampf selbst bei Rotglut nicht angegriffen; sie besitzt bemerkenswerte reduzierende Eigenschaften und verbrennt im Sauerstoffströme mit Leichtigkeit. Das Niob selbst scheint sich in der Gesamtheit seiner chemischen Eigenschaften mehr dem Bor und dem Silicium als den Metallen zu nähern.

Das bei der Aufarbeitung des Niobits als Nebenprodukt erhaltene Kaliumfluortantalat verwendet Moissan<sup>343)</sup> zur Darstellung von reiner Tantalsäure und von Tantal. Dieses Element war ebenfalls bisher trotz der Bemühungen von Berzelius<sup>344)</sup>, H. Rose<sup>345)</sup> und Marignac<sup>346)</sup> noch niemals rein erhalten worden.

Moissan erhitzt ein Gemenge von Tantalsäure mit Zuckerkohle zehn Minuten lang im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 800 Amp. und 60 Volt und erhält so eine metallglänzende Schmelze von kristallinischem Bruche, die im günstigsten Falle noch 0,5% Kohlenstoff enthält. Dieses somit ziemlich reine Tantal ritzt Glas und Bergkristall, verbrennt in Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Chlor bei 250°, reagiert mit Brom erst bei dunkler Rotglut und wird von Jod bei 600° noch nicht angegriffen. Auch das Tantal besitzt bemerkenswerte reduzierende Eigenschaften und ähnelt in diesen dem Niob sehr; es scheint eher zu den Metalloïden als zu den Metallen zu rechnen sein.

---

## Untersuchungen über Carbide, Silicide und Boride.

Als Moissan zum ersten Male einen blinden Versuch mit seinem elektrischen Ofen anstellte, beobachtete er eine merkwürdige Tatsache<sup>345)</sup>.

*„Si la température atteint 3000°, la matière même du four, la chaux vive fond et coule comme de l'eau. A cette température le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium et le métal se dégage en abondance; il s'unit avec facilité aux charbons des électrodes pour former un carbure de calcium, liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir.“*

Ein Carbid! Wohl wußte man seit vielen Jahren, daß gewisse Metalle im Schmelzflusse wechselnde Mengen von Kohlenstoff zu lösen vermögen, aber von wohldefinierten, kristalli-

sierten Metall-Kohlenstoff-Verbindungen hatte man nur sehr wenig Kenntnis; man betrachtete vielmehr, ausgehend vom Eisen-carbid, alle diejenigen Produkte als Carbide, die sich durch Auflösen von Kohlenstoff in einem großen Überschusse irgend eines geschmolzenen Metalls bildeten. Mit den bis zum Jahre 1892 in wissenschaftlichen Laboratorien gebräuchlichen und für Zwecke der Forschung verwendeten Heizquellen war es unmöglich, kristallisierte chemische Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen darzustellen. Die mit allen diesen Öfen, selbst mit den besten, erreichbare Hitze war für solche Zwecke immer noch unzureichend. Moissan aber vermochte jetzt mit seinem elektrischen Ofen Temperaturen von 3000° und darüber mit Leichtigkeit zu erreichen. Er, der die Chemie der hohen Temperaturen geschaffen hatte, der Meister selbst bearbeitet auch dieses neue Gebiet der Metallcarbide und begründet die Industrie des Acetylens. Wohl ahnt er selbst, welch' große wirtschaftliche Erfolge diese seine Untersuchungen nach sich ziehen werden, — aber diese Erfolge locken ihn nicht. Er dient nur der Wissenschaft, er überläßt es gern anderen, seine Entdeckungen später industriell zu verwerten, und findet seine höchste Befriedigung darin, eine neue Klasse von Verbindungen entdeckt zu haben, mit denen die Chemiker fortan rechnen müssen!

*„Les résultats fournis par ces recherches sont aussi curieux par les applications que l'industrie pourra en tirer qu'au point de vue de la classification des différents corps simples. Les carbures en effet qui, autrefois, étaient regardés comme des composés mal définis, possèdent des propriétés nouvelles, si tranchées, qu'elles apporteront un puissant appui à la classification des éléments par groupes naturels et que, dès aujourd'hui, les chimistes se verront forcés d'en tenir compte<sup>346)</sup>.“*

Im Jahre 1862 hatte Berthelot in seiner klassischen Arbeit „Recherches sur l'acétylène“<sup>347)</sup> die Eigenschaften des Acetylens, das er aus Acetylenkupfer und Salzsäure gewann, beschrieben. Gegen Ende desselben Jahres zeigte Woehler<sup>348)</sup>, daß man bei der Einwirkung von Kohlenstoff auf eine Aluminium-Zink-Legierung ein schwarzes, überschüssigen Kohlenstoff enthaltendes Pulver gewinnen kann, das mit kaltem Wasser ein Gemenge von Gasen, darunter auch Acetylen, entwickelt. Maquenne<sup>349)</sup> stellte im Jahre 1892 mit Hilfe von Magnesium aus Baryum-

karbonat pulverförmiges Baryumcarbid dar, das durch Wasser unter Bildung von Acetylen zersetzt wurde, vermochte aber eine dieselben Eigenschaften besitzende Calciumverbindung nicht zu erhalten, denn er sagt am Schlusse seiner Abhandlung: „*Je ferai remarquer, en terminant, que le carbonate de baryum est le seul des composés alcalino-terreux qui puisse se transformer en carbure sous l'action du magnésium; les autres, et surtout le carbonate de calcium, ne sont qu'incomplètement attaqués et donnent alors, quand on les traite par l'eau, un mélange d'hydrogène et d'acétylène peu riche*“. Wenig später, im Jahre 1893, teilte Morris W. Travers<sup>350)</sup> mit, daß er aus einem Gemenge von trockenem Calciumchlorid, gepulverter Gaskohle und metallischem Natrium bei heller Rotglut eine graugefärbte Masse erhalten habe, die durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt werde. Im gleichen Jahre wurde auch noch ein Patent<sup>351)</sup> veröffentlicht, in dem Thomas Wilson kurze, wissenschaftlich aber wertlose Angaben über die Bereitung eines Calciumcarbids machte.

Da erscheinen Moissans erste Abhandlungen über die kristallisierten Carbide der Erdalkalimetalle. Welch' ungeheuren Fortschritt diese und weitere Arbeiten des genialen Forschers auf dem von ihm neu erschlossenen Gebiete für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie bedeuten, das zeigt die chemische Literatur bis auf unsere Tage!

Zur Darstellung von Calciumcarbid,  $\text{CaC}_2$ , erhitzt Moissan<sup>352)</sup> im Kohlentiegel ein möglichst inniges Gemisch von 12 Teilen Marmorkalk und 7 Teilen Zuckerkohle im elektrischen Ofen fünfzehn Minuten lang mit Strömen, deren Intensität je nach der Menge des zu reduzierenden Gemenges zwischen 350 Amp. und 70 Volt und 1000 Amp. und 60 Volt schwanken. Auch Calciumkarbonat kann verwendet werden. In beiden Fällen stellt das Reduktionsprodukt eine schwarze homogene Masse dar, die geschmolzen war und vollkommen die Gestalt des Tiegels angenommen hat. Eine eingehende, speziell für industrielle Zwecke angestellte Untersuchung lehrt, daß ein Überschuß von Kohlenpulver zu vermeiden ist, da der geschmolzene Kalk dann nicht in angemessener Weise auf den Kohlenstoff zu wirken vermag und nur wenig Carbid gebildet wird; außerdem beteiligt sich ja auch das Material des Tiegels mit an der Reaktion und liefert einen Teil der für

die Entstehung des Carbides notwendigen Kohlenmenge. Wenn man kein flüssiges Bad erhält, ist die Ausbeute an Carbid fast gleich Null. Wendet man andererseits Kalk im großen Überschusse an, so bildet sich an Stelle des erwarteten Carbids zum größten Teile metallisches Calcium. Besonders ist darauf zu achten, daß der Kalk von Sulfaten und Phosphaten möglichst frei sein muß, die durch Kohle leicht reduziert werden und dann bei der Verwertung des Carbids zu störenden Nebenreaktionen Veranlassung geben. Es gelingt zwar, die Sulfide und Phosphide entweder durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen oder durch Anwendung von stärkeren Strömen vollkommen zu verjagen, für technische Zwecke aber wird es vorteilhaft sein, direkt von reinem Kalk auszugehen. Magnesiumoxydhaltiger Kalk liefert nur schwer Calciumcarbid, da die Magnesia mit Kohlenstoff nicht zu reagieren vermag und die Masse im elektrischen Ofen nur am Schmelzen verhindert. Mit allzu starken Strömen darf man aber doch nicht operieren, da das Carbid, wie Moissan später, im Jahre 1897, findet<sup>353</sup>), bei sehr hohen Temperaturen sich dissoziiert. Wenn kleine Mengen von Calciumcarbid mit einem Strome von 1200 Amp. und 60 Volt dargestellt wurden, kam es, namentlich wenn der Versuch zu lange fortgesetzt wurde, vor, daß das Reaktionsprodukt fast vollständig aus Graphit bestand und nur noch Spuren von Calciumcarbid enthielt.

Es ist dies nicht das einzige Verfahren, nach dem Moissan Calciumcarbid hat darstellen können. Er<sup>354</sup>) zeigt im Jahre 1903, daß bei der Einwirkung von Acetylen auf Calciumhydrid<sup>355</sup>) eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CaC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$  entsteht, die beim Erhitzen im Vakuum Acetylen abgibt und Calciumcarbid liefert. und berichtet im Jahre 1904 noch über eine ganz besonders interessante Reaktion<sup>356</sup>). Während Calciumoxyd erst im geschmolzenen Zustande, also bei der Temperatur des elektrischen Ofens, durch Kohlenstoff reduziert wird, vermag sich metallisches Calcium bereits bei dunkler Rotglut mit Kohlenstoff unter Bildung von reinem Calciumcarbid zu verbinden. Hieraus läßt sich folgern, daß bei jeder Elektrolyse, bei der metallisches Calcium in Gegenwart von Kohlenstoff bei dunkler Rotglut entsteht, Calciumcarbid sich bilden muß. Moissans sogleich angestellte Versuche beweisen denn auch die Richtig-

keit dieser Voraussetzung. Bedient man sich eines Kohlentiegels als Anode und eines Kohlenstabes als Kathode, und elektrolysiert man in dem Tiegel Calciumchlorid oder besser ein aus 1 Teil Calciumfluorid und 4 Teilen Calciumchlorid bestehendes Gemenge mit Hilfe eines Stromes von 10 bis 15 Amp. und 120 Volt bei  $650^{\circ}$ , so erhält man neben metallischem Calcium stets Calciumcarbid. Die besten Ausbeuten an Carbid werden erhalten, wenn man dem Bade grobes Kohlenpulver zusetzt und den Strom in umgekehrter Richtung durch das Calciumfluorid-Chlorid-Gemisch sendet<sup>357</sup>). Theoretisch interessant ist auch die Beobachtung, daß die bei der Einwirkung von Acetylen auf Calciumammonium<sup>358</sup>) bei  $-60^{\circ}$  entstehende Verbindung  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $4\text{NH}_3$  beim Erhitzen Calciumcarbid zurückläßt; zur technischen Darstellung aber eignet sich nur das erste Verfahren.

Das nach dieser ersten Methode erhaltene Calciumcarbid läßt sich sehr leicht spalten und zeigt deutlich kristallinen Bruch; die Kristalle, die man isolieren kann, glänzen wie Gold und sind undurchsichtig; die dünnen Blättchen sind durchsichtig und dunkelrot gefärbt. Diese Färbungen rühren allerdings nur von Verunreinigungen her. Reines Calciumcarbid ist, wie Moissan im Jahre 1898 nachweist<sup>359</sup>), durchsichtig wie Kochsalz. Erhitzt man nämlich metallisches Calcium oder Calciumhydrid oder Calciumnitrid mit reinem amorphen, durch plötzliche Zersetzung von Acetylen gewonnenen Kohlenstoff in einem Porzellantiegel auf dunkle Rotglut, so erhält man eine rein weiße Masse, die, aus kleinen durchsichtigen Kristallen bestehend, alle charakteristischen Eigenschaften des Calciumcarbids zeigt. Auch die Verbindung  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $4\text{NH}_3$  hinterläßt beim Erhitzen ganz weißes durchsichtiges Calciumcarbid, und ebenso ist das aus  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  sowie das bei der Elektrolyse von Calciumchlorid in Gegenwart von Kohlenstoff erhaltene Carbid stets kristallinisch und durchsichtig; andererseits ruft die geringste Beimengung von Eisenoxyd, mit der man das weiße Produkt im elektrischen Ofen erhitzt, die Färbung und den charakteristischen Schimmer hervor, den Calciumcarbid gewöhnlich zeigt.

Mit Wasserstoff, Stickstoff, Silicium und Bor vermag Calciumcarbid auch bei den höchsten Temperaturen nicht zu reagieren; dagegen fängt es in Fluor schon in der Kälte Feuer unter Bildung von Calcium- und Kohlenstofffluorid und erglüht im Chlor-

dampfe bei 245°, wobei Calciumchlorid entsteht, während Kohle zurückbleibt. Brom wirkt bei 350°, Jod unter Feuererscheinung bei 305°. Das Carbid verbrennt an der Luft bei Rotglut unter Entwicklung von Kohlendioxyd, im Sauerstoffstrome bei dunkler Rotglut zu Calciumkarbonat und wird durch Phosphor bei Rotglut in Phosphid und durch Arsendampf unter heftiger Reaktion in Arsenid verwandelt. Im Schmelzflusse löst es Kohlenstoff, den es in Form von Graphit wieder abscheidet. Mit den meisten Metallen reagiert das Carbid nicht. Natrium und Magnesium sind bei der Temperatur, bei der Glas erweicht, ohne Wirkung; Eisen liefert erst bei sehr starkem Erhitzen eine kohlenstoffhaltige Legierung von Calcium und Eisen; Zinn scheint bei Rotglut nicht einwirken zu können, während Antimon bei der gleichen Temperatur eine kristallinische, Calcium enthaltende Legierung liefert. Säuren, besonders im verdünnten Zustande, und Oxydationsmittel verschiedener Art wirken auf das Carbid energisch ein, und auch zahlreiche organische Verbindungen vermögen es, wenn auch schwieriger, zu zersetzen.

Die bei weitem wichtigste und merkwürdigste Reaktion aber, die dem Calciumcarbid zu seinem Siegeszuge durch die ganze Welt verhalf, ist die mit Wasser. Ohne Feuererscheinung, nur unter geringer Wärmeentwicklung wird Calciumcarbid durch Wasser unter Entwicklung eines mit glänzender Flamme brennenden Gases zersetzt. Es entsteht Calciumhydroxyd, und es entweicht reines Acetylen!

Es kann nicht Wunder nehmen, daß sich die Industrie sofort Moissans phänomenale Entdeckung zu nutze machte; suchte man doch schon seit langer Zeit nach einem Verfahren, das kohlenstoffreiche Gas, von dem man sich als Beleuchtungsmaterial so viel versprach, auf billigem Wege im großen Maßstabe rein darzustellen. Schon im Jahre 1896 konnte der Entdecker des Calciumcarbids<sup>360)</sup> hocheifrig verkünden: „*Cette nouvelle méthode de préparation des carbures alcalino-terreux au four électrique est déjà entrée, depuis la publication de mes premières recherches, dans la pratique industrielle. Elle permet d'obtenir le gaz acétylène avec facilité, et la première application de ce carbure d'hydrogène à l'éclairage semble donner de bons résultats.*“

Die Freude über diesen großartigen, ungeahnten Erfolg sollte aber bald getrübt werden, als Moissan die ersten Proben von technischem Calciumcarbid zu Gesicht bekam und in den schmutzig grau gefärbten, amorphen und porösen Bruchstücken, die von Verunreinigungen geradezu strotzten, sein Calciumcarbid wiedererkennen sollte. Die Schwierigkeiten, die sich zunächst der Verwendung von Acetylen als Beleuchtungsmittel in den Weg stellten, brachte die Fabrikanten bald zu der Erkenntnis, daß sie mit reineren Ausgangsmaterialien arbeiten müßten. Im Jahre 1898 konnte Moissan<sup>361)</sup> bereits konstatieren, daß man im Handel gut geschmolzenes, homogenes Carbid beziehen könne, das einen schönen kristallinen Bruch und den sehr charakteristischen, goldglänzenden Schimmer besitzt; in derselben Abhandlung teilt er die Analysenresultate einiger technischer Carbidproben mit und weist den Weg, auf dem man speziell die hauptsächlichsten Verunreinigungen der Handelsprodukte, Phosphor, Schwefel, Silicium, Eisen und Graphit, entdecken und bestimmen kann.

Noch eine wertvolle Eigenschaft des Calciumcarbids hat Moissan<sup>362)</sup> entdeckt. Im Jahre 1897 teilt er mit, daß das geschmolzene Carbid auf Oxyde energisch einwirkt. Die sich hierbei abspielende Reaktion kann in zweierlei Art und Weise erfolgen; in einzelnen wenigen Fällen, in denen das Metall, wie z. B. bei Blei-, Wismut- und Zinnoxid, sich nicht mit Kohlenstoff zu verbinden vermag, tritt einfach Reduktion ein: meist wird aber infolge doppelter Umsetzung Calciumoxyd und das Carbid des betreffenden Elementes gebildet. Damit ist eine neue elegante Methode zur Darstellung von zahlreichen kristallisierten Carbiden geschaffen.

Natürlich untersucht Moissan die Eigenschaften des reinen Acetylens, das, aus kristallisiertem Calciumcarbid dargestellt und verflüssigt, einen angenehm ätherischen Geruch besitzt<sup>363)</sup> und in geringen Mengen ohne Gefahr eingeatmet werden kann; sehr schlecht dagegen, infolge der Beimengung von Phosphor- und Schwefelwasserstoff, riecht das Gas, wenn zur Bereitung des Carbids unreiner Kalk verwendet wurde<sup>364)</sup>.

Die schon von Berthelot<sup>365)</sup> beobachtete heftige Einwirkung von Chlor auf Acetylen läßt sich, wie Moissan<sup>366)</sup> zeigt, zu einem glänzenden Vorlesungsversuch gestalten. Man wirft

in eine Flasche, die kaltes, mit Chlor gesättigtes Wasser enthält, einige Stückchen Calciumcarbid; sofort entwickeln sich Blasen von Acetylen, die in Berührung mit dem Chlor verbrennen; und zu gleicher Zeit nimmt man den Geruch nach Kohlenstofftetrachlorid deutlich wahr.

Gemeinschaftlich mit Ch. Moureu<sup>367)</sup> berichtet Moissan im Jahre 1896 über das Verhalten von Acetylen gegen einige fein verteilte, durch Reduktion ihrer Oxyde im Wasserstoffstrom bei möglichst niederen Temperaturen dargestellte Metalle.

Leitet man z. B. einen Strom von reinem und trockenem Acetylen über pyrophorisches Eisen, so erglüht letzteres lebhaft, und ein Teil des Acetylens verwandelt sich in Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, die sich bei der Polymerisation des Acetylens bilden können, während der andere Teil in fein verteilte Kohle und Wasserstoff zerlegt wird. Ähnlich wie Eisen, jedoch etwas weniger lebhaft reagieren Nickel und Kobalt. Diese Reaktionen sind die Folgen eines physikalischen Phänomens und erklären sich so, daß die fein verteilten Metalle außerordentlich porös sind und Acetylen mit großer Begierde absorbieren; dabei wird Wärme frei, und durch diese wird die Polymerisation und die Zerlegung des Acetylens veranlaßt. Daß diese Erklärung richtig ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß auch Platinschwarz und Platinschwamm sich wie pyrophorisches Eisen verhalten, und daß man durch Verdünnen des Acetylens mit Stickstoff wohl das Erglühen der Metalle, die Absorption des Gases aber und die Entwicklung von Wasserstoff nicht verhindern kann.

Auch später noch hat Moissan mit Hilfe des Acetylens neue gewichtige Entdeckungen, auf die wir bald zu sprechen kommen werden, gemacht.

In gleicher Weise wie die neue Calciumverbindung werden Baryum- und Strontiumcarbid,  $BaC_2$  und  $SrC_2$ , gewonnen<sup>368)</sup>, die ebenfalls, wenn sie nicht besonders gereinigt sind, schwarze, geschmolzene Massen darstellen, mit den Halogenen beim Erwärmen unter Feuererscheinung reagieren und durch kaltes Wasser unter Entwicklung von reinem Acetylen zersetzt werden.

Die drei Erdalkalimetalle vereinigen sich also bei der Temperatur des elektrischen Ofens leicht mit Kohlenstoff zu wohldefinierten Verbindungen. Nach solchen Resultaten, war es

selbstverständlich, daß Moissan weitere Untersuchungen anstellte, um zu prüfen, ob auch andere Elemente sich so verhalten würden.

Eine Verbindung von Kohlenstoff mit Aluminium war bisher noch nicht bekannt, man bezweifelte vielmehr die Möglichkeit, Kohlenstoff in dem Metall auflösen zu können. Da beschreibt Moissan<sup>369)</sup> im Jahre 1894 ein sehr gut kristallisierendes Aluminiumcarbid von der Zusammensetzung  $Al_4C_3$ . Zur Gewinnung der neuen Verbindung werden starke, mit Aluminium angefüllte Kohlenschiffchen im elektrischen Röhrenofen fünf bis sechs Minuten lang mit einem Strome von 300 Amp. und 65 Volt erhitzt; nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome findet sich in den Schiffchen eine grau gefärbte Masse vor, die aus unangegriffenem, im Innern mit glänzenden, schön gelb gefärbten Kristallen des Carbids durchsetztem Aluminium besteht. Man trennt die Kristalle vom Aluminium dadurch, daß man letzteres möglichst schnell mit eiskalter konzentrierter Salzsäure weglöst.

Das reine Aluminiumcarbid, das übrigens später von Moissan<sup>370)</sup> noch auf einem bequemeren Wege, durch Zusammenschmelzen von Calciumcarbid und Tonerde, erhalten worden ist, bildet durchsichtige, schön gelb gefärbte Kristalle, die von Chlor und Brom bei Rotglut unter Feuererscheinung, von Sauerstoff bei gleicher Temperatur nur oberflächlich, von Schwefel aber energisch angegriffen werden. Oxydierende Mittel, geschmolzenes Kaliumhydroxyd und verdünnte Säuren wirken leicht zersetzend ein.

Moissan untersucht nun das Verhalten dieses Carbids gegen Wasser und findet eine neue interessante Tatsache: wohl entwickelt sich ein Gas, aber nicht Acetylen, sondern Methan! Das erste Beispiel einer solchen Zersetzung! Sollte diese Entdeckung nicht dazu berufen sein, manche Naturerscheinungen aufzuklären? Moissan hat diesen Gedanken sofort gefaßt und, wie wir später noch sehen werden, auch ausgebaut.

Gleichzeitig mit den Metallen Chrom, Titan und Uran<sup>371)</sup> isoliert Moissan auch deren Kohlenstoffverbindungen.

Erhitzt man im Kohlentiegel des elektrischen Ofens zehn bis fünfzehn Minuten lang metallisches Chrom<sup>372)</sup> mit einem großen Überschusse von Kohle durch einen Strom von 350 Amp.

und 70 Volt, so erhält man eine leicht zerbrechliche Schmelze, die mit den Kristallen des Chromcarbids  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  angefüllt ist. Dieses Carbide bildet stark glänzende Blättchen von fettigem Aussehen, wird weder von konzentrierter Salzsäure, noch von rauchender oder verdünnter Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen, wohl aber, wenn auch langsam, von verdünnter Salzsäure zersetzt; Wasser wirkt auf das Carbide weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei  $100^\circ$  ein.

Bei den zahlreichen Chromschmelzen hatte Moissan bemerkt, wie sich mitunter die Oberfläche des Gußes mit goldglänzenden Nadeln bedeckte, die man auch in den Hohlräumen des geschmolzenen Chroms antrifft. Diese Kristalle erweisen sich jetzt ebenfalls als ein Chromcarbide, das die Zusammensetzung  $\text{Cr}_4\text{C}$  besitzt.

Das Titancarbid ( $\text{TiC}^{373}$ ) entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 160 Teilen Titansäure und 70 Teilen Kohlenstoff mit einem Strome von 1000 Amp. und 70 Volt oder beim Zusammenschmelzen von Titansäure mit Calciumcarbide<sup>374</sup>) in geschmolzenen Klumpen von kristallinischem Bruche oder in Form einer Kristallmasse; es enthält immer einen geringen Überschuß an Kohlenstoff, der als Graphit erscheint, wird wie die Chromcarbide von Wasser selbst bei  $700^\circ$  nicht zersetzt und ähnelt dem Titan in den meisten seiner Reaktionen; nur im Sauerstoffstrome verbrennt es leichter als jenes.

Aus einem Gemenge von Molybdändioxyd und überschüssiger Kohle unter dem Einflusse eines Stroms von 800 Amp. und 50 Volt<sup>375</sup>) oder beim Zusammenschmelzen des Oxyds mit Calciumcarbide<sup>376</sup>) bildet sich das Molybdäncarbide  $\text{Mo}_2\text{C}$  als geschmolzene, leicht spaltbare Masse von glänzend weißem, kristallinischem Bruche; man kann aus der Schmelze kleine, deutlich kristallisierte Prismen isolieren.

Ein zweites Molybdäncarbide von der Zusammensetzung  $\text{MoC}$  hat Moissan<sup>377</sup>) im Jahre 1904 mit M. K. Hoffmann beschrieben. Durch höchstens drei Minuten langes Erhitzen eines Gemisches von metallischem Molybdän, Aluminium und Petroleumkoks im elektrischen Ofen mit einem Strome von 500 Amp. und 100 Volt entsteht eine Masse, die nach der Entfernung des Aluminiumcarbids und Graphits auf chemischem und physikalischem Wege sich als ein grau gefärbtes, aus

mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver präsentiert, das Quarz wohl, aber Rubin nicht mehr ritzt. Das Carbid wird von den Halogenen leicht, von Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, kaum angegriffen, beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrome schnell oxydiert, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder von Wasserdampf bei 500° bis 600° dagegen nicht im geringsten verändert.

Im Jahre 1896 macht Moissan uns mit einer größeren Anzahl von neuen Carbiden bekannt; er beschreibt die Kohlenstoffverbindungen von Uran, Cer, Lithium, Mangan, Yttrium, Thorium, Zirkon, Vanadin, Wolfram und Lanthan.

Urancarbid<sup>379)</sup>  $Ur_2C_3$  wird leicht durch Erhitzen von reinem grün gefärbten Uranoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen mit Strömen von 900 Amp. und 50 Volt erhalten; ungefähr fünf Minuten nach Einschaltung des Stromes beginnt die Reduktion unter glänzendem Funkensprühen und ist wenige Minuten später beendet.

Das Carbid besteht aus dichten, metallisch aussehenden Stücken von kristallinischem Bruche und ähnelt in seiner Farbe dem Wismut; es ist deutlich kristallisiert und nicht sehr hart, denn es ritzt wohl Glas und Bergkristall, nicht aber Korund. In chemischer Hinsicht ist es sehr reaktionsfähig; es fängt an der Luft schon Feuer, wenn man es ohne besondere Vorsicht im Mörser pulverisiert, verbrennt im Sauerstoff bei 370°, reagiert heftig und meist unter Feuererscheinung beim Erwärmen mit den Halogenen, mit Schwefel und mit Selen, verwandelt sich beim Erhitzen mit Stickstoff oder Ammoniak teilweise in ein Nitrid und wird von Säuren, namentlich in verdünntem Zustande, gelöst.

Sehr eigentümlich und interessant ist wieder die Einwirkung von kaltem Wasser auf dieses Carbid, denn die Zersetzung verläuft in einer sehr komplizierten Art und Weise. Es entweicht ein Gemenge von Acetylen, Aethylen, Methan und Wasserstoff, aber nur ungefähr der dritte Teil des zur Verfügung stehenden Kohlenstoffs findet sich in dem Gasgemische wieder; der Rest des Kohlenstoffs bildet ein Gemenge von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen sowie von harzigen Substanzen, die in dem Wasser enthalten sind und durch Äther extrahiert werden können.

Durch Reduktion von Cerdioxyd<sup>379)</sup> mit Kohle im elektrischen Ofen erhält Moissan schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur das kristallisierte Cercarbid  $CeC_2$ , das an der Luft rasch zerfällt und sich mit einem gemsbraungefärbten Pulver bedeckt, während gleichzeitig ein lauchartiger, charakteristischer, an Allylen erinnernder Geruch entsteht. In seinem chemischen Verhalten gleicht das neue Produkt fast vollständig dem Urancarbid; es ist ebenso reaktionsfähig wie dieses. Nur die charakteristische Einwirkung von Wasser vollzieht sich in etwas anderer Weise; wohl entsteht auch hier ein Gemenge von Acetylen, Äthylen und Methan in wechselnden Verhältnissen, und wohl enthält das Wasser nach der Zersetzung wieder mehr oder weniger hochmolekulare flüssige Kohlenwasserstoffe, aber Wasserstoff findet sich unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten nicht vor. Später hat Moissan<sup>380)</sup> im Anschluß an eine Mitteilung von Wyruboff und A. Verneuil<sup>381)</sup> noch gezeigt, in wie einfacher und vorteilhafter Weise sich das Carbid durch Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure in reines, absolut reines Oxyd verwandeln läßt.

Zur Darstellung von Lithiumcarbid,  $Li_2C_2$ , erhitzt Moissan<sup>382)</sup> in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre ein Gemenge von 1 Teil Lithiumkarbonat und 4 Teilen Kohlenstoff im elektrischen Ofen; anfangs entweichen nur wenig Metalldämpfe, aber dann wird die Reaktion stürmisch, und in diesem Augenblicke muß der Versuch beendet werden, denn die Ausbeute an Carbid hängt, da das neue Produkt durch höhere Temperaturen in seine Bestandteile zerlegt wird<sup>383)</sup>, von der Dauer des Erhitzens ab; ein Strom von 350 Amp. und 50 Volt darf zehn bis zwölf Minuten wirken, ein solcher von 950 Amp. und 50 Volt muß aber bereits nach vier Minuten abgestellt werden.

Lithiumcarbid bildet eine kristallinische, durchsichtige Masse, die aus glänzenden, an der Luft rasch veränderlichen Kristallen besteht und ziemlich leicht zerbricht. Es ist ein sehr energisches Reduktionsmittel und wird durch Wasser unter Entwicklung von reinem Acetylen zerlegt. Diese Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur rasch vor sich, erlangt bei 100° stürmische Heftigkeit und ist in jeder Beziehung mit der von den kristallisierten Erdalkalicarbidten gelieferten

zu vergleichen. Ein Kilogramm Lithiumcarbid liefert bei der Zersetzung mit Wasser 587 Liter Acetylen.

Troost und Hautefeuille<sup>384)</sup> hatten gelegentlich kalorimetrischer Untersuchungen von Eisen- und Mangan-Kohlenstoffverbindungen auch ein im Gebläseofen dargestelltes Mangancarbid  $Mn_3C$  erwähnt, das Moissan<sup>385)</sup> in sehr einfacher Weise kristallisiert erhält. Er erhitzt Manganomanganioxyd und Zuckerkohle im Verhältnis 200:50 in einem einseitig geschlossenen Kohlenofen fünf Minuten lang mit einem Strome von 300 Amp. und 50 Volt oder nur einen Augenblick mit Strömen von 900 Amp. und 50 Volt, oder er schmilzt Manganomanganioxyd mit Calciumcarbid zusammen<sup>386)</sup> und erhält eine kristallinische Masse, die bei mehrtägigem Aufbewahren an der Luft zerfällt und sich wie alle anderen Carbide in chemischer Beziehung als sehr reaktionsfähig erweist. Die Zersetzung, die Mangancarbid durch Wasser erleidet, ist wiederum besonders interessant, denn es entsteht weder Acetylen noch Aethylen, sondern ein Gemenge von Methan und Wasserstoff; flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe finden sich nach der Zersetzung in dem Wasser nicht vor. Die Reaktion verläuft daher nach einer einfachen Gleichung:



Die Carbide von Yttrium und Thorium stellt Moissan gemeinschaftlich mit Étard dar<sup>387)</sup>.

Auf bekannten, sehr mühsamen Wegen gewinnen die Forscher reine Yttererde, die sie mit Zuckerkohle unter Zugabe von wenig Terpentinöl mischen, stark pressen und im Perrotschen Ofen glühen; dann wird das Gemenge im elektrischen Ofen, und zwar in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre, fünf bis sechs Minuten lang der Einwirkung eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt ausgesetzt; während der Reaktion entweichen Metaldämpfe, die an der Mündung des Rohres mit purpurrot gesäumter Flamme verbrennen. So wird eine, aus deutlich gelb gefärbten, durchsichtigen, der Zusammensetzung  $YC_2$  entsprechenden Kristallen bestehende Masse erhalten, die sowohl unter der Einwirkung der Halogene als auch in Sauerstoff, im Schwefel- und Selendampfe verbrennt. Wasser wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Yttriumcarbid ähnlich wie auf Cercarbid ein; das entstehende Gasgemisch setzt sich aus Acetylen, Methan, Aethylen und

Wasserstoff zusammen; in dem Gemenge überwiegt Acetylen, Wasserstoff findet sich nur in geringer Menge vor.

Auf analoge Weise wird mit Hilfe von sehr sorgfältig gereinigtem Thoriumoxyd das Thoriumcarbid  $\text{ThC}_2$  gewonnen, das L. Troost<sup>388</sup>) schon im Jahre 1893 bei Versuchen, Thorium darzustellen, beobachtet hatte, als er ein Gemenge von Thoriumoxyd und Zuckerkohle mit einem Strome von 30 bis 35 Amp. und 70 Volt erhitzte. Troost hatte sich mit der Reindarstellung der Verbindung nicht weiter befaßt, sondern sie möglichst vom Kohlenstoff zu befreien gesucht. Moissan und Étard erhalten kleine, durchsichtige, gelb gefärbte Kristalle, deren chemische Eigenschaften<sup>389</sup>) vollständig denen des Yttriumcarbids entsprechen; auch die Zersetzung durch Wasser verläuft in ähnlicher Weise, nur wird neben der Entwicklung von Acetylen, Aethylen, Methan und Wasserstoff auch die Bildung einer kleinen Menge von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Gleichzeitig mit dem soeben erwähnten Thoriumcarbid hatte L. Troost<sup>390</sup>) bereits kohlenstoffhaltiges Zirkon erhalten, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel  $\text{ZrC}_2$  entsprach.

In Gemeinschaft mit Lengfeld stellt Moissan<sup>391</sup>) ein neues Zirkoncarbid  $\text{ZrC}$  im elektrischen Ofen dar, indem er mit großer Sorgfalt rein dargestellte Zirkonerde mit Zuckerkohle mengt und zehn Minuten lang mit einem Strome von 1000 Amp. und 50 Volt in einem einseitig geschlossenen Kohlenrohre erhitzt. Das neue Zirkoncarbid ist grau gefärbt, besitzt metallisches Aussehen und ist auch an feuchter Luft selbst bei  $100^\circ$  noch beständig, es ritzt Glas und Quarz und zeigt sich im allgemeinen chemisch sehr reaktionsfähig; von Wasser aber wird es zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  nicht verändert, eine Tatsache, die im Hinblick auf Thoriumcarbid sehr bemerkenswert erscheint.

Als Moissan bei seinen Versuchen, Vanadin<sup>392</sup>) darzustellen, ein Gemisch von Vanadinsäureanhydrid und Zuckerkohle neun bis zehn Minuten mit einem Strome von 900 Amp. und 50 Volt im elektrischen Ofen erhitzt, gewinnt er<sup>393</sup>) das Vanadincarbid  $\text{VdC}$  in Gestalt schöner Kristalle, die Quarz ritzen und bei stärkerem Erhitzen im elektrischen Ofen flüchtig sind. Dieses Carbid ist durch Wasser nicht zersetzbar, reagiert mit Chlor oberhalb  $500^\circ$  unter Feuererscheinung und Bildung eines leicht flüchtigen, flüssigen Chlorids, verbrennt unter glänzender Licht-

erscheinung im Sauerstoffstrome bei dunkler Rotglut und wird durch Stickstoff oder durch Ammoniak bei stärkerem Erhitzen in ein Nitrid übergeführt; mit Schwefel, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf reagiert es auch bei hohen Temperaturen nicht.

Die Bildung von Wolframcarbid,  $W_2C$ , beobachtet Moissan<sup>394</sup>) bei der Darstellung von Wolfram<sup>395</sup>), als er einen Überschuß von Kohle bei der Reduktion von Wolframsäure anwendet. Er hat später dieses Carbid, wie so viele andere, auch bei der Einwirkung von Wolframsäure auf geschmolzenes Calciumcarbid erhalten<sup>396</sup>). Die Verbindung ist eisengrau gefärbt, sehr hart, zeigt ziemlich dieselben Eigenschaften wie das Metall, ist aber chemisch viel reaktionsfähiger; sie fängt in Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur Feuer, verbrennt in Sauerstoff und löst im Schmelzflusse große Mengen von Kohlenstoff auf, den es beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet.

Lanthanoxyd<sup>397</sup>) wird bei der Temperatur des elektrischen Ofens durch Kohle leicht reduziert. Wenn man ein Gemisch der beiden Substanzen in einem einseitig geschlossenen Kohlenrohre mittels eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt zwölf Minuten lang erhitzt, erhält man das Lanthancarbid,  $LaC_2$ , als gelbgefärbte, deutlich kristallinische Masse. Das Carbid wird von den Halogenen beim Erwärmen unter Feuererscheinung angegriffen, verbrennt im Sauerstoffstrome bei Rotglut fast vollständig und erweist sich auch sonst als sehr reaktionsfähig. Durch Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig zersetzt, indem ein aus Acetylen, Aethylen und Methan bestehendes Gasgemisch entwickelt, aber auch eine sehr geringe Menge von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen gebildet wird.

Die Kohlenstoffverbindungen des Eisens, auf deren Existenz ja die Umwandlung von Eisen in Stahl beruht, hatten frühzeitig schon das Interesse ausgezeichneter Chemiker, wie Berzelius, Faraday und Stodart, Proust, von Ittner und Anderer, in Anspruch genommen; der hervorragende Metallurg Karl Bernhard Karsten<sup>398</sup>) aber war wohl der erste, der 1833 darauf hinwies, daß geglühter Stahl ebensowenig homogen ist als Gußeisen, und der<sup>399</sup>) 1847 die Vermutung aussprach, daß im Stahl eine Eisen-Kohlenstoff-Verbindung von unveränderlicher chemischer Zusammensetzung enthalten sei. Diese Vermutung

Karstens wurde später durch wertvolle Untersuchungen, besonders von Abel, Müller, Howe, J. O. Arnold und A. A. Read, H. Behrens und A. R. van Linge, bestätigt, aber gleichzeitig erkannten Martens, Wedding, Sorby, Osmond und Andere auf Grund mikroskopischer Untersuchungen des Stahls, daß es nicht immer leicht ist, die augenscheinlich im Eisen enthaltenen mannigfaltigen Gebilde zu klassifizieren. Wohl schienen die Resultate der genannten Forscher darauf hinzuweisen, daß das Kohlenstoffeisen eine Verbindung sei und stets der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{C}$  entspreche, aber einwandsfrei war diese so überaus wichtige Frage noch keineswegs entschieden.

Da bewiesen im Jahre 1899 F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene<sup>400)</sup> in einer klassischen Untersuchung — „ein Muster von eingehender Forschung und Experimentierkunst“ nennt Moissan diese Arbeit! —, daß geglühter Stahl ein grobes Gemenge von kristallisiertem Eisen und von kristallisiertem Eisencarbid ist. Dieses Carbid erwies sich als ein chemisches Individuum von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Es ist also Moissans Mangancarbid  $\text{Mn}_3\text{C}$ <sup>401)</sup> an die Seite zu stellen und unterscheidet sich von diesem nur durch eine größere Indifferenz gegen Lösungsmittel; es ist dissoziierbar, da es durch Wärme in Kohle und kohlenstoffarmes Eisen zerfällt, welch' letzteres bei langsamer Abkühlung wieder Carbid absondert, und es ist bei heller Rotglut befähigt, mit Eisen in chemische Reaktion zu treten. Zu gleichen Resultaten kam dann auch noch E. D. Campbell<sup>402)</sup>, der besonders die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Eisencarbid studierte und die hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe untersuchte und bestimmte.

Moissan hatte sich im Verlaufe anderer Untersuchungen eingehend mit der Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen befaßt und gelegentlich der Darstellung von künstlichen Diamanten<sup>403)</sup> beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Gußeisen in Wasser öfters im Innern des Metalls strahlenförmige Teilchen beobachtet, die wie Eisenborid und -silicid aussahen, aber aus Kohlenstoff und Eisen bestanden. Eine Mitteilung von Rossel<sup>404)</sup>, daß sich in einzelnen Eisensäuren durchsichtige Diamanten vorfinden, veranlaßt Moissan<sup>405)</sup>, derartige Proben ebenfalls zu untersuchen. Er kann zwar keine Diamanten finden, beobachtet aber, daß die Hochofensäure, genau wie im elektrischen Ofen mit

Kohlenstoff gesättigtes reines Eisen, nach langsam erfolgendem Abkühlen nur wenig gebundenen Kohlenstoff, dagegen mehr oder weniger Graphit enthalten. Es besteht also ein großer Unterschied in der Zusammensetzung von rasch und von langsam abgekühltem mit Kohlenstoff gesättigten Eisen. Diese Beobachtungen und namentlich die vortreffliche Arbeit von F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene führen Moissan zur Wiederaufnahme seiner älteren Versuche und somit zur Darstellung des Eisencarbids durch direkte Vereinigung von Metall und Kohlenstoff.

Um die gleichzeitige Bildung von Graphit zu verhüten, schmilzt Moissan reines Eisen ohne Zusatz von Kohlenstoff in einem Kohlentiegel mittels eines Stromes von 900 Amp. und 60 Volt zusammen, taucht hierauf den Tiegel in kaltes Wasser und befreit das gebildete Carbid vom überschüssigen Eisen mit Hilfe von Salpetersäure oder von Jodwasser, Chromsäurelösung und dergl. Die im reinen Zustande glänzend weiß erscheinenden Kristalle sind, wenn auch etwas größer, zweifellos mit den aus Stahl gewonnenen identisch und entsprechen ebenfalls der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; sie zerfallen an feuchter Luft ziemlich rasch, verbrennen in Sauerstoff je nach dem Grade ihrer Verteilung mehr oder wenig leicht, erglühen im Schwefeldampf bei  $500^\circ$  und werden von den Halogenen beim Erwärmen meist unter Feuererscheinung angegriffen. Reines Wasser wirkt auf Eisencarbid zwischen  $0^\circ$  und  $150^\circ$  nicht ein, aber Salzsäure zersetzt es beim Erhitzen im geschlossenen Rohre unter Entwicklung von Wasserstoff und von Methan.

Im Jahre 1866 hatte Berthelot <sup>406)</sup> beobachtet, daß metallisches Natrium bei gelindem Erwärmen in Acetylen schmilzt, sich dann aufbläht und die Verbindung  $\text{C}_2\text{HNa}$  bildet, während es bei dunkler Rotglut den Kohlenwasserstoff vollständig zerstört und in eine schwarze, kohlige Masse, das „Acetylenatrium“  $\text{Na}_2\text{C}_2$ , verwandelt wird. Schmelzendes Kalium reagiert lebhafter, es entflammt in Acetylen unter Explosion und Abscheidung von Kohle und liefert sofort „Acetylenkalium“  $\text{K}_2\text{C}_2$ . Die beiden Verbindungen werden durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zerlegt und sind in allen ihren Eigenschaften Analoga des kristallisierten Calciumcarbids, das Moissan 28 Jahre später entdeckte.

Es lag nahe, die Darstellung der Carbide des Kaliums und Natriums mit Hilfe des elektrischen Ofens zu versuchen, aber das Experiment gelingt Moissan<sup>407)</sup> nicht; die Temperatur ist zu hoch, und selbst mit Strömen von nur 350 Amp. und 40 Volt werden keine irgendwie befriedigenden Resultate erhalten. Um die Alkalimetallcarbide mit den übrigen Carbiden vergleichen zu können, wiederholt Moissan die Versuche Berthelots, läßt jedoch Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur auf Kalium einwirken, wobei er die Verbindung  $C_2HK$  in Form eines weißen Pulvers erhält, das in Berührung mit Wasser sofort reines Acetylen liefert.

Acetylen wird von metallischem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht absorbiert; die Bildung der Verbindung  $C_2HNa$  erfolgt aber, wenn Natrium mit flüssigem oder mit stark komprimiertem Acetylen im geschlossenen Rohre längere Zeit aufbewahrt oder einige Tage auf  $70^\circ$  erwärmt wird. Die weiße Verbindung  $C_2HNa$  färbt sich beim gelinden Erhitzen im Vakuum zunächst braun und entwickelt Acetylen; bei weiterem Erhitzen nimmt sie eine immer dunkler werdende Färbung an, und während die Acetylenentwicklung noch fort dauert, kondensiert sich in dem kalten Teile des Rohres eine kleine Menge von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Unterbricht man jetzt den Versuch, so findet man Natriumcarbid,  $Na_2C_2$ , vor, denn das Reaktionsprodukt wird durch Wasser unter Entwicklung von reinem Acetylen zersetzt: steigert man dagegen, ohne den Versuch zu unterbrechen, die Hitze bis zur Rotglut, so hört die Gasentwicklung auf, am Boden der Röhre bleibt Kohle zurück, während Natrium sublimiert. Die Tatsache, daß Natriumcarbid schon bei einer Temperatur, bei der böhmisches Glas kaum erweicht, in seine Bestandteile zerlegt wird, erklärt die Unmöglichkeit, diese Verbindung im elektrischen Ofen darstellen zu können.

Auch Magnesiumcarbid, das in wenig reinem Zustande nach dem Verfahren von Berthelot durch vorsichtiges Erhitzen von Magnesiumpulver in Acetylen gas zu erhalten ist, läßt sich im elektrischen Ofen nicht darstellen, da es schon durch einen Strom von 600 Amp. und 60 Volt in seine Bestandteile zerlegt wird. Diese Tatsache erklärt, warum Moissan<sup>408)</sup> früher Magnesiumoxyd in Kohlentiegeln schmelzen und unzersetzt verflüchtigen

konnte: Magnesiumcarbid kann bei dieser Schmelztemperatur nicht mehr bestehen.

Im Verlaufe einer anderen Untersuchung entdeckt Moissan<sup>409)</sup> einen neuen, außerordentlich interessanten Weg zur Reindarstellung der Alkalimetallcarbide. Die Metallammoniumverbindungen<sup>410)</sup> erleiden nämlich durch Acetylen eine merkwürdige Zersetzung, indem Aethylen und Ammoniak entweichen und Acetylenmetallcarbide entstehen, die in manchen Fällen noch Ammoniak unter Bildung von Metallcarbidammoniakacetylenverbindungen zu addieren vermögen. Sowohl die einfachen als auch die Ammoniak enthaltenden Verbindungen zerfallen beim Erhitzen im Vakuum in Acetylen und das entsprechende Metallcarbid. Auf diese Weise stellt Moissan Kalium-, Natrium-, Lithium-, Rubidium- und Caesiumcarbid und schließlich auch nochmals Calciumcarbid dar.

Reines Caesiumcarbid<sup>411)</sup>,  $Cs_2C_2$ , bildet durchscheinende, schwach braunrotgefärbte Blättchen, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Acetylen zersetzt werden und, wie alle anderen Alkalimetallcarbide, schon unterhalb der dunklen Rotglut in Metall und amorphe Kohle zerfallen. Das Carbid fängt in Fluor, Chlor, Brom- und Joddampf Feuer, reagiert mit Silicium und Bor, mit Eisenoxyd bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung und entzündet sich, wenn es mit konzentrierter Salpetersäure in Berührung kommt.

Gleiche Eigenschaften zeigt Rubidiumcarbid,  $Rb_2C_2$ ; interessant ist, daß, wenn dieses mit Kristallen von Calcium bedeckt im Vakuum erhitzt wird, das Rubidium ausgetrieben und Calciumcarbid gebildet wird.

Durch Erhitzen von Neodym- oder Praseodymoxyd und Zuckerkohle mit Strömen von 900 Amp. und 50 Volt werden die Carbide  $NeC_2$  und  $PrC_2$  erhalten<sup>412)</sup>.

Beide sind gelb gefärbt und kristallinisch und weisen in ihrem chemischen Verhalten die größten Analogieen auf. Sie werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von grünlichweiß gefärbtem Neodymhydroxyd, bzw. von violett gefärbtem Praseodymhydroxyd und unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt; das Gas besteht in der Hauptsache aus Acetylen, zum geringeren Teile aus Methan und zum kleinsten Teile aus Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe; nebenbei ent-

stehen bei der Einwirkung des Wassers auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Auch Ammoniak vermag bei  $1200^{\circ}$  mit beiden Carbiden zu reagieren, wobei sich Neodymcarbid schwarz, Praseodymcarbid lebhaft gelb färbt; die Reaktionsprodukte entwickeln mit Wasser Kohlenwasserstoffe und reichlich Ammoniak, scheinen also Nitride<sup>413)</sup> zu sein.

In gleicher Weise läßt sich aus Samariumoxyd und Zuckerkohle mit Strömen von 900 Amp. und 45 Volt das Samariumcarbid  $\text{SaC}_2$ <sup>414)</sup> bereiten. Die kleinen gelb gefärbten und durchsichtigen, hexagonalen Kristalle werden durch Wasser unter Entwicklung eines neben Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe bis zu 71% Acetylen enthaltenden Gasgemisches zersetzt; hiernach wäre Samarium näher mit Yttrium als mit den Metallen der Cergruppe verwandt.

Das Jahr 1903 bringt noch eine interessante Synthese der Alkali- und Erdalkalimetallcarbide. Moissan<sup>415)</sup> zeigt, daß die Hydride<sup>416)</sup> dieser Metalle bei  $100^{\circ}$  mit Acetylen unter Entwicklung von Wasserstoff reagieren, und daß dabei die bereits erwähnten Acetylenmetallcarbide<sup>417)</sup> entstehen, die sich beim Erhitzen im Vakuum in Carbid und Acetylen spalten.

Seine letzte Untersuchung auf diesem Gebiete hat Moissan<sup>418)</sup> gemeinsam mit A. Kouznetzow ausgeführt. Durch Erhitzen eines Gemenges von Chromoxyd, Wolframsäure und Kohle mit Strömen von 400 Amp. und 75 Volt oder durch Zusammenschmelzen von Wolfram, Chrom, Kohle und Kupfer im elektrischen Ofen wird das Chromwolframcarbid,  $\text{W}_2\text{C}, 3\text{Cr}_3\text{C}_2$ , erhalten, das nach erfolgter Reinigung kristallinische, grau gefärbte Körner darstellt. Das Doppelcarbid ist sehr hart, ritzt Glas, Topas und Rubin, greift aber Diamant nicht an; es wird von Säuren, selbst von einem Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure, nicht im geringsten verändert, und erst von schmelzenden Kaliumchlorat oder schmelzenden Gemischen von Alkalihydroxyden und Nitraten angegriffen. Wird es im Chlorwasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt, so tritt z. T. Zersetzung ein; das Carbid bedeckt sich mit weißem Chromchlorid und mit braun gefärbtem Wolframchlorid, und das austretende Gas enthält neben Chlorwasserstoff auch Methan und Wasserstoff.

---

Auf Grund ihres Verhaltens gegen Wasser lassen sich die Carbide in zwei große Klassen einteilen<sup>419</sup>). Die einen reagieren mit Wasser überhaupt nicht; es sind dies die Carbide von Molybdän, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkon und Vanadin. Die anderen werden durch Wasser zersetzt und liefern dabei Kohlenwasserstoffe, teils reines Acetylen, wie die Carbide der Alkali- und Erdalkalimetalle, teils reines Methan, wie das Aluminiumcarbid, teils Gemenge von gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, wie die Carbide des Urans und der seltenen Erdmetalle.

Wie diese Reaktionen mancherlei Naturerscheinungen zu erklären vermögen, schildert Moissan<sup>420</sup>) in geistreicher Weise:

*„Il nous a semblé que ces études pourraient avoir quelque intérêt pour les géologues.*

*„Les dégagements de méthane, plus ou moins pur, qui se rencontrent dans certains terrains et qui durent depuis des siècles pourraient avoir pour origine l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium.*

*„Une réaction du même ordre peut expliquer la formation des carbures liquides.*

*„On sait que les théories relatives à la formation des pétroles sont les suivantes : 1<sup>o</sup> production par la décomposition des matières organiques animales ou végétales: 2<sup>o</sup> formation des pétroles par réactions purement chimiques, théorie émise pour la première fois par M. Berthelot<sup>421</sup>) et qui a fait le sujet d'une importante publication de M. Mendeleef; 3<sup>o</sup> production de pétroles par suite de phénomènes volcaniques, hypothèse indiquée par de Humboldt dès 1804.*

*„En partant de 4<sup>kg</sup> de carbure d'uranium nous avons obtenus, dans une seule expérience, plus de 100<sup>gr</sup> de carbures liquides.*

*„Le mélange ainsi obtenu est formé, en grande partie, de carbures éthyléniques et, en petite quantité, de carbures acétyléniques et de carbures saturés. Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène à la pression et à la température ordinaire, ce qui nous amène à penser que, quand la décomposition se fera à température élevée, il se produira des carbures saturés analogues aux pétroles.*

„M. Berthelot a établi, en effet, que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

L'existence de ces nouveaux carbures métalliques, destructibles par l'eau, peut donc modifier les idées théoriques qui ont été données jusqu'ici pour expliquer la formation des pétroles.

„Il est bien certain que nous devons nous mettre en garde contre des généralisations trop hâtives.

„Vraisemblablement, il existe des pétroles d'origines différentes: à Autun, par exemple, les schistes bitumineux paraissent bien avoir été produits par la décomposition de matières organiques.

„Au contraire, dans la Limagne, l'asphalte imprègne toutes les fissures du calcaire d'eau douce aquitanien qui est bien pauvre en fossiles. Cette asphalte est en relation directe avec les filons de pépérite (tufs basaltiques), par conséquent en relation évidente avec les éruptions volcaniques de la Limagne.

„Un sondage récent, fait à Riom à 1200<sup>m</sup> de profondeur, a amené l'écoulement de quelques litres de pétrole. La formation de ce carbure liquide pourrait, dans ce terrain, être attribuée à l'action de l'eau sur les carbures métalliques.

„Nous avons démontré, à propos du carbure de calcium, dans quelles conditions ce composé peut brûler et donner de l'acide carbonique.

„Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la Terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous forme de carbures métalliques. Lorsque l'eau est intervenue dans les réactions, les carbures métalliques ont donné des carbures d'hydrogène et ces derniers, par oxydation, de l'acide carbonique.

„On pourrait peut-être trouver un exemple de cette réaction dans les environs de Saint-Nectaire. Les granits qui forment, en cet endroit, la bordure du terrain tertiaire, laissent échapper d'une façon continue et en grande quantité du gaz acide carbonique.

„Nous estimons aussi que certains phénomènes volcaniques pourraient être attribués à l'action de l'eau sur des carbures métalliques facilement décomposables.

„Tous les géologues savent que la dernière manifestation d'un centre volcanique consiste dans les émanations carburées

*très variées, allant de l'asphalte et du pétrole au terme ultime de toute oxydation à l'acide carbonique.*

*„Un mouvement du sol, mettant en présence l'eau et les carbures métalliques, peut produire un dégagement violent de masses gazeuses. En même temps que la température s'élève, les phénomènes de polymérisation des carbures interviennent pour fournir toute une série de produits complexes.*

*„Les composés hydrogénés de carbone peuvent donc se produire tout d'abord. Les phénomènes d'oxydation apparaissent ensuite et viennent compliquer les réactions. En certains endroits, une fissure volcanique peut agir comme une puissante cheminée d'appel. On sait que la nature des gaz recueillis dans les fumarolles varie suivant que l'appareil volcanique est immergé dans l'océan ou baigné par l'aire atmosphérique. A Santorin, par exemple, M. Fouqué a recueilli de l'hydrogène libre dans les bouches volcaniques immergées, tandis qu'il n'a rencontré que la vapeur d'eau dans les fissures aériennes.*

*„L'existence de ces carbures métalliques, si faciles à préparer aux hautes températures et qui, vraisemblablement, doivent se rencontrer dans les masses profondes du globe — La différence entre la densité de la Terre et celle de la couche superficielle semble indiquer l'existence d'une masse centrale riche en métal —, permettrait donc l'expliquer, dans quelques cas, la formation des carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, et pourrait être la cause de certaines éruptions volcaniques.“*

---

Das neue Verfahren, das Moissan gestattete, mit so außerordentlich großem Erfolge wohldefinierte, kristallisierte Carbide zu gewinnen, hat er schon im Jahre 1893 zum ersten Male auch zur Darstellung einer anderen Klasse interessanter Verbindungen benützt, der Silicide, die bis zu jener Zeit nur in ungenügendem Maße untersucht und wenig bekannt waren. Auch diese meisterhaft ausgeführten Untersuchungen, die wir jetzt im Zusammenhange besprechen wollen, erstrecken sich über mehrere Jahre.

In der ersten hierher gehörigen Mitteilung berichtet Moissan<sup>422)</sup> über das kristallisierte Kohlenstoffsilicid, SiC.

Unabhängig von einander hatten 1892 der bekannte französische Chemiker P. Schützenberger<sup>423)</sup> und der rührige

amerikanische Elektrotechniker Edward G. Acheson<sup>424)</sup> Kohlenstoffsiliciumverbindungen von der gleichen Zusammensetzung, SiC, aber von ganz verschiedenen Eigenschaften erhalten. Schützenberger hatte durch Erhitzen von Silicium und Kieselsäure in Tiegeln aus Retortenkohle bei lebhafter Rotglut eine amorphe, grünlich gefärbte Masse, Acheson aber im elektrischen Ofen aus einem Gemenge von Koks mit Kieselsäure, Aluminium- oder Calciumsilikat bei Gegenwart eines Flußmittels Kristalle gewonnen, die sich durch außerordentlich große Härte auszeichneten, und die als Carborundum heute noch eine wichtige Rolle spielen.

Auch Moissan hatte, wie er später<sup>425)</sup> selbst erzählt, schon im Jahre 1891, als er behufs Darstellung von kristallisiertem Kohlenstoff<sup>426)</sup> Silicium im Windofen in einer Kohlenhülle schmolz, kleine Kristalle von Kohlenstoffsilicid entdeckt, aber damals, wo überall neue Probleme vor ihm auftauchten, nicht Zeit gefunden, sogleich eine nähere Untersuchung über diese neue Verbindung anzustellen; er selbst<sup>427)</sup> hat deshalb Acheson die Priorität der Entdeckung des kristallisierten Silicids zuerkannt. Er hat aber als erster reines Kohlenstoffsilicid dargestellt und fünf Methoden aufgefunden, nach denen diese wertvolle Verbindung in schönen Kristallen gewonnen werden kann.

Beim Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Silicium entstehen prächtige, mehrere Millimeter lange Kristalle, die sich durch Behandlung der Schmelze mit einem siedenden Gemenge von Flußsäure und konzentrierter Salpetersäure isolieren lassen. Viel bequemer bereitet man das Produkt dadurch, daß man im elektrischen Ofen Kohlenstoff und Silicium im Verhältnisse 12:28 mit einander erhitzt; unter diesen Bedingungen erhält man eine Kristallmasse, die leicht durch Auskochen mit den oben genannten Säuren und dann durch Entfernung des Graphits mit Kaliumchlorat und Salpetersäure gereinigt werden kann. Meist sind diese Kristalle gelb gefärbt; sie können aber auch ganz durchsichtig sein und manchmal die blaue Farbe des Saphirs besitzen. Die durchsichtigen Kristalle entstehen, wenn man die Schmelze möglichst schnell und in einem geschlossenen Tiegel ausführt und möglichst eisenfreies Silicium verwendet.

Das zweite Verfahren besteht darin, daß man die Kristallisation in geschmolzenem Eisen sich vollziehen läßt, indem man

im elektrischen Ofen Eisensilicid mit überschüssigem Kohlenstoff erhitzt und die vom Eisen durch Königswasser befreite Schmelze in der beschriebenen Weise reinigt.

Besonders leicht wird die Verbindung dadurch erhalten, daß man<sup>428)</sup> ein Gemisch von gepulvertem Bergkristall und Calciumcarbid im Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{CaC}_2$  im elektrischen Ofen erhitzt; dabei schmilzt das Calciumcarbid, und es bilden sich Calciumoxyd und Kohlenstoffsilicid. Diese Reaktion könnte besonders zur technischen Darstellung von Carborundum verwandt werden.

Man erhält die Kristalle ferner als Reduktionsprodukt beim Erhitzen von Kieselsäure mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen und schließlich dadurch, daß man Kohlenstoff- und Siliciumdampf sich miteinander vereinigen läßt. Diese letzte, originelle Methode, die wir früher<sup>429)</sup> schon kurz erwähnen konnten, wird praktisch so ausgeführt, daß man in einem kleinen länglichen Kohlentiegel geschmolzenes Silicium auf die höchsten im elektrischen Ofen erreichbaren Temperaturen erhitzt; nach dem Erkalten findet man prismatische, sehr harte und spröde, nur wenig gefärbte Nadeln des Silicids vor.

Reines Kohlenstoffsilicid ist farblos und bildet häufig regelmäßige, sechseckige Kristalle, die auf polarisiertes Licht einwirken, eine ausnehmend große Härte besitzen und Chromstahl und Rubin mit Leichtigkeit ritzen; man braucht nur mit einer Holzspitze Spuren des kristallisierten Silicids auf einem glatten Rubin zu verreiben, um tiefe, sehr deutliche Risse zu erzeugen. Das Produkt ist außerordentlich beständig und widersteht selbst sehr energisch wirkenden Reagentien; das beweist schon die Tatsache, daß man es mit Salpetersäure und Kaliumchlorat vom Graphit zu befreien vermag, ohne es chemisch zu verändern. Auch Sauerstoff und Schwefel sind selbst bei  $1000^\circ$  ebensowenig imstande, auf die Kristalle einzuwirken, wie geschmolzenes Kaliumchlorat oder -nitrat oder irgendwelche Säuren. Nur Chlor bei  $1200^\circ$ , schmelzendes Kaliumhydroxyd und erhitztes Bleichromat vermögen das Silicid zu zerlegen.

Diese einzige Verbindung, zu der sich Kohlenstoff und Silicium bei der Temperatur des elektrischen Ofens vereinigen, kann mit ihrer großen Beständigkeit als Typus für alle anderen Silicide dienen.

Interessant erscheint die Tatsache, daß auch die Natur unter gewissen Bedingungen Carborundum zu bilden vermag; beim Auflösen eines 53 kg schweren Blockes des Meteoriten von Cañon Diablo<sup>430</sup>) in Salzsäure erhielt Moissan<sup>431</sup>) einen Rückstand, in dem sich eine geringe von Kohlenstoffsilicid vorfand; das Naturprodukt stimmte in Form und Eigenschaften mit dem im elektrischen Ofen gewonnenen vollständig überein.

Über siliciumhaltiges Roheisen war bisher schon oft gearbeitet worden, Angaben über kristallisierte Silicium-Eisen-Verbindungen waren aber nur spärlich vorhanden. Fremy<sup>432</sup>) hatte ein Silicid  $\text{FeSi}$  in Form sehr harter, kleiner Oktaëder von graugelber Farbe durch andauerndes Behandeln von rotglühendem Eisen mit Siliciumtetrachlorid dargestellt, und Hahn<sup>433</sup>) hatte zwei amorphe Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{Si}$  und  $\text{Fe}_{10}\text{Si}_9$  beschrieben, die er durch Erhitzen von Ferrochlorid, Calciumfluorid, Natriumchlorid, Silicium und Natrium, bzw. von Ferrochlorid, Natriumsilicofluorid und Natrium erhalten hatte.

Im Jahre 1895 zeigt Moissan<sup>434</sup>), daß ein kristallisiertes Eisensilicid von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Si}$  durch direkte Vereinigung der beiden Elemente entsteht. Man erhitzt zur Darstellung der neuen Verbindung ein Gemenge von Silicium und weichem Eisen entweder unter Durchleiten von Wasserstoff in einer Porzellanröhre im Kohlenofen oder — bequemer — vier Minuten lang im elektrischen Ofen mit einem Strome von 900 Amp. und 50 Volt; auch durch Erhitzen von Eisenoxyd mit kristallisiertem Silicium im elektrischen Ofen läßt sich das Produkt gewinnen.

Wenn man die geschmolzenen Massen mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so wird nach und nach das noch vorhandene überschüssige Eisen vollkommen entfernt, und schließlich hinterbleibt das Silicid in Form kleiner prismatischer und metallisch glänzender Kristalle zurück. Die Kristalle wirken auf die Magnetnadel nicht ein und schmelzen niedriger als reines Eisen, aber bei höherer Temperatur als kohlenstoffhaltiges Roheisen. Durch Flußsäure wird die Verbindung rasch und vollständig, durch Salzsäure langsam, durch Salpetersäure nicht, durch Königswasser aber unter Bildung von Siliciumdioxyd zerstört; schmelzendes Kaliumnitrat- oder -chlorat

sind ohne Wirkung, schmelzendes Alkalicarbonat dagegen und noch leichter Gemenge von diesem und Nitrat wirken zersetzend.

Auf den gleichen drei Wegen wie die Eisenverbindung gewinnt Moissan<sup>435</sup>) das kristallisierte Chromsilicid  $\text{Cr}_2\text{Si}$ , das nach Behandeln der Rohschmelze mit Flußsäure in kleinen einzelnen oder zusammenhängenden Prismen zurückbleibt. Die Kristalle sind außerordentlich hart, denn sie ritzen Quarz und Korund mit der größten Leichtigkeit, und ähneln in ihrem chemischen Verhalten sehr dem Eisensilicid; sie reagieren mit Chlor bei Rotglut unter Feuererscheinung, mit Chlorwasserstoff bei  $700^\circ$  unter Bildung von Siliciumchlorid und Chromchlorid und werden von geschmolzenem Kaliumnitrat schnell zu Chromat und Silicat oxydiert.

Erhitzt man im elektrischen Ofen kristallisiertes Silicium und reines Silber auf sehr hohe Temperaturen, so erhält man beim Abkühlen eine mit Kristallen bedeckte Metallkugel; die Kristalle bestehen aber nicht aus dem erwarteten Silbersilicid, sondern sind Kohlenstoffsilicid. Bei weniger hoher Temperatur wird das Silicium vom Silber gelöst, aber beim Erkalten wieder in kristallinischer Form ausgeschieden, ohne daß eine Verbindung zustande kommt.

Im allgemeinen also kann man bei der Einwirkung von Silicium auf Metalle drei verschiedene Resultate erhalten: Entweder verbindet sich festes Silicium mit dem festen Metall im Kohlenofen zu einem Silicid, oder flüssiges Silicium verbindet sich im elektrischen Ofen mit dem flüssigen Metall, oder schließlich löst sich Silicium in dem flüssigen Metalle auf und scheidet sich in dem Augenblicke, in dem das Metall erstarrt, kristallinisch wieder aus.

Durch Erhitzen von geschmolzenem Calciumchlorid und Silicium mit Natrium hatte Wöhler<sup>436</sup>) ein Calciumsilicid erhalten, dem er die Formel  $\text{CaSi}_2$  zuschrieb; das Produkt enthielt wechselnde Mengen von Verunreinigungen und wurde von Wasser nur sehr langsam angegriffen. Viele Jahre später gewann G. de Chalmot<sup>437</sup>), als Moissans Ofen schon Gemeingut der Chemiker geworden war, durch Erhitzen einer Mischung von Kieselsäure, Kalk und Kohle ein Gemenge von Calciumcarbid, Calciumsilicid, Silicium und Eisensilicid, und gab an, daß Calciumsilicid auch beim Erhitzen von Calciumcarbid mit einem

Überschusse von Sand im elektrischen Ofen entstehe. Endlich hatte Jacobs<sup>438)</sup> durch Erhitzen von Calciumoxyd oder Calciumcarbonat mit Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen ein Calciumsilicid dargestellt, das wie das Carbid durch Wasser unter Bildung von Calciumoxydhydrat, Kieselsäure und Wasserstoff zersetzt wurde und mit allen verdünnten Säuren Silicoacetylen bildete.

In Gemeinschaft mit Walther Dilthey erhält Moissan<sup>439)</sup> reines Calciumsilicid,  $\text{CaSi}_2$ , nach mühsamen Vorversuchen dadurch rein, daß ein Gemisch von Kalk und überschüssigem Silicium im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 600 Amp. und 60 Volt erhitzt wird. Die Reaktion tritt in der Regel nach einer Minute ein, und dann muß die Graphitöhre sofort nach dem Zusammenschmelzen der Masse aus dem Ofen genommen werden, da sonst Carborundum entsteht.

Das reine Silicid ist kristallinisch; der Regulus zeigt manchmal blättrige, manchmal körnig-kristallinische Struktur, besitzt eine silbergraue Farbe und metallischen Glanz; die Kristalle sind härter als Silicium, ritzen Glas mit Leichtigkeit und haben ungefähr die Härte von Quarz. Das Silicid bleibt unverändert, wenn es im Wasserstoffstrome auf Rotglut erhitzt wird, verbrennt in kaltem Fluorgas unter Bildung von Silicium- und Calciumfluorid, reagiert in gleicher Weise, jedoch erst bei Rotglut, mit den anderen Halogenen und oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff nur oberflächlich. Die Reaktion, die sich zwischen dem Silicid und Wasser abspielt, beansprucht im Hinblick auf das Calciumcarbid besonderes Interesse. Das Produkt wird an feuchter Luft sehr langsam trübe und erleidet, wenn es fein pulverisiert mit Wasser übergossen ist, nur sehr langsam Zersetzung unter Entwicklung von reinem Wasserstoff; die Zerlegung eines halben Gramms Calciumsilicid mit Wasser nimmt Monate in Anspruch. Verdünnte Salzsäure greift viel rascher an; es entweicht ebenfalls Wasserstoff, aber es bildet sich nie ein festes Siliciumhydrid. Das von Moissan und Dilthey erhaltene Calciumsilicid ist reiner, aber identisch mit der Verbindung, die Wöhler auf anderem Wege gewonnen hatte.

Während die Silicide von Kalium und Natrium nur mit Mühe und nur in geringer Menge rein erhalten werden können, läßt sich Lithiumsilicid,  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ , leicht darstellen. Moissan<sup>440)</sup>

erhitzt zerriebenes, nach dem Verfahren von E. Vigouroux<sup>441)</sup> bereitetes Silicium im Vakuum mit überschüssigem Lithium auf dunkle Rotglut und entfernt schließlich den Überschuß des Alkalimetalls im Vakuum bei 400° bis 500°. Sehr viel höher darf die Temperatur nicht gesteigert werden, da das Silicid sich bei wenig über 600° zersetzt. Die neue Verbindung, in kleinen, tief indigoblau gefärbten, hygroskopischen Kristallen erhalten, erweist sich als sehr reaktionsfähig; sie wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in Siliciumhydrid verwandelt, von den Halogenen in der Wärme unter Feuererscheinung angegriffen, verbrennt beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrome, reagiert energisch mit Phosphor, Schwefel, Selen und Tellur, mit Säuren und Basen und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Wirft man das Silicid in wenig Wasser, so entwickelt sich unter Abscheidung von Kieselsäure ein selbstentzündliches Gemisch von Wasserstoff und Siliciumhydrid; mäßigt man aber die Reaktion dadurch, daß man das Silicid in einem Probierröhre erst mit Glycerin und dann mit Wasser überschichtet, so bildet sich, wenn das Glas in Wasser umgekehrt wird, reiner Wasserstoff.

Im Anschlusse an die Untersuchungen über das Vanadin-carbid<sup>442)</sup> hat Moissan<sup>443)</sup> in Gemeinschaft mit Holt Verbindungen von Vanadin mit Silicium, von denen sich mehrere bilden, dargestellt.

Das Vanadinsilicid  $\text{VSi}_2$  entsteht<sup>444)</sup>, wenn ein Gemisch von Vanadintrioxyd und etwas mehr als der fünffachen Menge kristallisierten Siliciums vier bis fünf Minuten lang mit einem Strome von 600 Amp. und 50 Volt erhitzt wird, oder wenn man ein Gemenge von Vanadinpentoxyd, Silicium und Magnesium nach dem Goldschmidtschen Verfahren zusammenschmilzt. Nach mehrfacher Reinigung der Reaktionsprodukte wird das neue Silicid in Gestalt metallisch glänzender Prismen erhalten, die Glas ritzen und bei der Temperatur des elektrischen Ofens geschmolzen und auch verflüchtigt werden können. In chemischer Hinsicht erweist sich das Produkt als recht beständig; von Säuren, mit Ausnahme von Flußsäure, wird es nicht angegriffen, von Fluor, Chlor und Brom wird es erst bei Rotglut zersetzt und von gasförmigem Chlorwasserstoff beim Erhitzen in Siliciumchloroform und Vanadindi- und -trichlorid zerlegt.

Das zweite Vanadinsilicid,  $V_2Si^{445}$ ), ist, da Vanadinpentoxyd und -trioxyd bei sehr hohen Temperaturen leicht flüchtig sind, viel schwieriger zu gewinnen; die Darstellung gelingt Moissan und Holt nach vielen Vorversuchen schließlich auf den folgenden Wegen. Entweder wird ein Gemisch von Vanadintrioxyd und Silicium mit Strömen von 1000 Amp. und 50 Volt oder ein Gemenge von Trioxyd, Silicium und Kohle mit einem Strom von 500 Amp. und 50 Volt oder schließlich eine Mischung von Trioxyd, Silicium und Kupfer mit Strömen von 700 Amp. und 50 Volt im elektrischen Ofen erhitzt und das entstehende Reaktionsprodukt mit Laugen oder Säuren gereinigt.

$V_2Si$  bildet in reinem Zustande silberweiße, schön metallglänzende, spröde Prismen, die Glas leicht ritzen und im elektrischen Ofen bei einer höheren Temperatur als  $VSi_2$  schmelzen. Dieses zweite Silicid unterscheidet sich von dem ersteren durch seine geringere chemische Widerstandsfähigkeit; es wird von Fluor, Chlor und Brom bedeutend leichter angegriffen, durch gasförmigen Chlorwasserstoff in ein rotbraun gefärbtes kristallinisches Siliciumvanadinchlorid verwandelt und beim Schmelzen mit Silicium in  $VdSi_2$  übergeführt. Auch die Existenz eines dritten Silicides,  $VdSi^{446}$ ) ist wahrscheinlich, doch konnte diese Verbindung nicht isoliert werden.

Moissan und Wilhelm Manchot<sup>447</sup>) habenschließlich auch noch Ruthenium und Silicium zu einer Verbindung vereinigt, die leicht entsteht, wenn ein Gemenge von Ruthenium und Silicium oder besser ein solches unter Zusatz von Kupfer im elektrischen Ofen mit Strömen von 600 Amp. und 120 Volt zusammengeschmolzen und das Reaktionsprodukt mit Natronlauge und dann mit Salpeterflußsäure gereinigt wird.

Die Forscher gewinnen weiße, sehr stark glänzende Prismen, die sehr hart sind, nur Diamant nicht ritzen und sich im elektrischen Ofen verflüchtigen lassen. Das Silicid ist sehr beständig; es wird weder von Säuren, noch von Kaliumhypochloritlösung verändert, von geschmolzenem Ätzkali und Pottasche und Kaliumbisulfat nur langsam angegriffen, verbrennt im Sauerstoffstrom mit hellem Glanze und reagiert mit Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung.

Die Carbide und Silicide sind jedoch nicht die einzigen Verbindungen, die bei so hohen Temperaturen, wie sie der elektrische Ofen liefert, beständig sind. Schon bei seinen ersten Versuchen über die Einwirkung des Lichtbogens auf Bor hatte Moissan<sup>448)</sup> gefunden, daß ein kristallisiertes Produkt entstand, das chemischen Reagentien gegenüber eine sehr große Widerstandsfähigkeit besaß und außerordentlich hart war. Während er die ersten Carbide und Silicide darstellt, verfolgt er zu gleicher Zeit diese interessante Beobachtung weiter und entdeckt so eine neue Klasse von Verbindungen, die Boride, die den Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen ebenbürtig an die Seite zu stellen sind und leicht rein und im kristallisierten Zustande erhalten werden.

Die ersten, bereits 1894 veröffentlichten Untersuchungen<sup>449)</sup> beziehen sich auf das Kohlenstoffborid  $CB_6$ , das Joly<sup>450)</sup> im Jahre 1883 bei seinen Versuchen, kristallisiertes Bor darzustellen, auf anderem Wege zufällig gewonnen hatte. Moissan findet, daß bei der Einwirkung von Bor auf Kohlenstoff im elektrischen Ofen zwei Verbindungen entstehen, von denen die eine labil ist und durch ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure direkt zerstört wird. Das andere Produkt dagegen, das Borid  $CB_6$ , ist durch außerordentlich große Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet; mit ihm hat sich Moissan näher beschäftigt.

Dieses Borid bildet sich immer, wenn Kohlenstoff und Bor bei der Temperatur des Lichtbogens zusammentreffen. Man erhitzt daher zweckmäßig amorphes Bor mit Kohle im Kohlentiegel des elektrischen Ofens, behandelt das Reaktionsprodukt mit rauchender Salpetersäure, bis es zu einem Pulver zerfällt, das man mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure reinigt. Ein anderes sehr zweckmäßiges Verfahren zur Darstellung der Verbindung besteht darin, daß man ein Gemenge von Bor und Zuckerkohle bei der Temperatur des elektrischen Ofens in Metallen, wie Eisen, Gold oder am besten Kupfer, auflöst und nach beendeter Reaktion das Metall und die geringe aus der Kohle entstandene Menge von Graphit entfernt.

Das reine Borid bildet schwarze, glänzende Kristalle, die nur von Chlor und von Sauerstoff bei etwa  $1000^{\circ}$  verändert werden; Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Stickstoff und Säuren sind ohne die geringste Wirkung. Die bemerkenswerteste und wertvollste Eigenschaft des Kohlenstoffborids ist seine ausnehmend

große Härte, die diejenige des Siliciumcarbids weit übertrifft. Während man mit letzterem Diamant kaum zu polieren vermag, kann man mit dem Pulver des Borids Facetten auf dem Edelstein schleifen.

Zu Beginn des Jahres 1895 berichtet Moissan<sup>451)</sup> über das Eisenborid  $\text{FeB}$ , eine Verbindung, die er sowohl durch Erhitzen von reduziertem Eisen im Dampfe von Borchlorid als auch durch direkte Vereinigung der Komponenten dargestellt hat.

Wenn Bor mit Eisen in einer Atmosphäre von Wasserstoff auf  $1100^\circ$  bis  $1200^\circ$  erhitzt wird, entsteht eine Schmelze, die bei einem Borgehalt von etwa 9% kristallinisch erstarrt und dann beim Zerschlagen leicht nach ganz bestimmten Richtungen gespalten wird; lange Nadeln durchsetzen die Masse und zeigen oft glänzende Farben. Erhitzt man unter gleichen Umständen einen Zylinder von weichem Eisen auf amorphem Bor, so wirkt letzteres zementierend, und weit vor dem Schmelzpunkte des Eisens, schon bei  $1050^\circ$ , wird das Reaktionsprodukt flüssig. Mit steigendem Borgehalte wird der Schmelzpunkt der Legierungen erhöht, und wenn das Eisen 20% Bor enthält, muß man zum elektrischen Ofen greifen, um überhaupt eine Schmelze erzielen zu können. Dann setzt man Eisen in einem mit amorphem Bor ausgekleidetem Kohlentiegel der Einwirkung eines Stromes von 300 Amp. und 50 Volt aus: stärkere Ströme sind nicht von Vorteil, sonst beteiligt sich, wenn die Temperatur zu hoch steigt, wieder das Material des Tiegels mit an der Reaktion, und das Reaktionsprodukt wird durch wechselnde Mengen von Kohlenstoffborid verunreinigt.

Aus dem Bor-Eisen gewinnt Moissan das Eisenborid  $\text{FeB}$  dadurch, daß er das Material mit verdünnter Salzsäure behandelt, in Gestalt glänzender graugeblich gefärbter Kristalle, die mit Chlor und Brom bei Rotglut heftig, mit Jod dagegen noch nicht bei  $1100^\circ$  reagieren. im Sauerstoffstrome erhitzt mit lebhaftem Glanze verbrennen und von Schwefel, Phosphor, Oxydationsmitteln und Säuren leicht angegriffen werden.

Durch Erhöhung der Temperatur im elektrischen Ofen im Momente der Bildung der Borschmelze kann niemals eine andere Verbindung von Eisen und Bor als dieses einfache Borid dargestellt werden: „*A ces hautes températures la Chimie semble*

*se simplifier et l'on n'obtient plus qu'une seule combinaison, toujours de formule tres simple*“.

Die interessantesten bei der Untersuchung des Eisenborids erhaltenen Resultate veranlaßten Moissan<sup>452)</sup>, mit G. Charpy sofort Versuche mit Borstahl anzustellen. Er fügt zu besonders weichem Stahl 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Bor enthaltendes Eisen und stellt verschiedene technische Proben an, die zeigen, daß Borstahl durch Abschrecken wohl größere Zugfestigkeit, aber keine merklich größere Härte erhält. Bor übt also nicht den gleichen Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens aus wie Kohlenstoff.

Die Boride von Nickel und Kobalt, NiB und CoB, lassen sich nach denselben Methoden wie die entsprechende Eisenverbindung von 1200° an kristallisiert erhalten und bestehen aus glänzenden, mehrere Millimeter langen Prismen, die Quarz nur schwierig ritzen und magnetisch sind<sup>453)</sup>. Sie werden von Chlor und Brom erst bei Rotglut verändert, verbrennen im Sauerstoffstrome unterhalb der dunklen Rotglut, verändern sich aber an feuchter Luft ziemlich schnell; sie werden von Kaliumchlorat und -nitrat erst bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkte dieser Salze liegen, oxydiert, von verdünnter Salzsäure und ebenso von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen, durch Salpetersäure und namentlich durch Königswasser dagegen ziemlich lebhaft zersetzt. Wasserdampf wirkt bei dunkler Rotglut unter Bildung von Oxyd und Borsäure, die mit dem überschüssigen Wasserdampf entweicht, ein.

Es lag nahe, im Anschlusse an die Untersuchungen über Calcium-, Baryum- und Strontiumcarbid<sup>454)</sup> zu ermitteln, ob die Erdalkalimetalle auch Boride zu bilden imstande sind, und ob dann deren Eigenschaften denjenigen der Carbide nahestehen.

Moissan<sup>455)</sup> hat diese Versuche gemeinschaftlich mit P. Williams durchgeführt und im Jahre 1897 veröffentlicht. Die Darstellung von Calciumborid, CaB<sub>6</sub>, gelingt nach manchen resultatlos verlaufenen Vorversuchen auf folgende Weise: Ein inniges Gemenge von 1000 g trockenem Calciumborat, 630 g reinem Aluminium und 200 g fein gepulverter Zuckerkohle wird sorgfältig getrocknet und im Kohlentiegel des elektrischen Ofens sieben Minuten lang mit einem Strome von 900 Amp. und 45 Volt erhitzt. Der erhaltene homogene Klumpen, der einen kristallinen, metallglänzenden Bruch zeigt, wird zerschlagen und

mit verdünnter Salzsäure erschöpfend behandelt. Dabei entwickelt sich ein übelriechendes, aus Wasserstoff, Acetylen, Methan und Borwasserstoff bestehendes Gasgemenge. Der Rückstand besteht, nachdem er mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht und mit Wasser gewaschen worden ist, zum größten Teile aus Calciumborid, das mit einer geringen Menge von organischer Substanz verunreinigt ist; letztere kann infolge ihrer geringeren Dichte teils abgeschlämmt werden, teils wird sie durch Äther und Toluol entfernt. Das schließlich verbleibende Produkt wird noch mit warmer Flußsäure behandelt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Trotz dieser umständlichen Reinigungsmethode enthält das Borid immer noch eine geringe Menge von Kohlenstoffborid und von Graphit.

Calciumborid stellt ein glänzendes, schwarzes Pulver dar, das aus kleinen kubischen und, wenn sie sehr dünn sind, durchsichtigen, hellgelb erscheinenden Kristallen besteht; es ritzt Bergkristall und Rubin und schmilzt im elektrischen Ofen zu einer homogenen Masse mit kristallinischem Bruche. Es kann im Wasserstoffstrome bis zur Rotglut erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, wird von Fluor schon in der Kälte unter Feuererscheinung, von den übrigen Halogenen bei Rotglut angegriffen, entzündet sich an der Luft erst bei heller Rotglut und wird von Oxydationsmittel zersetzt. Auf Wasser wirkt Calciumborid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; es ist also von Calciumcarbid ganz verschieden. Man kann das Borid mit Wasser unter Druck bis auf  $250^{\circ}$  erhitzen, ohne daß eine Reaktion eintritt, und auch oberhalb dieser Temperatur findet in einem Strome von Wasserdampf nur sehr langsam Einwirkung statt; erst bei der Temperatur des weichwerdenden Glases wird langsam Wasserstoff entwickelt. Das im elektrischen Bogen geschmolzene Borid wird jedoch von Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Acetylen angegriffen; es scheint also bei der hohen Temperatur ein an Bor weniger reiches Produkt entstanden zu sein.

In analoger Weise wie die Calciumverbindung gewinnen Moissan und Williams Baryum- und Strontiumborid, die, dank ihrer größeren Dichte, sehr rein erhalten werden können.

Baryumborid,  $BaB_6$ , bildet kleine schwarze, regelmäßige und sehr harte Kristalle, die Rubin und Quarz ritzen, auf Diamant

aber nicht einwirken. Strontiumborid,  $\text{SrB}_6$ , besteht aus einem schwarzen Pulver von ganz kleinen, rötlichbraun gefärbten Kristallen, die Bergkristall ebenfalls mit größter Leichtigkeit ritzen und sich in Fluor erst bei gelindem Erwärmen entzünden.

In ihren chemischen Eigenschaften, besonders in ihrem Verhalten gegen Wasser, stimmen diese drei Boride vollkommen miteinander überein; sie lassen sich also mit den entsprechenden Carbiden nicht vergleichen.

Nachdem das Kohlenstoffborid dargestellt worden war, ließ sich auch die Existenz von Silicium-Bor-Verbindungen voraussehen, von denen Moissan<sup>456</sup>) in Gemeinschaft mit Alfred Stock denn auch bald zwei, die Siliciumboride  $\text{SiB}_3$  und  $\text{SiB}_6$ , gewann.

Die Herstellung dieser neuen Verbindungen war mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Da Bor mit Kohlenoxyd und -dioxyd schon bei niedriger Temperatur unter Abscheidung von Kohle reagiert, konnte der gewöhnliche elektrische Ofen nicht benutzt werden. Moissan und Stock führen infolgedessen die Kohlenelektroden, die, um bei Beginn des Versuchs die Stromleitung zu sichern, durch ein Bündel dünner Kupferdrähte miteinander verbunden sind, in ein Tonrohr ein und beschicken den Hohlraum mit einem aus fünf Teilen kristallisierten Siliciums und einem Teil reinen, amorphen Bors bestehenden Gemische, das nun fünfzig bis sechzig Sekunden lang mit einem Strome von 600 Amp. und 45 Volt erhitzt wird. Der entstehende Regulus wird zerschlagen und mit einem kalten Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure vom überschüssigen Silicium befreit; der kristallinische Rückstand ist mit amorphen Massen verunreinigt, die, nachdem die größten Teile abgesiebt sind, leicht durch etwa halbstündiges Schmelzen mit nicht entwässertem Ätzkali entfernt werden können.

Die schließlich hinterbleibenden Kristalle sind schwärzlich-grau gefärbt und von außerordentlich lebhaftem Glanze; sie erscheinen, selbst unter dem Mikroskope, völlig homogen, bestehen aber aus zwei wohldefinierten Verbindungen,  $\text{SiB}_3$  und  $\text{SiB}_6$ , deren Isolierung nur dadurch gelingt, daß man das eine oder das andere Borid vollständig zerstört. Durch Schmelzen mit entwässertem Ätzkali wird unter Wasserstoffentwicklung  $\text{SiB}_3$  zersetzt und  $\text{SiB}_6$  rein erhalten; andererseits wird durch

längeres Kochen mit konzentrierter Salpetersäure  $\text{SiB}_6$  zerstört und  $\text{SiB}_3$  rein gewonnen.

Die beiden neuen Verbindungen gehören derselben Körperklasse an wie das Carborundum und das Kohlenstoffborid. Ebenso wie diese sind sie außerordentlich hart und ritzen Rubin; dabei sind aber die Kristalle in so hohem Grade spröde, daß man sie im Achatmörser zu feinem Pulver verreiben kann.

Die Kristalle von  $\text{SiB}_3$  bestehen zur Mehrzahl aus rhombischen Täfelchen, die manchmal sehr dünn sind und dann mit gelber bis brauner Farbe durchscheinen.  $\text{SiB}_6$  dagegen bildet mehr rundliche, immer undurchsichtige Kristalle mit sehr unregelmäßigen spiegelglänzenden Flächen. In ihrem chemischen Verhalten stimmen beide Boride vollständig überein; sie werden von Fluor bei geringem Erwärmen unter starker Licht- und Wärmeentwicklung, von Chlor bei Rotglut unter Erglühen, von Brom bei sehr hohen Temperaturen nur langsam und unvollständig, von Jod gar nicht angegriffen; beim Erhitzen an der Luft laufen sie, ohne ihren Glanz zu verlieren, blauschwarz an, und werden auch beim Erhitzen im Sauerstoffstrome nur oberflächlich oxydiert; Halogenwasserstoffsäuren und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung und auch konzentrierte Schwefelsäure reagiert erst nahe bei ihrem Siedepunkte und langsam unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

---

## Untersuchungen über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs.

Auf seinem Wege von Entdeckung zu Entdeckung sind wir dem Forscher bereits zu weit gefolgt, wir müssen noch einmal umkehren. Wir wollen uns des kühnen Gedankens erinnern, von dem Moissan ausging, als er die Chemie der hohen Temperaturen schuf und mit ihr ungeahnte neue Gebiete der Mineralchemie erschloß; der Arbeiten über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs wollen wir uns erinnern, denn diese Untersuchungen waren es ja, die den ersten Anlaß zur Konstruktion des elektrischen Ofens gaben.

Es war im Jahre 1896. Wohl wußte jeder, der die chemische Literatur jener Tage zu verfolgen in der glücklichen Lage war,

daß Moissan seit der denkwürdigen Sitzung, in der er der Académie des sciences das erste Modell seines elektrischen Ofens vorführte, sich unablässig bemüht hatte, den kostbarsten aller Edelsteine, den Diamant, auf künstlichem Wege zu erzeugen; wohl wußte man, daß dem Meister die Lösung dieses schwierigsten aller Probleme geglückt war; aber auf wie dornenvollen Wegen Moissan der Natur endlich auch dies Geheimnis abgelauscht hatte, das vermochte selbst nach den zahlreichen aus den Jahren 1893 bis 1896 stammenden Veröffentlichungen über den Kohlenstoff<sup>457)</sup> niemand zu überblicken. War es doch nicht ausschließlich der Kohlenstoff, dem Moissan sein Interesse zuwandte; zahlreiche andere Untersuchungen, deren wir schon gedacht haben, wurden zu gleicher Zeit ausgeführt und beschrieben. Fast ein Jahrhundert war vergangen, seit ein Anorganiker so aus dem Vollen schöpfen konnte wie Henri Moissan!

Da erscheinen endlich im Juli 1896 die „Recherches sur les différentes variétés de carbone“ in drei umfangreichen Abhandlungen<sup>458)</sup>. Jetzt können wir dem Meister folgen!

*„Le carbone est, de tous les corps simples, celui qui nous fournit les variétés allotropiques les plus curieuses. Ses propriétés contradictoires, les différences que nous présentent les chaleurs spécifiques du diamant, du graphite et du noir de fumée ont retenu depuis longtemps l'attention des savants.*

*„Après avoir séparé et reconnu la plupart des principes du monde végétal et animal, la chimie du carbone a produit un nombre immense de nouveaux composés. Elle a pris un tel essor que c'est à elle surtout que l'on peut appliquer avec raison cette belle remarque de M. Berthelot: „La Chimie crée l'objet de ses études.“*

*Mais dans cet ensemble imposant de recherches, les chimistes se sont attachés plutôt à produire des dérivés curieux, de nouvelles synthèses dont certaines ont modifié profondément l'industrie, qu'à étendre nos connaissances sur les propriétés du corps simple qui sert de point de départ. Ils ont disserté souvent sous la forme hypothétique de l'atome de carbone, et il existe comparativement peu d'expériences sur les propriétés physiques et chimiques de ce même carbone. Ce sujet méritait cependant de nouvelles recherches.“*

Moissan beeilt sich, die für seine Zwecke notwendigen neuen Versuche anzustellen. Zunächst kommt der amorphe Kohlenstoff, der von den Chemikern bisher besonders stiefmütterlich behandelt worden war, an die Reihe, dann folgt Graphit und schließlich Diamant.

Moissan geht von einer bereits bekannten Varietät des amorphen Kohlenstoffs, dem Kienruß, aus und weist nach, daß die Polymerisation, die das gereinigte Material beim Erhitzen erleidet, nicht augenblicklich erfolgt, sondern mit der Zeit fortschreitet. Die Polymerisation bewirkt, daß Ruß im Sauerstoffstrome schwerer verbrennlich und gegen ein bestimmtes, zu allen vergleichenden Versuchen angewandtes Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat widerstandsfähiger wird. Bei der unvollständigen Verbrennung von reinem Acetylen bildet sich ein ungleichmäßig gefärbter, dem Kienruß ähnlicher, bei der Explosion von Acetylen nach dem Verfahren von Berthelot<sup>459</sup>) ein etwas beständigerer amorpher Kohlenstoff. Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Stärke sowie diejenige von Ferrichlorid auf Anthracen liefert nur organische Verbindungen, schwarze Produkte, die den von Berthelot und André<sup>460</sup>) entdeckten Huminsäuren ähnlich sind. Kohlenstofftetrajodid gibt beim Erwärmen auf 180° ebenfalls ein schwarzes Pulver, das indessen jodhaltig ist und nur ein Zwischenprodukt zwischen dem Ausgangsmaterial und dem reinen Kohlenstoff darstellt. Bei der langsamen Einwirkung eines Smithsonschen Elements — ein Zinnblech, auf das ein Goldblatt aufgerollt ist — auf Aethylentetrajodid in Sulfokohlensäure bildete sich nach vier Jahren nur eine sehr geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten, in Kalilauge unlöslichen Pulvers, das von konzentrierter Salpetersäure leicht angegriffen wurde. Ähnliche Resultate erhielt Moissan bei der ebenfalls fast vier Jahre lang fortgesetzten Einwirkung von Zinkfeilspänen auf Kohlenstofftetrajodid in Sulfokohlensäure. Schließlich hat Moissan noch den bei der zuerst von Richard Lorenz<sup>461</sup>) beobachteten Zersetzung von Kohlendioxyd durch Bor<sup>462</sup>) entstehenden Kohlenstoff untersucht und als dem geglühten Kienruß ähnlich gefunden.

Diese Versuche zeigen, wie schwierig es ist, einen amorphen Kohlenstoff zu erhalten. Wird Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke gebildet, so er-

scheint er in Gestalt eines kastanienbraun gefärbten, sehr leichten Pulvers, das eine sehr geringe Härte besitzt und leicht durch Salpetersäure oder Chromsäure oxydiert wird. Dieser Kohlenstoff enthält immer eine gewisse Menge von Elementen, wie Wasserstoff, Jod, Blei, Zink u. s. w., die bei seiner Bildung zugegen sind. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, muß man ihn erhitzen, d. h. ihn polymerisieren. Alle Arten von amorphem Kohlenstoff halten Wasser außerordentlich hartnäckig zurück. Wie immer schließlich die Darstellung dieser Art Kohlenstoff erfolgen möge, langsam oder schnell, in der Kälte oder bei dunkler Rotglut, ob das Produkt rein sei oder nicht: es besitzt keine mineralisch definierbare Härte, eine Dichte unter 2, und es ist stets amorph.

Um die Erforschung der zweiten Kohlenstoffmodifikation, des Graphits, hatten sich in früheren Zeiten besonders Schafhäütl<sup>463</sup>), Marchand<sup>464</sup>), Brodie<sup>465</sup>) und Gottschalk<sup>466</sup>) verdient gemacht. Brodie und Gottschalk hatten sich eingehend mit den bei der Einwirkung eines Gemisches von Kaliumchlorat und Salpetersäure auf Graphit entstehenden Graphitoxiden beschäftigt, und Gottschalk hatte diese Reaktion nicht allein als entscheidendes Merkmal zur Erkennung des Graphits, sondern auch zur Trennung der drei Kohlenstoffmodifikationen verwandt. Berthelot<sup>467</sup>) hat später nochmals ausdrücklich auf diese schöne und brauchbare Methode aufmerksam gemacht<sup>468</sup>). Schafhäütl, Marchand und Brodie hatten auch darauf hingewiesen, daß gewisse natürlich vorkommende Graphite nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelsäure die interessante Eigenschaft annehmen, mächtig aufzuquellen, wenn man sie auf einem Platinblech bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Im Jahre 1891 zeigte der leider so früh verstorbene ausgezeichnete Mineraloge und Geologe W. Luzi<sup>469</sup>), daß es bei einigen natürlichen Graphiten genügt, sie mit einer geringen Menge von konzentrierter Salpetersäure zu durchfeuchten und dann auf dem Platinbleche zu erhitzen, um sie hierbei unter Bildung wurmähnlicher Gebilde sich aufblähen zu sehen. Auf Grund dieser Eigenschaft teilte Luzi die verschiedenen Graphite in zwei Klassen ein, in Graphite, die sich nach der Behandlung mit Salpetersäure aufblähen, und in Graphitite, die diese Erscheinung nicht zeigen.

Moissans<sup>470</sup>) Untersuchungen über natürliche Graphite, die von Ceylon, Borrowdale (Cumberland), Ticonderoga, Greenville, Omenask (Grönland), Murgrau (Böhmen), Scharzbach (Böhmen), Südaustralien und Karsok (Grönland), bestätigen die Angaben und Ansichten Luzis vollständig; die Graphite scheinen aus Schmelzflüssen, besonders aus geschmolzenen Metallen, die Graphitite dagegen aus amorpher Kohle bei hohen Temperaturen entstanden zu sein.

In der blauen Erde vom Kap der guten Hoffnung, einer Serpentinbreccie, findet Moissan<sup>471</sup>) zwei aufquellbare Graphite von sehr verschiedenem Aussehen; aus einem amerikanischen Pegmatit<sup>472</sup>), einem Eruptivgesteine, das nachgewiesenermaßen erst an die Erdoberfläche gelangt ist, nachdem es sehr hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen war, isoliert er Graphit in spiegelnden, biegsamen Lamellen, die das Luzische Phänomen in ganz besonders ausgeprägtem Maße zeigen; in einzelnen Proben des Meteoriten von Cañon Diablo<sup>473</sup>) weist er neben den anderen Modifikationen des Kohlenstoffs<sup>474</sup>) ebenfalls Graphit nach und wird dadurch veranlaßt, noch einige andere Meteorite, die ihm Stanislaus Meunier, der berühmte Meteoritenforscher, zur Verfügung stellt, auf die Kohlenstoffarten, die sie enthalten, sorgfältig zu untersuchen<sup>475</sup>). Das Eisen von Kendall County (Texas) enthält Kohlenstoff ausschließlich in der amorphen Modifikation. In dem im Jahre 1827 bei Newstead in Roxburgshire (Schottland) gefallenem Meteoriten findet sich neben amorphem Kohlenstoff auch Graphit. Der Deesit, im Jahre 1866 in der Sierra de Deesa (Chile) aufgefunden, schließt eine geringe Menge von Graphit ein. Der Callit endlich, der im Jahre 1874 in Toluca-Xiquipilso (Mexiko) gefallene Meteorit, enthält gar keinen Kohlenstoff. Von dem Meteoreisen von Ovifak erhält Moissan<sup>476</sup>) durch Vermittelung von Daubrée drei Proben, in denen er amorphem Kohlenstoff findet: zwei von ihnen enthalten Graphit und eine auch Graphitit; nebenbei kann auch das Vorkommen von Saphir in diesem Meteoriten mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Dann wendet sich Moissan dem Studium von künstlich dargestellten Graphiten zu<sup>477</sup>). Er findet, daß bei genügend hohen Temperaturen, wie er sie in seinem elektrischen Ofen leicht zu erzielen vermag, alle anderen Modifikationen des Kohlen-

stoffs, Diamant sowohl als Holzkohle, Zuckerkohle usw.<sup>478</sup>), in Graphit übergehen, und daß man sich zur Bereitung von künstlichem Graphit die bei sehr hohen und bei niedrigen Temperaturen verschieden große Löslichkeit von Kohlenstoff in Metallen zu Nutze machen kann. Man stellt zweckmäßig zuerst das Carbid des betreffenden Metalls — Moissan verwendet Aluminium, Silber, Mangan, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran, Zirkon, Vanadin, Titan und Silicium — dar und sättigt dieses im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff, der sich aus der entstehenden Schmelze beim Abkühlen zum größten Teile in Form von Graphit ausscheidet.

Die künstlichen Graphite können amorph oder kristallisiert sein; ihre Dichte schwankt zwischen 2,10 und 2,25 und ihre Verbrennungstemperatur in Sauerstoff liegt nahe bei 660°. Jedenfalls existiert Graphit, genau wie amorpher Kohlenstoff, in mehreren Modifikationen; seine Beständigkeit wächst mit der Temperatur, auf die er erhitzt wird, steht somit auch genau im Verhältnis zur Höhe des Schmelzpunkts des Metalls, in dem er gebildet wurde, und läßt sich an dem mehr oder weniger großen Widerstand erkennen, den die einzelnen Präparate ihrer Überführung in Graphitoxyd entgegensetzen.

Die interessante Beobachtung, daß Bor und Silicium<sup>479</sup>) aus Gußeisen oder Eisencarbid bei der Temperatur des elektrischen Ofens den Kohlenstoff verdrängen und in Form von Graphit austreiben — die geschmolzenen Massen verhalten sich also wie wässrige Salzlösungen —, führt Moissan zum Studium der Graphite, die sich aus schmelzendem Eisen unter verschiedenen Bedingungen ausscheiden<sup>480</sup>). Es zeigt sich, daß die Reinheit und Widerstandsfähigkeit des unter gewöhnlichem Drucke entstehenden Graphits mit der Erhöhung der Bildungstemperatur wächst, daß die bei höherem Druck sich bildenden Graphitkristalle wie eine geschmolzene Masse erscheinen und daß sich die kleine Menge von Wasserstoff, die Graphit stets enthält, zusehends mit steigender Reinheit verringert. Graphit, der vorher mit keinem Reagens behandelt und nur im Vakuum erhitzt worden ist, liefert bei der Verbrennung in Sauerstoff kein Wasser.

Moissans letzte Versuche<sup>481</sup>) erstrecken sich auf die künstliche Darstellung von Graphit im Sinne Luzis, jener Modifi-

kation also, die nach der Behandlung mit Salpetersäure beim Erhitzen sich aufbläht. Bei der Einwirkung sehr hoher Temperaturen auf beliebige Kohlenstoffmodifikationen entsteht ausschließlich Graphit, beim Sättigen von geschmolzenen Metallen mit Kohle aber Graphit. Zirkon, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Uran, Chrom, Aluminium, Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, sie alle liefern Graphit. Besonders geeignet ist zu diesen Zwecken das Platin; man braucht das Metall nur in einem Kohlentiegel sieden zu lassen, um beliebig große Mengen von aufquebbarem Graphit zu erhalten. Als Ursache dieses Aufblähens nimmt Moissan eine plötzliche Gasentwicklung an, die entweder von einem kleinen Gehalte an leicht angreifbarem, amorphem Kohlenstoff oder von der Zersetzung einer geringen, durch die Einwirkung von Salpetersäure auf eine Spur von amorphem Graphit entstandenen Menge Graphitoxyd herühren könnte.

Seit Lavoisier<sup>482)</sup> mit seinem klassischen Versuche bewiesen hatte, daß bei der Verbrennung von Diamant Kohlendioxyd entsteht, war mancher bemüht gewesen, kristallisierten Kohlenstoff künstlich darzustellen. Recht groß waren die Erfolge aber bisher noch nicht gewesen: Der künstliche Diamant von Cagniard de la Tour erwies sich unter Thénards<sup>483)</sup> Händen als ein Gemenge von Kohle mit viel Aluminium- und Ferrioxyd neben wenig Kieselsäure und Manganooxyd. Der künstliche Diamant von J. N. Gannal, durch dreimonatliches Aufbewahren einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff leicht zu erhalten, bestand, wie Moissan<sup>484)</sup> zeigt, entweder aus Phosphor oder höchstens aus einigen von dem Gefäße herrührenden Glassplittern. Der künstliche Diamant von Despretz<sup>485)</sup>, bei der Einwirkung des elektrischen Bogens auf Kohle zu gewinnen, war Kohlenstoffsilicid oder -borid. Der künstliche Diamant von Lionnet<sup>486)</sup>, durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff mittels eines Elementes, das durch Umrollen eines Zinnbleches mit Goldblättchen leicht herzustellen ist, gebildet, bestand aus einigen Wassertröpfchen. Die Bildung des künstlichen Diamanten von J. B. Hannay<sup>487)</sup>, bei der Reduktion von Knochen- und Paraffinöl mit metallischem Lithium beobachtet, war, weil die Versuchsanordnung Hannays sich als vollkommen ungeeignet erwies, überhaupt nicht nachzuprüfen. Nur

R. S. Marsden<sup>488</sup>), der Silber oder eine Legierung von Platin und Silber in einer Hülle aus Zuckerkohle bis zum Schmelzpunkt des Stahles erhitzte, hatte vielleicht wirklich mehr oder weniger gut kristallisierende, schwarze Diamanten erhalten<sup>489</sup>).

So stand es, als Moissan im Jahre 1890 im Anschluß an seine Untersuchungen über das Fluor<sup>490</sup>) die ersten Versuche über die Kristallisation von Kohlenstoff anstellte<sup>491</sup>). Für ihn, der hartnäckig das einmal ins Auge gefaßte Ziel verfolgte, der an Mißerfolge gewöhnt war wie kaum ein anderer, für ihn war es selbstverständlich, daß ihm, wenn überhaupt, die Lösung dieses neuen Problems, wie einst die Isolierung des Fluors und dann die Darstellung des reinen amorphen Bors, nur wieder auf dem Wege systematischer Forschung gelingen könnte.

Bereits die ersten Versuche Moissans<sup>492</sup>) bringen neue Resultate, denn es zeigt sich, daß die Verbrennungstemperatur der untersuchten Diamanten, die teils aus Brasilien, teils vom Kap stammen, sehr verschieden ist; sie liegt zwischen  $690^{\circ}$  und  $875^{\circ}$ . Die Verbrennung selbst geht zunächst langsam und ohne Feuerscheinung vor sich; steigert man die Temperatur aber rasch um  $40^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$ , so tritt eine lebhafte Lichterscheinung ein, und der verbrennende Diamant ist von einer deutlichen Flamme umgeben. In dem Augenblicke, in dem sich die Verbrennung des Diamanten vollzieht, sieht man immer an der Oberfläche undurchsichtige Flecken auftreten. Das beweist, daß die Umwandlung des farblosen Kohlenstoffs in schwarzen gleichzeitig mit der Verbrennung eintritt. Bei  $1200^{\circ}$  wird Diamant weder von Chlor, noch von Fluorwasserstoff, noch von Sulfaten, Chloraten oder Nitraten angegriffen; in schmelzenden Alkalikarbonaten aber verschwindet er rasch unter Bildung von Kohlenoxyd.

Von besonders großem Interesse war es für Moissan's Zwecke, nachzuweisen, welche Stoffe sich in der Asche von Diamanten vorfinden. Da schöne klare Kristalle von Kohlenstoff nur eine äußerst geringe Menge Asche liefern, verwendet er Diamantbord<sup>493</sup>) vom Kap und weist als Hauptbestandteil der Asche Eisen nach, das sich auch in der Asche von schwarzen und gewöhnlichen brasilianischen Diamanten findet. Nur eine einzige grün gefärbte Bordart -- aus Brasilien stammend -- erweist sich als vollkommen eisenfrei. In allen Proben fand sich Silicium und in den meisten auch Calcium.

Daß in der blauen Erde vom Kap der guten Hoffnung schwarze Diamanten vorkommen, hatte Couittolenc<sup>494</sup>) schon angegeben. Moissan<sup>495</sup>), der sorgfältige Beobachter, findet aber außer diesen noch Diamantbord, zahlreiche mikroskopisch kleine Diamanten und Graphit. Auch in dem brasilianischen, sogen. diamantführenden Sand<sup>496</sup>) weist er neben schwarzen und durchsichtigen Diamanten Graphit nach. „*Il existe donc dans la nature, soit au Cap, soit au Brésil, des diamants microscopiques noirs ou transparents, et, dans les deux cas, ces parcelles de carbone, à densité élevée, sont accompagnées de graphite.*“

Jetzt untersucht Moissan den am 23. August 1886 bei Nowo-Urej im Gouvernement Pensa (Rußland) gefallenen Meteoriten und findet in einem ihm überlassenen Stücke schwarze Diamanten, aber nur solche, vor; seine Beobachtung stimmt also mit der von Jerosseïeff und Latschinoff<sup>497</sup>), die diesen Stein zuerst analysiert hatten, überein. Dann wiederholt er noch einmal seine Versuche über die Löslichkeit von Kohlenstoff in einigen Metallen unter gewöhnlichem Druck<sup>498</sup>) und über das Verhalten der Kohlenstoffmodifikationen<sup>499</sup>) bei hohen Temperaturen, gewöhnt aber unter allen Bedingungen immer nur wieder, wie früher, Graphit.

Die Natur selbst kam Moissan zu Hilfe. Im März des Jahres 1891 wurden Stücke eines metallischen Eisens in Arizona, in der Nähe des Cañon Diablo, 300 km nördlich von Tuscon und 400 km westlich von Albuquerque (Neu-Mexiko) aufgefunden. König und Mallard<sup>500</sup>) erlangten zuerst Proben von diesem Meteoriten und wiesen das Vorkommen von schwarzen Diamanten nach, die C. Friedel<sup>501</sup>) noch in demselben Jahre isolierte und ausführlich beschrieb<sup>502</sup>). Ein glücklicher Zufall spielte Moissan ein besonders merkwürdiges Stück dieses Eisens in die Hände, denn in dem Fragment fanden sich neben Graphit und einer braun gefärbten, ziemlich leichten Kohle schwarze und durchsichtige Diamanten. Der durchsichtige Diamant kommt also auch auf anderen Planeten, nicht allein auf der Erde vor.

Zwei kleine durchsichtige Diamanten mit runzeliger, narbiger Oberfläche, mitten in einer Metallmasse und umgeben von amorphem Kohlenstoff in deutlich zusammengepreßten Streifen! Das war der bedeutungsvolle, der entscheidende Fund, der den

rechten Mann auf den rechten Weg leitete. „*Ici, la nature semble être prise sur le fait. Ce carbone a dû cristalliser sous l'action d'une forte pression; le fer était à l'état liquide, et, grâce à un refroidissement brusque, dû à une cause quelconque, il y a eu contraction violente de la masse, et le carbone est passé d'une densité de 2 à celle de 3,5; il a donné du diamant.*“

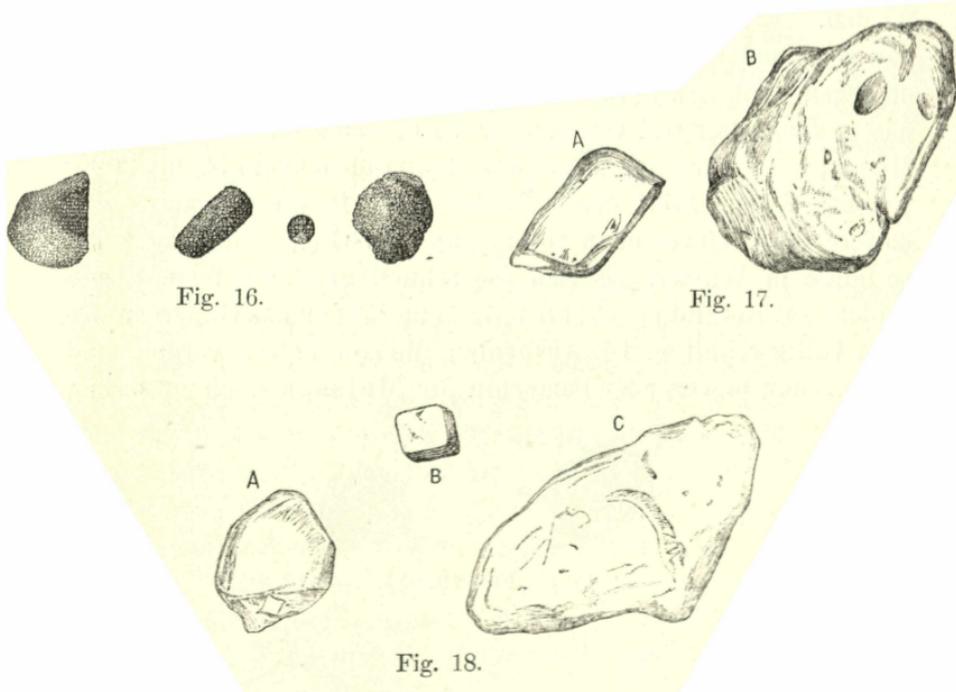
Also nicht hohe Temperaturen allein, sondern gleichzeitig auch starker Druck müssen bei der natürlichen Bildung von Diamant wirken. Ob diese Anschauung richtig oder falsch ist, das kümmert Moissan nicht. Er verdankt dieser kühnen Hypothese seine künstlichen Diamanten.

Bei den neuen Versuchen<sup>503)</sup> benutzt Moissan den Druck, der in Gußeisen dadurch entsteht, daß es im Augenblicke des Erstarrens sein Volumen vergrößert. Er beginnt seine Untersuchungen damit, daß er weiches schwedisches Eisen mit Zuckerkohle bedeckt im elektrischen Ofen drei bis sechs Minuten lang mit einem Strome von 350 Amp. und 60 Volt erhitzt und die so bei 3000° erhaltene Schmelze plötzlich in kaltes Wasser taucht. Unter Entwicklung von Gasblasen, die an der Oberfläche des Wassers ohne Feuererscheinung zerplatzen, bleibt der Tiegel und die darin befindliche Masse noch einige Minuten rotglühend. Dann sinkt die Temperatur, der Tiegel erkaltet, jedwede Lichterscheinung verschwindet; der Versuch ist beendet.

Beim Behandeln des Metallklumpens mit siedender Salzsäure bleibt Kohlenstoff in drei Modifikationen zurück: man erhält eine kleine Menge von Graphit — wenn die Abkühlung sehr plötzlich vor sich gegangen war —, eine kastanienbraun gefärbte Kohle — wie sie sich auch in dem Meteoriten von Cañon Diablo vorfindet — und schließlich eine geringe Menge eines spezifisch schweren Kohlenstoffs, der teils auf chemischem, teils auf physikalischem Wege von den anderen Modifikationen getrennt wird. Man zerstört den amorphen Kohlenstoff, indem man die ganze Masse wiederholt mit Königswasser, dann abwechselnd mit siedender Schwefelsäure und mit Flußsäure behandelt und schließlich in heiße Schwefelsäure bringt, in die man gepulverten Salpeter einträgt. Den Graphit entfernt man durch mehrmalige Oxydation mit Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure, kocht den Rückstand mit Fluß-

säure, dann zur Zerlegung der gebildeten Fluoride mit Schwefelsäure aus und bringt ihn nach dem Auswaschen und Trocknen in Bromoform.

Die geringe Menge von Kohlenstoff, die in dieser Flüssigkeit zu Boden sinkt, wird mit Äther gewaschen und in Methyljodid gebracht. In dieser Flüssigkeit scheiden sich einige kleine durchsichtige Teilchen ab, während auf der Flüssigkeit schwarze Stückchen schwimmen. Die undurchsichtigen Stückchen sind genarbt und wie die schwarzen Diamanten grauschwarz gefärbt;



sie besitzen ein spezifisches Gewicht zwischen 3 und 3,5, ritzen Rubin und verbrennen im Sauerstoffstrome zu Kohlendioxyd unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge von gelblich gefärbter Asche. Sie besitzen also alle Eigenschaften des Diamanten! Einige Teilchen, die tiefer schwarz gefärbt sind und eine weniger narbige Oberfläche haben, weisen gekrümmte, andere gut ausgebildete Kanten auf, die einem Würfel angehören könnten (Fig. 16). Die durchsichtigen Teilchen haben ein fettiges Aussehen und zeigen neben parallelen Streifen manchmal auch dreieckige Eindrücke; sie haben teils eine ab-

30\*

gerundete Oberfläche (Fig. 17, B.), teils sind sie in kleine Stücke gebrochen (Fig. 17, A.); andere erscheinen in Form von Würfeln (Fig. 18, B.) oder besitzen eine unregelmäßige Gestalt (Fig. 18, A. und C.). Alle aber sinken in Methylenjodid unter, ritzen Rubin und verbrennen in Sauerstoff zu Kohlendioxyd z. T. vollständig, z. T. unter Hinterlassung von Spuren gelb gefärbter Asche.

Die künstlichen Diamanten sind kein Phantasiegebilde mehr: wahrlich ein glänzender Erfolg gegenüber den Resultaten früherer Forscher! Aber Moissan ist mit den Ausbeuten noch nicht zufrieden. Er verbessert die Methode und zwar dadurch, daß das geschmolzene Gußeisen mit einer Hülle von weichem Eisen umgeben wird. Zuckerkohle wird in einem Zylinder aus weichem Eisen, der später fest verschraubt wird, stark zusammengepreßt; Moissan schmilzt im Tiegel des elektrischen Ofens 50 bis 200 g weiches Eisen, führt den Zylinder rasch in die Schmelze ein, entfernt den Tiegel dann sofort aus dem Ofen und taucht ihn so lange in Wasser, bis sich die schnell gebildete feste Eisenschicht auf Rotglut abgekühlt hat; dann läßt er das Ganze an der Luft völlig erkalten. Die Ausbeuten, die so erhalten werden, sind zwar schon besser, aber immerhin für Moissan noch zu gering.



Fig. 19.

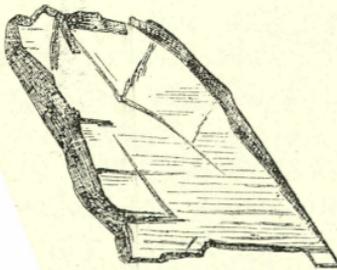


Fig. 20.

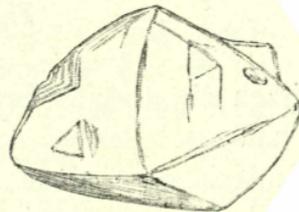


Fig. 21.

Er gewinnt auf diesem Wege sowohl schwarze (Fig. 19) als auch durchsichtige Diamanten, von denen einer (Fig. 20) an seiner längsten Stelle 0,38 mm maß und, in Sauerstoff verbrannt, eine Spur von gelblichgrau gefärbter Asche hinterließ, während ein anderer schöner und klarer, gut kristallisierter Stein

(Fig. 21) beim Erhitzen im Sauerstoffstrome rückstandslos verschwand. Im allgemeinen hinterlassen die schwarzen oder durchsichtigen Fragmente keine Asche, wenn das zu den Versuchen verwendete Eisen frei von Silicium ist und der Tiegel kein Aluminiumoxyd enthält.

Auch Silber besitzt, wenn es mit Kohlenstoff gesättigt ist, die interessante Eigenschaft, beim Abkühlen sein Volumen zu vergrößern. Beim raschen Abkühlen scheidet sich der Kohlenstoff in Form zahlreicher, aber nur schwarzer Diamanten aus, die entweder körnig sind oder punktierte Platten oder Massen von muscheligen Bruche darstellen. Versuche, Kohlenstoff in Wismut<sup>504</sup>) zu lösen, mußten aufgegeben werden, da sich die Schmelze nicht rasch abkühlen ließ; beim Eintauchen des rotglühenden Tiegels in kaltes Wasser traten jedesmal die heftigsten Explosionen ein.

Da alles darauf hinzuweisen scheint, daß die Schnelligkeit der Abkühlung einen hervorragenden Einfluß auf die Bildung von kristallisiertem Kohlenstoff ausübt, werden in einer neuen Versuchsreihe<sup>505</sup>) je 200 g der mit Kohlenstoff gesättigten Eisenschmelze in Eisenfeilspäne gegossen und mit solchen schnell bedeckt. Aus der so rascher abgekühlten Masse entstehen kleine Diamanten von runder, selten kristallinischer Gestalt, die durchsichtig sind, im Innern aber kleine schwarze, verschieden geformte, aus amorphem Kohlenstoff bestehende Punkte enthalten. (Fig. 22). Auch in der Natur<sup>506</sup>), am Kap und in Brasilien, findet man durchsichtige Diamanten, die meist schwarze Einschlüsse verschiedener Form und Art enthalten; auch hier bestehen diese

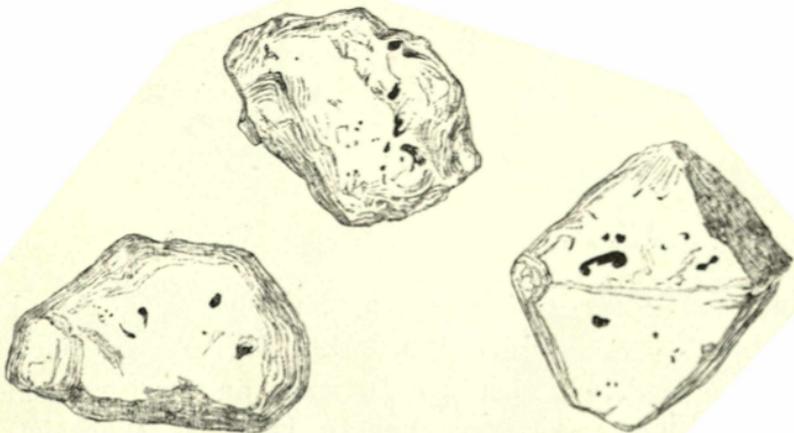


Fig. 22.

Einschlüsse aus amorphem Kohlenstoff, denn beim Erhitzen in Sauerstoff auf eine  $200^{\circ}$  unter der Verbrennungstemperatur des Diamanten liegende Temperatur konstatiert Moissan eine bald wieder aufgehörende Entwicklung von Kohlendioxyd; nach dem Abkühlen hat der Diamant seine Einschlüsse und mit ihnen seine Färbung verloren; er ist klar geworden.

Um die Bildung dieser punktierten Diamanten zu verhindern, — offenbar war der Druck bei den letzten Versuchen nicht stark genug — wendet Moissan zur Abschreckung der Eisenschmelze ein Bad von geschmolzenem Blei an<sup>507</sup>). Die gewaltsam untergetauchte Schmelze ist leichter als schmelzendes Blei; so lösen sich kleine Teilchen von ihr los und steigen in Form kleiner Kügelchen mehr oder weniger rasch bis an die Oberfläche des Bodens empor. Nach einigen Minuten werden die Kügelchen abgeschöpft, durch Salpetersäure von der schützenden Bleihülle befreit und dann wie alle anderen Schmelzen weiter behandelt. Unter diesen Bedingungen ist die Ausbeute etwas besser. Was am meisten überrascht, ist die Klarheit der so erhaltenen durchsichtigen Diamanten. In ihnen finden sich keine Einschlüsse mehr vor. Die Oberfläche einiger zeigt deutlich Kristallisation; man findet auf ihnen sehr viele parallele Streifen und kleine viereckige Eindrücke, wie man sie mitunter auch bei einzelnen natürlichen Diamanten beobachtet. Einer dieser durchsichtigen Diamanten, dessen Durchmesser 0,57 mm erreichte, besaß die Form eines abgerundeten Dreiecks (Fig. 23). Er war vollkommen klar, zeigte rechts eine

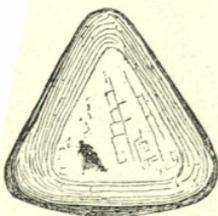


Fig. 23.

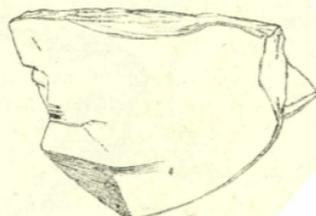


Fig. 24.

kleine Vertiefung und war an der Oberfläche mit kleinen, würfelförmigen Eindrücken bedeckt. Drei Monate nach seiner Darstellung spaltete sich der Diamant an zwei verschiedenen Stellen. Einige Zeit lang konnte man das Wachsen dieser Spalten beobachten, und eines Tags, drei Wochen später, fand

man den Diamant in mehrere Stücke zersprungen. Dasselbe Geschick ereilte auch ein anderes Exemplar.

Die künstliche Bildung von Diamanten, die nach einiger Zeit zerspringen, ist von Bedeutung, denn die meisten besitzen eine glatte und glänzende Oberfläche, (Fig. 24), andere zeigen Narben und kleine Vertiefungen, wie man sie bei vielen natürlichen Diamanten antrifft; die Kristalle haben deutliche Umrisse und immer den dem Diamanten eigentümlichen Glanz; sie beginnen zu leuchten, wenn ein Lichtstrahl durch ihr Inneres dringt: sie tränken sich förmlich mit Licht. Wieder andere erscheinen als Würfel oder als Oktaeder mit abgerundeten Ecken. Der Mineraloge Bouchardat, der Moissan bei den kristallographischen Untersuchungen treu zur Seite stand, beobachtete auch die Form eines Trapezoëders mit zwölf Ecken. Ein besonders klarer Stein, durch den hindurch man die kleinsten Details seiner unteren Teile erkennen konnte (Fig. 25), hatte eine größte Länge von 0,4 mm, stellte eine Vereinigung von ebenso dicken als langen Kristallen mit zahlreichen vier-eckigen Eindrücken dar und bestand aus übereinanderliegenden Flächen mit gestörter Kristallisation; an seinen Seitenflächen konnte man sehr zahlreiche parallele Streifen unterscheiden. Besonders charakteristisch war noch ein Diamant (Fig. 26),



Fig. 25.

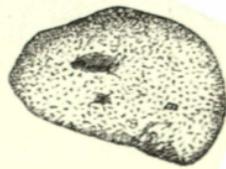


Fig. 26.

der die Gestalt eines plötzlich erstarrten Tropfens und eine narbige Oberfläche besaß; er entsprach in seiner Form vollkommen manchen brasilianischen Diamanten.

Trotz all' dieser schönen und wertvollen Resultate ist Moissan doch noch immer nicht zufrieden, vielmehr sucht er das Volumen des Eisens zu verringern und die Schmelze noch

rascher abzukühlen. Das Idealexperiment würde darin bestehen, die flüssige Schmelze in Kugelform zu bringen und dann einen starken Druck einwirken zu lassen.

Wie dieses Ziel mit kleinen Substanzmengen erreicht werden kann, zeigt Moissan durch folgende interessante Versuche<sup>508</sup>). Er verwendet einen elektrischen Ofen aus Kalkstein, dessen Boden eine zylindrische Öffnung von 6 cm Durchmesser besitzt; die Elektroden haben einen Durchmesser von 5 cm; die Anode ist hohl und enthält einen zylindrischen Kanal von 18 mm Durchmesser, in dem ein Eisenstab leicht hin- und herbewegt werden kann. Unterhalb des auf zwei Unterlagen ruhenden Ofens (Fig. 27) befindet sich ein eiserner Topf, der

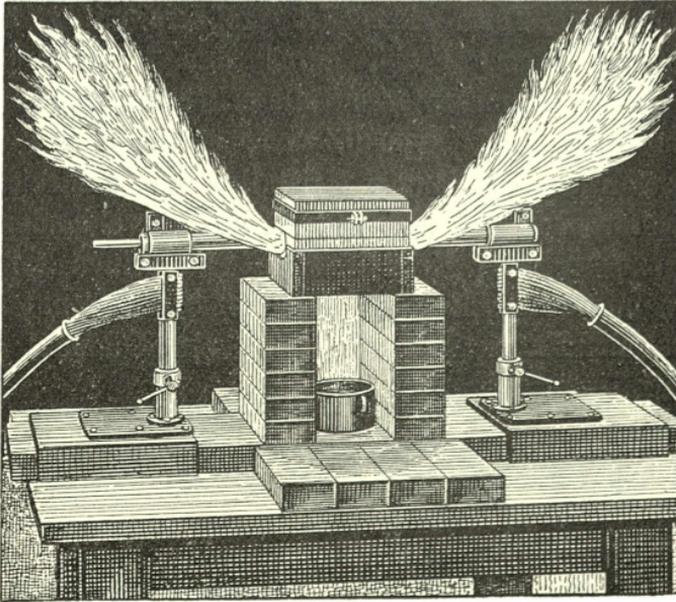
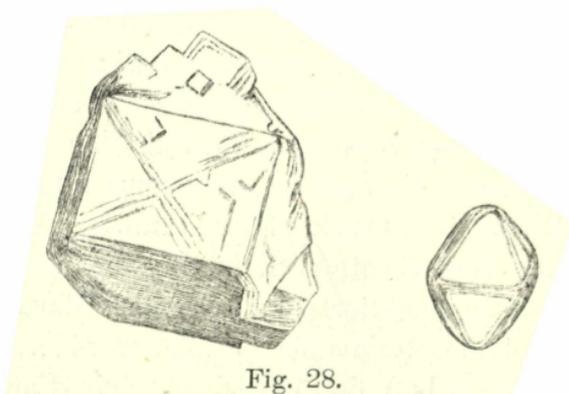


Fig. 27.

mit einer 10 cm hohen Quecksilber- und einer doppelt so hohen Wasserschicht angefüllt ist. Diesem Ofen führt Moissan einen Strom von 1000 Amp. und 60 Volts zu und schiebt, wenn die nötige Temperatur erreicht ist, d. h. wenn der Kalk zu destillieren beginnt, den Eisenstab langsam nach vorn. Sowie das Metall sich dem Lichtbogen nähert, schmilzt es, sättigt sich mit Kohlenstoff und fällt in Gestalt von Tropfen aus dem Ofen durch das Wasser in das Quecksilber, in dem es sich abkühlt. Ist der Versuch einmal im Gange, so läßt er sich derart leicht regu-

lieren, daß in wenigen Augenblicken mehrere Kilogramm von geschmolzenem Gußeisen granuliert werden können. Die granulierten, auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmende Masse enthält zahlreiche abgeplattete Kugeln oder Ellipsoide von regelmäßiger Form, vollkommen homogenem Charakter, aber von höchstens 1 cm Durchmesser. Aus ihnen isoliert Moissan schwarze und durchsichtige Diamanten, diese letzten, wie es nicht anders zu erwarten war, in sehr kleinen Kristallen, von denen, einige wie z. B. ein Oktaëder (Fig. 28) von 0,016 mm Länge, große Regelmäßigkeiten aufweisen.



Bei einem anderen Versuche wurde der Ofen über einem 32 m tiefen Schacht aufgestellt, in dem sich ein mit Quecksilber und Wasser gefüllter eisener Eimer befand. Unter solchen Verhältnissen wurden aber nur schlechte Resultate erhalten, da die Quecksilberschicht nicht genügend hoch war und das geschmolzene Metall daher zersplitterte. Wenn eine der heißen Metallkugeln den Rand des Eimers berührte oder auf den Boden auffiel, so zersprang sie unter Flammerscheinung und mit flintenschußähnlichem Knalle in funkensprühende Teilchen. Diese Kugeln schienen mit Gasen gesättigt zu sein, sie leuchteten und platzten wie ein Meteor. Andererseits zeigte es sich bei diesen Versuchen, daß die den Ofen mit blendendem Glanze verlassenden Kugeln schon, nachdem sie einen halben Meter gefallen waren, ein viel schwächeres Licht ausstrahlten; ihre Temperatur veränderte sich also außerordentlich schnell.

Bei den letzten Versuchen verwendet Moissan an Stelle von Quecksilber Metallzylinder: er gießt das geschmolzene und mit Kohlenstoff gesättigte Eisen in einen Eisen- oder Kupferblock, der

sich in einem Eimer mit kaltem Wasser befindet und schnell verschlossen werden kann. So geht die Abkühlung sehr rasch von statten, und so werden die besten Resultate erhalten: die isolierten Diamanten sind teils ganz klar, teils schwarz punktiert und bei der Verwendung des Eisenblocks von einem derb kristallisierten Graphit begleitet.

Der zwölfmaligen Einwirkung des Brodie'schen Oxydationsgemisches sowie kochender Schwefelsäure und Flußsäure hatte Moissan kristallierter Kohlenstoff standgehalten, nun war nur noch das experimentum crucis zu erbringen. Mit großer Sorgfalt analysiert Moissan Proben seines Kohlenstoffs, indem er sie im Sauerstoffstrome verbrennt: aus 1 g Substanz entstehen 3,666 g Kohlendioxyd. Das ist die fundamentale Eigenschaft nur einer einzigen Kohlenstoffmodifikation, des Diamanten!

So hat Moissan die Natur bezwungen: alle verschiedenen Formen des Diamanten, regelmäßige Oktaëder, Würfel, Stücke mit verworrener Kristallisation, Kristalle, die nach einiger Zeit zerspringen, Tropfen, punktierte und schwarze Diamanten, können von nun an im Laboratorium dargestellt werden. Welch' eine gewaltige Errungenschaft der experimentellen Forschung!

---

Dreier kurzer Mitteilungen des Meisters haben wir noch zu gedenken, ehe wir über die Fortsetzung dieser Untersuchungen berichten können.

In der Sitzung vom 23. September 1895 legt Moissan<sup>509)</sup> der Académie des sciences den größten bisher bekannten schwarzen Diamanten vor, den man am 15. Juli desselben Jahres in einem Diamantfelde der brasilianischen Provinz Bahia gefunden hatte. Der poröse Stein hatte seit seiner Auffindung schon ungefähr 19 g an Gewicht verloren, wog aber immerhin noch 630 g oder 3073 Karat. Die Oberfläche dieses Diamanten war teils rauh, teils glatt und erschien wie eine Masse, aus der im weichen Zustande Gase entwichen sind; sie glich also vollständig derjenigen der mikroskopisch kleinen Diamanten, die Moissan aus rasch abgekühltem Eisen und Silber erhalten hatte.

Über einen sehr interessanten Versuch berichtet Moissan<sup>510)</sup> im Jahre 1897. Er hat gefunden, daß Diamant sich in der Crookesschen Röhre mit einem Graphit bedeckt, dessen Be-

ständigkeit so groß ist wie die des im elektrischen Bogenlicht, d. h. bei etwa 3600°, entstehenden Graphits: es müssen also wohl beim Durchgang der Elektrizität durch luftleere Räume sehr hohe Temperaturen erreicht werden.

„*La destruction régulière et continue des matières organiques, c'est-à-dire des matières carbonées qui nous entourent, a depuis longtemps frappé l'attention des savants.*

„*L'action microbienne est une cause permanente de cette destruction, mais, d'après certains faits, il semble aussi que cette transformation puisse se produire grâce à un simple phénomène chimique d'oxydation lente.*“

Diese Idee führt Moissan<sup>511)</sup> dazu, im Jahre 1902 sich noch einmal sehr eingehend mit der Entflammungstemperatur und der Verbrennung der drei Kohlenstoffmodifikationen in Sauerstoff zu beschäftigen. Die Diamanten fangen in Sauerstoff zwischen 800° und 875°, die Graphite zwischen etwa 650° und 700° und amorpher Kohlenstoff zwischen 300° und 500° Feuer, aber jeder dieser lebhaft verlaufenden Reaktionen geht eine umso langsamer sich vollziehende voraus, je weiter die Temperatur vom Entflammungspunkte entfernt ist. Besonders Bäckerkohle aus Birkenholz kann annähernd unter Atmosphärendruck in trockenem oder feuchtem Sauerstoff bei 100° sehr langsam und ohne Feuererscheinung verbrennen.

Seit Moissan seine grundlegenden Arbeiten über die künstliche Darstellung von Diamanten veröffentlicht hatte, waren auch andere Forscher — wir haben uns der Untersuchungen von W. Borchers<sup>512)</sup>, A. Majorana<sup>513)</sup>, J. Friedländer<sup>514)</sup>, H. Hoyer mann<sup>515)</sup>, A. Ludwig<sup>516)</sup>, R. v. Hasslinger<sup>517)</sup>, R. v. Hasslinger und Josef Wolf<sup>518)</sup>, C. Combes<sup>519)</sup>, und von Sir William Crookes<sup>520)</sup> zu erinnern — bemüht gewesen, auf gleichem oder anderem Wege Diamanten künstlich zu gewinnen.

Im Jahre 1904 nimmt Moissan<sup>521)</sup> seine früheren Versuche wieder auf. Die ersten Untersuchungen über den Meteoriten von Cañon Diablo hatte er<sup>522)</sup> mit einem nur 4,216 g wiegenden Fragment anstellen können, jetzt wird Dank dem Entgegenkommen Wallerants ein 183 kg schweres Stück dieses Meteoriten in zwei gleiche Teile zerschnitten — man brauchte dazu zwanzig Tage — und die eine Hälfte Moissan

überlassen. Die chemische Analyse<sup>523)</sup> beweist, daß der Meteorit gediegenes Eisen mit einem Nickelgehalt von 1,66 bis 3,95%, Eisenphosphid und -sulfid, Kohlenstoffsilicid<sup>524)</sup> und die drei Modifikationen des Kohlenstoffs enthält, und die gemeinschaftlich mit F. Osmond<sup>525)</sup> angestellte mikroskopische Untersuchung läßt Kamazit, Plessit, Cohenit, Schreibersit, Troilit und oxydierte Adern erkennen.

Moissan<sup>526)</sup> wiederholt nun zunächst mit Hilfe eines vollkommenen elektrischen Ofens alle seine früheren Versuche. Er beweist, daß sich im Gegensatze zu reinem Eisen das mit Kohlenstoff gesättigte Metall beim Festwerden ausdehnt, und daß bei rascher Abkühlung der in einem Magnesiatiegel geschmolzenen Masse zwei Fälle eintreten können: ist die oberflächlich erstarrte Kruste dick genug, um den Druck der im Innern erst später fest werdenden Masse auszuhalten, so entstehen mikroskopisch kleine Diamanten; bricht die Masse aber durch, so erscheint der Kohlenstoff in der Form von Graphit.

Die nach dem von Moissan zuerst angewandten Verfahren bei der Wiederholung der Versuche erhaltenen künstlichen Diamanten entsprachen in allen Eigenschaften den ersten; es bildeten sich wiederum aufeinander geschichtete Kristalle mit rechteckigen Eindrücken (Fig. 29) oder Tropfen (Fig. 30) oder Okta-

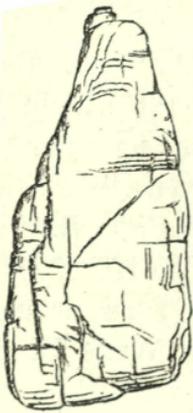


Fig. 29.

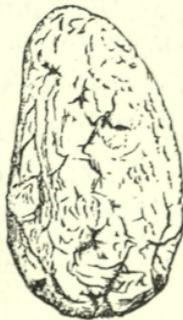


Fig. 30.



Fig. 31.

eder mit gekrümmten Flächen (Fig. 31), die in Sauerstoff rückstandslos zu Kohlendioxyd verbrannten, und von denen einige nach kurzer Zeit zersprangen.

Die Diamanten des großen Meteoritenblocks fanden sich in der Mitte des Metalls in Spalten vor, die durch schmale

Querrisse mit den Eisensulfid- oder Troilitknoten in Verbindung standen. Man durfte danach annehmen, daß der Schwefel sich an der Verdrängung des Kohlenstoffs aus dem Eisencarbid mit beteiligt hatte. Moissan<sup>527)</sup> schmilzt daher jetzt schwedisches Eisen bei Gegenwart von Zuckerkohle im elektrischen Ofen mit Strömen von 400 Amp. und 120 Volt, nimmt dann den Tiegel sofort aus dem Ofen heraus und fügt zu der flüssigen Masse ein wenig Eisensulfid hinzu. Die Schmelze bläht sich auf und entwickelt reichliche Mengen von Gasen, liefert aber beim ruhigen Erkalten keine Diamanten. Indessen lassen sich welche isolieren, wenn man die flüssige Masse nach dem Zusatz von Eisensulfid sofort durch kaltes Wasser abkühlt. Nach diesem neuen Verfahren werden Diamanten von den gleichen Formen wie früher, oktaëderartig zugespitzte Tropfen (Fig. 32), übereinander gelagerte Blättchen, charakteristische Oktaëder mit gebogenen Kanten, erhalten. Manche von ihnen zersprangen einige Wochen nach ihrer Darstellung, andere zeigten schwarze Flecken, und viele besaßen die bei natürlichen Diamanten so oft angetroffenen vier-eckigen Eindrücke und parallelen Streifen; alle verbrannten in Sauerstoff zu Kohlendioxyd, ohne Asche zu hinterlassen.

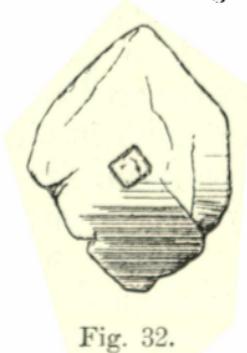


Fig. 32.

Das, was dieses neue Verfahren so wertvoll macht, ist die überraschend große Ausbeute. In einem einzigen Metallkorn konnte Moissan bisweilen zwölf bis fünfzehn kleine Diamanten auffinden. Die Ausbeute kann sogar noch gesteigert werden, wenn man das flüssige, mit Kohlenstoff gesättigte Eisen mit etwas Eisensilicid oder mit geschmolzenem Silicium selbst vermischt. Unter diesen Umständen bildet sich jedoch nebenbei Kohlenstoffsilicid, dessen Gegenwart die Abscheidung der Diamanten erschwert. Beim Ersatz des Eisensulfids oder -silicids durch Eisenphosphid konnte die Entstehung von kristallisiertem Kohlenstoff nicht beobachtet werden.

Auch diese neuen künstlichen Diamanten besitzen ein charakteristisches fettiges Aussehen und einen hohen Brechungsindex und zeigen im polarisierten Lichte sehr schwache Doppelbrechung, deren Größe wechselt und zur äußeren Form der Kristalle in keiner Beziehung steht.

## Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen.

*„Bien que le calcium soit très répandu dans la nature et qu'il ait joué un rôle géologique important, il a été impossible jusqu'ici de l'obtenir pur et en notable quantité. Les différents procédés de préparation n'ont permis d'en recueillir que de très petits échantillons, et ses principales propriétés sont loin d'être connues.“*

Nichts könnte treffender als diese wenigen Worte Moissans<sup>528)</sup> auf die wichtigen und naheliegenden Aufgaben hinweisen, die damals in der anorganischen Chemie noch ihrer Lösung harrten! Durch seine Arbeiten mit dem elektrischen Ofen, dessen Material ja aus einer Calciumverbindung bestand, und durch seine Untersuchungen über das Calciumcarbid wurde Moissan zu einem eingehenden Studium des Calciums und seiner Verbindungen<sup>529)</sup> geleitet. Seine Eigenart als Forscher spiegelt sich auch in dieser neuen großen Reihe von glänzenden Untersuchungen, deren erste Resultate im Jahre 1898 veröffentlicht wurden, wieder.

Zuerst werden die Versuche älterer Forscher wiederholt. Moissan<sup>530)</sup> findet, daß bei der Elektrolyse von Kalkverbindungen in Gegenwart von Quecksilber nach dem Verfahren von Humphry Davy<sup>531)</sup> nicht das Metall, sondern ein Amalgam entsteht. Die von Bunsen<sup>532)</sup> und Matthiessen<sup>533)</sup> ausgearbeitete Methode, nach der Calciumchlorid oder ein Gemenge von diesem mit Strontiumchlorid durch den Strom zerlegt wird, liefert schlechte Ausbeuten und gelb gefärbtes Metall. Wenn man nach dem Verfahren von Liès-Bodart und Jobin<sup>534)</sup> geschmolzenes Calciumjodid mit Natrium<sup>535)</sup> oder nach der Vorschrift von Sonstadt<sup>536)</sup> Calciumchlorid mit Kaliumjodid und Natrium erhitzt, so erhält man meist nur in geringer Menge unreines Calcium. Die Angaben von Caron<sup>537)</sup>, nach denen Calciumzink durch Erhitzen in einem Kohlentiegel in Calcium übergeführt werden kann, lassen sich überhaupt nicht bestätigen. Auch Versuche, die interessanten Resultate, die Clemens Winkler<sup>538)</sup> bei der Reduktion von Kalk durch Magnesium erhalten hatte, zu einer Reindarstellung von Calcium zu verwerten, waren umsonst.

Moissan ist also wieder vor die Notwendigkeit gestellt, selbst Methoden ausarbeiten zu müssen. Schon bei den Vorversuchen hat er sich mit den Eigenschaften des, wenn auch nur unreinen, Calciums vertraut gemacht und eine außerordentlich merkwürdige Tatsache entdeckt; er hat nämlich gefunden, daß das Calcium sich in flüssigem Natrium bei Rotglut auflöst und beim Abkühlen in der Mitte der Masse auskristallisiert. Dadurch war der erste neue Weg zur Darstellung von kristallisiertem, reinem Calcium gewiesen. Moissan erhitzt in einem Eisentiegel ein Gemisch von entwässertem Calciumjodid mit viel Natrium eine Stunde lang auf dunkle Rotglut, befreit die abgekühlte Schmelze durch Eintragen in absoluten Alkohol vom Natrium, trocknet das mit Äther gewaschene glänzende Kristallpulver im Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrome und schmilzt es in Glasröhren ein. Die Ausbeuten sind vorzüglich, 80 bis 90% der berechneten Menge Calcium werden erhalten.

Das zweite Verfahren, das Moissan auffindet, beruht auf der Elektrolyse von geschmolzenem Calciumjodid bei dunkler Rotglut; als Kathode dient Nickel, als Anode ein Graphitzylinder. Das sich hierbei bildende Calcium erscheint entweder in Kristallen oder in Form geschmolzener Massen.

Auch die Reduktion von Kalk mittels Magnesium ist jetzt durchführbar, nachdem im Natrium ein Lösungsmittel für das Calcium entdeckt worden ist, und es gelingt Moissan auch nachzuweisen, daß Calciumoxyd bei der Temperatur des elektrischen Ofens durch Kohle reduziert wird und so Dämpfe von metallischen Calcium liefert.

Das nach der ersten Methode erhaltene Calcium<sup>539</sup>), das sich bei der spektralanalytischen Untersuchung als vollständig rein erweist, kristallisiert in hexagonalen Täfelchen oder in Rhomboëdern und schmilzt im Vakuum unter 1 mm Druck bei 760° zu einer glänzenden Flüssigkeit. Nach dem Abkühlen kann das Metall, obwohl weniger geschmeidig als Kalium und Natrium, in Stücke geschnitten werden; es zeigt, wenn es ganz stickstofffrei ist, eine wie Silber glänzende Oberfläche und ritzt Blei, aber nicht mehr Calciumkarbonat.

Wie zu erwarten war, besitzt metallisches Calcium eine große chemische Reaktionsfähigkeit. Wir können hier natürlich aus der Fülle der von Moissan entdeckten Reaktionen nur

einige wenige, die besonders charakteristisch und wertvoll erscheinen, herausgreifen.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff bei Rotglut bildet sich Calciumhydrid<sup>540</sup>), auf das wir später noch zu sprechen kommen werden<sup>541</sup>). Fluor reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig, Chlor erst bei 400°, Brom bei dunkler Rotglut und Jod erst bei einer über dem Schmelzpunkte des Metalls liegenden Temperatur; die Einwirkung der Halogene vollzieht sich stets unter Feuererscheinung. Im Sauerstoffstrome auf 300° erhitzt, verbrennt Calcium mit hellem Lichte und unter einer derartigen Wärmeentwicklung, daß der sich bildende Kalk zum Teil schmilzt und sich verflüchtigt. An der Luft verbrennt es unter Bildung von glänzenden und stark leuchtenden Funken zu einem Gemenge von Calciumoxyd und -nitrid<sup>542</sup>). Schwefel bildet unterhalb 400° ein weißes Sulfid, das durch Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, ohne daß sich eine Spur von Schwefel abscheidet, zerlegt wird. In Phosphordampf verbrennt das Calcium unter lebhaftem Erglühen zu einem mit Wasser selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff bildenden Produkte<sup>543</sup>). Auch mit den anderen Metalloïden und mit den meisten Metallen vereinigt sich Calcium zu Verbindungen oder Legierungen. Mit Quecksilber bildet es ein Amalgam<sup>544</sup>).

Mit Säuren und ihren Anhydriden reagiert das Metall lebhaft; besonders interessant ist sein Verhalten gegen Kohlendioxyd, das in zweierlei Weise einzuwirken vermag. Erhitzt man Calcium allmählich in diesem Gase, so tritt langsam eine Reaktion ein; das Metall bedeckt sich mit Kohle, Calciumoxyd und wenig Calciumcarbid; es ist auch nach einstündigem Erhitzen noch nicht vollständig angegriffen und entwickelt in diesem Zustande, mit Wasser zusammengebracht, ein Gasgemisch, das reich an Wasserstoff ist und daneben etwas Kohlenoxyd und Acetylen enthält. Wird das Metall aber im Kohlendioxydstrome rasch erhitzt, so absorbiert es das Gas vollständig. Beim Erhitzen im Ammoniakgase liefert Calcium ein Gemenge von Nitrid und Hydrid, aber mit flüssigem Ammoniak verbindet es sich bei -60° zu einem festen Produkte<sup>545</sup>), dem Calciumammonium<sup>546</sup>). Dampfförmiges Borbromid wird von dem Metall bei dunkler Rotglut zersetzt, indem sich Calciumborid bildet und ein alle Eigenschaften von Bor zeigendes Pulver entsteht. In ähnlicher

Weise wirkt Bornitrid unter Bildung von Calciumnitrid und amorphem Bor ein. Kohlenwasserstoffe schließlich wie Methan, Aethylen und Acetylen werden durch Calcium bei dunkler Rotglut zersetzt, indem sich amorpher Kohlenstoff, Calciumhydrid und -carbid bilden.

Aus der Fülle dieser Reaktionen greift Moissan nur einige wenige zur weiteren Bearbeitung heraus.

Die Beobachtung, daß Calcium sich anscheinend sehr leicht mit Stickstoff zu vereinigen vermag, führt zur Reindarstellung von Calciumnitrid<sup>547)</sup>,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , einer Verbindung, die Maquenne<sup>548)</sup> früher durch Erhitzen von Calciumamalgam im Stickstoffstrome rein darzustellen vergeblich versucht hatte<sup>549)</sup>.

In der Kälte wird metallisches Calcium durch trockenen und reinen Stickstoff nicht verändert; bei wenig erhöhter Temperatur tritt langsam, bei beginnender Rotglut stürmisch Reaktion ein, und das Metall verbrennt dann im Stickstoffstrome zu kleinen, durchscheinenden, gelbbraun gefärbten Kristallen des Nitrids, das bei ungefähr  $1200^\circ$  schmilzt und eine bemerkenswerte chemische Reaktionsfähigkeit besitzt. Es wird durch Wasserstoff beim Erhitzen in Ammoniak und Calciumhydrid zerlegt, reagiert mit Chlor und mit Brom schon in der Kälte sehr energisch, verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung und wird durch verdünnte Säuren unter Bildung von Calcium- und Ammoniumsalzen zersetzt. Besonders charakteristisch und im Hinblick auf die Verwertung von Luftstickstoff bedeutungsvoll ist sein Verhalten gegen Wasser, mit dem es energisch unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Calciumhydroxyd reagiert.

*„Nous pensons que ce nouveau composé pourra, peut-être, s'obtenir industriellement le jour où l'on saura produire pratiquement la décomposition de la chaux vive au four électrique, de façon à en dégager le calcium, soit à l'état de liberté, soit sous forme d'alliage ou d'azoture: il sera facile de combiner le métal ensuite au gaz azote que l'industrie sait produire à très bas prix. Dès lors, la production de l'ammoniaque par l'azote atmosphérique se trouvera résolue.*

*„Cette question présente encore de grosses difficultés, mais son étude, selon nous, mérite d'être poursuivie.“*

Die Bildungswärme des wasserfreien Calciumoxyds hatte Julius Thomsen<sup>550)</sup> zu  $+131,5$  Kalorien bestimmt. Moissan<sup>551)</sup>.

der zum ersten Male über chemisch reines Calcium gebietet, stellt über diese wichtige Frage neue Versuche an und ermittelt für die Reaktion:  $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CaO}_2\text{H}_2$  (fest, gesättigt) den Wert 94,10 Kalorien, woraus sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalks zu +145 Kalorien berechnet. Dieser Wert ist höher als der für die Bildung von Natrium-, Kalium- und Lithiumoxyd ermittelte; tatsächlich werden denn auch, wie das sofort angestellte Experiment beweist, die Alkalimetalle aus ihren Oxyden durch Calcium verdrängt.

Das nähere Studium der Einwirkung von Phosphordampf auf metallisches Calcium führt zur Darstellung von Calciumphosphid,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ <sup>552)</sup>, einer bisher völlig unbekanntem interessanten Verbindung. Vigier<sup>553)</sup> hatte zwar schon nachgewiesen, daß Phosphor und Calcium sich unter Steinöl zusammenschmelzen lassen, aber das Produkt, das bis zu Moissans Zeiten zur Bereitung von Phosphorwasserstoff diente, war ein sauerstoffhaltiges Gemenge von Calcium und Phosphor, der sogen. Phosphorkalk, mit dessen Darstellung sich besonders P. Thénard<sup>554)</sup> beschäftigt hatte, und dessen Eigenschaften namentlich von H. Rose<sup>555)</sup> studiert worden waren. Moissan findet, daß Phosphor und Calcium sich im Vakuum bei Rotglut zu amorphem Phosphid vereinigen, und daß dieselbe Verbindung kristallisiert erhalten wird, wenn man ein Gemenge von Tricalciumphosphat und Kohle im elektrischen Ofen mit Strömen von 950 Amp. und 45 Volt erhitzt.

Das Phosphid ist rotbraun gefärbt, läßt sich erst im elektrischen Ofen schmelzen und zersetzt sich nur langsam bei sehr hohen Temperaturen im Vakuum. Besonders wichtig ist sein Verhalten zu Wasser. Das amorphe Produkt wird stürmisch, das kristallisierte langsamer unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Calciumhydroxyd zerlegt. Wenn das Phosphid bei seiner Bereitung im elektrischen Ofen genügend hoch erhitzt worden ist, zeigt der Phosphorwasserstoff nicht die Eigentümlichkeit, selbstentzündlich zu sein. Moissans Phosphid unterscheidet sich hierdurch wesentlich von Thénards Phosphorkalk. Einige weniger hoch erhitzte Proben gaben neben Phosphorwasserstoff auch reinen Wasserstoff, und sehr hoch erhitzte Präparate lieferten auch etwas Acetylen. Im allgemeinen verläuft auch die Zersetzung von reinem Calcium-

phosphid in komplizierter Weise, da niemals die gesamte Menge des Phosphors als Phosphorwasserstoff wieder erhalten wird.

Im Jahre 1902 berichtet Moissan<sup>556)</sup> über die Eigenschaften des geschmolzenen Kalks; er hat die schon im Jahre 1893 begonnenen Versuche<sup>557)</sup> jetzt wieder aufgenommen und vervollständigt.

Reines, von Kieselsäure völlig freies Calciumoxyd kann im Knallgasgebläseofen von Sainte-Claire Deville und Debray<sup>558)</sup> nur dann in geringer Menge geschmolzen werden, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse 2 : 1 mischt; man findet nach Beendigung des Versuchs eine wachsähnliche, von Kristallen umgebene Schmelze vor. Im elektrischen Ofen vollzieht sich die Schmelzung und Verdampfung von Kalk unter der Einwirkung eines Stromes von 300 Amp. und 50 bis 70 Volt. Ein Lichtbogen von 1000 Amp. bohrt in einen Kalkblock eine ovale Höhlung, in der Moissan 500 g Kalk auf einmal zum Schmelzen und Kochen bringt. Nach zehn Minuten finden sich in dem Deckel und auf den ungeschmolzenen Teilen des Kalkblocks durchsichtige Würfel oder Nadeln vor, die durch Sublimation entstanden sind. Das kristallisierte Calciumoxyd erweist sich als dimorph; die zuerst erhaltenen Kristalle sind ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht und regulär; in Canadabalsam eingebettet zerfallen sie nach einigen Monaten in kleine durchsichtige Stücke, die ihrerseits nun stark doppelbrechend sind.

Im Anschlusse hieran untersucht Moissan das Verhalten einiger Grundstoffe gegen geschmolzenen Kalk. Kohlenstoff bildet zuerst Calciumcarbid, dann entweicht, wenn die Kohle aufgebraucht und Kalk im Überschusse vorhanden ist, kontinuierlich weiter Kohlenoxyd, und das bei dieser zweiten Reaktion sich bildende metallische Calcium verflüchtigt sich in Dampfform. Es ist interessant, daß die Bildung von Calciumcarbid nur bei der Temperatur des elektrischen Ofens erfolgt<sup>559)</sup>; man kann ein Gemenge von Zuckerkohle und Ätzkalk im Verhältnis von Ca : 2 C in einem Quarzröhrchen mit Hilfe des Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläses im Kalkofen<sup>560)</sup> auf die Schmelztemperatur des Platins erhitzen, ohne daß eine Spur von Calciumcarbid entsteht, andererseits ist, wie schon erwähnt wurde<sup>561)</sup>, metallisches Calcium befähigt, sich schon bei dunkler Rotglut mit Kohlenstoff zu reinem Carbid zu vereinigen<sup>562)</sup>.

Silicium wird durch geschmolzenen Kalk in wenigen Augen-

blicken oxydiert, und das entstehende Dioxyd bildet mit dem überschüssigem Kalk ein basisches Silikat. Wenn der Versuch nur kurze Zeit dauert, so findet man geschmolzene Kugeln von Silicium, die einen glänzenden und schön kristallinischen Bruch zeigen, vor. Bor wird in Calciumborat übergeführt; unterbricht man auch hier den Versuch vor Beendigung der Reaktion, so kann man neben Bor und einem basischen Calciumborat kleine schwarze Kristalle von Calciumborid,  $\text{CaB}_6$ , isolieren. Titan verschwindet rasch und vollständig in geschmolzenem Kalk, der eine kastanienbraune Farbe annimmt und teilweise in basisches Calciumtitanat übergeht. Chrom wird durch geschmolzenen Kalk leicht angegriffen; es bildet sich das schön kristallisierte Doppeloxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}$  und bei Luftzutritt auch eine kleine Menge Chromat. Mangan wird zum größten Teile verflüchtigt, zum Teil auch zu Manganoxyd oxydiert. Eisen wird oxydiert, und der Kalk nimmt eine dunkle Farbe an. Nickel und Kobalt verhalten sich ebenso. Platin wird bei der Temperatur des Lichtbogens sehr schnell flüssig und beginnt in Mischung mit geschmolzenem Kalk zu sieden. Nach Beendigung des Versuches findet man kleine Tropfen von Platin auf den Kalkstücken und dem unteren Teile des Deckels; der Kalk hat eine rauchbraune Farbe angenommen, da der Dampf des Platins in ihn eingedrungen ist. In der rasch abgekühlten Masse erkennt man in der Mitte des geschmolzenen Kalkes kleine Kanäle, durch die das dampfförmige Platin entwichen ist: es geht also auch der geschmolzene Kalk vor dem Erstarren erst in den zähflüssigen Zustand über.

Die bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit des metallischen Calciums bewog bald andere Forscher — wir haben hier besonders der glänzenden Untersuchung von Otto Ruff und Wilhelm Plato<sup>563)</sup> zu gedenken — dazu, Methoden auszuarbeiten, nach denen das reine Metall in ausgiebigem Maße auf wohlfeile und einfache Art dargestellt werden konnte, und schon nach kurzer Zeit war das bis dahin ziemlich kostspielige und schwer zu beschaffende Calcium als Handelsware in beliebigen Mengen zu beziehen.

Ein solches technisches Präparat, das ihm von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld überlassen wurde, hat Moissan<sup>564)</sup> im Jahre 1904 sehr eingehend in physikalischer und

chemischer Hinsicht untersucht. Bei dieser Gelegenheit fand er, daß Calcium sich bis zu 2,5% mit Quecksilber vereinigt. Das Amalgam, das ungefähr der Zusammensetzung  $\text{CaHg}_8$  entspricht, kristallisiert aus überschüssigem Quecksilber aus, läßt sich aber von diesem durch Erhitzen im Vakuum nicht vollständig befreien. Es absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur weder Stickstoff, noch Sauerstoff, wird durch Wasser langsam zersetzt und wirkt auf wässrige Lösungen wie Natriumamalgam. In gleicher Weise reagiert es auch auf organische Flüssigkeiten und ist daher besonders bei organisch-chemischen Arbeiten ein geeignetes Hilfsmittel, wenn neutrale oder nur schwach alkalische Lösungen mit reduzierenden Agentien behandelt werden sollen.

---

### Untersuchungen über Metallhydride.

An Moissans grundlegende Studien über die chemischen Eigenschaften des von ihm zum ersten Male rein und kristallisiert erhaltenen metallischen Calciums schließen sich zunächst die wichtigen Untersuchungen über die Metallhydride<sup>565)</sup> an.

Daß Metalle Wasserstoff nicht allein adsorbieren, sondern sich auch chemisch mit ihm verbinden können, war schon lange bekannt. Es mag nur daran erinnert werden, daß Gay-Lussac und Thénard<sup>566)</sup> schon im Jahre 1811 die 63 Jahre später von Troost und Hautefeuille<sup>567)</sup> weiter verfolgte Beobachtung machten, nach der die Alkalimetalle sich beim Erhitzen mit Wasserstoff vereinigen, daß Wurtz<sup>568)</sup> im Jahre 1844 bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Kupfersalzlösungen das Kupferhydrid entdeckte, daß Clemens Winkler<sup>569)</sup> 1891 in seinen ausgezeichneten Untersuchungen über die Reduktion von Metalloxyden durch Magnesium bei Gegenwart von Wasserstoff die Existenz einer Reihe von Metallhydriden nachwies, daß Guntz<sup>570)</sup> im Jahre 1896 Lithium und Wasserstoff zu Lithiumhydrid vereinigte, und daß Edwin J. Bartlett und William F. Rice<sup>571)</sup> ein Jahr später die Existenz von Silberhydrid wahrscheinlich machten, das sie bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Silbersalzlösung gewannen.

Der erste Versuch, den Moissan<sup>572)</sup> mit dem reinen Calciummetall anstellt, führt zur Entdeckung des Calciumhydrids,  $\text{CaH}_2$ .

Die neue Verbindung bildet sich beim Erhitzen des Metalls oder seines Nitrids<sup>573)</sup> in Wasserstoff bei Rotglut und kann, wenn man nicht zu große Substanzmengen anwendet, leicht dadurch rein erhalten werden, daß man Calcium in einem Nickelschiffchen im Wasserstoffstromer erhitzt. Hauptbedingung für das Gelingen des Versuchs ist, daß der Wasserstoff absolut rein ist; enthält das Gas Stickstoff, so ist das Reaktionsprodukt graugelb gefärbt und mit Calciumnitrid verunreinigt, da es dann bei der Zersetzung mit Wasser Ammoniak liefert.

Reines Calciumhydrid ist weiß; es zeigt kristallinischen Bruch und besteht aus dünnen, durchsichtigen, mit sehr kleinen Kristallen bedeckten Blättchen; es zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum selbst bei 600° noch nicht und wird von keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel aufgenommen. Auch gegen chemische Agentien erweist sich das neue Hydrid sehr beständig; es wird von den Halogenen erst bei erhöhter Temperatur angegriffen, kann an der Luft erhitzt werden, ohne sein Aussehen zu verändern und wird selbst beim Erhitzen nicht durch Selen, Stickstoff, Bor oder Silicium zersetzt. Mit Wasser reagiert es aber lebhaft unter Bildung von Calciumhydroxyd und stürmischer Wasserstoffentwicklung; gegen sauerstoffreiche Verbindungen erweist es sich als starkes Reduktionsmittel.

In ähnlicher Weise erhält Moissan auch die Hydride der Alkalimetalle. Kaliumhydrid<sup>574)</sup>, KH, entsteht beim Erhitzen von metallischem Kalium unter Wasserstoff bei 340° und bildet eine weiße Masse, die zu den am leichtesten veränderlichen Produkten gehört. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzbar, wird es durch kaltes Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwicklung zerlegt. Es fängt in trockenem Fluor, Chlor und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur Feuer und reduziert Oxyde mit größter Leichtigkeit. — Natriumhydrid<sup>575)</sup>, NaH, wird in gleicher Weise wie die neue Kaliumverbindung erhalten. Die Darstellung selbst wird indessen dadurch erschwert, daß Bildungs- und Zersetzungstemperatur des Hydrids nahe zusammenfallen. Moissan gewinnt das Hydrid in durchsichtigen, ebenfalls außerordentlich leicht veränderlichen Kristallen, die in ihren chemischen Eigenschaften mit dem Kaliumhydrid vollständig übereinstimmen. — Rubidiumhydrid, RbH, und Caesiumhydrid, CsH, stellt Moissan<sup>576)</sup>

in derselben Weise wie Kaliumhydrid dar. Die Rubidiumverbindung wird in Form farbloser prismatischer Nadeln oder dicker, weißer und kristallinischer Schichten, das Caesiumhydrid in Gestalt farbloser, mehr abgeplatteter, glänzender Kristalle gewonnen. In ihrem chemischen Verhalten gleichen diese neuen Verbindungen durchaus den Hydriden von Kalium und Natrium.

*„L'existence de ces combinaisons nouvelles démontre donc que les métaux alcalins aussi bien que les métaux alcalino-terreux peuvent, par union directe, se combiner à l'hydrogène pour donner des hydrides parfaitement cristallisés, décomposables par l'eau, et plus ou moins dissociables par simple élévation de température. Ils forment une nouvelle série de composés curieux possédant des propriétés importantes qui peuvent intéresser les physiciens et les chimistes. Il est bien certain, par exemple, que, dans les phénomènes d'électrolyse des sels métalliques, ces composés peuvent se produire au pôle — et compliquer souvent les réactions.“*

Mit Hilfe dieser Hydride lassen sich wichtige Synthesen, die der Ameisensäure<sup>577</sup>), der Oxalsäure<sup>578</sup>), von gesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>579</sup>), von Alkali- und Erdalkalihydrosulfiten<sup>580</sup>) und von Acetylenmetallcarbiden und Carbiden<sup>581</sup>), bewerkstelligen.

Moissan<sup>582</sup>) leitet über die mit großer Sorgfalt bereiteten Hydride der Alkalimetalle, die unter Wasserstoff erkaltet sind, einen raschen Strom von reinem, durch Calciumchlorid getrocknetem Kohlendioxyd. Bei Temperaturen von  $-80^{\circ}$  bis  $+15^{\circ}$  ist keine Einwirkung zu konstatieren; die Reaktion beginnt erst bei gewöhnlicher Temperatur und führt unter Braun- bis Schwarzfärbung der Masse zur Bildung von Formiat. Erhitzt man die Hydride im Kohlendioxydstrome rasch auf  $450^{\circ}$ , so entsteht eine schwarze, Formiat nicht mehr enthaltende Masse. Andererseits lassen sich die Salze der Ameisensäure erhalten, wenn die Hydride mit Kohlendioxyd im geschlossenen Rohre auf  $225^{\circ}$  erhitzt werden. Der Ausfall dieser Versuche legte die Vermutung nahe, daß das mit Calciumchlorid getrocknete Kohlendioxyd nicht völlig wasserfrei gewesen war. Moissan wiederholt sie daher und läßt im Hinblick auf die interessanten Reaktionen, die er bei der Einwirkung von Fluor auf Glas unter verschiedenen Bedingungen beobachtet hatte<sup>583</sup>), absolut trockenes Kohlendioxyd<sup>584</sup>) auf Hydride einwirken, und wieder zeigt es sich, wie sehr Spuren von Wasserdampf chemische Reaktionen zu beeinflussen vermögen. Absolut

trockenes Kohlendioxyd reagiert auf kein Hydrid bei gewöhnlicher Temperatur; vor  $+54^{\circ}$  ist keine Einwirkung zu beobachten. Und nun der Gegenversuch: eine Spur Wasser — es ist wirklich nur eine Spur, denn es genügt der von einer geringen Menge Eis bei  $-85^{\circ}$  entwickelte Wasserdampf! — verleiht dem Kohlendioxyd in seinem Verhalten gegen die Hydride eine ganz andere Reaktionsfähigkeit, denn die Bildung von Formiat tritt unter diesen Bedingungen bei Temperaturen zwischen  $-85^{\circ}$  und  $+54^{\circ}$  sofort ein.

Noch einmal nimmt Moissan<sup>585)</sup> später diese Versuche wieder auf. Er läßt auf Kalium- oder Natriumhydrid bei höheren Temperaturen trockenes Kohlendioxyd einwirken und kommt so zu einer neuen Synthese der Oxalsäure. Bei  $+80^{\circ}$  reagiert das Gas nämlich mit den genannten Hydriden unter starker Wärmeentwicklung und Bildung eines dunkel gefärbten Produktes, das aus einem Gemenge von Formiat und Oxalat besteht.

Auch Kohlenoxyd<sup>586)</sup> wirkt, allerdings bedeutend langsamer als Kohlendioxyd, auf Hydride ein. Man verfährt bei diesem Versuch am besten so, daß man das Alkalimetall in einem Gemische von 1 Volumen Wasserstoff und 2 Volumina Kohlenoxyd vorsichtig erhitzt. Die Reaktion führt unter Abscheidung von Kohlenstoff zur Bildung von Formiat.

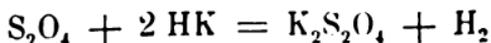
Gleichfalls neu und interessant ist auch folgende Umsetzung. Wenn die Hydride mit Alkylhalogeniden im Rohre auf  $180^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  erhitzt werden, so vereinigt sich das Halogen mit dem Alkalimetall und der Wasserstoff tritt mit dem Alkylreste zu einem gesättigten Kohlenwasserstoffe zusammen. So hat Moissan<sup>587)</sup> aus Kaliumhydrid und Methyljodid oder Methylchlorid und Aethyljodid reines Methan und Aethan gewonnen.

Bekanntlich hatte Schönbein<sup>588)</sup> beobachtet, daß man durch Einstellen eines Zinkstreifens in die wässrige Lösung von Schwefeldioxyd eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit erhält, die Indigolösung und Lakmustinktur rasch entfärbt. In dieser Flüssigkeit ist, wie Schützenberger<sup>589)</sup> lehrte, eine besonders leicht zersetzliche Säure des Schwefels, die hydroschweflige Säure, enthalten. Schützenberger stellte deren Natriumsalz durch Einwirkung von Zink auf Natriumsulfidlösung dar und erteilte ihm die Formel  $\text{NaHSO}_2$  zu. August Bernthsen<sup>590)</sup> stellte schon im Jahre 1880 fest, daß diese Formel nicht den

tatsächlichen Verhältnissen entsprechen könne, und bewies, nachdem Schützenberger<sup>591)</sup>, Maurice Prud'homme<sup>592)</sup> und J. Grossmann<sup>593)</sup> erneut für Schützenbergers Auffassung eingetreten waren, im Jahre 1900 gemeinschaftlich mit M. Bazlen<sup>594)</sup> durch Reindarstellung von Natriumhydrosulfit, daß die von ihm schon 1881<sup>595)</sup> aufgestellte Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zu Recht besteht. Diese Bernthsensche Formel hat Moissan<sup>596)</sup> durch eine elegante Synthese der Hydrosulfite zwei Jahre später vollkommen bestätigt: die Metallhydride reagieren mit Schwefeldioxyd unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Hydrosulfite.

Wasserfreies Kaliumhydrosulfit,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , entsteht beim Überleiten von Schwefeldioxyd, das mit dem gleichen Volumen Wasserstoff verdünnt ist, über Kaliumhydrid bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck. Die Bildung der neuen Verbindung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur unter geringer Wärmeentwicklung, aber ohne Feuererscheinung und nur sehr langsam; der Versuch ist erst nach 50 bis 60 Stunden beendet. So entsteht eine weiße Masse, die, unter Luftabschluß aus Wasser umkristallisiert, in feinen, durchsichtigen Nadeln oder in kleinen sternförmig gruppierten Kristallen erhalten wird. Auf Natriumhydrid wirkt Schwefeldioxyd viel heftiger ein; man darf nicht versäumen, das Gas mit Wasserstoff zu verdünnen, da sonst immer eine größere Menge von Sulfat und Sulfid als Nebenprodukt entsteht. Natriumhydrosulfit kristallisiert aus wenig Wasser in schönen Prismen oder in büschelförmig vereinigten Nadeln und besitzt die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Lithium- und Calciumhydrid sowie auf das von Henri Gautier<sup>597)</sup> dargestellte Strontiumhydrid verläuft in ähnlicher Weise.

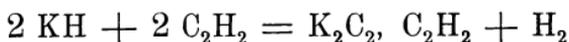
Bei der Bereitung des Kaliumsalzes hat Moissan auch das Volumen des entweichenden Wasserstoffs gemessen und konstatiert, daß die Bildung der Hydrosulfite sich nach der einfachen Gleichung:



vollzieht. Alle Salzesind in Wasser löslich; die Lösungen reduzieren Kupfersalze, Mercurichlorid, Silbernitrat, Gold- und Platinsalze; sie entfärben Indigolösung und Lakmustinktur; sie reduzieren

Kaliumpermanganat vollständig. Sie zeigen also vollkommen die Eigenschaften, die den Hydrosulfiten zukommen.

In wie einfacher Weise man von den Metallhydriden zu Carbiden gelangen kann, hat Moissan<sup>598)</sup> im Jahre 1903 gezeigt. Aethylen und Methan sind selbst bei 100° ohne Wirkung auf die Hydride, aber Acetylen setzt sich mit ihnen unter Wasserstoffentwicklung zu Acetylenverbindungen von der Zusammensetzung  $\text{Me}_2\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  um, die beim Erhitzen in Vakuum Acetylen abspalten und Carbide liefern. Auch diese Einwirkung von Acetylen auf Hydride wird durch Spuren von Feuchtigkeit beeinflusst: das absolut trockene Gas reagiert z. B. mit Kaliumhydrid erst bei +42° unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff; enthält das Acetylen aber eine Spur Wasser, dann kann sich die Reaktion:



schon bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen.

Auch trockenes Cyan<sup>599)</sup> endlich reagiert mit den Alkalimetallhydriden bei gewöhnlicher Temperatur energisch und zwar unter Bildung von Cyanwasserstoff und Alkalicyanid.

Und nun noch eine bemerkenswerte Tatsache<sup>600)</sup>: die Hydride von Kalium, Natrium, Rubidium und Caesium leiten in einer 5 cm langen homogenen Schicht den Strom ebensowenig wie geschmolzenes Lithium oder Calciumhydrid.

„*Ces expériences conduisent à cette conclusion: que l'hydrogène n'est pas comparable aux métaux, et que les hydrures métalliques ne peuvent être assimilés à des alliages définis dont ils n'ont ni l'aspect ni les propriétés. Du reste, la liquéfaction de l'hydrogène, par M. Dewar, a établi que ce corps se rapproche plutôt de l'oxygène ou de l'azote que du mercure, du césium ou du gallium. De plus, cet hydrogène liquéfié, de même que les hydrures métalliques, ne conduit pas le courant électrique. M. Dewar l'a établi d'une façon très nette.*

„*Dans les combinaisons dont nous venons de parler, l'hydrogène s'éloigne beaucoup des métaux et se rapproche nettement des métalloïdes*“.

In einem auf dem fünften internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin gehaltenen Vortrage hat Moissan<sup>601)</sup> persönlich die bedeutsamsten und wichtigsten Resultate

seiner Untersuchungen über die Metallhydride zusammenfassend geschildert. Wir haben im vorstehenden darzulegen versucht, wie viel wir ihm auch auf diesem Gebiete verdanken!

## Untersuchungen über das Ammonium.

Außer den Untersuchungen über die Metallhydride schließt sich noch eine zweite größere Reihe von Arbeiten an die Studien über das metallische Calcium an: die Darstellung von Metallammoniumverbindungen und die, allerdings erfolglosen, Versuche zur Isolierung des Ammoniums selbst<sup>602</sup>). Zu diesen Arbeiten wurde Moissan durch das interessante Verhalten des Calciums gegen Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen geführt.

Wenn metallisches Calcium im Ammoniakstrom auf dunkle Rotglut erhitzt wird, verbrennt es zu einem Gemenge von Nitrid und Hydrid; bei  $+15^{\circ}$  absorbiert das Metall trockenes Ammoniak unter Temperaturerhöhung; in der Kälte scheint gasförmiges Ammoniak auf kristallisiertes Calcium ohne Wirkung zu sein, im verflüssigten Zustande aber verbindet sich Ammoniak bei  $-40^{\circ}$  mit dem Metall zu einer festen Substanz, und bei  $-50^{\circ}$  bildet sich eine intensiv blau gefärbte Lösung mit braunrotem Reflex. Diese letztgenannte Tatsache deutete darauf hin, daß man es hier mit derselben Erscheinung zu tun hatte, wie sie von Weyl<sup>603</sup>), Seely<sup>604</sup>) und Kern<sup>605</sup>) bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Kalium und Natrium beobachtet worden war. Daß dem wirklich so ist, zeigt ein sofort angestellter Vergleich und die Entdeckung, daß auch Lithium, Caesium und Rubidium mit flüssigem Ammoniak in derselben Weise zu reagieren imstande sind. Wie Weyl hat Moissan die so entstehenden Flüssigkeiten als Verbindungen, als Beispiele von einem substituierten Ammonium, betrachtet. Es mag daran erinnert werden, daß schon Seely die blau gefärbten, aus den Alkalimetallen und flüssigem Ammoniak gebildeten Flüssigkeiten als einfache Lösungen der Metalle in Ammoniak aufgefaßt hat.

Die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf die genannten Metalle vollzieht sich bei verschiedenen Temperaturen, die Moissan, um die Metallammoniumverbindungen rein zu er-

halten, genau bestimmt. Es zeigt sich <sup>606)</sup>, daß Calcium bei  $+ 20^{\circ}$  ohne Verflüssigung, Lithium bei  $+ 70^{\circ}$ , Kalium bei  $- 2^{\circ}$  und Natrium bei  $- 20^{\circ}$ , letztere drei unter Verflüssigung, von Ammoniak angegriffen werden; auf Caesium bzw. Rubidium <sup>607)</sup> wirkt das Gas unter normalem Druck bei  $+ 40^{\circ}$ , bzw.  $- 3^{\circ}$  ein. Diese Temperaturen bezeichnen die obersten Grenzen, bei denen Ammoniakgas noch mit den einzelnen Metallen reagiert, und damit gleichzeitig die Zersetzungstemperatur der Metallammoniumverbindungen im Ammoniakstrome. Bei  $- 80^{\circ}$  reagiert festes Ammoniak mit keinem der genannten Metalle; sobald aber Temperaturerhöhung und Verflüssigung eintritt, findet die Bildung der Metallammoniumverbindung statt und schreitet mit der bei der Reaktion sich entwickelnden Wärme fort.

Calciumammonium <sup>608)</sup>,  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ , wird am besten dadurch erhalten, daß man Ammoniak bei einer Temperatur von  $+ 15^{\circ}$  über metallisches Calcium leitet. Das tiefbraunrot gefärbte Produkt fängt an der Luft Feuer, — diese Reaktion läßt sich zu einem ganz wundervollen Vorlesungsversuch benutzen, den anzustellen man nicht versäumen sollte! — nimmt, wenn es mit flüssigem Ammoniak in Berührung kommt, die Form einer Paste an und ist in dem verflüssigten Gase nur sehr wenig löslich, denn die sich bildende fahlblau gefärbte Flüssigkeit enthält nur Spuren von Calcium. Es zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach, sowohl allein als auch bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak, unter Bildung durchsichtiger Kristalle von Calciumamid  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ .

Lithiumammonium <sup>609)</sup> — Moissan bemerkt übrigens am Schlusse seiner Abhandlung noch, daß Guntz nach brieflicher Mitteilung an ihn zu gleicher Zeit Calcium- und Lithiumammonium dargestellt habe — kann sehr leicht dadurch gewonnen werden, daß man Ammoniakgas über metallisches Lithium leitet und das Rohr, in dem die Einwirkung vor sich geht, schnell auf  $70^{\circ}$  erhitzt, sowie die Absorption beendet ist; dann entweicht das überschüssige Ammoniak, und Lithiumammonium,  $\text{LiNH}_3$ , hinterbleibt als fester, braunrot gefärbter Körper, der an der Luft Feuer fängt und durch Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxyd und wässrigem Ammoniak und unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt wird. Das neue Produkt ist in flüs-

sigem Ammoniak ziemlich leicht löslich und verwandelt sich dabei bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei schwachem Erwärmen auf 65° bis 80° schneller in Lithiumamid,  $\text{LiNH}_2$ , das glänzende, durchsichtige Kristalle bildet und durch Wasser leicht zersetzt wird. Wird das feste Lithiumammonium im Vakuum auf 50° bis 60° erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, und kristallisiertes Lithium bleibt zurück; andererseits zersetzt sich das Produkt in ein Gemenge von Metall und Amid, wenn es in einem Glasgefäße langsam niederen Drucken unterworfen wird.

Auch die bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Lithium entstehende Flüssigkeit hat Moissan eingehend untersucht. Er findet, daß die dunkelblau gefärbte Lösung bei allmählich erfolgender Temperaturerhöhung immer dicker wird und eine braunrote Färbung annimmt; nach dem Verlaufe von vierundzwanzig Stunden ist die Zusammensetzung der Masse konstant, sie entspricht dann der Formel  $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ .

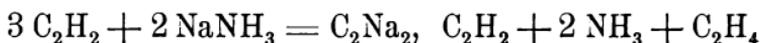
Im Gegensatze zu Kalium, Natrium und Calcium vermag Lithium auch mit einer organischen Base, dem Methylamin, eine interessante Verbindung, das Lithiummonomethylammonium, zu bilden<sup>610</sup>). Trifft reines Methylamin bei einer Temperatur von  $-20^\circ$  mit Lithiumfäden zusammen, so verschwindet das Metall, und nach kurzer Zeit bildet sich eine klare dunkelblau gefärbte Flüssigkeit, die, auf Zimmertemperatur erwärmt, ungefähr der Zusammensetzung  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_3$  entspricht und sich im Vakuum von dem Überschusse der Base befreien läßt. So entsteht eine feste, dunkelblau gefärbte Substanz, das Lithiummonomethylammonium,  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{NH}_2)$ , das, bei gewöhnlicher Temperatur beständig, sich im Vakuum oder beim Erwärmen in Methylamin und glänzendes, schön kristallisiertes metallisches Lithium zersetzt. Diese organische Ammoniumverbindung reagiert sehr heftig mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Äthyljodid, wird durch kaltes Wasser rasch in Methylamin und Lithiumhydroxyd unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemische von Methylamin und Äther zu einer ziemlich beständigen dunkelblau gefärbten Lösung, die sich jedoch auf Zusatz von überschüssigem Äther unter Entfärbung und Abscheidung eines grau gefärbten Niederschlags zersetzt.

Caesiumammonium<sup>611</sup>).  $\text{CsNH}_2$ , durch Einwirkung von

trockenem Ammoniak auf das Metall bei höchstens 40° gewonnen, ist ähnlich wie Messing gefärbt, kristallinisch und verbrennt an der Luft mit hell leuchtender Flamme. Es löst sich in flüssigem Ammoniak zu einer blau gefärbten, braunrot reflektierenden Flüssigkeit, die sich auch bildet, wenn Caesium selbst mit dem verflüssigten Gase in Berührung kommt, und die im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur schließlich vollständig in Ammoniak und kleine glänzende Kristalle von Caesium zerfällt. Auch Rubidiumammonium,  $\text{RbNH}_3$ , bei  $-3^\circ$  aus dem Metall und Ammoniak entstanden, erweist sich in dem verflüssigten Gase sehr löslich; die Flüssigkeit hinterläßt mattweißes, silberähnliches, aus kleinen, aber sehr schön ausgebildeten Prismen bestehendes Metall.

Von hervorragendem Interesse ist die Einwirkung von Acetylen auf die Metallammoniumverbindungen. Moissan ist ja durch diese Reaktion, wie wir bereits erwähnt haben<sup>612</sup>), zu einer Synthese der Carbide gelangt.

Wenn man auf das aus flüssigem Ammoniak und Natriumdraht bei tiefen Temperaturen gebildete Natriumammonium Acetylen einwirken läßt<sup>613</sup>), dann entweicht Aethylen, und es bildet sich nach der einfachen Gleichung:



Natriumcarbidacetylen, eine in rhombischen, hygroskopischen Blättchen kristallisierende Verbindung, die in Chlorgas oder Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt und sich beim Erhitzen in Acetylen und Natriumcarbid zersetzt.

Die Einwirkung von Acetylen auf Kalium-, Caesium- und Rubidiumammonium verläuft analog; Kaliumcarbidacetylen<sup>614</sup>)  $\text{K}_2\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , stellt borsäureähnliche, rhombische Blättchen dar, die sich in Berührung mit Chlor entzünden und sich mit Schwefeldioxyd schon in der Kälte unter Erglühen verbinden. Caesiumcarbidacetylen<sup>615</sup>),  $\text{Cs}_2\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , bildet eine perlmutterglänzende, durchsichtige Kristallmasse, die ohne Zersetzung schmilzt, bei gewöhnlicher Temperatur in Fluor und Chlor, in Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff Feuer fängt, außerordentlich starke reduzierende Eigenschaften besitzt und mit amorphem Silicium bei etwa 400° reagiert. Rubidiumcarbidacetylen<sup>616</sup>),  $\text{Rb}_2\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , schmilzt unter Zersetzung, stellt sehr hygroskopische, durch-

sichtige Kristalle dar, zeigt ebenfalls sehr starke reduzierende Eigenschaften, reagiert aber mit amorphem Silicium schwieriger.

Bei Lithium- und Calciumammonium tritt noch eine neue Reaktion hinzu<sup>617</sup>). Die entstehenden Acetylenverbindungen binden nämlich noch Ammoniak, und dabei entstehen Metallcarbidammoniakacetylenverbindungen von der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $(\text{NH}_3)_2$ , bzw.  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $(\text{NH}_3)_4$  in Form von außerordentlich leicht zersetzbaren Kristallen.

Wie Moissan mit Hilfe aller dieser neuen Verbindungen zu den entsprechenden reinen Carbiden gelangen konnte, haben wir bereits geschildert<sup>618</sup>).

Auch ein Metalloid, der Schwefel<sup>619</sup>), erweist sich flüssigem Ammoniak gegenüber reaktionsfähig. Zuerst, bei  $-38^\circ$ , wirkt der sogen. unlösliche, bei  $-15,5^\circ$  der prismatische und bei  $-11,5^\circ$  der oktaëdrische Schwefel auf das verflüssigte Gas ein, und die quantitative Verfolgung dieser Erscheinungen lehrt, daß flüssiges Ammoniak im geschlossenen Rohre bei  $+20^\circ$  ungefähr 30% Schwefel aufzulösen vermag. Es findet dabei jedoch nicht nur einfache Auflösung, sondern auch gleichzeitig Bildung einer Verbindung, des Sulfammoniums  $(\text{NH}_3)_n\text{S}$ , statt, das vom Überschusse des flüssigen Ammoniaks mit roter Farbe aufgenommen wird. Zwischen  $0^\circ$  und  $20^\circ$  entspricht der Schwefelgehalt der rot gefärbten Lösung der Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{S}$ ,  $2\text{NH}_3$ , bei  $-23^\circ$  der Formel  $(\text{NH}_3)_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ . Sulfammonium ist nur bei niedriger Temperatur und unter starkem Drucke beständig und bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur bereits vollkommen dissoziiert. Mit seiner Lösung in flüssigem Ammoniak lassen sich chemische Umsetzungen bewerkstelligen, von denen die folgenden als besonders charakteristisch erwähnt werden mögen. Quecksilber liefert eine kristallinische Verbindung, die sich unter Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid zersetzt. — Bei der Einwirkung von überschüssigem Calciumammonium bildet sich das in flüssigem Ammoniak unlösliche Calciumsulfid; wenn aber Sulfammonium im Überschusse vorhanden ist, entsteht ein Calciumpersulfid, das sich mit überschüssigem Ammoniak zu verbinden vermag. Wasserfreies Calciumoxyd gibt mit Sulfammonium neben einer leicht zersetzlichen festen Substanz rotgefärbte Kristalle. — Zinkoxyd liefert eine zerfließliche orangegelb gefärbte kristallinische Masse, wasserfreies

Manganochlorid bildet eine gelb gefärbte, kristallinische Verbindung, und Bleichlorid endlich wird in gelb gefärbte Kristalle verwandelt, die sich unter Schwärzung zersetzen.

Nach diesen Vorarbeiten wendet sich Moissan der Lösung eines neuen Problems zu.

Man weiß, daß zahlreiche Forscher von der Zeit ab, da Humphry Davy zuerst die Alkalimetalle darzustellen gelehrt hatte, sich eifrig damit beschäftigt hatten, das „Radikal der Ammoniumsalsze“ zu isolieren. Alle Versuche, das Ammonium aus seinen Verbindungen abzuscheiden, waren ergebnislos verlaufen, stets war an Stelle des Radikals  $\text{NH}_4$  ein Gemenge von Ammoniak und Wasserstoff erhalten worden. Immerhin beruhte aber die Annahme von der Existenzmöglichkeit des Ammoniums nicht allein auf rein theoretischen Spekulationen; Berzelius und Pontin<sup>620)</sup> sowie Seebeck<sup>621)</sup> hatten gleichzeitig durch Elektrolyse von Ammoniak, bezw. Ammoniumkarbonat unter Anwendung einer Quecksilberanode „Ammoniumamalgam“ dargestellt, ein Produkt, das kurze Zeit danach Humphry Davy<sup>622)</sup> auch auf rein chemischem Wege, nämlich bei der Einwirkung von Kalium-, Natrium- oder Baryumamalgam auf feuchte Ammoniumsalsze oder auf konzentriertes wässriges Ammoniak gewann. Das interessante „Ammoniumamalgam“ ist in der Folgezeit vielfach untersucht worden — wir wollen nur an die vortrefflichen Arbeiten von Landolt<sup>623)</sup>, Leblanc<sup>624)</sup>, Pocklington<sup>625)</sup> und Alfred Coehn<sup>626)</sup> erinnern —, und es konnte mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, daß das Amalgam primär wirklich gebildet wird, aber schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

Die Frage, ob das Ammonium — analog den Alkalimetallen — im freien Zustande existieren kann, hatte in neuester Zeit besonders Otto Ruff<sup>627)</sup> zu beantworten gesucht. Er hatte eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid in flüssigem Ammoniak mittels eines Stromes von 110 Volt und 0,4 bis 0,7 Amp. elektrolysiert und am negativen Pole die Bildung von Kalium und am positiven Pole die Abscheidung von Jod beobachtet. Als der Versuch mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak wiederholt wurde, entwickelte sich, selbst bei einer Temperatur von  $-95^{\circ}$  und selbst unter einem Drucke von etwa 60 Atmosphären, an der Kathode nur Wasserstoff,

ohne daß eine Blaufärbung von etwa gebildetem Ammonium eintrat, und an der Anode schied sich Jod in großen Massen aus. Ruff zog daher aus seinen Experimenten folgenden Schluß: „Will man das Ammonium nach diesen Versuchen nicht als rein abstrakten Begriff gebrauchen, so scheint es mir angebracht, der Auffassung, als sei es ein wirkliches Analogon der Alkalimetalle, d. h.  $\text{NH}_4$ , entgegenzutreten und es vielmehr den leicht dissozierenden Alkalammoniumverbindungen  $\text{K.NH}_3$ ,  $\text{Na.NH}_3$ ,  $\text{Li.NH}_3$  als Wasserstoffammonium  $\text{H.NH}_3$  an die Seite zu stellen. Durch diese Beziehung zum Wasserstoff wird die Nichtexistenzfähigkeit des Ammoniums bei höheren Temperaturen leicht erklärlich und sein Existenzgebiet wäre nicht allzuweit von dem kritischen Punkt des Wasserstoffs zu suchen; die Eigenschaften des Ammoniumamalgams lassen sich mit dieser nur etwas modifizierten Auffassung ebenso gut wie mit der früheren unschwer in Einklang bringen.“

Wie wir aus einer kurze Zeit nach dieser Mitteilung Ruffs erfolgenden Veröffentlichung Moissans erfahren, hat sich Moissan zu gleicher Zeit mit gleichen Versuchen beschäftigt<sup>628</sup>).

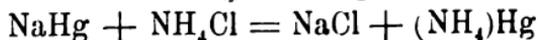
Er hat gefunden, daß Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak bei  $-50^\circ$  leicht, Ammoniumbromid noch ziemlich leicht, Ammoniumchlorid schwer und Ammoniumfluorid nicht löslich ist, und er hat die von C. Frenzel<sup>629</sup>) zuerst beobachtete Tatsache bestätigt, daß die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks mit der Reinheit des Präparates abnimmt. Ein Strom von 30 Amp. und 115 Volt vermag flüssiges Ammoniak nicht zu zerlegen, geht aber mit Leichtigkeit hindurch, wenn die Flüssigkeit Ammoniumchlorid gelöst enthält; in diesem Falle entwickelt sich an der Anode Chlor, das bei der tiefen Temperatur nicht mehr auf Ammoniak einwirkt, und am negativen Pole bildet sich reiner Wasserstoff. Die experimentellen Befunde Moissans stimmen also vollkommen mit denen von Ruff überein. Auch eine zweite Reaktion<sup>630</sup>), die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Calciumammonium oder Lithiumammonium führt, nicht zum Ziele; selbst bei  $-80^\circ$  bildet sich nicht Ammonium, sondern es tritt Zerlegung in Ammoniak und Wasserstoff ein.

Nunmehr versucht Moissan, dem Problem auf ganz neuen Wegen näher zu kommen. Er<sup>631</sup>) läßt flüssigen Schwefelwasser-

stoff auf Lithium- und Calciumammonium einwirken und findet, daß bei Temperaturen von  $-75^{\circ}$  bis  $-70^{\circ}$  nur Bildung der entsprechenden Metallsulfide und von Ammoniak und Wasserstoff stattfindet. Bei Gegenwart von Wasserstoff scheint also das Ammonium bei  $-73^{\circ}$  nicht existenzfähig zu sein. Leider läßt sich diese interessante Reaktion nicht bei tieferen Temperaturen als bei  $-75^{\circ}$  studieren, da dann das Ammoniak bereits in den festen Zustand übergeht.

Das oben erwähnte Ammoniumamalgam erhält Moissan<sup>632</sup>) rein und als beständiges Produkt bei der Einwirkung von Ammoniumjodid auf Natriumamalgam bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak. Das Reaktionsprodukt bildet eine bei  $-39^{\circ}$  beständige, metallisch aussehende Masse, die sich mit der Erhöhung der Temperatur nach und nach zersetzt und bei  $-15^{\circ}$  das 25- bis 30fache ihres ursprünglichen Volumens einnimmt. Als Zersetzungsprodukte lassen sich quantitativ zwei Volumina Ammoniak auf ein Volumen Wasserstoff nachweisen, woraus man wohl den Schluß ziehen könnte, daß das Radikal Ammonium in der Tat als solches existenzfähig sei. Aber Moissan, der durch Enttäuschungen objektiv zu denken gelernt hat, und der keine voreiligen Schlüsse aus seinen Experimentaluntersuchungen zieht, kann an diese Möglichkeit nicht glauben; seiner Ansicht nach rühren die Gase von der Zersetzung eines zunächst gebildeten Ammoniumhydrids her.

Vom 18. November 1901, an dem er diese Resultate der Académie des Sciences vorlegte, bis zu seinem Ende hat Moissan keine weitere Mitteilung über die Isolierung des Ammoniums gebracht. Nach seinem Tode hat, am 15. April des Jahres 1907, die Académie des Sciences auf Wunsch der Hinterbliebenen ein versiegeltes Schreiben eröffnet, das Moissan am 5. November 1906 hinterlegt hatte. In diesem Schriftstück hat der Meister mit wenigen Worten seine letzten dem ungelösten Problem gewidmeten Versuche skizziert<sup>633</sup>). Er schildert, wie man das Ammoniumamalgam nicht allein durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Ammoniumsalze, sondern auch durch Elektrolyse eines feuchten Ammoniumsalzes unter Anwendung einer Quecksilberkathode gewinnen kann; er beweist, daß die für die Bildung des Ammoniumamalgams aufgestellte Gleichung:



unmöglich richtig sein kann, da sich auch das Natrium an der Reaktion beteiligt; er zeigt schließlich, wie man durch Elektrolyse von Quecksilberjodid an der Kathode eine merkwürdige, aus blau gefärbten Fäden bestehende Masse erhalten kann, die sich bei der Unterbrechung des Stroms sofort unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung einer grauen Wolke von Quecksilber zersetzt und in Quecksilber löslich ist.

Das Schicksal hat es nicht gewollt, daß Moissan diese Versuche zu einem glücklichen Ende führen konnte!

---

## Untersuchungen über das Siliciumhydrid $\text{Si}_2\text{H}_6$ und über Silicium.

Die weitere Verfolgung seiner Studien über Silicide<sup>634)</sup> führt Moissan zu neuen schönen Entdeckungen<sup>635)</sup>. In Gemeinschaft mit S. Smiles<sup>636)</sup> versucht er, reines Magnesiumsilicid darzustellen, erhält aber — wie vor ihm auf anderen Wegen auch Martius<sup>637)</sup>, Wöhler<sup>638)</sup>, Geuther<sup>639)</sup>, Ludwig Gattermann<sup>640)</sup>, Mermet<sup>641)</sup>, H. N. Warren<sup>642)</sup> und Clemens Winkler<sup>643)</sup> — beim Erhitzen der berechneten Mengen von Magnesium und Silicium auf Rotglut keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemenge mehrerer Silicide, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel  $\text{Mg}_2\text{Si}$  entspricht.

Man wußte schon seit langer Zeit, daß das aus Magnesiumsiliciden durch verdünnte Salzsäure entwickelte Gas an der Luft selbstentzündlich ist, kannte aber das diese spontane Entflammung bewirkende Produkt nicht; denn den beiden bekannten Siliciumhydriden, dem von Buff und Wöhler<sup>644)</sup> entdeckten und von Friedel und Ladenburg<sup>645)</sup> zuerst rein dargestellten Gase  $\text{SiH}_4$  sowie dem von Ogier<sup>646)</sup> gewonnenen festen Hydrid  $(\text{Si}_2\text{H}_3)_x$ , kam diese Eigenschaft nicht zu.

Moissan und Smiles kondensieren die bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf ihr Silicidgemisch entstehenden Reaktionsprodukte mit Hilfe von flüssiger Luft und gewinnen durch Fraktionierung gasförmiges Siliciumhydrid und eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, die auch, wie Moissan<sup>647)</sup> wenig später findet.

bei der Zersetzung von Lithiumsilicid durch Salzsäure entsteht; man braucht dieses Silicid nur in konzentrierte wässrige Salzsäure einzutragen und, wie eben erwähnt, das Gasgemisch durch flüssige Luft zu leiten<sup>648</sup>), um reichliche Mengen der neuen Verbindung zu erhalten.

Diese Flüssigkeit, die bei etwa  $52^{\circ}$  siedet und in flüssiger Luft zu kleinen bei  $-138^{\circ}$  schmelzenden Kristallen erstarrt, erweist sich als ein Siliciumhydrid, dessen Zusammensetzung sich aus der Analyse und der Dampfdichtebestimmung zu  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ergibt. Es ist also das Analogon des Äthans, das Moissan und Smiles entdeckt haben. Die neue Verbindung ist sehr reaktionsfähig<sup>649</sup>). Sie entflammt in absolut trockenem Zustande an der Luft mit starkem Knall und verbrennt mit heller, weißer Flamme unter Bildung von Silicium und Siliciumdioxid. Sie kann, ohne Veränderung zu erleiden, auf  $100^{\circ}$  erhitzt werden und wird erst bei  $250^{\circ}$  in ihre Komponenten, Silicium und Wasserstoff, zerlegt. Sie verbrennt in Berührung mit Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich und verleiht Wasserstoff die Eigenschaft, an der Luft selbstentzündlich zu werden; zweifellos ist es dieses Hydrid, das die Selbstentzündlichkeit des aus Magnesiumsilicid entwickelten Gases bewirkt. Bemerkenswert sind die reduzierenden Eigenschaften dieses Siliciumhydrids. Lösungen von Mercurichlorid, Silbernitrat, Goldchlorid, Ferrichlorid, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat werden durch die flüssige Verbindung mit Leichtigkeit reduziert, und Indigolösung wird entfärbt. Am energischsten wirkt das Hydrid auf chlor- und fluorreiche Verbindungen ein, nicht allein Tetrachlorkohlenstoff, sondern auch das so merkwürdig beständige Schwefelperfluorid<sup>650</sup> (werden durch Spuren der flüssigen Verbindung unter Flammenerscheinung und lebhafter Explosion zersetzt.

Durch Einwirkung des Induktionsfunken auf den Dampf dieses Hydrids unter vermindertem Drucke erhalten Moissan und Smiles<sup>651</sup>) unter Entwicklung von Wasserstoff eine neue Modifikation des amorphen Siliciums. Das Element erscheint in Form langer, wollähnlicher Fäden, die wie Milchkafee gefärbt sind und reduzierende Eigenschaften besitzen, wie man sie bei dem amorphen, nach dem Verfahren von Vigouroux<sup>652</sup>) dargestellten Silicium niemals beobachten kann. So wird eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat durch diese neue Modi-

fikation bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch reduziert, und ebenso verhalten sich siedende Kupfersulfat- oder Goldchloridlösungen und eine auf 50° bis 60° erwärmte Lösung von Mercurichlorid. Diese Eigenschaft des amorphen Siliciums erinnert an die des reinen amorphen Bors<sup>653</sup>) und ist zweifellos nur auf die feine Verteilung zurückzuführen, in der Silicium aus dem Hydride durch den Induktionsfunken abgeschieden wird.

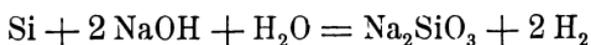
Mit den Eigenschaften des Siliciums hat Moissan sich noch weiter beschäftigt.

Die von Fr. Wöhler<sup>654</sup>) sowie von Sainte-Claire Deville und Caron<sup>655</sup>) zur Darstellung von Silicium ausgearbeiteten Methoden und die neueren Untersuchungen von Vigouroux<sup>656</sup>) wiesen darauf hin, daß das Element von Zink, Blei, Silber, Zinn und Aluminium gelöst werde. Diese Löslichkeitsverhältnisse hat Moissan<sup>657</sup>) in Gemeinschaft mit F. Siemens eingehend studiert und zunächst gefunden<sup>658</sup>), daß Silicium sich in Zink schon gegen 550°, in Blei aber erst gegen 1200° löst. Aus der Form der Kurve ist zu entnehmen, daß die Löslichkeit von Silicium in Zink oberhalb 850° sehr rasch steigt, doch gelang es nicht, oberhalb dieser Temperatur, bei der 100 Teile Zink 1,62 Teile Silicium lösen, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen und den Siedepunkt des Zinks, der nach Daniel Berthelot<sup>659</sup>) bei 920° liegt, zu erreichen.

Schmelzendes Silber<sup>660</sup>) löst Silicium weit leichter auf, als Zink und Blei es vermögen, denn bei 970° werden 9,22 Teile und bei 1470° 41,46 Teile Silicium von 100 Teilen Silber aufgenommen. Das sich vor dem Erstarrungspunkte des Metalls in kristallinischer Form abscheidende Silicium besitzt eine neue, sehr merkwürdige Eigenschaft: es löst sich teilweise in Flußsäure auf. Die Menge dieser neuen Modifikation nimmt mit dem Siliciumgehalte des Silbers ab; von den bei 970° gelösten 9,22 Teilen waren 58,02%, von den bei 1470° gelösten 41,46 Teilen Silicium nur noch 16,00% in Flußsäure löslich. Eine bestimmte Grenze für die Bildung dieser Modifikation existiert nicht, fällt aber wohl ungefähr mit einem Siliciumgehalt von 4% im Silber zusammen. Diese neue Siliciummodifikation bildet dünne gelb gefärbte, je nach ihrer Dicke undurchsichtige oder das Licht mit gelber Farbe durchlassende Blättchen, die nahezu das gleiche spezifische Gewicht besitzen wie gewöhnliches amorphes und kristallisiertes Silicium.

Sie verliert die charakteristische Eigenschaft, sich in Flußsäure zu lösen, nicht, wenn sie auf 1200° in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff oder im Vakuum erhitzt wird. Verunreinigungen des Produktes können diese Löslichkeit nicht hervorrufen, denn Moissan und Siemens zeigen, daß das von ihnen untersuchte Material außer Silicium nur eine geringe Menge Eisen und Spuren von Kohlenstoffsilicid enthält.

Allgemein hielt man reines Silicium für durchaus beständig gegen Wasser von 100°, da zeigen Moissan und Siemens<sup>661</sup>), daß unter Umständen Silicium von Wasser schon unterhalb 100° angegriffen wird. Erhitzt man nämlich fein gepulvertes amorphes oder kristallisiertes Silicium in einer mit destilliertem Wasser gefüllten Glasröhre auf 95° bis 98°, so bildet sich nach etwa sechs bis zwölf Stunden unter Entwicklung von Wasserstoff Kieselsäurehydrat. Ein sofort in Platingefäßen und mit alkali-freiem Wasser angestellter Kontrollversuch zeigt, daß die Reaktion unter diesen Bedingungen nicht eintritt; sie ist nach Moissan und Siemens auf die Einwirkung einer Spur von Alkali zurückzuführen, das aus den Glasgefäßen in das Wasser übergeht. Es bildet sich so zunächst nach der Gleichung:



eine geringe Menge von Alkalisilicat, das durch das Wasser unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat zerlegt wird, während das gleichzeitig gebildete freie Alkali mit neuen Mengen von Silicium in Reaktion zu treten vermag.

---

## Toxikologische und gasanalytische Untersuchungen.

### Kleinere Mitteilungen vermischten Inhalts.

### Literarische Arbeiten.

Wie groß angelegt auch immer alle diese Untersuchungen waren, von denen wir auf den vorstehenden Blättern ein Bild zu entwerfen versucht haben, die ins Übermaß gehende Arbeitskraft eines Henri Moissan konnten sie nicht vollständig erschöpfen. Immer wieder fand er noch Zeit genug, sich auch der Lösung anderer Probleme zu widmen, die weit ab von den Gebieten lagen, auf denen er sich höchsten Ruhm erwarb. Wir

wollen diese Arbeiten, die teils durch die Professur für Toxikologie veranlaßt wurden, teils interessante Tagesfragen berühren, teils dem Wunsche, vorhandene Methoden zu vereinfachen oder zu verbessern, entsprungen sind, noch ganz kurz besprechen.

Im Jahre 1890 veröffentlicht Moissan<sup>662)</sup> gemeinschaftlich mit Ed. Landrin eine Untersuchung über das Aricin, das von Pelletier und Coriol<sup>663)</sup> entdeckte und von A. Hesse<sup>664)</sup> besonders eingehend studierte Alkaloid der Cuscorinde. Dann teilt er<sup>665)</sup> eine, später mit Grimbert<sup>666)</sup> fortgesetzte, Studie über Mineralwässer mit, und im Jahre 1892 berichtet er<sup>667)</sup> über eine chemische Untersuchung des Opiumrauches, mit dessen Zusammensetzung sich schon Réveil<sup>668)</sup> im Jahre 1856 beschäftigt hatte. Réveil hatte aber seine Versuche bei viel zu hohen Temperaturen angestellt und nicht das Opium der Raucher, sondern ein an Morphin viel reicheres Material verwendet. Moissan, der in den Besitz von kostbarem Chandôo, jenem durch sorgfältige Gärung dargestellten, an Morphin viel weniger reichen chinesischen Rauchopium, gelangt war, stellt fest, daß dieses Genußmittel dem Raucher nicht schädlicher ist als Tabak, denn neben angenehm riechenden Stoffen wird den Lungen des Rauchers nur eine kleine Menge von Morphin zugeführt. Anders aber ist es mit den minderwertigeren Opiumsorten, dem Dross, den man aus dem Rückstand des Chandôo bereitet, und den Opiumfalsifikaten bestellt, denn diese entwickeln einen Rauch, der große Mengen von giftigen Stoffen, wie Aceton, Pyrrol, Pyridin und Hydropyridin, enthält. „*Nous pouvons comparer cette double action à l'alcoolisme produit dans un cas par l'ingestion répétée d'une petite quantité d'alcool de bonne qualité, et dans l'autre, à l'état misérable dans lequel succombe l'homme adonné à l'absinthe.*“

Der Professor für Toxikologie hat schließlich im Jahre 1894 noch über die Kohlenoxydvergiftung<sup>669)</sup>, unter der er bei seinen Arbeiten mit dem elektrischen Ofen selbst viel zu leiden gehabt hat, eine Mitteilung erscheinen lassen.

Wie die meisten Anorganiker hat Moissan sich viel mit Gasen und gasanalytischen Untersuchungen beschäftigt.

Schon im Jahre 1892 hat er in Gemeinschaft mit Henri Gautier<sup>670)</sup> einen Apparat konstruiert, mit dem man unter Verwendung von ungefähr 100 ccm eines Gases dessen spezifisches Gewicht bestimmen kann. Zum Belege für die Brauch-

barkeit des neuen, der Dumasschen Dampfdichtebestimmung im Prinzip analoges Verfahren, haben Moissan und Gautier die Dichten von Kohlendioxyd, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff neu bestimmt.

Daß Moissan vergeblich versucht hatte, Argon mit Fluor zu vereinigen, haben wir schon erwähnt<sup>671</sup>). Hier wollen wir nur noch nachtragen, daß es ihm damals ebenso unmöglich war, das Edelgas selbst bei hohen Temperaturen mit Titan, Bor, Lithium und Uran in Reaktion treten zu lassen<sup>672</sup>). Argon findet Moissan später in den Exhalationen des Mont-Pelée auf Martinique<sup>673</sup>); nach seinen analytischen Befunden waren die aus einer Fumarole des Mont-Pelée einige Zeit nach der furchtbaren Katastrophe vom 8. Mai 1902 aufgefangenen Dämpfe mit Wasserdampf gesättigt, frei von Schwefelwasserstoff, Acetylen und Äthylen, enthielten nur Spuren von Schwefel- und Chlorwasserstoffdämpfen und bestanden im übrigen aus 15,38% Kohlendioxyd, 13,67% Sauerstoff, 54,94% Stickstoff, 8,12% Wasserstoff, 5,46% Methan, 0,71% Argon und 1,60% Kohlenoxyd, welch' letzterem zweifellos bei der Eruption die meisten Menschen erlagen. Ferner hat er Argon in dem Gase der Bordeuquelle von Luchon<sup>674</sup>) und in den Gasen der Fumarole du Nord und der Fumarole Napoléon von Guadeloupe<sup>675</sup>) gefunden.

Bereits die erste Entdeckung von Argon in den Exhalationen des Mont-Pelée hat Moissan veranlaßt, die Bestimmung dieses Gases in der Atmosphäre zu vereinfachen<sup>676</sup>). Kurz vorher hatte er kristallisiertes Calcium dargestellt und, wie bereits erwähnt<sup>677</sup>), gefunden, daß das Metall sich bei dunkler Rotglut nicht allein sehr leicht mit Sauerstoff und Stickstoff, sondern auch mit Wasserstoff zu verbinden vermag. Diese letztgenannte Eigenschaft des Calciums erwies sich als besonders wertvoll insofern, als sich bei der Gewinnung von Argon nach dem Verfahren von Ramsay — bei der Einwirkung von Luft auf ein Gemenge von Ätzkalk und Magnesium — stets größere oder geringere Mengen von Wasserstoff entwickeln. Mit schönem Erfolge hat Moissan metallisches Calcium zur Bestimmung des Argongehaltes von Luftproben angewandt und durch eine große Reihe von Analysen, die nach diesem neuen Verfahren ausgeführt wurden, nachgewiesen, daß der Argongehalt der Atmosphäre eine sehr bemerkenswerte Konstanz

zeigt. Im Inneren des Kontinents beträgt der Gehalt der Luft an diesem Edelgase in Höhen von 0 bis 5800 Metern 0,932 bis 0,935‰; die von der Oberfläche verschiedener Meere stammenden Luftproben enthielten im allgemeinen etwas mehr Argon als die ersteren, doch blieb der Gehalt noch in denselben Grenzen; nur eine einzige, auf dem atlantischen Ozean aufgefangene Luftprobe wies 0,9492‰ Argon auf.

Es war wohl vorauszusehen, daß Moissan diese Bestimmungsmethode zu einem Darstellungsverfahren ausarbeiten würde. Mit A. Rigaut hat er<sup>678)</sup> denn auch derartige Versuche im Jahre 1903 beschrieben. Die Forscher gewinnen durch Überleiten von Luft über reduziertes Kupfer atmosphärischen Stickstoff, reichern ihn an Argon an, indem sie das getrocknete Gas über ein pulverförmiges Gemenge von Ätzkalk und Magnesium leiten, und unterwerfen den nun 10‰ Argon enthaltenden Stickstoff einer zweimaligen Reinigung. Zunächst wird das Gas häufig und langsam durch die Röhren geschickt, von denen die beiden ersten wieder das Magnesium-Ätzkalk-Gemisch, die dritte Kupferoxyd enthalten, und schließlich wird das nun nur noch 5 bis 10‰ Stickstoff enthaltende Argon über dunkel rotglühendes metallisches Calcium geleitet, wobei die letzten Reste von Wasserstoff und Stickstoff vollständig entfernt werden.

Auch mit den aus Ceritmineralien beim Erhitzen im Vakuum entstehenden Gasen hat sich Moissan, und zwar in Gemeinschaft mit H. Deslandres<sup>679)</sup>, beschäftigt. In einem versiegelten und am 11. Mai 1896 bei der Académie des Sciences hinterlegten Schreiben, das Moissan kurz nach der Entdeckung des Kryptons am 13. Juni 1898 öffnen ließ, haben die beiden Forscher die Resultate ihrer spektralanalytischen Untersuchungen niedergelegt. Ob die von Moissan und Deslandres beobachteten neuen Streifen im Spektrum dieses Gases dem Stickstoff oder einem ihm nahe verwandten, vom Krypton verschiedenen Gase zukommen, ist nicht entschieden worden.

Im Jahre 1901 hat Moissan<sup>680)</sup> eine neue Methode zum Arbeiten mit verflüssigten Gasen in geschlossenen Röhren mitgeteilt und über seine wertvollen Erfahrungen, die er beim Experimentieren auf diesem Gebiet in reichem Maße hatte sammeln können, berichtet. Kurze Zeit später beschreibt er<sup>681)</sup> einen neuen Apparat zur Reindarstellung von Gasen, bei der

er alle modernen Hilfsmittel berücksichtigt und die Reinigung der Gase durch Verflüssigung, also auf rein physikalischem Wege, bewerkstelligt hat. Es ist der Apparat, dessen er sich in den letzten Jahren seines Lebens stets bedient hat, um die verschiedenen von ihm früher mit viel bescheideneren Mitteln, aber mit größtem Erfolge studierten gasförmigen Verbindungen, wie die Fluoride von Phosphor, Bor und Silicium, noch einmal eingehend zu untersuchen<sup>682</sup>). Dieser neue Apparat diente auch zur Reindarstellung von Chlor<sup>683</sup>). Dabei benutzte Moissan die Gelegenheit, um gemeinschaftlich mit Binet du Jassonneix die Dichte dieses Grundstoffes, die Gay-Lussac und Thénard<sup>684</sup>) zu 2,47, Bunsen<sup>685</sup>) zu 2,4482, Ludwig<sup>686</sup>) zu 2,4807, Jahn<sup>687</sup>) zu 2,4855 und schließlich Leduc<sup>688</sup>) zu 2,489 bis 2,491 ermittelt hatten, neu zu bestimmen: unter Ausschaltung aller mit größter Sorgfalt aufgesuchten Fehlerquellen wurde das spez. Gewicht des Chlors bei 0° gleich 2,490 gefunden.

Das letzte Gas, mit dem Moissan sich eingehend beschäftigen konnte, war das Methan<sup>689</sup>). Mit Chavanne hat er es aus dem von ihm entdeckten Aluminiumcarbid<sup>690</sup>) gewonnen und in dem oben erwähnten Apparate gereinigt. Die weitere Untersuchung ergab, daß das spezifische Gewicht des reinen Methans zwischen 0,5540 und 0,5554 schwankt, daß das Gas in flüssiger Luft zu einer farblosen und glasartigen Masse erstarrt, die plötzlich in weiße, bei  $-184^{\circ}$  schmelzende und bei  $-164^{\circ}$  siedende Kristalle übergeht, und daß es, frei von allen Verunreinigungen, einen angenehmen, etwas lauchartigen Geruch besitzt. Daß festes Methan mit flüssigem Fluor bei  $-187^{\circ}$  unter heftiger Explosion reagiert, haben wir bereits erwähnt<sup>691</sup>).

Im Jahre 1901 beschreibt Moissan<sup>692</sup>) einen kleinen Knallgasgebläseofen, den er für seine Studien über die Löslichkeit von Kohlenstoff in schmelzenden Metallen<sup>693</sup>) konstruiert, aber nicht weiter verwendet hat, da der elektrische Ofen sich natürlich als viel brauchbarer erwies. Immerhin wird auch dieser Gebläseofen manchem Experimentator gute Dienste leisten können.

Aus den Jahren 1902 und 1903 sind zwei kleinere Mitteilungen über die Farbstoffe der Figuren in den beiden Grotten von Font-de-Gaume<sup>694</sup>) und von La Mouthe<sup>695</sup>) zu erwähnen. Moissan findet, daß die für die Malereien in der erstgenannten Grotte verwendeten Farben ein Ocker von Eisen- und Mangan-

oxyd ist, während sich die in der Grotte von La Mouthe entdeckte Zeichnung als mit Manganoxyd ausgeführt erweist.

Vom Jahre 1902 ab hat Moissan sich auch noch mit dem Schwefel beschäftigt, dessen Vorkommen in dem 59° heißen Wasser und in den zum Inhalieren dienenden Dämpfen der Grotte von Luchon<sup>696)</sup> sowie in den Fumarolen von Guadeloupe<sup>697)</sup> er nachweist. Durch seine Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Kohlenstoff<sup>698)</sup> wird er dazu bewogen, gleiche Versuche auch mit Schwefel anzustellen<sup>699)</sup>, und diese Versuche lehren, daß alle Sorten von Schwefel an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu Schwefeldioxyd verbrennen.

Bekanntlich hatte Ch. Malus<sup>700)</sup> auf Grund seiner Untersuchungen über die Zähigkeit des Schwefels die Ansicht ausgesprochen, daß der Schwefel im natürlichen Zustande Gase enthalte. Moissan<sup>701)</sup> stellt aber fest, daß die von Malus beobachtete Gasentwicklung auf die Einwirkung des Schwefels auf das Glasgefäß bei Gegenwart einer Spur von Wasserdampf zurückzuführen ist. Absolut trockener Schwefel entwickelt nämlich bei 160° selbst im Verlaufe von 36 Stunden keine Spur Gas; sobald der Schwefel aber 24 Stunden lang an der Luft gelegen, also etwas Wasser angezogen hat, bilden sich beim Erhitzen auf 130° bis 160° geringe Mengen von Schwefeldioxyd, und wenn der Schwefel noch mehr Feuchtigkeit enthält, so liefert er, wenn er 72 Stunden lang auf 170° erhitzt wird, neben Schwefeldioxyd auch etwas Schwefelwasserstoff.

Die letzte Experimentaluntersuchung Henri Moissans, der wir zu gedenken haben, bezieht sich auf das Platinamalgam<sup>702)</sup>; sie ist am 18. März 1907, also erst nach dem Tode des Meisters, veröffentlicht worden. Platinhaltiges Quecksilber zeigt eine merkwürdige Eigenschaft insofern, als es sich beim Schütteln mit Wasser oder Schwefelsäure, Ammoniak, Aceton, Äther, Glyzerin, Terpentinöl, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff sowie Lösungen von Ammonium- oder Natriumchlorid mit diesen Flüssigkeiten emulgiert. Die aus Platinamalgam und Wasser bei fünfzehn Sekunden langem Schütteln entstehende Masse ist halbfest, zeigt Butterkonsistenz und übertrifft das Volumen des Amalgams etwa um das Fünffache. Die Emulsion ist bei 100° und ebenso bei —80° noch beständig, scheidet aber im Vakuum unter Volumabnahme und geringer Gasentwicklung etwas Wasser ab.

Es entspricht ganz der immer von neuem Staunen erregenden Leistungsfähigkeit des seltenen Mannes. und es ist geradezu bewunderungswürdig, daß Henri Moissan trotz aller Experimentalarbeiten und der Fülle seiner Publikationen noch Zeit gefunden hat, sich auch noch anderweit literarisch zu betätigen.

In seinen Jugendjahren schrieb er für Fremys Encyclopédie chimique zwei Artikel über das Chrom und Mangan, die im Jahre 1884, bzw. 1887 erschienen. Im Jahre 1897 faßte er die Resultate seiner mit dem elektrischen Ofen ausgeführten Untersuchungen in dem Buche „Le four électrique“ zusammen, dessen deutsche Ausgabe Theodor Zettel besorgte, und dessen zweite Auflage bereits 1900 erschien. In demselben Jahre veröffentlichte er auch eine geschlossene monographische Darstellung seiner Arbeiten über das Fluor in seinem Buche „Le fluor et ses composés“, das ebenfalls von Zettel ins Deutsche übersetzt wurde. Eine große Wohltat erwies Moissan in den letzten Jahren seines Lebens den französischen Anorganikern noch, indem er im Verein mit zahlreichen Mitarbeitern sein „Traité de Chimie minérale“, ein fünfbändiges Handbuch, ähnlich dem deutschen Dammer, herausgab. Er selbst hat für dieses Werk die Einleitung, „Classification des corps simples“<sup>703</sup>), die auch in deutscher Sprache erschien, und die Artikel Fluor und Kohlenstoff geschrieben. Wenngleich sein „Traité“ nicht darauf angelegt ist, etwa wie der „Gmelin-Friedheim“ den gegenwärtigen Besitzstand der anorganischen Chemie mit voller Ausführlichkeit zu übermitteln, so ist es doch berufen gewesen, eine von den französischen Fachgenossen und von Moissan selbst wohl am meisten empfundene Lücke auszufüllen. Auch aus diesem Handbuche läßt sich die wissenschaftliche Eigenart seines Herausgebers erkennen und zwar darin erkennen, daß er sich ausschließlich auf den Boden der direkten Beobachtung und der experimentell gesicherten Tatsachen stellt; wie denn Moissan überhaupt in allen seinen Abhandlungen theoretischen Spekulationen anderer und der Diskussion moderner chemischer Theorien immer nur den bescheidensten Raum zugestanden hat.

Wir stehen am Ende der wissenschaftlichen Laufbahn Henri Moissans, doch wollen wir von dem großen Forscher und Entdecker nicht Abschied nehmen, ohne auch seiner Persönlichkeit mit einigen Worten gedacht zu haben.

Es ist das der schwierigste Teil unserer Aufgabe. „In die verborgene Tiefe der Menschenbrust hat noch keiner hineingeschaut, und für die Beurteilung der geheimen Triebfedern, welche in derselben wirken, bieten die äußeren Kundgebungen des Menschen den einzigen Anhalt“<sup>704</sup>). Aber derartige Kundgebungen, aus denen man auf den Charakter Moissans schließen könnte, finden wir wenig. Moissan liebte es nicht aus sich herauszugehen. Öffentlich hat er ausschließlich von seiner Wissenschaft oder für seine Wissenschaft gesprochen. Bei aller Pflege freundschaftlichen, ja herzlichen Verkehrs war er auch seinen Freunden gegenüber von einer scheuen Zurückhaltung. Nur zwei Menschen war es vergönnt, in die verborgene Tiefe seines Herzens hineinschauen zu können, seiner Gattin und seinem Sohne.

In den ersten Jahren seines Aufenthaltes in Paris konnte Moissan nicht daran denken, größere Reisen zu seiner Erholung zu unternehmen, denn seine materielle Lage war nichts weniger als glänzend; er hat später gern geschildert, wie er sich das Wenige, was er zum Leben und zum Studium brauchte, durch Stundengeben mühselig verdienen mußte. Aber Meaux, das kleine Sädtchen, in dem er zur Schule gegangen war, ließ sich von Paris aus bequem erreichen: hier weilte Moissan oft und gern, hier konnte er sich von seiner anstrengenden Tätigkeit erholen, und hier fand er auch seine Lebensgefährtin. Wenn Moissan nach Meaux kam, versäumte er es niemals, Herrn Lugan, einen vortrefflich gebildeten, für die Chemie begeisterten Apotheker, anzuschauen, der die Arbeiten des jungen Forschers mit größtem Interesse verfolgte und sich mit ihm gern über wissenschaftliche Fragen unterhielt. Es waren aber nicht diese Unterhaltungen allein, die Moissan bewogen, so oft bei Herrn Lugan vorzusprechen: im Jahre 1882 vermählte er sich mit Mademoiselle Léonie Lugan, der jugendlichen Tochter seines väterlichen Freundes. Dem Ehebunde, der für beide Gatten eine Quelle des reinsten Glücks gewesen ist, entsproß im Jahre 1885 ein Sohn, Louis, dessen Erziehung die Eltern mit größter

Sorgfalt leiteten. Mit rührender Liebe hat Madame Moissan über die Gesundheit ihres Gatten gewacht. Sie hat die kleinsten Sorgen des Lebens von ihm ferngehalten, sie hat ihn bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten, soweit sie vermochte, unterstützt, sie hat Freud und Leid allezeit mit ihm geteilt, sie hat ihm auch die letzten Liebesdienste erwiesen.

Mit der Absicht Moissans, in die Technik überzutreten, um einen gesicherten Lebensunterhalt zu finden, war es sofort vorbei, als er der Schwiegersohn des Herrn Lugan wurde; denn dieser stellte den jungen Forscher in pekuniärer Beziehung sicher und sorgte so dafür, daß er der Wissenschaft erhalten blieb.

Moissans Hauptcharakterzüge waren Bescheidenheit und bestrickende Liebenswürdigkeit. Die übereinstimmenden Urteile zahlreicher Fachgenossen, mit denen der Verfasser dieser Skizze über Henri Moissans Persönlichkeit gesprochen oder korrespondiert hat, lassen sich etwa, wie folgt, zusammenfassen: „Niemand konnte ahnen, daß der schlanke, ziemlich hoch gewachsene Mann mit den dunklen Augen, der bei den internationalen Kongressen bescheiden zurückstand und allen anderen den Vortritt ließ, der Bezwingler des Fluors war“ und „Wer je im Leben das Glück gehabt hat, Henri Moissan persönlich kennen zu lernen, war von der natürlichen Freundlichkeit, die dieser Mann jedem, auch dem geringsten, entgegenbrachte, entzückt“. In seinem Heim, in der rue Vauquelin Nr. 7, hat Moissan im Verein mit seiner edlen Gattin eine gewinnende Gastlichkeit ausgeübt, die allen denen, die das Haus betraten, unvergeßlich sein wird.

Moissan war ein glänzender Redner, und seine Vorlesungen gehörten zu den besten, die jemals in Paris gehalten worden sind. Er sprach ruhig und elegant und stockte nie; ihm zuzuhören war ein Genuß. Die Zeiten, da man in Frankreich auf experimentelle Illustration weniger Wert legte als bei uns in Deutschland<sup>705</sup>), waren mit dem Augenblicke vorbei, als Moissan Vorlesungen über Chemie zu halten begann. Jedes Experiment wurde mit größter Sorgfalt präpariert und gründlich besprochen. Ein Mißlingen der Vorlesungsversuche war so gut wie ausgeschlossen, da jeder einzelne doppelt, manchmal auch drei- oder viermal vorher ausprobiert wurde und Moissan sich bei schwierigen Experimenten auch die Hilfe seiner wissenschaft-

lichen Mitarbeiter auszubitten pflegte, um ganz sicher zu sein, daß der Versuch im entscheidenden Augenblick richtig gelang. Sie alle, der préparateur, die übrigen Assistenten, die Mitarbeiter, die Diener halfen gern mit, um des Meisters Vorlesung glänzend zu gestalten; nur für die Darstellung des Fluors wollte kein einziger die Verantwortung übernehmen, denn mehr als einmal war es vorgekommen, daß die Abscheidung von Fluor in der öffentlichen Vorlesung, die Moissan viermal in der Woche hielt, und die  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden dauerte, mißlang.

Moissan stand auf der Höhe seines Ruhmes, als junge Chemiker, von denen sich mancher schon als selbständiger Forscher bewährt hatte, aus aller Herren Ländern nach der Seinstadt wallten, um in des Meisters Laboratorium seine neuen Methoden aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Jeder wurde mit größter Liebenswürdigkeit empfangen, aber die meisten waren bald sehr enttäuscht, denn sie hatten sich das Zusammenarbeiten mit Moissan wohl anders vorgestellt. Sie waren zu spät gekommen. Die schönen Zeiten, da der Chef täglich in seinem Institute einen Rundgang machen und mit jedem seiner Mitarbeiter sprechen konnte, sie waren längst vorbei. Moissan hatte, besonders seit er in das Laboratoire de Chimie générale der Sorbonne eingezogen war, außerordentlich viel mit Repräsentationspflichten zu tun und widmete die wenigen Stunden, die ihm in der Woche frei blieben, seinen eigenen wissenschaftlichen Arbeiten. So sahen ihn denn seine Mitarbeiter nur selten in ihrem Arbeitsraume; trotzdem war Moissan über den Fortgang ihrer Untersuchungen stets vollständig orientiert, und zwar durch Paul Lebeau, der in aufopfernder Weise die Arbeiten überwachte. Bei Moissan galt nur das Können. Die Ärmsten, die mit dem ihnen zugewiesenen Arbeitsthema nicht weiter kamen, sahen ihn nicht mehr. „Oui, un jeune homme fort intelligent — mais ses travaux ne marchaient pas“, pflegte er zu sagen, wenn er später auf den einen oder anderen, dessen Untersuchungen während des Pariser Aufenthalts zu keinem Resultate geführt hatten, zu sprechen kam. Die übrigen wurden etwa alle zwei Monate eingeladen, dem Chef in seinem Privatzimmer über ihre Fortschritte Vortrag zu halten. Alsdann staunte man über die Leichtigkeit, mit der er seine Entscheidungen traf, und über die Schärfe und Exaktheit seiner Beobachtungen und über

die wunderbare Treue seines Gedächtnisses für das, was er selbst irgend einmal gesehen hatte. Von den meisten Verbindungen, die er jemals unter den Händen gehabt hatte, kannte er die Kristallformen so sicher, daß ihm in der Regel ein Blick ins Mikroskop genügte, um die Natur eines kristallinen Niederschlages festzustellen. In solchen Stunden erkannte man den geborenen Experimentator, der jeden Versuch bis in alle Einzelheiten übersah und beurteilte, wie wenn er selbst ihn angestellt hätte.

Dieser ausschließlich dem Experiment und womöglich dem eigenen Experiment gehorchenden Anschauungsweise entsprach eine uns seltsam dünkende Geringschätzung jeglicher Literatur. Ertappte er einmal einen seiner Mitarbeiter in der Bibliothek beim Nachlesen fremder Arbeiten, so pflegte er zu sagen: „Lesen Sie nicht zu viel; Sie kommen sonst leicht auf den Gedanken, daß alles schon gemacht sei und nichts mehr zu tun übrig bleibe“. Er selbst las, da er fremder Sprachen zu wenig mächtig war, ausländische Literatur kaum je im Original; er ließ sich Übersetzungen davon machen, die ihm wohl oft nur unvollständig überreicht wurden. Diesem Umstande dürfte es zuzuschreiben sein, daß er manche wichtigen Arbeiten, besonders solche physikalisch-chemischen Inhalts, nicht so eingehend, wie er es sicherlich selbst gewünscht hätte, verfolgen konnte. Für alle Gebiete seiner Wissenschaft hatte er gleich großes Interesse, und er war bei weitem nicht ein so ausgesprochener Gegner unserer modernen Anschauungen, wie oft von ihm gesagt wurde. Er war nur allen Theorien gegenüber skeptisch und hat es infolgedessen auch leicht verschmerzt, daß die von ihm aufgestellte Theorie der Petroleumbildung<sup>706</sup>) bei den Geologen keinen Anklang fand. „La chimie est une science expérimentale“, das war ja sein Leitsatz!

Als Forscher diente Moissan nur seinem Ideal, der wissenschaftlichen Erkenntnis. Seine bedeutendsten und praktisch wertvollsten Entdeckungen hat er der Mitwelt offenbart, ohne an materiellen Gewinn zu denken. Man erinnere sich nur daran, welche Summen andere z. B. mit der Darstellung von Calciumcarbid verdient haben; der Entdecker ist dabei leer ausgegangen. Nur zweimal ist Moissan von seiner Gewohnheit abgewichen, denn zweimal findet sich sein Name in der Patentliteratur ver-

zeichnet. Am 9. November 1894 hat er sich das Verfahren zur Darstellung von Legierungen mittels Aluminium<sup>707)</sup> und am 12. Februar 1895 das Verfahren zur Darstellung von geschmolzenem Titan<sup>708)</sup> durch deutsche Reichpatente schützen lassen.

Über Moissans Können herrscht nur ein Urteil. Jeder hat dem experimentellen Genie dieses einzigen Mannes höchste Bewunderung und uneingeschränkte Anerkennung gezollt. Man hat allerdings hier und da gemeint, daß er seine staunenswerten Erfolge zum Teil auch den großen Institutsmitteln und vortrefflich ausgeführten Apparaten, die ihm zur Verfügung standen, verdanke. Nun, wie groß die Mittel waren, die er bei der Isolierung des Fluors vom Laboratorium erhielt, haben wir ja bereits geschildert; hier mag noch kurz erwähnt werden, daß das erste Modell des elektrischen Ofens, mit dem Moissan seine ersten, seine entscheidenden Versuche ausführte, einfach aus zwei billigen Kalkstücken zusammengesetzt war und nicht im entferntesten den Apparaten ähnelte, die wir heute als elektrische Öfen bezeichnen. Die grundlegenden Untersuchungen mit dem elektrischen Ofen konnte er überhaupt nicht in seinem eigenen Institut ausführen, denn in der *École de pharmacie* lieferte eine kleine Dynamomaschine nach dem System Gramme nur einen Strom von 35 bis 40 Amp. und 55 Volt. Glücklicherweise gab es aber Männer, die die Bedeutung von Moissans Entdeckungen frühzeitig erkannten und ihm entgegenkamen. Herr Oberst Laussedat, der Direktor des *Conservatoire des Arts et Métiers*, ließ ihn mehrere Jahre hindurch eine Edison-Dynamomaschine benutzen, die einen Strom bis zu 440 Amp. und 80 Volt lieferte; Herr Fontaine von der *Société Gramme* stellte ihm dann eine seiner Dynamos, die von einer 100-pferdigen Dampfmaschine betrieben wurde, zur Verfügung, und später gestattete ihm die Direktion der *Compagnie des chemins de fer de l'Est*, an der Moissans Vater einst angestellt war, eine Maschine von 60 bis 100 Pferdekraften zu verwenden. Als Moissan den Wunsch äußerte, seine Experimente noch weiter führen zu können, forderte ihn Herr Mayer, Direktor der *Société Edison*, in entgegenkommendster Weise auf, in der Beleuchtungszentrale in der *Avenue Trudaine* zu arbeiten, wo jeden Abend 2000 Pferdekraften zu seiner Verfügung standen. Im Jahre 1900 endlich wurden die Einrichtungen zur Aufstellung eines elektrischen

Ofens in Moissans Laboratorium geschaffen. Seit Moissan an der Sorbonne wirkte, standen ihm allerdings reiche Institutsmittel und Apparate aller Arten zur Verfügung; seine grundlegenden, klassischen Untersuchungen aber, mit denen er seinen unvergänglichen Ruhm begründet hat, sie stammen aus viel früheren Zeiten, da er unter überaus bescheidenen Verhältnissen zu arbeiten gezwungen war. Sind denn überhaupt jemals wahrhaft große wissenschaftliche Entdeckungen mit Hilfe reicher Mittel oder kostbar ausgestatteter Apparate gemacht worden? Die Geschichte unserer Wissenschaft liefert Hunderte von Beispielen dafür, unter wie einfachen Verhältnissen ein Genie alles zu erreichen vermag. Man erinnere sich nur daran, wie der erste Spektralapparat von Bunsen und Kirchhoff aussah! Moissan selbst war wenig erfreut, wenn er las oder hörte, daß dieser oder jener irgend einen Versuch mangels geeigneter Apparatur nicht habe ausführen können; ihm, dem erfindungsreichen, war es völlig unverständlich, wenn man sich in einfachen experimentellen Aufgaben nicht zu helfen wußte.

Daß Henri Moissan schier zahllose Ehrungen zuteil wurden, ist wohl begreiflich. Im Jahre 1888 erwählte ihn die Académie de Médecine zu ihrem Mitglied. Um den Sitz in der Académie des Sciences hat Moissan dreimal kämpfen müssen; beim dritten Male blieb er Sieger. Schon am 10. Dezember 1888 stand er zum ersten Male, nach dem Tode Henri Debrays, mit Schützenberger, Arnaud, Ditte, Etard, Armand Gautier, Grimaux, Jungfleisch, Le Bel und Maquenne auf der Kandidatenliste; damals siegte Schützenberger. Als Chevreul gestorben war, wurden am 11. Juni 1889 an erster Stelle ex aequo et par ordre alphabétique Armand Gautier und Henri Moissan vorgeschlagen, und Gautier als der ältere erhielt die Mehrzahl der Stimmen. Nach dem Tode von Cahours wurde Moissan zum dritten Male, und zwar wiederum an erster Stelle, gemeinsam mit Grimaux am 1. Juni 1891 vorgeschlagen. Der Wahlgang fand am 8. Juni desselben Jahres statt, und Moissan wurde mit überwiegender Stimmenmehrheit gewählt. Im Alter von nicht ganz 39 Jahren war er membre de l'Institut. Kaum eine Akademie, kaum eine größere chemische oder der chemischen Forschung nahestehende gelehrte Gesellschaft der Welt gab es schließlich, die es sich nicht zur höchsten Ehre gerechnet

hätte, Moissan in ihren Listen zu führen. So war er u. a. korrespondierendes bzw. Ehrenmitglied der Akademien zu Berlin, München, Brüssel, Amsterdam, St. Petersburg, New-York, Turin, Budapest u. s. w., der Royal Society in London, der deutschen chemischen Gesellschaft, der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie und vieler anderer staatlicher oder privater wissenschaftlicher Korporationen. Die physikalisch-medizinische Sozietät in Erlangen ernannte ihn am 15. Juni 1903 zu ihrem Ehrenmitgliede. Daß er mit zahlreichen Preisen und Medaillen bedacht worden ist, kann nicht fehlen. Den ersten Preis, den Prix La Caze, sprach ihm die Académie des Sciences im Jahre 1887 auf einstimmigen Vorschlag der aus Chevreul, Fremy, Cahours, Friedel, Troost, Schloesing, Berthelot, Peligot und Debray bestehenden Kommission für seine Untersuchungen über das Fluor zu; den letzten, den Nobelpreis erhielt er im Jahre 1906, wenige Monate vor seinem Ende. Besonders gefreut hat er sich über die Davy-Medaille, die ihm die Royal Society in London im Jahre 1896 verlieh, und über die Hofmann-Medaille, die ihm die deutsche chemische Gesellschaft im Jahre 1903 in Berlin überreichte. Wie beliebt Moissan bei seinen Schülern war, erhellt daraus, daß diese von Chaplain eine Medaille modellieren ließen und sie dem verehrten Meister als Zeichen unauslöschlichen Dankes und aufrichtiger Verehrung zur Erinnerung an die von zwanzig Jahren erfolgte Isolierung des Fluors im Dezember 1906 überreichten. Die französische Regierung hat ihn 1900 durch die Ernennung zum Commandeur de la Légion d'Honneur geehrt.

Seit Moissan Mitglied der Académie des Sciences war, ist wohl kein Preis verliehen worden, ohne daß man ihn um Rat gefragt hätte; er wurde stets in die betreffenden Kommissionen gewählt und hat seines Amtes mit größter Unparteilichkeit gewaltet. Es ist schließlich auch noch zu erwähnen, daß er Mitglied der internationalen Atomgewichtskommission war.

Moissan war sein Leben lang niemals ernstlich krank, obwohl er in seinem Forschereifer viel zu wenig Rücksicht auf sich und seine Gesundheit nahm. Sein Laboratorium in der École supérieure de pharmacie, in dem nicht einmal Abzüge vorhanden waren, entsprach keineswegs den hygienischen Anforderungen, die wir heutzutage an jedes auch noch so ein-

fach ausgestattete chemische Institut zu stellen gewohnt sind, und dazu kam die Art, wie Moissan in seiner Begeisterung für die Wissenschaft zu experimentieren pflegte. Mit Fluor arbeitete er fast wie mit irgend einem harmlosen Gase, und Flußsäure dampfte er ruhig auf seinem Arbeitstische ab. „O, man macht sie viel schlimmer, als sie in Wirklichkeit ist“, pflegte er zu sagen, wenn irgend einer seiner Mitarbeiter sich bei derartig ausgeführten Versuchen scheu zurückziehen wollte. Wieviel Kohlenoxyd mag er bei den Untersuchungen, die er mit Hilfe des elektrischen Ofens anstellte, eingeatmet haben! Zu spät erkannte er, daß er seinem Körper zu viel zugemutet hatte, als sich in den letzten Jahren seines Lebens Herzstörungen einstellten. Diese Beschwerden warnten ihn, er hat ihnen aber trotzdem kein hohes Gewicht beigelegt.

Am Mittwoch, dem 6. Februar dieses Jahres, kam Moissan abends aus dem Laboratorium nach Hause und klagte über starke Schmerzen in der rechten Seite; die sofort herbeigerufenen Ärzte konstatierten eine schwere Appendicitis. Unter der sorgsamsten Pflege seiner Gattin und seines Sohnes schien sich der Kranke wieder zu erholen: da trat ein Rückfall ein, der eine Operation augenblicklich erheischte. Der ärztliche Eingriff gelang gut, aber des Kranken Herz vermochte nicht mehr regelmäßig zu arbeiten. Als der Morgen des 20. Februar zu dämmern begann, schlummerte Henri Moissan sanft und friedlich ein.

So endete ein schneller Tod frühzeitig, für unsere Wissenschaft, ach! viel zu früh, das ruhmgekrönte und immer noch Großtaten verheißende Leben eines Mannes, den wir mit Stolz zu den Unseren zählen durften. Auf der Höhe des Schaffens, aus einem Wirkungskreise, wie er sich ihn besser und befriedigender nicht wünschen konnte, getragen von der Liebe der Seinen und von der Bewunderung einer Welt, wurde er abberufen. Ein Glücklicher in des Wortes schönster und edelster Bedeutung — so ist Henri Moissan von dieser Erde geschieden. Sein Andenken aber wird unvergänglich sein, und sein Name wird für alle Zeit unter den bahnbrechenden und führenden Geistern unserer Wissenschaft glänzen.

---

## Verzeichnis der Veröffentlichungen Henri Moissans.

1874.

En commun avec M. P. P. Dehérain: De l'absorption d'oxygène et de l'émission d'acide carbonique par les feuilles maintenues à l'obscurité. *Compt. rend.* 78, 1112.

1877.

Études sur les oxydes de fer. *Compt. rend.* 84, 1296.

1878.

Sur deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique. *Compt. rend.* 86, 600.

1879.

Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. *Compt. rend.* 88, 180; *Bull. Soc. Chim.* [2] 31, 149.

Sur le fer réduit par l'hydrogène. *Compt. rend.* 89, 176.

1880.

Sur les sulfures et séléniures de chrome. *Compt. rend.* 90, 817.

Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. *Compt. rend.* 90, 1357.

En commun avec M. A. Etard: Préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique. *Bull. Soc. Chim.* [2] 34, 69.

Sur le sesquioxyde de chrome. *Bull. Soc. Chim.* [2] 34, 70.

Sur les oxydes métalliques de la famille du fer. *Ann. Chim. Phys.* [5] 21, 199.

1881.

Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. *Compt. rend.* 92, 792.

Sur le protobromure et le protojodure de chrome et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. *Compt. rend.* 92, 1051.

Sur le chromocyanure de potassium. *Compt. rend.* 93, 1079.

1882.

Sur les propriétés et la préparation du sulfate de protoxyde de chrome. *Bull. Soc. Chim.* [2] 37, 296.

Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome. *Ann. Chim. Phys.* [5] 25, 401.

1883.

Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. *Compt. rend.* 97, 96.

1884.

- Le chrome et ses composés. Encyclopédie chimique de Fremy.  
Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. *Compt. rend.* **98**, 1581.  
Sur le trifluorure de phosphore. *Compt. rend.* **99**, 655.  
Sur le trifluorure d'arsenic. *Compt. rend.* **99**, 874.  
Action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. *Compt. rend.* **99**, 970.

1885.

- Sur le chromocyanure de potassium et sur l'acide chromocyanhydrique. *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, 136.  
Sur une nouvelle préparation du trifluorure de phosphore et sur l'analyse de ce gaz. *Compt. rend.* **100**, 272.  
Sur le produit d'addition  $\text{PF}_3\text{Br}_2$  obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. *Compt. rend.* **100**, 1348.  
Sur le trifluorure de phosphore. *Bull. Soc. Chim.* [2] **43**, 2.  
Sur une nouvelle préparation de l'acide chlorochromique. *Bull. Soc. Chim.* [2] **43**, 6.  
Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. *Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, 568.  
Sur la préparation et les propriétés du trifluorure de phosphore. *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 433.  
Action du chlore, du brome et de l'iode sur le trifluorure de phosphore. *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 468.  
Sur la préparation et les propriétés physiques du pentafluorure de phosphore. *Compt. rend.* **101**, 1490.

1886.

- Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore. *Compt. rend.* **102**, 763.  
Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore  $\text{PF}_3\text{O}_2$ . *Compt. rend.* **102**, 1245.  
Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre. *Compt. rend.* **102**, 1543.  
Sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. *Compt. rend.* **103**, 202.  
Nouvelles expériences sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. *Compt. rend.* **103**, 256.  
Sur quelques nouvelles propriétés et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore. *Compt. rend.* **103**, 1257.

1887.

- Recherches sur l'isolement du fluor. *Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, 472.  
Le manganèse et ses composés. Encyclopédie chimique de Fremy.

1888.

- Préparation et propriétés d'un bifluorhydrate et d'un trifluorhydrate de potassium. *Compt. rend.* 106, 547.
- Préparation et propriétés du fluorure d'éthyle. *Compt. rend.* 107, 260.
- Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du fluorure d'éthyle. *Compt. rend.* 107, 992.
- En commun avec M. Meslans: Préparation et propriétés du fluorure de méthyle et du fluorure d'isobutyle. *Compt. rend.* 107, 1155.

1889.

- En commun avec M. Berthelot: Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène. *Compt. rend.* 109, 209; *Bull. Soc. Chim.* [3] 2, 647.
- En commun avec M. Meslans: Réponse à la réclamation de M. N. Collie, touchant la préparation du fluorure de méthyle. *Bull. Soc. Chim.* [3] 2, 198.
- Préparation et propriétés du bifluorure de platine anhydre. *Compt. rend.* 109, 807.
- Action du chlore sur le fluorure de mercure. *J. Pharm. Chim.* [5] 20, 433.
- Nouvelles recherches sur la préparation et sur la densité du fluor. *Compt. rend.* 109, 861.
- Sur la couleur et sur le spectre du fluor. *Compt. rend.* 109, 937.

1890.

- Recherches sur les propriétés et la préparation du fluorure d'éthyle. *Ann. Chim. Phys.* [6] 19, 266.
- Recherches sur le fluorure d'arsenic. *Ann. Chim. Phys.* [6] 19, 280.
- Nouvelle préparation du trifluorure de phosphore. *Ann. Chim. Phys.* [6] 19, 286.
- Action du fluor sur les différentes variétés du carbone. *Compt. rend.* 110, 276.
- En commun avec M. Ed. Landrin: Recherches sur la préparation et sur les propriétés de l'aricine. *Compt. rend.* 110, 469; *Bull. Soc. Chim.* [3] 4, 257.
- Recherches sur les propriétés anesthésiques des fluorures d'éthyle et de méthyle. *Bull. Acad. Méd.* [3] 23, 296.
- Sur la préparation et les propriétés du tétrafluorure de carbone. *Compt. rend.* 110, 951.
- Nouvelle préparation de l'oxyfluorure de phosphore. *Bull. Soc. Chim.* [3] 4, 260.
- Recherches sur l'équivalent du fluor. *Compt. rend.* 111, 570.
- En commun avec M. Henri Becquerel: Étude de la fluorine de Quincié. *Compt. rend.* 111, 669.
- Sur la présence du plomb dans l'eau dite de Seltz. *Bull. Acad. Méd.* [3] 24, 738.

1891.

- Préparation des fluorures de calcium et de baryum cristallisés. *Bull. Soc. Chim.* [3] 5, 152.
- Recherches sur le poids atomique du fluor. *Bull. Soc. Chim.* [3] 5, 152.

- En commun avec M. Henri Becquerel: Étude de la fluorine de Quincié. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 154.
- Préparation et propriétés du trijodure de bore. Compt. rend. 112, 717.
- Sur la préparation et les propriétés du fluorure d'argent. J. Pharm. Chim. [5] 23, 329; Bull. Soc. Chim. [3] 5, 456.
- Action du pentafluorure de phosphore sur la mousse de platine au rouge. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 454.
- Action de l'acide fluorhydrique sur l'anhydride phosphorique. Préparation de l'oxyfluorure de phosphore. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 458.
- Sur la place du fluor dans la classification des corps simples. J. Pharm. Chim. [5] 23, 489; Bull. Soc. Chim. [3] 5, 880.
- Action du fluor sur le trifluorure de phosphore. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 880.
- Étude du tétrajodure de carbone. Compt. rend. 113, 19.
- En commun avec M. Berthelot: Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène. Ann. Chim. Phys. [6] 23, 570.
- Nouvelles recherches sur le fluor. Ann. Chim. Phys. [6] 24, 224.
- Action directe du fluor sur le platine. Préparation et propriétés des fluorures de platine. Ann. Chim. Phys. [6] 24, 282.
- Étude des phospho-iodures de bore. Compt. rend. 113, 624.
- Préparation et propriétés des phosphures de bore. Compt. rend. 113, 726.
- Réponse à une Note de M. Besson sur les phosphures de bore. Compt. rend. 113, 787.

### 1892.

- Détermination de quelques constantes physiques du fluor. Ann. Chim. Phys. [6] 25, 125.
- Action des métaux alcalins sur l'acide borique. Étude critique des procédés de préparation du bore amorphe. Compt. rend. 114, 319.
- Préparation du bore amorphe. Compt. rend. 114, 392.
- Étude des propriétés du bore amorphe. Compt. rend. 114, 617.
- Sur la préparation de l'iodure de bore. Compt. rend. 114, 622.
- En commun avec M. Henri Gautier: Sur la détermination de la densité des gaz. Compt. rend. 115, 82.
- Préparation et propriétés du protoiodure de carbone. Compt. rend. 115, 152.
- Étude du trisulfure de bore. Compt. rend. 115, 203.
- Sur la pentasulfure de bore. Compt. rend. 115, 271.
- Étude chimique de la fumée d'opium. Compt. rend. 115, 988.
- Description d'un nouveau four électrique. Compt. rend. 115, 1031.
- Action d'une haute température sur les oxydes métalliques. Compt. rend. 115, 1034.

### 1893.

- Sur la préparation du carbone sous une forte pression. Compt. rend. 116, 218.
- Étude de la météorite de Cañon Diablo. Compt. rend. 116, 288; Bull. Soc. Chim. [3] 9, 967.
- Sur la présence du graphite, du carbonado et de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap. Compt. rend. 116, 292; Bull. Soc. Chim. [3] 9, 963.
- Sur la préparation de l'uranium à haute température. Compt. rend. 116, 347.

- Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute température. *Compt. rend.* **116**, 349.
- Analyse des cendres du diamant. *Compt. rend.* **116**, 458; *Bull. Soc. Chim.* [3] **9**, 957.
- Sur quelques propriétés nouvelles du diamant. *Compt. rend.* **116**, 460; *Bull. Soc. Chim.* [3] **9**, 960.
- En commun avec M. Jules Violle: Sur un four électrique. *Compt. rend.* **116**, 549.
- Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant. *Compt. rend.* **116**, 608.
- En commun avec M. Henri Gautier: Détermination de la chaleur spécifique du bore. *Compt. rend.* **116**, 924.
- Sur le dosage du bore. *Compt. rend.* **116**, 1087.
- Sur la volatilisation de la silice et de la zirconie, et sur la réduction de ses composés par le charbon. *Compt. rend.* **116**, 1222.
- Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène, vanadium. *Compt. rend.* **116**, 1225.
- Recherches sur le fer d'Ovifak. *Compt. rend.* **116**, 1269.
- Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation, produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique. *Compt. rend.* **116**, 1429.
- Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé. *Compt. rend.* **117**, 423.
- Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé. *Compt. rend.* **117**, 425.
- Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère à électrodes mobiles. *Compt. rend.* **117**, 679.
- Réponse à M. Luzzi au sujet du graphite foisonnant. *Bull. Soc. Chim.* [3] **9**, 948.
- Description d'un nouveau four électrique. *Bull. Soc. Chim.* [3] **9**, 953.
- Action d'une haute température sur les oxydes métalliques. *Bull. Soc. Chim.* [3] **9**, 955.

### 1894.

- Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant. *Compt. rend.* **118**, 320; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 840.
- Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps. *Compt. rend.* **118**, 501; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 1002.
- Détermination de la densité de la magnésie fondu. *Compt. rend.* **118**, 506; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 1020.
- Préparation et propriétés du borure de carbone. *Compt. rend.* **118**, 556; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 998.
- Sur les empoisonnements par l'oxyde de carbone. *Bull. Acad. Méd.* [3] **31**, 249.
- En commun avec M. Grimbert: Étude des eaux dites de Seltz et de quelques eaux minérales. *Bull. Acad. Méd.* [3] **31**, 298.
- Étude des acétylures cristallisés de baryum et de strontium. *Compt. rend.* **118**, 683; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 1007.

- Impuretés de l'aluminium industriel. *Compt. rend.* **119**, 12; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 1021.
- Préparation d'un carbure d'aluminium cristallisé. *Compt. rend.* **119**, 16; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 1010.
- Nouvelles recherches sur le chrome. *Compt. rend.* **119**, 185; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 1014.
- Sur la préparation du carbone sous une forte pression. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 6.
- Sur la préparation de l'uranium à haute température. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 11.
- Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute température. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 13.
- Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 822.
- Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 837.
- Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène et vanadium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 857.
- Sur la volatilisation de la silice et de la zircone et sur la réduction de ses composés par le charbon. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 863.
- Recherches sur le fer d'Ovifak. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 865.
- Sur le dosage du bore. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 955.
- Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 993.
- Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé. *Bull. Soc. Chim.* [3] **11**, 995.
- Sur la vaporisation du carbone. *Compt. rend.* **119**, 776.
- Réduction de l'alumine par le charbon. *Compt. rend.* **119**, 935.
- Étude de différentes variétés de graphite. *Compt. rend.* **119**, 976.
- Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion. *Compt. rend.* **119**, 1172.
- Étude des graphites du fer. *Compt. rend.* **119**, 1245.

### 1895.

- Action d'une haute température sur les oxydes métalliques. *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136.
- Préparation, au four électrique, de graphites foisonnants. *Compt. rend.* **120**, 17; *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 818.
- En commun avec M. G. Charpy: Sur l'acier au bore. *Compt. rend.* **120**, 130; *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 953.
- Préparation et propriétés du borure de fer. *Compt. rend.* **120**, 173; *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 956.
- Préparation et propriétés du titane. *Compt. rend.* **120**, 290; *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 959.
- Sur quelques modèles nouveaux de fours électriques à réverbère et à électrodes mobiles. *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 365.
- Action du fluor sur l'argon. *Compt. rend.* **120**, 966; *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 973.

- Observations relatives à une Note précédente de M. Lecocq de Boisbaudran sur la classification des éléments chimiques. *Compt. rend.* **120**, 1103.
- Préparation et propriétés du molybdène pur fondu. *Compt. rend.* **120**, 1320; *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 966.
- Réduction de la silice par le charbon. *Compt. rend.* **120**, 1393; *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 972.
- Sur l'analyse de quelques échantillons d'opium pour fumeurs (chandôo). *J. Pharm. Chim.* [6] **2**, 58.
- En commun avec M. Henri Gautier: Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz. *Ann. Chim. Phys.* [7] **5**, 568.
- Sur un échantillon de carbon noir du Brésil. *Compt. rend.* **121**, 449.
- Étude du bore amorphe. *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 296.
- Étude de quelques météorites. *Compt. rend.* **121**, 483.
- Étude du graphite extrait d'une pegmatite. *Compt. rend.* **121**, 538.
- Étude de quelques variétés de graphite. *Compt. rend.* **121**, 540.
- Quelques remarques à une observation de M. Berthelot et à la Communication de M. Gréhant, concernant la toxicité de l'acétylène. *Compt. rend.* **121**, 566.
- Sur le dosage du bore. *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 428.
- Sur la vaporisation du carbone. *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 798.
- Réduction de l'alumine par le charbon. *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 799.
- Étude des différentes variétés de graphite. *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 806.
- Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans le fonte en fusion. *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 811.
- Étude des graphites du fer. *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 814.
- Action de silicium sur le fer, le chrome et l'argent. *Compt. rend.* **121**, 621.
- Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par l'électrolyse. *Compt. rend.* **121**, 794.
- Analyse de l'aluminium et de ses alliages. *Compt. rend.* **121**, 851.

## 1896.

- Étude du carbure d'uranium. *Compt. rend.* **122**, 274.
- Analyse de quelques échantillons de chandôo et étude chimique de la fumée d'opium. *Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 112.
- Préparation et propriétés du carbure de cerium. *Compt. rend.* **122**, 357.
- Sur le carbure de lithium. *Compt. rend.* **122**, 362.
- Sur le carbure de manganèse. *Compt. rend.* **122**, 421; *Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1266.
- Étude des borures de nickel et de cobalt. *Compt. rend.* **122**, 424; *Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1268.
- En commun avec M. Étard: Sur les carbures d'yttrium et de thorium. *Compt. rend.* **122**, 573; *Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1271.
- En commun avec M. Lengfeld: Sur un nouveau carbure de zirconium. *Compt. rend.* **122**, 651; *Bull. Soc. Chim.* [3] **15**, 1275.

- En commun avec M. H. Gautier: Détermination de la chaleur spécifique du bore. *Ann. Chim. Phys.* [7] 7, 568.
- Préparation et propriétés de l'uranium. *Compt. rend.* 122, 1088.
- En commun avec M. Ch. Moureu: Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène. *Compt. rend.* 122, 1240.
- Étude de la fonte et du carbure de vanadium. *Compt. rend.* 122, 1297; *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1278.
- Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages d'aluminium. *Compt. rend.* 122, 1302.
- Sur la formation des carbures d'hydrogène gazeux et liquides par l'action de l'eau sur les carbures métalliques. Classification des carbures. *Compt. rend.* 122, 1462; *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1284.
- Recherches sur le tungstène. *Compt. rend.* 123, 13; *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1289.
- Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium et le palladium. *Compt. rend.* 123, 16; *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1292.
- Étude sur l'argon. *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 141.
- Recherches sur les différentes variétés de carbone (première Mémoire). Étude du carbone amorphe. *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 289.
- Recherches sur les différentes variétés de carbone (deuxième Mémoire). Étude du graphite. *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 306.
- Recherches sur les différentes variétés de carbone (troisième Mémoire). Reproduction du diamant. *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 466.
- Researches on the metallic carbides. *Chem. News* 74, 15.
- Étude du carbure de lanthane. *Compt. rend.* 123, 148; *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1293.
- Sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant. *Compt. rend.* 123, 206.
- Étude du diamant noir. *Compt. rend.* 123, 210.
- Préparation du chrome pur au four électrique. *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 559.
- Recherches sur le tungstène. *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 570.
- Sur la volatilisation de quelques corps réfractaires. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 133.
- Étude des sables diamantifères du Brésil. *Compt. rend.* 123, 277.
- Sur un échantillon de carbon noir du Brésil. *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1252.
- Étude de quelques météorites. *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1253.
- Étude du graphite extrait d'une pegmatite. *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1257.
- Étude de quelques variétés de graphite. *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1259.
- Action du silicium sur le fer, le chrome et l'argent. *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1261.
- Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages. *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1282.
- En commun avec M. Ch. Moureu: Action de l'acétylène, sur le fer, le nickel, le cobalt, réduits par l'hydrogène et la mousse de platine. *Bull. Soc. Chim.* [3] 15, 1296.
- Préparation et propriétés du titane. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 229.

- Préparation et propriétés du molybdène pur fondu. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 238.
- Préparation au four électrique des carbures alcalinoterreux cristallisés. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 247.
- Préparation et propriétés de l'uranium. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 264.
- Étude de quelques borures. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 272.
- Sur la préparation du manganèse au four électrique. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 286.
- Étude de quelques composés du silicium. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 289.
- Sur la préparation du silicium au four électrique. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 300.
- Étude de quelques carbures métalliques décomposables par l'eau froide. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 302.
- Recherches sur l'aluminium. *Ann. Chim. Phys.* [7] 9, 337.

### 1897.

- Sur la transformation du diamant en graphite dans le tube de Crookes. *Compt. rend.* 124, 653.
- Préparation du carbure de fer par union directe du métal et du carbone. *Compt. rend.* 124, 716.
- En commun avec M. J. Dewar: Sur la liquéfaction du fluor. *Compt. rend.* 124, 1202; *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 643.
- Remarques à propos d'une Communication de MM. Wyruboff et Verneuil, relative à la purification du cerium. *Compt. rend.* 124, 1233.
- Le four électrique. Paris 1897. 8. VIII et 386 pages avec 42 figures. — Autorisierte deutsche Ausgabe, übersetzt von Dr. Theodor Zettel. Berlin 1897. gr. 8. VII. und 361 Seiten mit 42 Abbildungen.
- Sur l'analyse de l'aluminium et de ses alliages. *Compt. rend.* 125, 276; *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 7.
- En commun avec M. J. Dewar: Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor. *Compt. rend.* 125, 505; *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 929.
- In common with J. Dewar: On the properties of liquid fluorine. *Proc. Chem. Soc.* 13, 175.
- En commun avec M. P. Williams: Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum. *Compt. rend.* 125, 629; *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 1015.
- Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse. *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 4.
- Étude du carbure d'uranium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 12.
- Sur le carbure de lithium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 260.
- Préparation et propriétés du carbure de cerium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 261.
- Préparation et propriétés de l'uranium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 17, 266.
- En commun avec M. A. Étard: Préparation et propriétés du carbure et de la fonte de thorium. *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, 427.
- Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes. *Compt. rend.* 125, 839.

1898.

- Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium. *Compt. rend.* **126**, 302; *Bull. Soc. Chim.* [3] **19**, 865.
- En commun avec M. Deslandres: Recherches spectrales sur l'air atmosphérique. *Compt. rend.* **126**, 1689.
- Préparation du calcium cristallisé. *Compt. rend.* **126**, 1753.
- Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium. *Compt. rend.* **127**, 29.
- Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium. *Compt. rend.* **127**, 457.
- Préparation et propriétés de l'azoture de calcium. *Compt. rend.* **127**, 497.
- Propriétés du calcium. *Compt. rend.* **127**, 584.
- Propriétés du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de lithium et de calcium. *Compt. rend.* **127**, 685.
- Observations à la suite de la Communication précédente. *Compt. rend.* **127**, 693.
- Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes. *Bull. Soc. Chim.* [3] **19**, 870.
- Action de l'acétylène sur les métaux-ammoniums. *Compt. rend.* **127**, 911.
- Sur la couleur du carbure de calcium. *Compt. rend.* **127**, 917.

1899.

- Préparation et propriétés d'un ammonium organique: le lithium-monométhylammonium. *Compt. rend.* **128**, 26; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 917.
- Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium. *Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, 145.
- Sur la chaleur de formation de la chaux anhydre à partir des éléments. *Compt. rend.* **128**, 384; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 928.
- Préparation et propriétés du phosphore de calcium cristallisé. *Compt. rend.* **128**, 787; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 922.
- Sur les applications de l'aluminium. *Compt. rend.* **128**, 895.
- Préparation du fluor par électrolyse dans un appareil en cuivre. *Compt. rend.* **128**, 1543.
- Production d'ozone par la décomposition de l'eau au moyen du fluor. *Compt. rend.* **129**, 570.
- Recherches sur le calcium et ses composés. *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, 289.
- Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 865; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, 343.
- Préparation du calcium cristallisé. *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 871.
- Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 876.
- Préparation et propriétés de l'azoture de calcium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 881.
- Sur les propriétés du calcium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 897.
- Préparation du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de calcium et de lithium. *Bull. Soc. Chim.* [3] **21**, 904.

Action de l'acétylène sur les métaux-ammoniums. Bull. Soc. Chim. [3] 21, 911.

Sur la couleur du carbure du calcium. Bull. Soc. Chim. [3] 21, 921.

Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre. Compt. rend. 129, 799.

### 1900.

Sur la composition en volumes de l'acide fluorhydrique. Compt. rend. 130, 544; Bull. Soc. Chim. [3] 23, 269; Ann. Chim. Phys. [7] 19, 531.

Préparation et propriétés d'un perfluorure de manganèse. Compt. rend. 130, 622.

Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre. Ann. Chim. Phys. [7] 19, 516; Bull. Soc. Chim. [3] 23, 261.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouveau corps gazeux: le perfluorure de soufre  $SF_6$ . Compt. rend. 130, 865.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur la densité et l'analyse du perfluorure de soufre. Compt. rend. 130, 984.

Préparation du fluor par électrolyse dans un appareil en cuivre. Bull. Soc. Chim. [3] 23, 257.

Production d'ozone par la décomposition de l'eau au moyen du fluor. Bull. Soc. Chim. [3] 23, 259.

En commun avec M. Venturi: Étude du fluorure manganeux. Compt. rend. 130, 1158.

En commun avec M. P. Lebeau: Préparation, propriétés et analyse du fluorure de thionyle. Compt. rend. 130, 1436.

En commun avec M. Alfred Stock: Préparation et propriétés de deux borures de silicium:  $SiB_3$  et  $SiB_6$ . Compt. rend. 131, 139; Ann. Chim. Phys. [7] 20, 433; Ber. 33, 2125.

Le fluor et ses composés. Paris 1900. 8. XII et 397 pages avec 1 portrait et 21 figures. — Autorisierte deutsche Ausgabe, übersetzt von Dr. Theodor Zettel. Berlin 1900. gr. 8. 356 Seiten mit 21 Abbildungen.

Préparation et propriétés des carbures de néodyme et de praséodyme. Compt. rend. 131, 595.

Sur l'existence des azotures de néodyme et de praséodyme. Compt. rend. 131, 865.

Étude du carbure de samarium. Compt. rend. 131, 924.

Der elektrische Ofen. 2. Auflage, mit einem Anhang: Nachträge zum elektrischen Ofen. Übersetzt von Dr. Theodor Zettel. Berlin 1900. gr. 8. 410 Seiten mit 42 Abbildungen.

### 1901.

Étude du carbure du samarium. Ann. Chim. Phys. [7] 22, 110.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouveau corps gazeux, le fluorure de sulfuryle  $SO_2F_2$ . Compt. rend. 132, 374.

Sur la préparation et les propriétés du sulfammonium. Compt. rend. 132, 510.

- Nouveau traitement de la niobite. Préparation et propriétés de la fonte de niobium. *Compt. rend.* **133**, 20.
- Description d'un nouveau four chauffé au moyen du chalumeau à oxygène et hydrogène. *Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 289.
- Électrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié. *Compt. rend.* **133**, 713.
- Décomposition du calcium-ammonium et du lithium-ammonium par le chlorure d'ammonium. *Compt. rend.* **133**, 715.
- Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés. *Compt. rend.* **133**, 768.
- Action des métaux ammoniums sur l'hydrogène sulfuré. *Compt. rend.* **133**, 771.
- Étude de l'amalgame d'ammonium. *Compt. rend.* **133**, 803.
- Sur l'ammonium. *Arch. néerl.* [2] **6**, 490.
- Metallcarbide. *Geol. Centralblatt* **2**, 483; *Rev. génér. d. Sc.* **1901**, 946.

## 1902.

- Préparation et propriétés de l'hydruure de potassium. *Compt. rend.* **134**, 18; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 1140.
- Préparation et propriétés de l'hydruure de sodium. *Compt. rend.* **134**, 71; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 1144.
- Sur quelques propriétés de la chaux en fusion. *Compt. rend.* **134**, 136; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 660; *Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, 280.
- Sur la préparation du tantale au four électrique et sur ses propriétés. *Compt. rend.* **134**, 211; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 434; *Chem. News* **85**, 279.
- Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique. *Compt. rend.* **134**, 261; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 1148.
- Action de l'hydruure de potassium sur l'iode d'éthyle et le chlorure de méthyle. Nouvelles préparations de l'éthane et du méthane. *Compt. rend.* **134**, 389; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 1152.
- En commun avec M. W. Dilthey: Recherches sur le siliciure de calcium  $\text{CaSi}_2$ . *Compt. rend.* **134**, 503; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 1999; *Ann. Chim. Phys.* [7] **26**, 289; *Ber.* **35**, 1106.
- En commun avec M. S. Smiles: Préparation et propriétés d'un nouvel hydruure de silicium. *Compt. rend.* **134**, 569; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 1190; *Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, 5.
- En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouveau corps gazeux: l'hexafluorure de soufre  $\text{SF}_6$ . *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 230.
- En commun avec M. P. Lebeau: Sur la densité et l'analyse de l'hexafluorure de soufre. *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 236.
- En commun avec M. P. Lebeau: Préparation, propriétés et analyse du fluorure de thionyle. *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 240.
- En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouvel oxyfluorure de soufre, le fluorure de sulfuryle,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ . *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 246.
- Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés. *Bull. Soc. Chim.* [3] **27**, 420.

- En commun avec M. P. Lebeau: Étude des fluorures et oxyfluorures de soufre. *Ann. Chim. Phys.* [7] 26, 145.
- Décomposition du calcium-ammonium et du lithium-ammonium par le chlorure d'ammonium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 423.
- Électrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié. *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 425.
- Action des métaux-ammoniums sur l'hydrogène sulfuré. *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 427.
- Nouveau traitement de la niobite. Préparation et propriétés de la fonte de niobium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 429.
- Étude du siliciure de lithium. *Compt. rend.* 134, 1083; *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 1203.
- Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume. *Compt. rend.* 134, 1539.
- En commun avec M. S. Smiles: Nouvelles recherches sur l'hydrure de silicium liquide  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . *Compt. rend.* 134, 1549; *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 1195.
- En commun avec M. S. Smiles: Sur quelques propriétés nouvelles du silicium amorphe. *Compt. rend.* 134, 1552; *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 1998.
- Sur la préparation et les propriétés du sulfammonium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 652.
- En commun avec M. H. Holt: Préparation et propriétés d'un siliciure de vanadium. *Compt. rend.* 135, 78.
- En commun avec M. F. Dupont: Congrès international, 4., de Chimie appliquée, tenu à Paris du 23 au 28 juillet 1900. *Compte-rendu in extenso.*
- Étude sur l'amalgame d'ammonium. *Bull. Soc. Chim.* [3] 27, 714.
- En commun avec M. H. Holt: Préparation et propriétés d'un nouveau siliciure de vanadium. *Compt. rend.* 135, 493.
- En commun avec M. Holt: Étude des siliciures de vanadium. *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, 277.
- Étude du pentafluorure d'iode. *Compt. rend.* 135, 563.
- Synthèse des hydrosulfites alcalins et alcalino-terreux anhydres. *Compt. rend.* 135, 647.
- Préparation et propriétés des hydrures de potassium et de sodium. *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, 349.
- Sur la température d'inflammation et sur la combustion, dans l'oxygène, des trois variétés de carbone. *Compt. rend.* 135, 921.
- Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans les gaz des fumerolles du Mont-Pelé à la Martinique. *Compt. rend.* 135, 1085.
- Sur la présence de l'argon dans le gaz de la source Borden à Luchon, et sur la présence du soufre libre dans l'eau sulfureuse de la grotte et dans les vapeurs de humage. *Compt. rend.* 135, 1278.
- Sur une nouvelle préparation de l'hydrure de silicium  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . *Compt. rend.* 135, 1284.

- Étude du pentafluorure d'iode. Bull. Soc. Chim. [3] 29, 6.
- Synthèse des hydrosulfites alcalins et alcalino-terreux anhydres. Bull. Soc. Chim. [3] 29, 10.
- En commun avec M. A. Holt: Préparation et propriétés d'un siliciure de vanadium. Bull. Soc. Chim. [3] 29, 16.
- En commun avec M. A. Holt: Préparation et propriétés d'un nouveau siliciure de vanadium. Bull. Soc. Chim. [3] 29, 20.
- Sur une matière colorante des figures de la grotte de La Mouthe. Compt. rend. 136, 144.
- Sur la température d'inflammation et sur la combustion, dans l'oxygène, des trois variétés de carbone. Bull. Soc. Chim. [3] 29, 101.
- Préparation et propriétés des hydrures de rubidium et de césium. Compt. rend. 136, 587; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 444.
- Sur la non-conductibilité électrique des hydrures métalliques. Compt. rend. 136, 591; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 448.
- En commun avec M. J. Dewar: Sur la solidification du fluor et sur la combinaison à  $-252^{\circ},5$  du fluor solide et de l'hydrogène liquide. Compt. rend. 136, 641; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 432.
- Étude de la combinaison de l'acide carbonique et de l'hydruire de potassium. Compt. rend. 136, 723; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 449.
- En commun avec M. J. Dewar: Sur l'affinité à basse température; réactions du fluor liquide à  $-187^{\circ}$ . Compt. rend. 136, 785.
- En commun avec M. J. Dewar: Sur quelques combinaisons du fluor liquide à la température de  $-187^{\circ}$ . Bull. Soc. Chim. [3] 29, 429.
- Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans les gaz des fumerolles du Mont-Pelé à la Martinique. Bull. Soc. Chim. [3] 29, 434.
- Sur la présence de l'argon dans les gaz de la source Bordeu à Luchon, et sur la présence du soufre libre dans l'eau sulfureuse de la grotte et dans les vapeurs de humage. Bull. Soc. Chim. [3] 29, 437.
- Sur une nouvelle préparation de l'hydruire de silicium  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Bull. Soc. Chim. [3] 29, 443.
- Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium ammonium. Compt. rend. 136, 1177.
- Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des carbures acétyléniques  $\text{C}_2\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ - $\text{C}_2\text{Rb}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et des carbures de césium et de rubidium. Compt. rend. 136, 1217.
- Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux. Compt. rend. 136, 1522.
- Unsere Kenntnisse der Metallhydride. Vortrag, gehalten auf dem V. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu Berlin; Revue gén. Chim. pure et appl. [5] 6, 277.

- En commun avec M. Wilhelm Manchot: Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium. *Compt. rend.* 137, 229; *Ber.* 36, 2993.
- En commun avec M. A. Kouznetzow: Sur un carbure double de chrome et de tungstène. *Compt. rend.* 137, 292.
- Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz. *Compt. rend.* 137, 363.
- Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène. *Compt. rend.* 137, 463.
- Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'oxygène et dans l'air. *Compt. rend.* 137, 547.
- Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique. *Compt. rend.* 137, 600.
- En commun avec M. A. Rigaut: Nouvelle préparation de l'argon. *Compt. rend.* 137, 773.
- En commun avec M. Binet du Jassoneix: Recherches sur la densité du chlore. *Compt. rend.* 137, 1198.

### 1904.

- En commun avec M. Binet du Jassoneix: Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz; densité du chlore. *Ann. Chim. Phys.* [8] 1, 145.
- Action du carbone sur la chaux vive à la température de fusion du platine. *Compt. rend.* 138, 243; *Bull. Soc. Chim.* [3] 31, 1006.
- En commun avec M. F. Siemens: Sur la solubilité du silicium dans le zinc et dans le plomb. *Compt. rend.* 138, 657; *Bull. Soc. Chim.* [3] 31, 1008; *Ber.* 37, 2086.
- Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium. *Compt. rend.* 138, 661.
- Classification des corps simples. *Rev. gén. Chim. pure et appl.* 7, 73 und 97; *Traité de Chimie Minérale*, Paris, 1, 1. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. Th. Zettel, Berlin.
- Nouvelles recherches sur la densité du fluor. *Compt. rend.* 138, 728 *Bull. Soc. Chim.* [3] 31, 993.
- Sur quelques constantes physiques des fluorures de phosphore. *Compt. rend.* 138, 789; *Bull. Soc. Chim.* [3] 31, 1004.
- Sur la présence de l'argon dans les gaz des fumerolles de la Guadeloupe. *Compt. rend.* 138, 936; *Bull. Soc. Chim.* [3] 31, 1001.
- En commun avec M. F. Siemens: Action du silicium sur l'eau à une température voisine de 100°. *Compt. rend.* 138, 939; *Bull. Soc. Chim.* [3] 31, 1012; *Ber.* 37, 2395.
- Traité de Chimie Minérale.* Avec la collaboration de MM. Aloy, André, Auger, Brochet, Chabrié, Charpy, Chavanne, A. Colson, Copaux, Defacqz, de Forcrand, Engel, Étard, Fonzes-Diacon, H. Gautier, Giran, Hébert, Lebeau, Le Chatelier, G. Lemoine, Lemoult, Lindet, Massol, Metzner, Moniotte, Péchard, Sabatier, Thomas, Urbain, Verneuil, Vigouroux, Vogt. -- Secrétaire de la rédaction Marcel Guichard. Paris, Masson et Cie. Vol. I, 1 und III, 1.

- Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium-ammonium. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 549.
- Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des acétylures acétyléniques  $C_2Cs_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2Rb_2$ ,  $C_2H_2$  et des carbures de césium et de rubidium. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 551.
- Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 556.
- En commun avec M. Wilhelm Manchot: Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 559; Ann. Chim. Phys. [8] 2, 285.
- En commun avec M. A. Kouznetzow: Sur un carbure double de chrome et de tungstène. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 562.
- Sur l'électrolyse du chlorure de calcium. Compt. rend. 138, 1194.
- En commun avec M. F. Siemens: Étude sur la solubilité du silicium dans l'argent. Sur une variété de silicium cristallisé soluble dans l'acide fluorhydrique. Compt. rend. 138, 1299; Bull. Soc. Chim. [3] 31, 1015; Ber. 37, 2540.
- Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 714.
- Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 720.
- Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'air et dans l'oxygène. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 723.
- Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 729.
- En commun avec M. A. Rigaut: Nouvelle préparation de l'argon. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 735.
- En commun avec M. K. Hoffmann: Sur un nouveau carbure de molybdène  $MoC$ . Compt. rend. 138, 1558; Bull. Soc. Chim. [3] 31, 1018; Ber. 37, 3324.
- En commun avec M. O'Farrelley: Sur la distillation d'un mélange de deux métaux. Compt. rend. 138, 1659; Bull. Soc. Chim. [3] 31, 1022.
- En commun avec M. A. Rigaut: Sur l'emploi du calcium pour la préparation de l'argon. Ann. Chim. Phys. [8] 2, 433.
- En commun avec M. Binet du Jassoneix: Recherches sur la densité du chlore. Bull. Soc. Chim. [3] 31, 997.
- Sur la préparation à l'état de pureté du trifluorure de bore et du tétrafluorure de silicium et sur quelques constantes physiques de ces composés. Compt. rend. 139, 711.
- Traité de Chimie Minérale. Vol. I, 2 und III, 2.
- La chimie minérale; ses relations avec les autres sciences. Rev. gén. Chim. pure et appl. 7, 413.
- Nouvelles recherches sur la météorite de Cañon Diablo. Compt. rend. 139, 773.

1905.

- En commun avec M. F. Osmond: Étude micrographique de la météorite de Cañon Diablo. *Compt. rend.* 140, 71.
- En commun avec M. Chavanne: Sur quelques constantes physiques du calcium et sur l'amalgame de calcium. *Compt. rend.* 140, 122.
- Sur l'augmentation de volume de la fonte liquide, saturée de carbone au four électrique, au moment de la solidification. *Compt. rend.* 140, 185.
- Sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant. *Compt. rend.* 140, 277.
- Étude du silicure de carbone de la météorite de Cañon Diablo. *Compt. rend.* 140, 405.
- En commun avec M. Chavanuc: Sur quelques constantes du méthane pur et sur l'action du méthane solide sur le fluor liquide. *Compt. rend.* 140, 407.
- Sur une nouvelle synthèse de l'acide oxalique. *Compt. rend.* 140, 1209.
- Sur les variétés allotropiques de carbone. *Rev. gén. Chim. pure et appl.* [7] 8, 157.
- Nouvelles recherches sur la reproduction du diamant. *Ann. Chim. Phys.* [8] 5, 174.
- En commun avec M. Martinsen: Préparation et propriétés du chlorure et du bromure de thorium. *Compt. rend.* 140, 1510.
- En commun avec M. Paul Lebeau: Action du fluor sur les composés oxygénés de l'azote. *Compt. rend.* 140, 1573.
- En commun avec M. Paul Lebeau: Sur la préparation et les propriétés du fluorure d'azotyle. *Compt. rend.* 140, 1621.
- Sur quelques réactions fournies par les hydrures alcalins et alcalino-terreux. *Ann. Chim. Phys.* [8] 6, 289.
- Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'anhydride carbonique et l'acétylène. *Ann. Chim. Phys.* [8] 6, 323.
- Traité de Chimie Minérale Vol. II, 1 und IV, 1.
- Sur la distillation du cuivre. *Compt. rend.* 141, 853.
- Sur la distillation de l'or, des alliages d'or et de cuivre, d'or et d'étain et sur une nouvelle préparation du pourpre de Cassius. *Compt. rend.* 141, 977.

1906.

- Sur l'ébullition de l'osmium, du ruthénium, du platine, du palladium, de l'iridium et du rhodium. *Compt. rend.* 142, 189; *Bull. Soc. Chim.* [3] 35, 272.
- Sur l'ébullition et la distillation du nickel, du fer, du manganèse, du chrome, du molybdène, du tungstène et de l'uranium. *Compt. rend.* 142, 425; *Bull. Soc. Chim.* [3] 35, 944.
- Sur la distillation du titane et sur la température du soleil. *Compt. rend.* 142, 673; *Bull. Soc. Chim.* [3] 35, 950.
- Traité de Chimie Minérale. Vol. II, 2 und VI, 2.
- Sur la distillation du cuivre. *Bull. Soc. Chim.* [3] 35, 261.

Sur la distillation de Por, des alliages d'or et de cuivre, d'or et d'étain et sur une nouvelle préparation du pourpre de Cassius. Bull. Soc. Chim. [3] 35, 265.

Sur la préparation des gaz purs. Ann. Chim. Phys. [8] 8, 74.

Sur les points de fusion et d'ébullition des fluorures de phosphore, de silicium et de bore. Ann. Chim. Phys. [8] 8, 84.

Sur la distillation des corps simples. Ann. Chim. Phys. [8] 8, 145.

Traité de Chimie Minérale Vol. V.

En commun avec M. Hönigschmid: Sur la préparation du thorium. Ann. Chim. Phys. [8] 8, 182; Monatsh. f. Chem. 27, 685.

En commun avec M. Paul Lebeau: Action du fluor sur les composés oxygénés de l'azote. Fluorure d'azotyle. Ann. Chim. Phys. [8] 9, 221.

### 1907.

En commun avec M. Tosio Watanabe: Sur la distillation des alliages d'argent et de cuivre, d'argent et d'étain, d'argent et de plomb. Compt. rend. 144, 16.

Über die Destillation des Nickels und des Kobalts. Lieb. Ann. 351, 510.

Sur les gaz contenus dans le soufre. Ann. Chim. Phys. [8] 10, 433.

Sur une propriété de l'amalgame de platine. Compt. rend. 144, 593.

Recherches sur l'ammonium. Compt. rend. 144, 790.

---

## Anmerkungen und Literaturangaben.

<sup>1)</sup> Ber. 39 (1906), 4491.

<sup>2)</sup> Die meisten hier gebrachten persönlichen Notizen über Henri Moissans Leben verdanke ich meinem Vetter, Herrn Privatdozenten Dr. Walther Dilthey, der das Glück gehabt hat, Moissan als Schüler näher treten zu können. Vergl. auch noch: F. W. Küster, Chem. Ztg. 30 (1906), 1219, Alfred Stock, Chem. Ztg. 31 (1907), 311, und E. Wedekind, Z. angew. Chem. 20 (1907), 515.

<sup>3)</sup> Vergl. hinzu die interessanten Schilderungen, die Ferdinand Henrich von Justus Liebig's Lehr- und Wanderjahren gegeben hat. Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen, 35 (1903), 125.

<sup>4)</sup> Vergl. dessen bekannte „Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart, zugleich Einführung in das Studium der Chemie.“ Leipzig. Verlag von Veit & Comp., 1905.

<sup>5)</sup> Die von Moissan in dem Bulletin de la Société Chimique de Paris und in den Annales de Chimie et de Physique publizierten Abhandlungen bringen allerdings meist nur Wiederholungen oder zusammenfassende Schilderungen der in den Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences veröffentlichten Untersuchungen, enthalten aber oft auch wertvolle Nachträge; besonders seine Veröffentlichungen in den Annales de Chimie et de Physique gestatten dem Geschichtsforscher, Schlüsse auf den inneren Zusammenhang der Arbeiten Moissans zu ziehen.

\*) Bezeichnend für den schon im Jahre 1873 herrschenden Zustand der anorganischen Chemie in Deutschland ist folgende von O. Brunck (a. a. O.) erzählte Tatsache: „Theodor Scheerer, der an der Freiburger Bergakademie den Lehrstuhl für Chemie inne hatte und auch Eisenhüttenkunde las, war seit längerer Zeit leidend und trug sich mit dem Gedanken, seine Professur niederzulegen. Zeuner, ein Schüler Julius Weisbachs, den man wenige Jahre zuvor von Zürich nach Freiberg als Direktor der Bergakademie berufen hatte, war eben mit der Durchführung seines Reorganisationsprogrammes der alten Hochschule zu Ende gelangt. Er beantragte nun, daß neben der bestehenden Professur für anorganische und analytische Chemie noch eine zweite für angewandte Chemie errichtet werden solle, deren Inhaber chemische Technologie, Eisenhütten- und Salinenkunde zu lesen habe. Für diese letztere Professur hatte Zeuner Clemens Winkler ins Auge gefaßt, auf den er von Kolbe in Leipzig aufmerksam gemacht worden war, während man für die ersten einen Schüler Wöhlers zu gewinnen suchte. In einem Briefe an seinen Freund Scheerer erklärte jedoch dieser, daß er nicht in der Lage sei, einen geeigneten Vorschlag zu machen. Die jüngeren Chemiker seien alle „zu sehr von der organischen Chemie infiziert, und die wenigen älteren, die in Frage kommen könnten, seien in so günstigen Positionen, daß sie schwerlich geneigt seien, einem Rufe nach Freiberg Folge zu leisten.“

7) Compt. rend. 145 (1907), 961.

8) „Der préparateur“ ist eine Art Vorlesungsassistent; er hat gleichzeitig die Verwaltung des Instituts sowie die Ausgabe der Materialien unter sich und spielt im Laboratorium meist eine wichtige Rolle.

9) Der „Rapport fait, au nom de la Section de Chimie, sur les recherches de M. Moissan relatives à l'isolement du fluor“ ist von Debray verfaßt, der Académie des Sciences am 2. November 1886 vorgelegt und in deren Comptes rendus hebdomadaires 103 (1886), 850 veröffentlicht worden.

10) a. a. O.

11) Aus dem von Moissan persönlich geschriebenen Vorworte zur französischen Ausgabe seines Buches „Le fluor et ses composés.“

12) Vergl. Anm. 11.

13) Auf dem Titelblatte des neunten Bandes der siebenten Serie der Annales des Chimie et de Physique, deren Redakteure früher Männer wie Lavoisier, Berthollet, de Fourcroy, Vauquelin, Gay-Lussac, Thénard, Dumas, Pelouze, Wurtz u. a. gewesen waren, wird Moissan zum ersten Male als Mitherausgeber genannt.

14) Aus dem von Moissan selbst geschriebenen Vorworte zur französischen Ausgabe seines Buches „Le four électrique“.

15) Compt. rend. 78 (1874), 1112.

16) Pogg. Ann. 3 (1825), 31.

17) Compt. rend. 55 (1862), 350.

18) Compt. rend. 45 (1857), 1018.

19) Compt. rend. 70 (1870), 1103 und 1201.

- <sup>20)</sup> Compt. rend. **80** (1875), 788.
- <sup>21)</sup> Compt. rend. **84** (1877), 1296; **86** (1878), 600; **88** (1879), 180; **89** (1879), 176; **90** (1880), 817 und 1357; **92** (1881), 792 und 1051; **93** (1881), 1079; **97** (1883), 96; **98** (1884), 1581; Bull. Soc. Chim. [2] **31** (1879), 149; **34** (1880), 70; **37** (1882), 296; **43** (1885), 6; Ann. Chim. Phys. [5] **21** (1880), 199; **25** (1882), 401; [6] **4** (1885), 136; **5** (1885), 568.
- <sup>22)</sup> Pogg. Ann. **112** (1861), 445.
- <sup>23)</sup> J. Chem. Soc. **1** (1863), 378.
- <sup>24)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] **46** (1856), 182.
- <sup>25)</sup> Bull. Soc. Chim. [2] **34** (1880), 69. — Diese Abhandlung trägt merkwürdigerweise den Titel „Préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique“, in der Mitteilung selbst werden aber neue Verfahren zur Darstellung von Selen- und Jodwasserstoff beschrieben.
- <sup>26)</sup> J. prakt. Chem. **29** (1843), 175.
- <sup>27)</sup> Compt. rend. **29** (1844), 609 und 734; Ann. Chim. Phys. [3] **12** (1844), 528.
- <sup>28)</sup> Dessen Jahresbericht **25**, 307.
- <sup>29)</sup> Lieb. Ann. **43** (1842), 135.
- <sup>30)</sup> Ann. Chim. Phys. [5] **24** (1881), 178.
- <sup>31)</sup> Ich habe, da die vorliegende Skizze ja nur die Geschichte Henri Moissans bringen soll, ausschließlich die Versuche älterer Forscher, die vor Moissan auf gleichen Gebieten gearbeitet haben, erwähnt.
- <sup>32)</sup> Compt. rend. **99** (1884), 655; Bull. Soc. Chim. [2] **43** (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 433.
- <sup>33)</sup> Betr. die geschichtlichen Notizen vergl. Ernst von Meyer, a. a. O., Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, VI. Auflage, (1872), I. Band, II. Abteilung, S. 428 und Henri Moissan, Ann. Chim. Phys. [5] **12** (1887), 472.
- <sup>34)</sup> Ber. Berliner Akad. **1768**, 3.
- <sup>35)</sup> Opusc. **20**, 1 und 242.
- <sup>36)</sup> Ann. Chim. **69** (1809), 204.
- <sup>37)</sup> Die Briefe Ampères sind erst 1885 aus dem Archiv der Académie des Sciences in den Ann. Chim. Phys. [6] **4** (1885), 5, die Schreiben Davys aber schon 1816 von Ampère in der Abhandlung „D'une classification naturelle pour les corps simples“, Ann. Chim. Phys. **2** (1816), 21, veröffentlicht worden.
- <sup>38)</sup> Phil. Trans. **103** (1813), 263; **104** (1814), 62; Ann. Chim. **88** (1813), 271.
- <sup>39)</sup> Schon Gay-Lussac und Thénard hatten unter den ätzenden Wirkungen der Fluorwasserstoffdämpfe zu leiden gehabt, und Davy erkrankte infolge der Einatmung dieser Dämpfe sehr schwer. Auch den Gebrüder Knox ging es ähnlich; der eine von ihnen berichtet, daß er drei Jahre in Neapel habe zubringen müssen, um sich einigermaßen von den unheilvollen Wirkungen, welche die Flußsäure auf seine Atmungsorgane ausgeübt habe, zu erholen, daß er aber trotzdem noch recht leidend zurückgekehrt sei. Louyet, der bei seinen Untersuchungen trotz der eindringlichen Warnung, die Davy für alle Chemiker geschrieben

hatte, irgendwelche auch nur einigermaßen genügende Vorsichtsmaßregeln unterließ, bezahlte seine Hingebung an die Wissenschaft mit dem Leben; der furchtbaren Wirkung der wasserfreien Flußsäure fiel schließlich auch noch Nicklés im Jahre 1869 zum Opfer.

<sup>40)</sup> Ann. Chim. Phys. 55 (1834), 443.

<sup>41)</sup> Proc. Roy. Irish Acad. 1 (1841), 54.

<sup>42)</sup> Moissan schreibt hierzu: „*Le principale objection à faire à leurs expériences repose sur ce fait, que le fluorure d'argent employé n'était pas sec. Il est en effet très difficile de déshydrater complètement les fluorures de mercure et d'argent. De plus, nous verrons, par les recherches de M. Fremy, que l'action du chlore sur les fluorures tend plutôt à former des produits d'addition des fluochlorures, qu'à chasser le fluor et à le mettre en liberté.*“ (Ann. Chim. Phys. [6] 12 (1887), 479).

<sup>43)</sup> Compt. rend. 23 (1846), 962.

<sup>44)</sup> Diese Arbeit kritisiert Moissan wie folgt: „*Les objections que l'on peut faire aux recherches des frères Knox s'appliquent aussi aux travaux de Louyet. M. Fremy a démontré que le fluorure de mercure préparé par le procédé de Louyet renfermait encore une notable quantité d'eau. Aussi les résultats obtenus étaient assez variables. Le gaz recueilli était un mélange d'air, de chlore et d'acide fluorhydrique dont les propriétés se modifiaient suivant la durée de la préparation.*“ (Ann. Chim. Phys. [6] 12 (1887), 479).

<sup>45)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 5.

<sup>46)</sup> Die meisten dieser Versuche wurden in Platingefäßen bei ziemlich hohen Temperaturen ausgeführt.

<sup>47)</sup> Auf diese Tatsache hatte übrigens schon Louyet hingewiesen.

<sup>48)</sup> Phil. Trans. 159 (1869), 173.

<sup>49)</sup> Moissan bemerkt zu dieser Abhandlung Gores: „*Son Mémoire est d'une exactitude remarquable.*“ (Ann. Chim. Phys. [6] 12 (1887), 482).

<sup>50)</sup> Phil. Trans. 160 (1870), 227; 161 (1871), 321.

<sup>51)</sup> Vergl. auch noch die Arbeiten von Kämmerer, J. prakt. Chem. 85 (1862), 452, von Pfaundler, Ber. Wiener Akad. 46 (1863), 258, und von Guntz, Ann. Chim. Phys. [6] 3 (1884), 5.

<sup>52)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 12 (1887), 472.

<sup>53)</sup> Compt. rend. 99 (1884), 655; Bull. Soc. Chim. [2] 43 (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] 6 (1885), 433.

<sup>54)</sup> Phil. Trans. 1813, 263.

<sup>55)</sup> Ann. Chim. Phys. 31 (1826), 435 in einem an Arago gerichteten Briefe.

<sup>56)</sup> Chem. News 32 (1875), 258.

<sup>57)</sup> Moissan scheinen die Chemical News nicht im Originale vorgelegen zu haben, denn er zitiert in seiner Abhandlung, Ann. Chim. Phys. [6] 6 (1885), 434, nur die erste Angabe von Mac Ivor, Chem. News 32 (1875), 232, nicht aber die kurz hinterher, Chem. News 32 (1875), 258, erfolgte Berichtigung.

<sup>58)</sup> Ann. Chim. Phys. 31 (1826), 433.

- 59) Chem. News 30 (1874), 169.
- 60) Compt. rend. 99 (1884), 874.
- 61) Compt. rend. 99 (1884), 970; Bull. Soc. Chim. [2] 43 (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] 6 (1885), 433.
- 62) Compt. rend. 100 (1885), 272; Bull. Soc. Chim. [2] 43 (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] 6 (1885), 433.
- 63) Compt. rend. 100 (1885), 81; Bull. Soc. Chim. [2] 43 (1885), 262; Ann. Chim. Phys. [6] 6 (1885), 358.
- 64) Compt. rend. 100 (1885), 1348; Ann. Chim. Phys. [6] 6 (1885), 468.
- 65) Compt. rend. 113 (1891), 75; Ann. Chim. Phys. [6] 24 (1891), 548.
- 66) Ann. Chim. Phys. [4] 2 (1864), 58.
- 67) Lieb. Ann. 182 (1876), 201; Proc. Roy. Soc. 25 (1877), 122.
- 68) Compt. rend. 101 (1885), 1490.
- 69) Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 5.
- 70) Compt. rend. 102 (1886), 763.
- 71) Compt. rend. 102 (1886), 1245.
- 72) Compt. rend. 99 (1884), 655.
- 73) Vergl. S. 328.
- 74) Compt. rend. 102 (1886), 1543; 103 (1886), 202 und 256.
- 75) Compt. rend. 103 (1886), 1257.
- 76) Lieb. Ann. 182 (1876), 201.
- 77) Ann. Chim. Phys. [6] 12 (1887), 472.
- 78) Vergl. S. 328 ff.
- 79) Compt. rend. 102 (1886), 763; vergl. auch S. 332.
- 80) Compt. rend. 99 (1884), 874; vergl. auch S. 329.
- 81) Vergl. das S. 305 geschilderte Erlebnis, das Moissan in seiner Abhandlung vollständig übergeht.
- 82) Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 5.
- 83) Moissan hatte zunächst geglaubt, mit viel stärkeren Strömen arbeiten zu müssen, und infolgedessen eine Batterie von 50 großen Bunsen-Elementen verwendet; er erkannte aber bald, daß Ströme von solcher Intensität überflüssig, ja infolge der eintretenden Temperaturerhöhung sogar schädlich sind.
- 84) Vergl. S. 334.
- 85) Vergl. S. 342.
- 86) Mit diesen Worten beschließt Moissan seine „*Recherches sur l'isolement du fluor.*“
- 87) Compt. rend. 106 (1888), 547.
- 88) Pogg. Ann. 1 (1824), 1 und 169; 2 (1824), 111; 4 (1825), 1 und 117.
- 89) Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 5.
- 90) Compt. rend. 45 (1857), 553.
- 91) Lieb. Ann. 100 (1856), 96.
- 92) Americ. J. of sci. (Sill.) [2] 37 (1864), 355.
- 93) J. Chem. Soc. [2] 7 (1869), 372.
- 94) Compt. rend. 97 (1883), 256.
- 95) Opusc. 2, 137.

<sup>96)</sup> A. Gehl. 2, 351.

<sup>97)</sup> J. prakt. Chem. 19 (1840), 314.

<sup>98)</sup> Compt. rend. 88 (1879), 393.

<sup>99)</sup> Compt. rend. 107 (1888), 260.

<sup>100)</sup> Compt. rend. 107 (1888), 992.

<sup>101)</sup> Vergl. auch Moissans diesbezügliche Abhandlung in Bull. Acad. Méd. [3] 23 (1890), 296.

<sup>102)</sup> Compt. rend. 107 (1888), 1155.

<sup>103)</sup> Ann. Chim. Phys. 61 (1836), 193.

<sup>104)</sup> Zu gleicher Zeit wie Moissan und Meslans hatten auch T. Lawson und N. Collie, J. Chem. Soc. 53 (1888), 626, Methylfluorid dargestellt und näher untersucht; über die Priorität der Entdeckung, die Collie für sich in Anspruch nehmen zu können glaubte, entspann sich zwischen ihm, Chem. News 59 (1889), 64; J. Chem. Soc. 55 (1889), 110, und Moissan und Meslans, Bull. Soc. Chim. [3] 2 (1889), 198, eine Kontroverse.

<sup>105)</sup> Compt. rend. 109 (1889), 209.

<sup>106)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 23 (1891), 570.

<sup>107)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 44.

<sup>108)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 12 (1887), 472.

<sup>109)</sup> Compt. rend. 109 (1889), 807; Ann. Chim. Phys. [6] 24 (1891), 282.

<sup>110)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 38.

<sup>111)</sup> J. Pharm. Chim. [5] 20 (1889), 433.

<sup>112)</sup> Compt. rend. 109 (1889), 862.

<sup>113)</sup> Vergl. S. 348.

<sup>114)</sup> Compt. rend. 109 (1889), 937.

<sup>115)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] 28 (1873), 34.

<sup>116)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 19 (1890), 280 und 286.

<sup>117)</sup> Compt. rend. 110 (1890), 276.

<sup>118)</sup> Die Frage nach der Existenz von Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen war damals aktuell. Zu gleicher Zeit wie Moissan beschäftigte sich auch Guntz mit der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Metallfluoride, und C. Chabrié berichtete in derselben Sitzung wie Moissan, am 2. Februar 1890, Compt. rend. 110 (1890), 279, der Académie des Sciences über die Fluoride  $CF_4$  und  $C_2F_4$ , die er bei der Einwirkung von Tetrachlormethan, bzw. von Tetrachloraethylen auf Silberfluorid erhalten hatte. An dem gleichen Tage besprach Berthelot, Compt. rend. 110 (1890), 279, eine Prioritätsfrage, indem er ausführte, daß Moissan ihm vor mehr als einem Jahre von seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Fluor auf die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs bereits Mitteilung gemacht, und daß ihm zu derselben Zeit Guntz über seine ersten die Umsetzung von Kohlenstofftetrachlorid und Silberfluorid betreffenden Versuche berichtet habe. So gewissermaßen zum Schiedsrichter zwischen Moissan und Guntz erwählt, habe es ihm geschienen, als ob Moissan in den Untersuchungen die weitesten Fortschritte gemacht und daher das meiste Recht habe, weiter auf diesem Gebiete zu

arbeiten; auf diesen Entscheid hin habe Guntz auf die Fortsetzung seiner Versuche verzichtet.

- <sup>119</sup>) Compt. rend. **110** (1890), 951.  
<sup>120</sup>) Bull. Soc. Chim. [3] **4** (1890), 260.  
<sup>121</sup>) Vergl. S. 333.  
<sup>122</sup>) Ann. Chim. Phys. **27** (1824), 53, 167 und 287.  
<sup>123</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] **25** (1849), 291.  
<sup>124</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] **27** (1849), 15.  
<sup>125</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] **55** (1859), 169.  
<sup>126</sup>) Compt. rend. **51** (1860), 299.  
<sup>127</sup>) Compt. rend. **111** (1890), 570.  
<sup>128</sup>) Compt. rend. **111** (1890), 669.  
<sup>129</sup>) Lieb. Ann. **46** (1843), 344.  
<sup>130</sup>) Ber. Wien. Akad. **41** (1860), 725.  
<sup>131</sup>) J. prakt. Chem. **99** (1866), 7.  
<sup>132</sup>) Bull. Soc. Chim. [2] **5** (1866), 334.  
<sup>133</sup>) Ber. Wien. Akad. **11** (1853), 16; J. prakt. Chem. **89** (1863), 449;  
**103** (1868), 304.  
<sup>134</sup>) Ber. **14** (1881), 1144.  
<sup>135</sup>) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 152.  
<sup>136</sup>) Vergl. S. 376.  
<sup>137</sup>) J. Pharm. Chim. [5] **23** (1891), 329.  
<sup>138</sup>) Chem. News **23** (1871), 13.  
<sup>139</sup>) Vergl. S. 331.  
<sup>140</sup>) Vergl. S. 333.  
<sup>141</sup>) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 454.  
<sup>142</sup>) Bull. Soc. Chim. [2] **14** (1870), 97.  
<sup>143</sup>) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 458.  
<sup>144</sup>) J. Chem. Soc. **53** (1888), 755.  
<sup>145</sup>) Proc. Roy. Soc. **25** (1877), 122.  
<sup>146</sup>) Chem. News **44** (1881), 164.  
<sup>147</sup>) Vergl. S. 325.  
<sup>148</sup>) J. Pharm. Chim. [5] **23** (1891), 489.  
<sup>149</sup>) Man vergl. dessen Lehrbuch der Chemie, deutsche Ausgabe, übersetzt von F. Wöhler.  
<sup>150</sup>) Traité de Chimie appliqué aux arts.  
<sup>151</sup>) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 880.  
<sup>152</sup>) Vergl. S. 350.  
<sup>153</sup>) Ann. Chim. Phys. [6] **24** (1891), 224.  
<sup>154</sup>) Vergl. S. 349ff.  
<sup>155</sup>) Chem. News **71** (1895), 51.  
<sup>156</sup>) Compt. rend. **120** (1895), 966; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 973;  
Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 141.  
<sup>157</sup>) Compt. rend. **124** (1897), 1202.  
<sup>158</sup>) Vergl. S. 349ff.

- <sup>159</sup>) Proc. Chem. Soc. **11** (1895), 321; Proc. Roy. Soc. **40** (1896), 57, 283, 358 und 425.
- <sup>160</sup>) Compt. rend. **125** (1897), 505; Bull. Soc. Chim. [3] **17** (1897), 929.
- <sup>161</sup>) Compt. rend. **124** (1897), 1202; **125** (1897), 505; Bull. Soc. Chim. [3] **17** (1897), 929; Proc. Chem. Soc. **13** (1897), 175.
- <sup>162</sup>) Compt. rend. **128** (1899), 1548; Bull. Soc. Chim. [8] **23** (1900), 257.
- <sup>163</sup>) Vergl. S. 344.
- <sup>164</sup>) Vergl. S. 351.
- <sup>165</sup>) Compt. rend. **129** (1899), 570; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 259.
- <sup>166</sup>) Vergl. S. 361.
- <sup>167</sup>) Compt. rend. **129** (1899), 799; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 261; Ann. Chim. Phys. [7] **19** (1900), 516.
- <sup>168</sup>) Compt. rend. **24** (1847), 434.
- <sup>169</sup>) Phil. Trans. **160** (1870), 227.
- <sup>170</sup>) Vergl. S. 350.
- <sup>171</sup>) Compt. rend. **130** (1900), 544; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 269; Ann. Chim. Phys. [7] **19** (1900), 351.
- <sup>172</sup>) Phil. Trans. **149** (1869), 173.
- <sup>173</sup>) Americ. Chem. J. **3** (1881), 189.
- <sup>174</sup>) J. Chem. Soc. **53** (1888), 765; **55** (1889), 163.
- <sup>175</sup>) Compt. rend. **130** (1900), 622.
- <sup>176</sup>) Moissan schreibt  $Mn_2F_6$ .
- <sup>177</sup>) Pogg. Ann. **1** (1824), 1.
- <sup>178</sup>) Pogg. Ann. **101** (1857), 264.
- <sup>179</sup>) Inauguraldissertation Göttingen (1863), S. 19.
- <sup>180</sup>) Compt. rend. **130** (1900), 1158.
- <sup>181</sup>) Compt. rend. **130** (1900), 865, 984 und 1436; **132** (1901), 374; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 230, 236, 240 und 246; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 145.
- <sup>182</sup>) Compt. rend. **130** (1900), 865 und 984; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 230 und 236; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 146.
- <sup>183</sup>) Compt. rend. **130** (1900), 1436; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 240; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 169.
- <sup>184</sup>) Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 391.
- <sup>185</sup>) Compt. rend. **132** (1901), 374; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 246; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 159.
- <sup>186</sup>) Chem. News **24** (1871), 291.
- <sup>187</sup>) Chem. News **32** (1875), 229.
- <sup>188</sup>) Compt. rend. **135** (1902), 563; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 6.
- <sup>189</sup>) Proc. Chem. Soc. **1897** **98**, Nr. 195, S. 129.
- <sup>190</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 641; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 432.
- <sup>191</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 785; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 429.
- <sup>192</sup>) Compt. rend. **140** (1905), 407.
- <sup>193</sup>) Vergl. S. 350.
- <sup>194</sup>) Z. anorg. Chem. **7** (1894), 12.
- <sup>195</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 728; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 993.

- <sup>196</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 789; **139** (1904), 711; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1905), 993; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 84.
- <sup>197</sup>) Vergl. S. 505.
- <sup>198</sup>) Compt. rend. **140** (1905), 1573 und 1621; Ann. Chim. Phys. [8] **9** (1906), 221.
- <sup>199</sup>) Vergl. S. 356.
- <sup>200</sup>) Ber. **22** (1889), 195.
- <sup>201</sup>) Ber. **23** (1890), 772.
- <sup>202</sup>) Compt. rend. **112** (1891), 717.
- <sup>203</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] **52** (1858), 63.
- <sup>204</sup>) Compt. rend. **113** (1891), 19.
- <sup>205</sup>) Lieb. Ann. **172** (1874), 173.
- <sup>206</sup>) Lieb. Ann. **231** (1885), 257.
- <sup>207</sup>) Vergl. S. 353.
- <sup>208</sup>) Compt. rend. **115** (1892), 152.
- <sup>209</sup>) Compt. rend. **113** (1891), 624.
- <sup>210</sup>) Compt. rend. **113** (1891), 726.
- <sup>211</sup>) Kurze Zeit vorher hatte A. Besson, Compt. rend. **113** (1891), 78, durch Zersetzung des Additionsproduktes  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PH}_3$  ein Borphosphid erhalten und machte nun, Compt. rend. **113** (1891), 772, Prioritätsansprüche geltend, die von Moissan, Compt. rend. **113** (1891), 787, aber ziemlich schroff zurückgewiesen wurden; auch später ist es wegen der Darstellung von Bortrijodid zwischen den beiden Forschern nochmals zu einer Auseinandersetzung, Compt. rend. **114** (1892), 542 und 622, gekommen.
- <sup>212</sup>) Compt. rend. **114** (1892), 319, 392 und 617; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 296.
- <sup>213</sup>) Betr. die geschichtlichen Notizen vergl. Ernst von Meyer, a. a. O., Gmelin Kraut, a. a. O. S. 82 ff. und Henri Moissan, Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 296.
- <sup>214</sup>) Gilb. Ann. **30** (1808), 363; Recherches physico-chimiques I, 276.
- <sup>215</sup>) Pogg. Ann. **2** (1824), 113.
- <sup>216</sup>) Ann. Chim. Phys. **31** (1826), 376.
- <sup>217</sup>) Compt. rend. **43** (1856), 1088; **44** (1857), 342; **45** (1857), 888; Lieb. Ann. **101** (1857), 113; **103** (1857), 347; **105** (1858), 67; Ann. Chim. Phys. [3] **52** (1858), 63.
- <sup>218</sup>) Jenaische Zeitschr. **2** (1865), 209.
- <sup>219</sup>) Zu erwähnen ist auch noch, daß Dragendorff, Chem. Centralblatt **1861**, 865, vorgeschlagen hat, schmelzenden Borax mit Hilfe von rotem Phosphor zu reduzieren.
- <sup>220</sup>) Proc. Roy. Soc. **13** (1864), 217.
- <sup>221</sup>) Ber. **22** (1889), 195.
- <sup>222</sup>) Chem. techn. Centralanzeiger **7** (1889), 359 und 369.
- <sup>223</sup>) Ber. **23** (1890), 772.
- <sup>224</sup>) Chem. Ztg. **12** (1888), 841.
- <sup>225</sup>) Compt. rend. **114** (1892), 319; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 296.
- <sup>226</sup>) Compt. rend. **114** (1892), 392; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 304.

- 227) Vergl. S. 381.
- 228) Compt. rend. **114** (1892), 617; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 311.
- 229) Compt. rend. **115** (1892), 203 und 271.
- 230) Pogg. Ann. **2** (1824), 145.
- 231) Ann. Chim. Phys. [3] **38** (1853), 312.
- 232) Bull. Acad. Pétersb. **12** (1854), 319.
- 233) Lieb. Ann. **105** (1858), 72.
- 234) Compt. rend. **112** (1891), 862; Bull. Soc. Chim. [3] **6** (1891), 215.
- 235) Compt. rend. **115** (1892), 203.
- 236) Compt. rend. **115** (1892), 271.
- 237) Compt. rend. **116** (1893), 924; Ann. Chim. Phys. [7] **7** (1896), 568.
- 238) Pogg. Ann. **154** (1874), 367 und 553.
- 239) Z. anal. Chem. **26** (1887), 18.
- 240) Chem. News **55** (1887), 7.
- 241) Compt. rend. **116** (1893), 1087; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 955; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 428.
- 242) Vergl. S. 452.
- 243) Compt. rend. **115** (1892), 1031.
- 244) Man vergl. das Vorwort Moissans zur französischen Ausgabe seines Buchs „Le four électrique“.
- 245) Vergl. S. 352.
- 246) Aus dem Vorwort Moissans zur französischen Ausgabe seines Buchs „Le four électrique“.
- 247) Compt. rend. **115** (1892), 1031; Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 369.
- 248) Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 374.
- 249) Compt. rend. **67** (1868), 1141.
- 250) Vergl. S. 398.
- 251) Vergl. S. 462.
- 252) Vergl. S. 401.
- 253) Vergl. S. 457 ff.
- 254) Vergl. S. 410 ff.
- 255) Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 378.
- 256) Compt. rend. **117** (1893), 679.
- 257) Compt. rend. **116** (1893), 549.
- 258) Compt. rend. **115** (1892), 1031 und 1034; **116** (1893), 1122; Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 136.
- 259) Pogg. Ann. **74** (1848), 437.
- 260) Compt. rend. **73** (1871), 111, 191 und 270.
- 261) Compt. rend. **118** (1894), 506; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 1020.
- 262) Vergl. S. 309 ff.
- 263) Compt. rend. **120** (1895), 1393; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 972; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 300.
- 264) Compt. rend. **116** (1893), 1429; **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 822 und 993; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 138.
- 265) Vergl. S. 444.

- <sup>266</sup>) Compt. rend. **116** (1893), 1429; **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 822; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 138.
- <sup>267</sup>) Compt. rend. **119** (1894), 776.
- <sup>268</sup>) Vergl. S. 446.
- <sup>269</sup>) Compt. rend. **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 993.
- <sup>270</sup>) Compt. rend. **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 993; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 139.
- <sup>271</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 135.
- <sup>272</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 1659; **141** (1905), 853 und 977; **142** (1906), 189, 425 und 673; **144** (1907), 16; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1022; [3] **35** (1906), 261, 265, 272, 944 und 950; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 145.
- <sup>273</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 1659; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1022.
- <sup>274</sup>) Z. anorg. Chem. **29** (1902), 267.
- <sup>275</sup>) Compt. rend. **141** (1905), 853; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 261; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 146.
- <sup>276</sup>) Compt. rend. **141** (1905), 977; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 265; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 151.
- <sup>277</sup>) Compt. rend. **142** (1906), 189; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 272; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 159.
- <sup>278</sup>) Compt. rend. **142** (1906), 425; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 944; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 167.
- <sup>279</sup>) Vergl. S. 418.
- <sup>280</sup>) Compt. rend. **142** (1906), 673; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 950; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 173.
- <sup>281</sup>) Vergl. S. 402.
- <sup>282</sup>) Compt. rend. **144** (1907), 16.
- <sup>283</sup>) Lieb. Ann. **351** (1907), 510.
- <sup>284</sup>) Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 508.
- <sup>285</sup>) Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 178.
- <sup>286</sup>) Compt. rend. **78** (1874), 1425 und 1816; **79** (1874), 746; **82** (1876), 662, 707 und 896.
- <sup>287</sup>) Proc. Roy. Soc. **69** (1902), 312.
- <sup>288</sup>) Birkeland, Congrès international de Physique de Paris, III (1900), 471.
- <sup>289</sup>) Minéraux, III, S. 147.
- <sup>290</sup>) Es möge hier noch erwähnt werden, daß auch zwei so stabile Verbindungen wie Magnesiumpyrophosphat und Magnesiumsilicat im elektrischen Ofen glatt zerlegt werden, und daß Baryumkarbonat sich leicht zersetzen läßt.
- <sup>291</sup>) Vergl. S. 398.
- <sup>292</sup>) Compt. rend. **116** (1893), 347; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 11.
- <sup>293</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] **5** (1842), 5.
- <sup>294</sup>) Lieb. Ann. **211** (1882), 290; **216** (1883), 1.
- <sup>295</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 1088; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 264.
- <sup>296</sup>) Compt. rend. **116** (1893), 349.
- <sup>297</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 286.

- <sup>298</sup>) Compt. rend. 116 (1893), 349; 117 (1893), 679.  
<sup>299</sup>) Compt. rend. 119 (1894), 185.  
<sup>300</sup>) Compt. rend. 116 (1893), 349; Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 559.  
<sup>301</sup>) Compt. rend. 116 (1893), 1225.  
<sup>302</sup>) Compt. rend. 123 (1896), 18; Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 570.  
<sup>303</sup>) Crell. Ann. 1792, I, 260.  
<sup>304</sup>) Schw. 22 (1818), 51.  
<sup>305</sup>) Lieb. Ann. 94 (1855), 372.  
<sup>306</sup>) Compt. rend. 46 (1858), 1098; 56 (1863), 732.  
<sup>307</sup>) Americ. J. of sci. (Sill.) [2] 45 (1868), 131.  
<sup>308</sup>) Pogg. Ann. 127 (1866), 284.  
<sup>309</sup>) Compt. rend. 116 (1893), 1225.  
<sup>310</sup>) Compt. rend. 120 (1895), 1320; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 238.  
<sup>311</sup>) Compt. rend. 116 (1893), 1225; 122 (1896), 1297.  
<sup>312</sup>) Compt. rend. 122 (1896), 1297.  
<sup>313</sup>) Lieb. Ann. Suppl. 6 (1868), 77; 7 (1870), 70; 8 (1872), 95.  
<sup>314</sup>) Compt. rend. 122 (1896), 1297.  
<sup>315</sup>) Compt. rend. 119 (1894), 12; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337.  
<sup>316</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] 43 (1855), 5; 46 (1856), 415.  
<sup>317</sup>) Compt. rend. 119 (1894), 985; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337.  
<sup>318</sup>) Compt. rend. 121 (1895), 794 und 851; 125 (1897), 276; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337.  
<sup>319</sup>) Vergl. S. 416.  
<sup>320</sup>) Compt. rend. 122 (1896), 1302; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337; D. R. P. 82624 (1894).  
<sup>321</sup>) Vergl. hierzu auch noch die Äußerungen Moissans über die Verwendbarkeit des Aluminiums selbst. Compt. rend. 128 (1899), 895.  
<sup>322</sup>) Compt. rend. 120 (1895), 290; Bull. Soc. Chim. [3] 13 (1895), 966; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 229; D. R. P. 82282 (1895).  
<sup>323</sup>) Pogg. Ann. 4 (1825), 3.  
<sup>324</sup>) Gött. Nachr. 1857, 237.  
<sup>325</sup>) Lieb. Ann. 73 (1850), 34; 74 (1850), 212.  
<sup>326</sup>) Lieb. Ann. 103 (1857), 230.  
<sup>327</sup>) Chem. News 33 (1876), 75.  
<sup>328</sup>) Bull. Soc. Chim. [2] 24 (1875), 530.  
<sup>329</sup>) Vergl. S. 435.  
<sup>330</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] 12 (1897), 427.  
<sup>331</sup>) Pogg. Ann. 16 (1829), 385.  
<sup>332</sup>) Pogg. Ann. 119 (1863), 43.  
<sup>333</sup>) Ber. 15 (1882), 2537.  
<sup>334</sup>) Compt. rend. 116 (1893), 1227.  
<sup>335</sup>) Compt. rend. 140 (1906), 1510.  
<sup>336</sup>) Ann. Chim. Phys. [8] 8 (1906), 182; Monatsb. f. Chem. 27 (1906), 685.  
<sup>337</sup>) Compt. rend. 133 (1901), 20; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 429.  
<sup>338</sup>) Ann. Chim. Phys. [4] 8 (1866), 5; 13 (1868), 5; Arch. Phys. Nat. [2] 31 (1868), 89.

- <sup>339)</sup> *Acta Univers. Lund*, 1864.
- <sup>340)</sup> *Chem. News* 37 (1878), 25.
- <sup>341)</sup> *Compt. rend.* 134 (1902), 211; *Bull. Soc. Chim.* [3] 27 (1902), 434; *Chem. News* 85 (1902), 279.
- <sup>342)</sup> *Pogg. Ann.* 4 (1825), 10.
- <sup>343)</sup> *Pogg. Ann.* 99 (1856), 69.
- <sup>344)</sup> *Arch. Phys. Nat.* [2] 31 (1868), 89.
- <sup>345)</sup> *Compt. rend.* 115 (1892), 1031.
- <sup>346)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 247.
- <sup>347)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 67 (1863), 52.
- <sup>348)</sup> *Lieb. Ann.* 125 (1863), 120.
- <sup>349)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [6] 28 (1893), 257.
- <sup>350)</sup> *Chem. News* 67 (1893), 94.
- <sup>351)</sup> *Amerik. Pat.* 492337 (1893).
- <sup>352)</sup> *Compt. rend.* 118 (1894), 501; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 251.
- <sup>353)</sup> *Compt. rend.* 126 (1898), 302; *Bull. Soc. Chim.* [3] 19 (1898), 865; *Ann. Chim. Phys.* [7] 16 (1899), 145.
- <sup>354)</sup> *Compt. rend.* 136 (1903), 1522; *Bull. Soc. Chim.* [3] 31 (1904), 556.
- <sup>355)</sup> *Vergl. S.* 485.
- <sup>356)</sup> *Compt. rend.* 138 (1904), 661 und 1194.
- <sup>357)</sup> Im Anschluß an diese Mitteilungen Moissans erinnerte L. M. Bullier, *Compt. rend.* 138 (1904), 904, daran, daß er sich schon im Jahre 1895 ein ähnliches Verfahren habe patentieren lassen; Moissan zeigt aber, *Compt. rend.* 138 (1904), 1194, daß sein Verfahren dem von Bullier weit überlegen ist.
- <sup>358)</sup> *Vergl. S.* 492.
- <sup>359)</sup> *Compt. rend.* 127 (1898), 917; *Bull. Soc. Chim.* [3] 21 (1899), 921.
- <sup>360)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 264.
- <sup>361)</sup> *Compt. rend.* 127 (1898), 457; *Bull. Soc. Chim.* [3] 21 (1899), 865; *Ann. Chim. Phys.* [7] 18 (1899), 343.
- <sup>362)</sup> *Compt. rend.* 125 (1895), 839; *Bull. Soc. Chim.* [3] 19 (1898), 870.
- <sup>363)</sup> *Compt. rend.* 121 (1895), 564.
- <sup>364)</sup> *Vergl. S.* 425.
- <sup>365)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 67 (1863), 52.
- <sup>366)</sup> *Compt. rend.* 118 (1894), 501; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 251.
- <sup>367)</sup> *Compt. rend.* 122 (1896), 1240.
- <sup>368)</sup> *Compt. rend.* 118 (1894), 683; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 260 und 261.
- <sup>369)</sup> *Compt. rend.* 119 (1894), 16 und 935; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 314.
- <sup>370)</sup> *Compt. rend.* 125 (1897), 839; *Bull. Soc. Chim.* [3] 19 (1898), 870.
- <sup>371)</sup> *Vergl. S.* 411 ff.
- <sup>372)</sup> *Compt. rend.* 119 (1894), 185.
- <sup>373)</sup> *Compt. rend.* 120 (1895), 290; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 235.
- <sup>374)</sup> *Compt. rend.* 125 (1897), 839; *Bull. Soc. Chim.* [3] 19 (1898), 870.
- <sup>375)</sup> *Compt. rend.* 120 (1895), 1320; *Ann. Chim. Phys.* [7] 9 (1896), 241.

- <sup>376</sup>) Compt. rend. **125** (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 870.  
<sup>377</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 1558; Ber. **37** (1904), 3324; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1018.  
<sup>378</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 174; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 323.  
<sup>379</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 357; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 304.  
<sup>380</sup>) Compt. rend. **124** (1897), 1233.  
<sup>381</sup>) Compt. rend. **124** (1897), 1230.  
<sup>382</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 362; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 302.  
<sup>383</sup>) Compt. rend. **126** (1898), 302; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 865; Ann. Chim. Phys. [7] **16** (1899), 145.  
<sup>384</sup>) Compt. rend. **80** (1875), 909.  
<sup>385</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 421; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1266; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 320.  
<sup>386</sup>) Compt. rend. **125** (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 870.  
<sup>387</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 573; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1271.  
<sup>388</sup>) Compt. rend. **116** (1893), 1227.  
<sup>389</sup>) Vergl. auch Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), 427.  
<sup>390</sup>) Compt. rend. **116** (1893), 1227.  
<sup>391</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 651; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1275.  
<sup>392</sup>) Vergl. S. 416.  
<sup>393</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 1297; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1278.  
<sup>394</sup>) Compt. rend. **123** (1896), 13; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1289.  
<sup>395</sup>) Vergl. S. 414.  
<sup>396</sup>) Compt. rend. **125** (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 870.  
<sup>397</sup>) Compt. rend. **123** (1896), 148; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1293; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 310.  
<sup>398</sup>) Schw. **68** (1833), 182.  
<sup>399</sup>) J. prakt. Chem. **40** (1847), 229.  
<sup>400</sup>) Ber. **29** (1896), 2291; Z. anorg. Chem. **13** (1897), 38.  
<sup>401</sup>) Vergl. S. 434.  
<sup>402</sup>) Americ. Chem. J. **18** (1896), 836.  
<sup>403</sup>) Vergl. S. 466 ff.  
<sup>404</sup>) Compt. rend. **123** (1896), 113; vergl. auch Leon Frank, Stahl und Eisen **16** (1896), 585; **17** (1897), 1063.  
<sup>405</sup>) Compt. rend. **124** (1897), 716.  
<sup>406</sup>) Bull. Soc. Chim. [2] **5** (1866), 188; Ann. Chim. Phys. [4] **9** (1866), 385.  
<sup>407</sup>) Compt. rend. **126** (1898), 302; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 865; Ann. Chim. Phys. [7] **16** (1899), 145.  
<sup>408</sup>) Vergl. S. 399.  
<sup>409</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 911; **136** (1903), 1217; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911; **31** (1904), 551.  
<sup>410</sup>) Vergl. S. 491.  
<sup>411</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 1217; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 551.  
<sup>412</sup>) Compt. rend. **131** (1900), 595 und 865.  
<sup>413</sup>) Diese Nitride wurden neben anderen derartigen Verbindungen

- noch in demselben Jahre von Camille Matignon, *Compt. rend.* **131** (1900), 837, beschrieben, wodurch Moissan, *Compt. rend.* **131** (1900), 865, veranlaßt wurde, auf seine Arbeit nochmals ausdrücklich hinzuweisen.
- <sup>414</sup>) *Compt. rend.* **131** (1900), 924; *Ann. Chim. Phys.* [7] **22** (1901), 110.
- <sup>415</sup>) *Compt. rend.* **136** (1903), 1522; *Bull. Soc. Chim.* [3] **31** (1904), 556.
- <sup>416</sup>) *Vergl. S.* 485 ff.
- <sup>417</sup>) *Vergl. S.* 425 ff.
- <sup>418</sup>) *Compt. rend.* **137** (1903), 292; *Bull. Soc. Chim.* [3] **31** (1904), 562.
- <sup>419</sup>) *Compt. rend.* **122** (1896), 1462; *Chem. News* **74** (1896), 15; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9** (1896), 330; *Rev. génér. d. Sc.* **1901**, 946.
- <sup>420</sup>) *Ann. Chim. Phys.* [7] **9** (1896), 330.
- <sup>421</sup>) *Ann. Chim. Phys.* [4] **9** (1866), 481.
- <sup>422</sup>) *Compt. rend.* **117** (1893), 425; *Bull. Soc. Chim.* [3] **11** (1894), 995; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9** (1896), 296.
- <sup>423</sup>) *Compt. rend.* **114** (1892), 1089.
- <sup>424</sup>) D. R. P. 76 629 (1892); *vergl. auch Otto Mühlhäuser, Z. anorg. Chem.* **5** (1894), 105.
- <sup>425</sup>) *Ann. Chim. Phys.* [7] **9** (1896), 296.
- <sup>426</sup>) *Vergl. S.* 466 ff.
- <sup>427</sup>) *Ann. Chim. Phys.* [7] **9** (1896), 296.
- <sup>428</sup>) *Compt. rend.* **125** (1897), 839; *Bull. Soc. Chim.* [3] **19** (1898), 870.
- <sup>429</sup>) *Vergl. S.* 400.
- <sup>430</sup>) *Vergl. S.* 465.
- <sup>431</sup>) *Compt. rend.* **140** (1905), 405.
- <sup>432</sup>) *Encyclopédie chimique.*
- <sup>433</sup>) *Lieb. Ann.* **129** (1864), 57.
- <sup>434</sup>) *Compt. rend.* **121** (1895), 621; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9** (1896), 289.
- <sup>435</sup>) *Compt. rend.* **121** (1895), 621; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9** (1896), 292.
- <sup>436</sup>) *Lieb. Ann.* **125** (1863), 255; **127** (1863), 257.
- <sup>437</sup>) *Americ. Chem. J.* **18** (1896), 319.
- <sup>438</sup>) *British Association* **1900**, 699.
- <sup>439</sup>) *Compt. rend.* **134** (1902), 503; *Ber.* **35** (1902), 1106; *Ann. Chim. Phys.* [7] **26** (1902), 289; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27** (1902), 1199.
- <sup>440</sup>) *Compt. rend.* **134** (1902), 1083; *Bull. Soc. Chim.* [3] **27** (1902), 1203.
- <sup>441</sup>) *Compt. rend.* **120** (1895), 94, 367, 554 und 1161; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12** (1896), 153.
- <sup>442</sup>) *Vergl. S.* 435.
- <sup>443</sup>) *Compt. rend.* **135** (1902), 78 und 493; *Ann. Chim. Phys.* [7] **27** (1902), 277; *Bull. Soc. Chim.* [3] **29** (1903), 16 und 20.
- <sup>444</sup>) *Compt. rend.* **135** (1902), 78; *Ann. Chim. Phys.* [7] **27** (1902), 277; *Bull. Soc. Chim.* [3] **29** (1903), 16.
- <sup>445</sup>) *Compt. rend.* **135** (1902), 493; *Ann. Chim. Phys.* [7] **27** (1902), 282; *Bull. Soc. Chim.* [3] **29** (1903), 20.
- <sup>446</sup>) *Ann. Chim. Phys.* [7] **27** (1902), 288.
- <sup>447</sup>) *Compt. rend.* **137** (1903), 229; *Ber.* **36** (1903), 2993; *Bull. Soc. Chim.* [3] **31** (1904), 559; *Ann. Chim. Phys.* [8] **2** (1904), 285.

- <sup>448</sup>) Vergl. S. 385.
- <sup>449</sup>) Compt. rend. **118** (1894), 556; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 998; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 280.
- <sup>450</sup>) Compt. rend. **97** (1883), 456.
- <sup>451</sup>) Compt. rend. **120** (1895), 173; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 956; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 273.
- <sup>452</sup>) Compt. rend. **120** (1895), 130; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 953.
- <sup>453</sup>) Compt. rend. **122** (1896), 424; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1268; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 277.
- <sup>454</sup>) Vergl. S. 424 ff.
- <sup>455</sup>) Compt. rend. **125** (1897), 629; Bull. Soc. Chim. [3] **17** (1897), 1015.
- <sup>456</sup>) Compt. rend. **131** (1900), 139; Ann. Chim. Phys. [7] **20** (1900), 433; Ber. **33** (1900), 2125.
- <sup>457</sup>) Compt. rend. **116** (1893), 218, 288, 292, 458, 460, 608 und 1269; **117** (1893), 423; **118** (1894), 320; **119** (1894), 776, 976, 1172 und 1245; **120** (1895), 17; **121** (1895), 449, 483, 538 und 540; **123** (1896), 16, 206 und 210; Bull. Soc. Chim. [3] **9** (1893), 948, 957, 960, 963 und 967; **11** (1894), 6, 837, 840, 865 und 993; **13** (1895), 798, 799, 806, 811, 814 und 818.
- <sup>458</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 289, 306 und 466.
- <sup>459</sup>) De la force des matières explosives I, S. 109.
- <sup>460</sup>) Ann. Chim. Phys. [6] **25** (1892), 364.
- <sup>461</sup>) Lieb. Ann. **247** (1888), 226.
- <sup>462</sup>) Moissan scheint übrigens diese Arbeit von Lorenz nicht gekannt zu haben, da er sie nicht zitiert.
- <sup>463</sup>) J. prakt. Chem. **19** (1840), 159; **21** (1840), 153; **76** (1859), 300.
- <sup>464</sup>) J. prakt. Chem. **35** (1845), 320.
- <sup>465</sup>) Phil. Trans. **1859**, 249.
- <sup>466</sup>) J. prakt. Chem. **95** (1865), 326.
- <sup>467</sup>) Ann. Chim. Phys. [4] **19** (1870), 392.
- <sup>468</sup>) Moissan hat offenbar die Arbeiten von Gottschalk im Original nicht gekannt, denn er feiert nur Berthelot, indem er sagt: „*En appliquant la curieuse réaction de Brodie à l'analyse d'un mélange des différentes variétés de carbone, M. Berthelot a pu donner du graphite la définition suivante: „Toute variété de carbone susceptible de fournir par oxydation un oxyde graphitique.“*“
- <sup>469</sup>) Ber. **24** (1891), 4085; **25** (1892), 214 und 1378; **26** (1893), 800; Ztschr. f. Naturw. **64** (1891), 224. — Vergl. auch die Kontroverse zwischen Luzi, Ber. **26** (1893), 1412, und Moissan, Bull. Soc. Chim. [3] **9** (1893), 948. Es muß dazu gesagt werden, daß Moissan den Verdiensten Luzis von vornherein stets in vollstem Maße gerecht geworden ist.
- <sup>470</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **121** (1895), 540.
- <sup>471</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 292.
- <sup>472</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **121** (1895), 538.
- <sup>473</sup>) Compt. rend. **116** (1893), 288.
- <sup>474</sup>) Vergl. S. 465.

- <sup>475</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **121** (1895), 483.  
<sup>476</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 1269.  
<sup>477</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **119** (1894), 796.  
<sup>478</sup>) Vergl. S. 400.  
<sup>479</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **119** (1894), 1172.  
<sup>480</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **119** (1894), 1245.  
<sup>481</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 608; **120** (1895), 17; **123** (1896), 16; Bull. Soc. Chim. [3] **9** (1893), 948; **11** (1894), 837.  
<sup>482</sup>) Crell. Ann. **1788**, I, 552; II, 55.  
<sup>483</sup>) J. Chim. Méd. **5** (1829), 38 und 39; Pogg. Ann. **14** (1828), 525.  
<sup>484</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 469.  
<sup>485</sup>) Compt. rend. **28** (1849), 755; **29** (1849), 48, 545 und 709.  
<sup>486</sup>) Compt. rend. **63** (1856), 213.  
<sup>487</sup>) Proc. Roy. Soc. Edinb. **1880**, 188 und 450.  
<sup>488</sup>) Proc. Roy. Soc. Edinb. **1881**, 20.  
<sup>489</sup>) Vergl. hierzu Moissans Äußerungen in seiner Arbeit, Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 476.  
<sup>490</sup>) Vergl. S. 352.  
<sup>491</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 477.  
<sup>492</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 460.  
<sup>493</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 458.  
<sup>494</sup>) Soc. d'Hist. nat. d'Autun **5** (1892), 127.  
<sup>495</sup>) Moissan hatte diesen Teil seiner Untersuchungen bereits vor längerer Zeit erledigt; er sagt: *„Je tiens à faire remarquer, en terminant, que la découverte du carbon ou diamant noir dans la terre bleue appartient à M. Couttolenc — Si ce savant n'a pas reconnu l'existence des diamants microscopiques, cela tient à ce que, dans son traitement de la terre bleue, il a fait intervenir une fusion à la soude caustique qui est toujours plus ou moins carbonatée; j'ai démontré précédemment que le diamant est détruit avec facilité par les carbonates alcalins en fusion — qui vient d'annoncer sa présence dans la mine d'Old de Beer's. Bien que mon étude analytique fût faite depuis deux années, je n'avais encore rien publié sur ce sujet, et l'antériorité en revient incontestablement à M. Couttolenc.*  
<sup>496</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **123** (1896), 277.  
<sup>497</sup>) Compt. rend. **106** (1888), 1679.  
<sup>498</sup>) Vergl. S. 462.  
<sup>499</sup>) Vergl. S. 400.  
<sup>500</sup>) Compt. rend. **114** (1892), 812.  
<sup>501</sup>) Compt. rend. **115** (1892), 1037.  
<sup>502</sup>) Irrtümlicherweise hat Moissan diese Entdeckung Friedel zugeschrieben.  
<sup>503</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 218.  
<sup>504</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **118** (1894), 320.  
<sup>505</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **118** (1894), 320.  
<sup>506</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **123** (1896), 210.

- <sup>507)</sup> Vergl. auch *Compt. rend.* **118** (1894), 320.  
<sup>508)</sup> Vergl. auch *Compt. rend.* **123** (1896), 206.  
<sup>509)</sup> *Compt. rend.* **121** (1895), 449.  
<sup>510)</sup> *Compt. rend.* **124** (1897), 653.  
<sup>511)</sup> *Compt. rend.* **135** (1902), 921; *Bull. Soc. Chim.* [3] **29** (1903), 101.  
<sup>512)</sup> *Z. Elektroch.* **3** (1896/97), 893.  
<sup>513)</sup> *Atti dei Linc.* [5] **6** (1897), II, 141.  
<sup>514)</sup> *Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbefleißes 1898; Naturw. Rundsch.* **13** (1898), 279.  
<sup>515)</sup> *Chem. Ztg.* **26** (1902), 481.  
<sup>516)</sup> *Chem. Ztg.* **26** (1902), 677.  
<sup>517)</sup> *Monatsh. f. Chem.* **23** (1902), 817.  
<sup>518)</sup> *Monatsh. f. Chem.* **24** (1903), 633.  
<sup>519)</sup> *Mon. scient.* [4] **17** (1903), 785.  
<sup>520)</sup> *Proc. Roy. Inst.* **15** (1897), 477.  
<sup>521)</sup> *Compt. rend.* **139** (1904), 773; **140** (1905), 71, 185, 277 und 405; *Révue gén. Chim. pure et appl.* [7] **8** (1905), 157; *Ann. Chim. Phys.* [8] **5** (1905), 174.  
<sup>522)</sup> Vergl. *S.* 465.  
<sup>523)</sup> *Compt. rend.* **139** (1904), 773.  
<sup>524)</sup> Vergl. auch *Compt. rend.* **140** (1905), 405.  
<sup>525)</sup> *Compt. rend.* **140** (1905), 71.  
<sup>526)</sup> *Compt. rend.* **140** (1905), 185; *Ann. Chim. Phys.* [8] **5** (1905), 189.  
<sup>527)</sup> *Compt. rend.* **140** (1905), 277; *Ann. Chim. Phys.* [8] **5** (1905), 201.  
<sup>528)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] **18** (1899), 289.  
<sup>529)</sup> *Compt. rend.* **126** (1898), 1753; **127** (1898), 29, 497, 584 und 685; **128** (1899), 384 und 787; **134** (1902), 136; **137** (1903), 773; **138** (1904), 243, 661 und 1194; **140** (1905), 122; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21** (1899), 871, 876, 888, 897, 904, 922, und 928; **27** (1902), 660; **31** (1904), 1006; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18** (1899), 289; **26** (1902), 280; [8] **2** (1904), 433.  
<sup>530)</sup> *Compt. rend.* **126** (1898), 1753; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18** (1899), 289; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21** (1899), 871.  
<sup>531)</sup> *Gilb. Ann.* **32** (1809), 369.  
<sup>532)</sup> *Pogg. Ann.* **91** (1854), 619; *Lieb. Ann.* **92** (1854), 248.  
<sup>533)</sup> *Lieb. Ann.* **93** (1855), 277; vergl. auch *Frey, Lieb. Ann.* **183** (1876), 367 und *Feldmann, D. R. P.* 50370.  
<sup>534)</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] **54** (1858), 364.  
<sup>535)</sup> Vergl. auch *Dumas, Compt. rend.* **47** (1858), 575.  
<sup>536)</sup> *Chem. News* **9** (1864), 140.  
<sup>537)</sup> *Compt. rend.* **50** (1860), 547.  
<sup>538)</sup> a. a. O.  
<sup>539)</sup> *Compt. rend.* **127** (1898), 584; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18** (1899), 302; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21** (1899), 897.  
<sup>540)</sup> *Compt. rend.* **127** (1898), 29 und 584; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18** (1899), 303 und 311; *Bull. Soc. Chim.* [3] **21** (1899), 876.  
<sup>541)</sup> Vergl. *S.* 486.

- <sup>542</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **127** (1898), 497; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 318; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 888.
- <sup>543</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **128** (1899), 787; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 327; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 922.
- <sup>544</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **140** (1905), 122.
- <sup>545</sup>) Vergl. auch Compt. rend. **127** (1898), 685; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 324; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904.
- <sup>546</sup>) Vergl. S. 492.
- <sup>547</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 497; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1898), 318; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 888.
- <sup>548</sup>) Ann. Chim. Phys. [6] **29** (1893), 215.
- <sup>549</sup>) Maquenne sagt über seine Versuche: „*En distillant au rouge cerise, dans un courant d'azote, quelques décigrammes d'amalgame riche de calcium, on a obtenu une matiere amorphe, de couleur grisâtre, qui ne présentait aucune trace de fusion, mais qui, dans l'eau, s'est décomposé avec bruissement et dégagement d'ammoniaque.*“
- <sup>550</sup>) Thermochemische Untersuchungen, III, 243.
- <sup>551</sup>) Compt. rend. **128** (1899), 384; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 336; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 928.
- <sup>552</sup>) Compt. rend. **128** (1899), 787; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 327; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 922.
- <sup>553</sup>) Bull. Soc. Chim. **3** (1861), 7.
- <sup>554</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] **14** (1845), 5.
- <sup>555</sup>) Pogg. Ann. **12** (1828), 543.
- <sup>556</sup>) Compt. rend. **134** (1902), 136; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 280; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 660.
- <sup>557</sup>) Vergl. S. 398.
- <sup>558</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] **56** (1859), 385.
- <sup>559</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 243; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1006.
- <sup>560</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **24** (1901), 289.
- <sup>561</sup>) Vergl. S. 425.
- <sup>562</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 661 und 1194.
- <sup>563</sup>) Ber. **35** (1902), 3612; **36** (1903), 491; D. R. P. 153731 (1902); vergl. auch W. Borchers und L. Stockem, Z. Elektroch. **8** (1902), 757 und 938, und Kurt Arndt, Z. Elektroch. **8** (1902), 861.
- <sup>564</sup>) Compt. rend. **140** (1905), 122.
- <sup>565</sup>) Compt. rend. **126** (1898), 753; **127** (1898), 29 und 497; **134** (1902), 18, 71, 261 und 389; **135** (1902), 647; **136** (1903), 587, 591, 723 und 1522; **137** (1903), 869; **140** (1905), 1209; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 311; **27** (1902), 349; [8] **6** (1905), 289 und 323; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 876 und 881; **27** (1902), 1140, 1144, 1148 und 1152; **29** (1903), 10, 444, 448 und 449; **31** (1904), 556; Rev. gén. Chim. pure et appl. [5] **6** (1903), 277; Vortrag, gehalten auf dem V. internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu Berlin, 1903.
- <sup>566</sup>) Recherches physico-chimiques I, 176.
- <sup>567</sup>) Ann. Chim. Phys. [5] **2** (1874), 273.

- <sup>568</sup>) Ann. Chim. Phys. [3] 11 (1844), 250.  
<sup>569</sup>) Ber. 26 (1893), 1973.  
<sup>570</sup>) Compt. rend. 122 (1896), 244; 123 (1896), 694.  
<sup>571</sup>) Americ. Chem. J. 19 (1887), 49.  
<sup>572</sup>) Compt. rend. 126 (1898), 1758; 127 (1898), 29; Ann. Chim. Phys. [7] 18 (1899), 311; Bull. Soc. Chim. [8] 21 (1899), 876.  
<sup>573</sup>) Compt. rend. 127 (1898), 467; Ann. Chim. Phys. [7] 18 (1899), 320; Bull. Soc. Chim. [3] 21 (1899), 881.  
<sup>574</sup>) Compt. rend. 134 (1902), 18; Bull. Soc. Chim. [8] 27 (1902), 1140; Ann. Chim. Phys. [7] 27 (1902), 849.  
<sup>575</sup>) Compt. rend. 134 (1902), 71; Bull. Soc. Chim. [8] 27 (1902), 1144; Ann. Chim. Phys. [7] 27 (1902), 355.  
<sup>576</sup>) Compt. rend. 136 (1903), 587; Bull. Soc. Chim. [3] 29 (1903), 444; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 289.  
<sup>577</sup>) Compt. rend. 134 (1902), 261; 136 (1903), 587 und 723; 140 (1905), 1209; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 1148; 29 (1903), 444 und 449; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 297 und 323.  
<sup>578</sup>) Compt. rend. 140 (1905), 1209.  
<sup>579</sup>) Compt. rend. 134 (1902), 389; Bull. Soc. Chim. [8] 27 (1902), 1152; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 313.  
<sup>580</sup>) Compt. rend. 135 (1902), 647; Bull. Soc. Chim. [3] 29 (1903), 10; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 305.  
<sup>581</sup>) Compt. rend. 136 (1903), 1522; 137 (1903), 869; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 556; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 323.  
<sup>582</sup>) Compt. rend. 134 (1902), 261; 136 (1903), 587; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 1148; 29 (1903), 444; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 297.  
<sup>583</sup>) Vergl. S. 365.  
<sup>584</sup>) Compt. rend. 136 (1903), 723; Bull. Soc. Chim. [3] 29 (1903), 449; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 323.  
<sup>585</sup>) Compt. rend. 140 (1905), 1209.  
<sup>586</sup>) Compt. rend. 134 (1902), 261; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 1148; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 303.  
<sup>587</sup>) Compt. rend. 134 (1902), 389; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 1152; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 313.  
<sup>588</sup>) J. prakt. Chem. 61 (1854), 193.  
<sup>589</sup>) Compt. rend. 69 (1869), 196; Ann. Chim. Phys. [4] 20 (1870), 351.  
<sup>590</sup>) Ber. 13 (1880), 2277; Lieb. Ann. 208 (1881), 142; 211 (1882), 285.  
<sup>591</sup>) Compt. rend. 92 (1881), 875.  
<sup>592</sup>) Bull. Soc. Chim. [3] 21 (1899), 326; Bull. Soc. ind. Mulhouse 70 (1899), 216.  
<sup>593</sup>) J. Soc. Chem. Ind. 17 (1898), 1109; 18 (1899), 452 und 453.  
<sup>594</sup>) Ber. 33 (1900), 126.  
<sup>595</sup>) Compt. rend. 92 (1881), 74.  
<sup>596</sup>) Compt. rend. 135 (1902), 647; Bull. Soc. Chim. [3] 29 (1903), 10; Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905), 305.  
<sup>597</sup>) Compt. rend. 133 (1901), 1005; 134 (1902), 100.

- <sup>598</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 1522; **137** (1903), 869; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 556; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 323.
- <sup>599</sup>) Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 317.
- <sup>600</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 591; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 448; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 318.
- <sup>601</sup>) Revue gén. Chim. pure et appl. [5] **6** (1903), 277.
- <sup>602</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 685 und 911; **128** (1899), 26; **132** (1901), 510; **133** (1901), 713, 715, 771 und 803; **136** (1903), 587, 1177 und 1217; **144** (1907), 790; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904, 911 und 917; **27** (1902), 423, 425, 427, 652 und 714; **31** (1904), 549; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 324; [8] **6** (1905), 297; Arch. néerl. [2] **6** (1902), 490.
- <sup>603</sup>) Pogg. Ann. **121** (1864), 601; **123** (1864), 350.
- <sup>604</sup>) Chem. News **22** (1870), 217; **23** (1871), 169.
- <sup>605</sup>) Chem. News **32** (1875), 152.
- <sup>606</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 685; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 324.
- <sup>607</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 1177; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 549.
- <sup>608</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 685; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904; Ann. Chim. Phys. [8] **18** (1899), 324.
- <sup>609</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 685; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904.
- <sup>610</sup>) Compt. rend. **128** (1899), 26; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 917.
- <sup>611</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 587 und 1177; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 444; **31** (1904), 549; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 297.
- <sup>612</sup>) Vergl. S. 426.
- <sup>613</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 911; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911.
- <sup>614</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 911; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911.
- <sup>615</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 1217.
- <sup>616</sup>) Compt. rend. **136** (1903), 1217.
- <sup>617</sup>) Compt. rend. **127** (1898), 911; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911.
- <sup>618</sup>) Vergl. S. 426 ff.
- <sup>619</sup>) Compt. rend. **132** (1901), 510; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 652.
- <sup>620</sup>) Gilb. Ann. **6** (1800), 260.
- <sup>621</sup>) A. Gehl. **5** (1806), 482.
- <sup>622</sup>) Phil. Trans. **1808**, 353; **1810**, 55.
- <sup>623</sup>) Lieb. Ann. Suppl. **6** (1868), 346.
- <sup>624</sup>) Z. physik. Chem. **5** (1890), 467.
- <sup>625</sup>) Z. Elektroch. **5** (1898/1899), 139.
- <sup>626</sup>) Z. anorg. Chem. **25** (1900), 430.
- <sup>627</sup>) Ber. **34** (1901), 2604.
- <sup>628</sup>) Compt. rend. **133** (1901), 713; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 425.
- <sup>629</sup>) Z. Elektroch. **6** (1900), 477, 485 und 493.
- <sup>630</sup>) Compt. rend. **133** (1901), 715; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 423.
- <sup>631</sup>) Compt. rend. **133** (1901), 771; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 427; Arch. néerl. [2] **6** (1902), 493.
- <sup>632</sup>) Compt. rend. **133** (1901), 803; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 714.
- <sup>633</sup>) Compt. rend. **144** (1907), 790.

- <sup>634</sup>) Vergl. S. 444.
- <sup>635</sup>) Compt. rend. **134** (1902), 569, 1083, 1549 und 1552; **135** (1902), 1284; **138** (1904), 657, 939 und 1299; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1190, 1195, 1198 und 1203; **29** (1903), 443; **31** (1904), 1008, 1012 und 1015; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 5; Ber. **37** (1904), 2086, 2395 und 2540.
- <sup>636</sup>) Compt. rend. **134** (1902), 569; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1190; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 5.
- <sup>637</sup>) Lieb. Ann. **107** (1858), 112.
- <sup>638</sup>) Lieb. Ann. **107** (1858), 113; **137** (1866), 369.
- <sup>639</sup>) J. prakt. Chem. **95** (1865), 424.
- <sup>640</sup>) Ber. **22** (1889), 186.
- <sup>641</sup>) Bull. Soc. Chim. [2] **47** (1887), 306.
- <sup>642</sup>) Chem. News **58** (1888), 215.
- <sup>643</sup>) Ber. **23** (1890), 2652.
- <sup>644</sup>) Lieb. Ann. **103** (1857), 218.
- <sup>645</sup>) Lieb. Ann. **143** (1867), 123.
- <sup>646</sup>) Ann. Chim. Phys. [5] **20** (1880), 5.
- <sup>647</sup>) Compt. rend. **134** (1902), 1083; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1203.
- <sup>648</sup>) Compt. rend. **135** (1902), 1284; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 443.
- <sup>649</sup>) Compt. rend. **134** (1902), 569 und 1549; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 10; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1190 und 1195.
- <sup>650</sup>) Vergl. S. 369.
- <sup>651</sup>) Compt. rend. **134** (1902), 1552; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 13; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1198.
- <sup>652</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), 5.
- <sup>653</sup>) Vergl. S. 385.
- <sup>654</sup>) Lieb. Ann. **97** (1856), 266; **127** (1863), 257.
- <sup>655</sup>) Compt. rend. **45** (1857), 163; Ann. Chim. Phys. [3] **67** (1863), 435.
- <sup>656</sup>) Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), 5.
- <sup>657</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 657, 939 und 1299; Ber. **37** (1904), 2086, 2395 und 2540; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1008, 1012 und 1015.
- <sup>658</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 657; Ber. **37** (1904), 2086; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1008.
- <sup>659</sup>) Compt. rend. **134** (1902), 705.
- <sup>660</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 1299; Ber. **37** (1904), 2540; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1015.
- <sup>661</sup>) Compt. rend. **138** (1904), 939; Ber. **37** (1904), 2395; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1012.
- <sup>662</sup>) Compt. rend. **110** (1890), 469; Bull. Soc. Chim. [3] **4** (1890), 257.
- <sup>663</sup>) Ann. Chim. Phys. **51** (1832), 585.
- <sup>664</sup>) Lieb. Ann. **185** (1877), 296; **200** (1880), 302.
- <sup>665</sup>) Bull. Acad. Méd. [3] **24** (1890), 738.
- <sup>666</sup>) Bull. Acad. Méd. [3] **31** (1894), 298.
- <sup>667</sup>) Compt. rend. **115** (1892), 988; J. Pharm. Chim. [6] **2** (1895), 58; Ann. Chim. Phys. [7] **7** (1896), 112.
- <sup>668</sup>) Thèse de doctorat en Médecine, 1856.

- 669) Bull. Acad. Méd. [3] 31 (1894), 249.  
 670) Compt. rend. 115 (1892), 82; Ann. Chim. Phys. [7] 5 (1895), 568.  
 671) Vergl. S. 360.  
 672) Compt. rend. 120 (1895), 966; Bull. Soc. Chim. [3] 13 (1895), 973;  
 Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 141.  
 673) Compt. rend. 135 (1902), 1085; Bull. Soc. Chim. [3] 29 (1903), 434.  
 674) Compt. rend. 135 (1902), 1278; Bull. Soc. Chim. [3] 29 (1903), 437.  
 675) Compt. rend. 138 (1904), 936; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 1001.  
 676) Compt. rend. 137 (1903), 600; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 729.  
 677) Vergl. S. 481.  
 678) Compt. rend. 137 (1903), 773; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 735;  
 Ann. Chim. Phys. [8] 2 (1904), 433.  
 679) Compt. rend. 126 (1898), 1689.  
 680) Compt. rend. 133 (1901), 767; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 420.  
 681) Compt. rend. 137 (1903), 363; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 714;  
 Ann. Chim. Phys. [8] 8 (1906), 74.  
 682) Vergl. S. 328 ff.  
 683) Compt. rend. 137 (1903), 1198; Ann. Chim. Phys. [8] 1 (1904), 145;  
 Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 997.  
 684) Recherches physico-chimiques II (1811), 125.  
 685) Lieb. Ann. 141 (1867), 273.  
 686) Ber. 1 (1868), 232.  
 687) Ber. 15 (1882), 1242.  
 688) Compt. rend. 116 (1893), 968; 125 (1897), 571.  
 689) Compt. rend. 140 (1905), 407.  
 690) Vergl. S. 430.  
 691) Vergl. S. 373.  
 692) Ann. Chim. Phys. [7] 24 (1901), 289.  
 693) Vergl. S. 466 ff.  
 694) Compt. rend. 134 (1902), 1539.  
 695) Compt. rend. 136 (1903), 144.  
 696) Compt. rend. 135 (1902), 1278; Bull. Soc. Chim. [3] 29 (1903), 437.  
 697) Compt. rend. 133 (1904), 936; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 1001.  
 698) Vergl. S. 465 ff.  
 699) Compt. rend. 137 (1903), 547; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 723.  
 700) Ann. Chim. Phys. [7] 24 (1901), 491.  
 701) Ann. Chim. Phys. [8] 10 (1907), 433.  
 702) Compt. rend. 144 (1907), 593.  
 703) Vergl. auch Revue gén. Chim. pure et appl. 7 (1904), 73 und 97.  
 704) A. W. Hofmann, Ber. 17 (1884), 752.  
 705) A. W. Hofmann, Ber. 20 (1887), 866.  
 706) Vergl. S. 442.  
 707) Vergl. S. 418.  
 708) Vergl. S. 419.