

in Isoeugenolphosphorsäure umwandelt und letztere durch Erhitzen der sauren Alkalialze in Isoeugenol überführt.

Darstellung von Doppelverbindungen aus Antimonlactat und Lactaten der Alkalien, Erdalkalien und Erdmetalle, derselben Firma (D.R.P. No. 98 939).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Doppelverbindungen des Antimonlactats mit Alkalien, Erdalkalien und Erdmetallen, dadurch gekennzeichnet, dass Antimonoxyd, vorzugsweise in frisch gefälltem Zustand, in die Lösung der Lactate des Alkalis, des Erdalkalis oder der Erdmetalle oder in milchsaure Lösungen unter nachheriger Zusetzung des Alkalis, Erdalkalis oder Erdmetalls eingetragen wird.

Darstellung von alkylirten Xanthinen aus 3, 7-Dimethylharnsäure, von derselben Firma (D.R.P. No. 99 122).

Patentansprüche: 1. Die Darstellung von 3, 7-Dimethyl-8-chlorxanthin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 3, 7-Dimethylharnsäure gemäss dem durch das Patent No. 86 562 geschützten Verfahren.

2. Erweiterung des durch das Patent No. 86 562 geschützten Verfahrens auf die Darstellung von alkylirten Xanthinen aus 3, 7-Dimethylharnsäure, darin bestehend, dass man in dem nach Anspruch 1 erhaltenen Halogenderivat mit oder ohne vorhergegangene Weiteralkylierung das Halogen mittels einer der bekannten Reductionsmethoden durch Wasserstoff ersetzt.

Darstellung von alkylirten Xanthinen aus Monoalkylharnsäuren, von derselben Firma (D.R.P. No. 99 123).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten alkylirter Xanthine gemäss dem durch das Patent No. 86 562 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man Phosphoroxychlorid auf Monoalkylharnsäuren einwirken lässt, bei welchen das durch die Zahl 9 in der Structurformel der Harnsäure (Ber. d. d. chem. Ges. 30, 557) gekennzeichnete Stickstoffatom nicht alkylirt ist.

2. Erweiterung des durch das Patent No. 86 562 geschützten Verfahrens auf die Darstellung von alkylirten Xanthinen aus monoalkylirten Harnsäuren, darin bestehend, dass man in den nach Anspruch 1 erhaltenen Halogenderivaten mit oder ohne vorhergegangene Weiteralkylierung das Halogen mittels einer der bekannten Reductionsmethoden durch Wasserstoff ersetzt.

3. Anwendung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens auf die Darstellung von (3)-Methyl-(8)-chlorxanthin und (7)-Methyl-(8)-chlorxanthin aus den entsprechenden Harnsäuren.

4. Anwendung des durch Anspruch 2 gekennzeichneten Verfahrens auf die Darstellung von (3)-Methylxanthin, (7)-Methylxanthin, (3)-Methyl-(7)-äthylxanthin und (3)-Methyl-(1, 7)-diäthylxanthin aus den entsprechenden Halogenderivaten.

5. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren dahin erweitert, dass man a) zwecks Gewinnung von Chloraaffein und Chlortheobromin das nach Anspruch 1 erhaltene (3)-Methylchlorxanthin oder (7)-Methylchlorxanthin bez. das (3)-Methylchlorxanthin noch methylirt und b) zwecks Gewinnung von (3)-Methyl-(7)-äthylchlorxanthin und (3)-Methyl-(1, 7)-diäthylchlorxanthin das nach Anspruch 1 erhaltene (3)-Methylchlorxanthin noch äthylirt.

6. Das durch Anspruch 2 gekennzeichnete Verfahren dahin erweitert, dass man zwecks Gewinnung von Theobromin [(3, 7)-Dimethylxanthin] und Caffein [(1, 3, 7-Trimethylxanthin] das nach Anspruch 2 bez. Anspruch 4 erhaltene (3)-Methylxanthin noch methylirt.

Farbstoffe.

Darstellung blaugrüner Farbstoffe der Triphenylmethanreihe aus o-Phtalaldehydsäure der Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Chartier (D.R.P. No. 98 863).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, darin bestehend, dass man die durch Condensation von Salzen der Phtalaldehydsäure mit tertiären Aminen und darauf folgende Alkylierung entstandenen Leukobasen oxydiert.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Berliner Bezirksverein.

Technischer Ausflug nach Rüdersdorf, Besichtigung der Cement-Fabrik von Guthmann und Jeserich und eines Bergsturzes am Donnerstag, 18. August 1898. —

Etwa 50 Herren und Damen begaben sich mittels Bahn nach Rüdersdorf, wo sie von dem Mitgliede des Bezirksvereines, Director der Cementfabrik Herrn Dr. P. Prüssing, empfangen wurden. Die kurze Zeit bis zum Beginn des Bergsturzes

gestattete leider nur einen ganz kurzen Überblick über die Fabrik, die 300 000 Säcke Cement im Jahre herstellt und der eine demnächst in Betrieb kommende, für 180 000 Säcke eingerichtete „neue“ Fabrik soeben angegliedert wird. Im Laboratorium führte Herr Dr. Prüssing einige Zerreiss- und Festigkeitsproben vor, sowie die Rohmaterialien der Fabrikation, deren Verlauf er in einem Vortrage kurz und klar schilderte.

Die Gesellschaft begab sich sodann zur Besichtigung des Bergsturzes an den Tiefbau.

Die Kalksteinfelsen werden in der Weise bergmännisch abgebaut, dass man in den Berg Stollen treibt und alles Gesteinsmaterial bis auf einzelne Pfeiler, auf denen der daraufstehende Berg ruht, zu ebener Erde absprengt. Sobald nun eine genügende Anzahl solcher Pfeiler vorhanden ist, werden dieselben durch viele fast gleichzeitig explodirende Sprengstoffpatronen zertrümmert. Der darüber befindliche Berg stürzt alsdann, seiner Stützen beraubt, mit grossem Getöse in sich zusammen.

Das Schauspiel war imposant.

Herrn Director Dr. Prüssing für seine liebenswürdigen Bemühungen um das Zustandekommen und vortreffliche Gelingen des Ausfluges bestens zu danken, ist angenehmste Pflicht.

1. September 1898.

Dr. Werner Heftter, Schriftführer.

Sächsisch-Thüringischer Bezirksverein.

Bericht über die Wanderversammlung am 3. Juli 1898 im neuen physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.

Nach eingehender Besichtigung der verschiedenen Abtheilungen des neuen physikalisch-chemischen Instituts unter Führung der Herren Dr. Wagner, Dr. Bredig und Dr. Luther versammelten sich die Theilnehmer gegen 12 Uhr im grossen Auditorium und nahm zunächst der stellvertretende Vorsitzende Herr Dr. Boessneck-Glauchau das Wort, um die anwesenden Mitglieder und Gäste, vor allem aber auch die zahlreich erschienenen Mitglieder des Sächsisch-Anhaltinischen Bezirksvereines, welche einer an sie ergangenen Einladung in liebenswürdiger Weise Folge geleistet hatten, zu begrüssen und Herrn Prof. Dr. Ostwald für die gütigst gewährte Erlaubniss zur Besichtigung seines Instituts und Überlassung des Hörsaals, sowie den genannten Führern den schuldigen Dank des Bezirksvereins zum Ausdruck zu bringen.

Herr Dr. Julius Wagner hielt alsdann den angekündigten Vortrag: „Über Titerstellung in der Jodometrie“.

Die Titerstellung der jodometrischen Lösungen durch die zu Lösungen verwendeten Stoffe — Jod, Natriumthiosulfat und arsenige Säure — ist theils unbequem, theils unsicher und man hat deshalb schon seit langer Zeit einen Ersatz gesucht, so zwar, dass man Oxydationsmittel anwande, um in saurer Jodkaliumlösung Jod in zu berechnender Menge zu erzeugen. Ausser dem von Volhard vorgeschlagenen Permanganat hat man Bromate, Jodate und Chromate hierzu verwendet. Eine vergleichende Prüfung dieser Mittel ergibt nun, dass Kaliumbromat, Kaliumjodat, Kaliumbijodat, Natriumbromat und Natriumjodat bei der Titerstellung Werthe geben, die unter einander auf 1% über-einstimmen. Selbstverständlich gilt dies nur für die reinsten Salze, die beim Umkristallisiren u. s. w. keine Aenderung des Titers zeigen. Die Handelspräparate sind zum Theil recht schlecht und dies gilt besonders, wie im Gegensatz zu Meineke betont werden muss, für das Kaliumbijodat. Hier schwankt der Fehler des Wirkungswertes von + 1,2 Proc. bis — 2,2 Proc.

Abweichend verhält sich das Kaliumbichromat. Dieses Salz ist so ausserordentlich leicht rein zu erhalten, zeigt aber gegenüber den genannten fünf Salzen einen um etwa 3% zu hohen Wirkungswert, wenn in salzsaurer Lösung gearbeitet wurde. In schwefelsaurer Lösung lagen die Werthe noch höher; sie betragen unter Umständen 6 bis 7% mehr, als aus den anderen Salzen berechnet.

Es ist demnach das Kaliumbichromat nur als Vergleichssubstanz zu verwenden und auch da nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen.

Die Ursache dieser Erscheinung konnte nachgewiesen werden. Ostwald hat vor etwa 10 Jahren gezeigt, dass für die Reaction: Bromsäure gegenüber Jodwasserstoff eine Reactionsbeschleunigung durch die Gegenwart geringer Mengen Chromsäure eintritt. Es lag nun nahe, auch für die Reaction: Luft gegenüber Jodwasserstoff eine Reactionsbeschleunigung durch die Chromsäure zu vermuten. Die Ursache des höheren Wirkungswertes des Bichromates liegt also in der bei Gegenwart von Chromsäure merkbare Mengen Jod liefernden Reaction zwischen Luft und Jodwasserstoff. Wendet man Lösungen an, die vorher durch Einleiten von Kohlensäure luftfrei gemacht waren, so verschwindet die Anomalie, das Bichromat hat nun denselben Wirkungswert wie die anderen Salze. Wie das Kaliumbichromat verhält sich auch das Ammoniumbichromat.

Über die Ursache der durch Chromsäure hervorgerufenen Reactionsbeschleunigung lassen sich zwar Vermuthungen hegen, aber sie bedürfen noch der experimentellen Prüfung.

Beiläufig sei erwähnt, dass es überflüssig ist, das Bichromat zum Schmelzen zu erhitzen, wenn man es vorher pulvert und trocknet.

Es folgt der mit Demonstrationen verbundene Vortrag von Dr. G. Bredig über

Darstellung colloidaler Metalllösungen durch elektrische Zerstäubung.

Der Begriff der Colloide wurde zuerst von Graham aufgestellt. Er verstand darunter Körper, welche im Gegensatz zu anderen in Wasser gelösten Stoffen, den „Krystalloiden“, in Wasser nicht (oder nur sehr langsam) zu diffundiren vermögen. Ferner hat sich gezeigt, dass solche „colloidale“ oder „Pseudolösungen“ im Gegensatz zu den gewöhnlichen eine äusserst kleine Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels zeigen, dass somit ihr osmotischer Druck sehr klein ist und die Trennung der colloidalen Stoffe vom Lösungsmittel nur eine verschwindend kleine Arbeit erfordert. Die Colloide spielen in der Physiologie, in der Gerberei und Seifenindustrie u. s. w. eine wichtige Rolle.

Die Colloide haben nun noch eine besondere Eigenthümlichkeit, dass sie durch Zusatz gewisser Stoffe, besonders durch Elektrolyte, zum Gerinnen gebracht bez. ausgefällt und ev. unlöslich werden. Es sei

hier nur an die dem Arzte wohlbekannte Gerinnung der Eiweissstoffe durch Säuren erinnert oder an die Ausfällung des colloidalen As_3S_3 durch Säure oder Salzzusatz. Häufig erleidet hierbei das Colloid eine langsame Umwandlung, durch die es unlöslich wird, wie zum Beispiel die beim Aufschliessen der Silicate erhaltene colloïdale Kieselsäure beim Eindampfen mit Salzsäure¹⁾, oft auch vermag das ausgefällte Colloid in reinem Wasser wieder in Lösung zu gehen, und der Anfänger in der analytischen Chemie macht daher sehr oft die unliebsame Erfahrung, dass besonders die colloïd ausfallenden Schwefelmetalle zuerst bei Gegenwart des Fällungsmittel sich gut abfiltriren lassen, sobald aber das Auswaschen mit reinem Wasser beginnt, als opalisirende Flüssigkeit durch das Filter zu gehen auffangen.

Diese Eigenschaft, durch Zusatz von Elektrolyten, also Salzen, Säuren und Basen, ausgefällt zu werden, haben die Colloide mit den feinen Suspensionen, besonders mit den Aufschlämmungen des Kaolins in Wasser gemein, und Bodländer²⁾ hat u. a. gezeigt, dass äquivalente Lösungen der meisten Säuren cet. par. um so schneller die Sedimentirung des Kaolins herbeiführen, je grösser ihre elektrische Leitfähigkeit ist, während Nichtelektrolyte unwirksam sind³⁾). Diese eigenthümliche Wirkung der Elektrolyte spielt auch bei geophysischen Sedimentirungsprozessen eine Rolle und Spring³⁾ führte die Deltabildung an der Mündung der Flüsse darauf zurück, dass der feine Schlamm, der im Flusswasser suspendirt ist, durch den Salzgehalt des hinzukommenden Meerwassers

¹⁾ Näheres vergl. Ostwald, Die wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie. 2 Aufl. S. 24. Nernst, Theoret. Chem. S. 325.

²⁾ Göttinger Nachr. 1893, 267.

³⁾ Der Vortragende sucht diese auch für die Technik nicht unwichtige Klärungerscheinung in folgender Weise zu deuten: Besitzen die Körnchen einer Suspension eine kleinere Dielektrizitätskonstante als das Wasser, so müssen sie bei Zusatz von Ionen, welche im Wasser ein elektrostatisches Feld erzeugen, ausfallen. Denn in einem solchen Felde werden stets solche möglichen Verschiebungen des die geladenen Ionen umgebenden Mediums eintreten, welche dessen Dielektrizitätskonstante vergrössern, d. h. in unserem Falle wird sich das Wasser mit dem gelösten Elektrolyten von der Suspension trennen. (Vergl. Nernst u. Drude, Z. physik. 15, 79.) Dagegen werden bei Zusatz eines Nichtelektrolyten die suspendirten Theilchen sich mit einer gewissen elektrischen Ladung gegen das Lösungsmittel gegenseitig abstoßen und gleichmässig im Raume verteilen, soweit es die Gravitation gestattet. (Vergl. Coehn, Wiedemann's Ann. 64, 217.) Ferner kommen für diese Sedimentirung wohl auch noch Adsorptions- und Oberflächenspannungsverhältnisse in Betracht.

³⁾ Naturwiss. Rundschau 1887, 1896.

wie in Bodländer's Kaolinversuchen sedimentirt wird. Dieselben Sedimentirungerscheinungen wie bei Kaolin durch Zusatz von Elektrolyten haben S. E. Linder und H. Picton⁴⁾ bei colloidalen Arsensulfatlösungen und neuerdings E. v. Meyer und Lottermoser⁵⁾ an den von Carey Lea entdeckten colloidalen Silberlösungen gefunden und ebenfalls einen Parallelismus zwischen Sedimentirungsvermögen und elektrolytischem Dissociationsgrad des Zusatzes festgestellt. In dieser Beziehung also verhalten sich Suspensionen und colloïdale „Lösungen“ gleich.

Ferner haben Linder und Picton und Coehn⁶⁾ neuerdings gezeigt, dass die Colloide bei der Elektrolyse nach der Anode, seltener nach der Kathode wandern und das Gleiche auch für gewöhnliche Suspensionen in Wasser dargethan.

Alle diese Beziehungen machen es neben den später zu besprechenden optischen Verhältnissen wahrscheinlich, dass wir es in den colloidalen „Lösungen“ mit Stoffen zu thun haben, welche an der Grenze zwischen homogenen Systemen (Lösungen) und heterogenen Systemen (Suspensionen) stehen.

Besonderes Interesse erregten die in letzter Zeit hergestellten colloidalen Metalllösungen. So war es bereits Faraday gelungen, durch Reduction von Goldchloridlösung mit Phosphor rothe und blaue Flüssigkeiten darzustellen, welche metallisches Gold enthielten, neuerdings hat Szigmondy⁷⁾ durch Reduction mit Formaldehyd sehr haltbare colloïdale Goldlösungen mit interessanten Eigenschaften und Beziehungen zum Cassiuspurpur und Rubinglas hergestellt, welche er im Gegensatz zu Faraday als Lösungen von metallischem Gold betrachtet. Carey Lea, Barus und Schneider sowie v. Meyer und Lottermoser haben colloïdale Lösungen von Silber untersucht, der letztere hat sogar solche von Quecksilber hergestellt, welche zweifellos auch pharmaceutisches Interesse besitzen.

Alle bisherigen colloidalen Lösungen sind aber mit Hilfe von chemischen Reduktionsmitteln wie Eisensulfat, Formaldehyd, Stannosalzen u. s. w. hergestellt, welche nicht leicht vollständig wieder zu entfernen sind. Umsomehr dürfte wohl eine vom Vortragenden gefundene elektrische Darstellungsmethode solcher Flüssigkeiten Be-

⁴⁾ Journ. of. chem. Soc. 1895, 63.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 56, 241.

⁶⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 4, 63. Journ. of chem. Soc. 1892.

⁷⁾ Lieb. Ann. 301, 29. Ztschr. f. Elektrochem. 4, 514, 546.

achtung verdienen, bei welcher keinerlei chemische Reductionsmittel, sondern nur die zerstäubende Wirkung elektrischer Entladungen zwischen Metallelektroden unter Wasser angewandt wird.

Schon Hittorf hat gezeigt, dass Platin-kathoden bei Entladungen in Vacuumröhren eine Zerstäubung ihres Materials erleiden. Ebenso hat Faraday schon im elektrischen Lichtbogen in Luft zwischen Golddrähten schön gefärbte Zerstäubungsbeschläge metallischen Goldes erhalten. Ferner hat Haber⁸⁾ gezeigt, dass Metallelektroden bei hohen Stromdichten ihre Oberfläche vergrössern und schwammig werden. Der Vortragende bildet nun den elektrischen Lichtbogen unter Wasser zwischen zwei Golddrähten (30 bis 40 Volt, 6 bis 10 Amp.) und erhält so durch Zerstäubung der Kathode je nach Umständen (Zusatz einer Spur KOH ist sehr förderlich) prächtig purpurrothe oder dunkelblaue goldhaltige Flüssigkeiten, welche sich bei monatelangem Stehen (auch über Quecksilber) nicht entfärben, durch Papier oder Pukall'sche Thonzellen klar filtriren lassen und beim Zusatz von Säuren, Salzen, Kalilauge u. s. w., sowie beim Eintrocknen oder Gefrieren metallisches Gold als unlösliches blauschwarzes Pulver fallen lassen, das beim Reiben schönen Goldglanz annimmt. Wird die rothe Flüssigkeit, deren Farbe der des Rubinglases sehr ähnlich ist, durch elektrolytische Zusätze gefällt, so geht sie gerade so wie die von Szigmondy chemisch hergestellten „Goldlösungen“ zuerst in eine blaue Flüssigkeit über. Bei der Elektrolyse scheidet sich das Metall wie andere Colloide als schwarzer Schlamm an der Anode ab. Dagegen wird die rothe Flüssigkeit durch Nicht-elektrolyte wie Alkohol, Aceton, Zucker, Harnstoff etc. nicht gefällt, durch NH₃ nur sehr langsam. Zusatz von Gelatine verhindert die Fällung des Goldes durch Elektrolyte und durch Gefrieren. Fällt man die Gelatine mit Alkohol, so reisst sie als Lack das Gold mit nieder. Mit der Gelatine geht das so gefällte Gold in Wasser auch wieder in Lösung.

In der goldhaltigen Zerstäubungsflüssigkeit siedeln sich mit Vorliebe Pilzcolonien (*Penicillium*, Bakterien u. s. w.) an, wie auch schon Szigmondy bei seinen Präparaten fand. Diese Organismen häufen das Gold auf ihrer Oberhaut an, ohne es zu incorporiren, wie mir der Botaniker Herr

Swingle mittheilt. Vielleicht bilden auf ähnliche Weise die Schaalthiere u. s. w. aus dem colloidalen Kalkcarbonat und der Kieselsäure des Meeres ihre Gehäuse.

Ebenso gibt der elektrische Lichtbogen unter Wasser zwischen Silber- und Platindrähten filtrirbare colloïdale, tiefbraune metallhaltige klare Flüssigkeiten, welche das Licht schon bei äusserst geringem Metallgehalt fast völlig absorbiren (das Lichtabsorptionsvermögen der Metalle ist bekanntlich nach Drude sehr gross) und ihren Metallgehalt beim Zusatz von Elektrolyten und beim Gefrieren fallen lassen. Die grünbraune Silberflüssigkeit, welche bei sehr starker Verdünnung Rheinweinfarbe zeigt (man färbt Glas mit Silber gelb⁹⁾), ähnelt der von E. v. Meyer und Lottermoser chemisch dargestellten Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man die mit Fe SO₄ hergestellte kaffeebraune Modification des colloidalen Silbers mit sehr verdünnten Säuren versetzt. Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass Quecksilber ebenfalls unter Wasser im Lichtbogen zu einer grauen Flüssigkeit zerstäubt (im Petroleum des Quecksilberunterbrechers zu einer grauen Salbe), die aber doch nicht die feine Structur der von Lottermoser neuerdings chemisch hergestellten colloidalen Quecksilberlösung hat, da sie sich im Gegensatz zu den Zerstäubungen von Au, Pt und Ag nach einigen Stunden entfärbt und Quecksilberschlamm absetzt. Blei und Zink zerstäuben unter Wasser ebenfalls, aber nur zu feinem Pulver, das sich sehr bald oxydirt, wie bereits Tichomiroff und Lidoff gefunden haben. Thallium gibt im Lichtbogen unter Wasser Thalliumhydroxydlösung, so dass hierin vielleicht eine bequeme Darstellungsmethode der letzteren gegeben ist.

Die rehbraune „Platinlösung“ gibt mit H₂O₂, Sauerstoffentwicklung, wie feines Platinmohr, die grünbraune Silberflüssigkeit dagegen nicht. Letztere reagirt auch nicht alkalisch auf Lackmus zum Unterschied vom Silberoxyd. Bei der Elektrolyse scheiden auch diese Flüssigkeiten ihr Metall als Schlamm an der Anode ab.

Die durch elektrische Zerstäubung erhaltenen colloidalen tiefgefärbten Flüssigkeiten (Ag, Pt, Au) wurden auf Anregung des Vortragenden von einem im Mikroskopiren kleinster Gegenstände sehr geübten Beobachter, Herrn Swingle, in dankenswerther Weise mikroskopisch untersucht und in keinem Falle heterogene Theilchen

⁸⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 16, 448, ebenso Brugnatelli, Poggendorff, de la Rive.

⁹⁾ Vergl. Förster, Ztschr. f. Elektrochemie 4, 547. Szigmondy, Dinglers Journ. 1897.

entdeckt, während man bei der angewandten Vergrösserung noch Theilchen von der Grössenordnung der Lichtwellen ($0,5 \mu$) hätte entdecken können. Trotzdem ist der Vortragende der Ansicht, dass es sich hier um heterogene Systeme feinster Structur handelt, was er dadurch beweist, dass intensives Bogen- oder Sonnenlicht in diesen im durchfallenden Lichte völlig klaren Flüssigkeiten einen diffusen Lichtkegel erzeugt, welcher zum Unterschiede von fluorescierenden klaren Flüssigkeiten nahezu völlig polarisiertes Licht bei der Untersuchung mit dem Nicol'schen Prisma aufwies. Es handelt sich hier also um dieselben Erscheinungen an Wasser- und Staubnebeln, die nach Clausius, Tyndall, Soret, Brücke u. A. die prachtvollen Farben des Himmelsblau, der Abenddämmerung, besonders zur Zeit der vulcanischen Krakataua-Ausbrüche (Kiessling) sowie die Farbe der Seen¹⁰⁾ und des Meeres, kurz die Farbe fein getrübter Medien hervorrufen. Dieselben Polarisationserscheinungen des diffusen Lichtes hat der Vortragende übrigens auch in den auf chemischem Wege von Szigmondy, v. Meyer und Lottermoser erhaltenen Gold-, Silber- und Quecksilberflüssigkeiten beobachtet, ebenso auch Linder und Picton in ihrer vortrefflichen Untersuchung über die Colloide, besonders bei As_2S_3 .

Da es sich also bei den vom Vortragenden vorgezeigten elektrischen Kathodenzerstäubungen in Wasser anscheinend um Suspensionen handelt, deren Korngrösse die sogenannte Grössenordnung der Moleküle ($0,001 \mu$) nur um ungefähr das Tausendfache übertrifft, oder sich mit andern Worten einer Grössenordnung nähert, in der nach Ostwald¹¹⁾ die Materie andere Eigenschaften als im gewöhnlichen Zustande besitzt, so dürfte ein weiteres Studium derselben und der ihnen offenbar nahe verwandten, chemisch hergestellten Pseudolösungen einiges Interesse bieten, zumal da Guthrie und kürzlich Rothmund¹²⁾ beobachtet haben, dass unmittelbar vor dem Heterogenwerden eines Gemisches zweier mischbaren Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Lösungstemperatur eine feine Opalescenz auftritt, welche an das bekannte Aussehen der Pseudolösungen erinnert.

Für den Mechanismus der Kathodenzerstäubung und der damit verbundenen elektrischen Entladung im elektrischen Bogen

¹⁰⁾ Vergl. Tyndall, die Wärme. Abegg, Naturwiss. Rundschau 1898.

¹¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 22, 289; Grundriss S. 67.

¹²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 26, 446.

ist neben der reinen Hitzwirkung desselben bei Verdampfung des Metalls vielleicht noch die interessante von Lenard und Wolff¹³⁾ festgestellte Erscheinung zu berücksichtigen, nach welcher gewisse Metalle und auch andere Stoffe im ultravioletten Lichte des elektrischen Bogens äusserst fein zerstäuben und nach Hallwachs, Hertz und Arrhenius elektrostatische Ladungen zerstreut werden.

Der Vortragende wurde erst nach Auffindung der von ihm vorgeführten Zerstäubungerscheinungen unter Wasser auf eine ältere russische Mittheilung von Tichomiroff und Lidoff aufmerksam, welche ebenfalls die zerkleinernde Wirkung des Lichtbogens unter Wasser beschreiben. Sie¹⁴⁾ haben aber die vom Vortragenden gefundenen Pseudolösungen nicht beschrieben.

Zum Schluss sprach Herr Dr. R. Luther

„Ueber die Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes für die analytische Chemie.“

Aus theoretischen Gründen muss man annehmen, dass keine Reaction vollständig bis zum Ende verläuft. Immer bleibt ein mehr oder weniger grosser Rest der ursprünglichen Stoffe übrig. Da es für die quantitative Analyse — sowohl Fällungs- als auch Maassanalyse — wesentlich ist, dass die von ihr benutzten Reactionen möglichst vollständig verlaufen, so ist die Frage nach den Bedingungen der Vollständigkeit für die analytische Chemie von grosser Bedeutung. Beantwortet wird diese Frage durch das sogenannte Massenwirkungsgesetz.

Für den speciellen Fall einer Fällung sagt das betreffende Gesetz aus, dass in der über dem Niederschlag stehenden Lösung das Product der Concentrationen der fällenden Bestandtheile constant (unabhängig von der ursprünglichen Menge) sein muss. Im Falle, dass etwa $BaSO_4$ gefällt wird, muss in der über dem $BaSO_4$ stehenden Flüssigkeit das algebraische Product aus der Concentration des Baryts und der Concentration des Sulfats constant sein. Da es irrelevant ist, welches Barytsalz und welches Sulfat man verwendet, so kann man — indem man sich der Nomenclatur der elektrolytischen Dissociationstheorie bedient — das Massenwirkungsgesetz für diesen Fall auch folgendermaassen aussprechen: über dem $BaSO_4$ -Niederschlag muss das Product der Concentrationen des Ba -Ions und des SO_4 -Ions constant sein. Diese Constante — von Ostwald Löslich-

¹³⁾ Wied. Ann. 37, 443.

¹⁴⁾ Wied. Beibl. 8, 232.

keitsproduct genannt — ist das wissenschaftliche Charakteristikum für die Löslichkeit des betreffenden Niederschlages. Sie ist um so grösser, je löslicher, um so kleiner, je schwerer löslich das betreffende Salz ist. Drückt man die Concentration in Grammmoleculargewichten pro Liter aus, so beträgt z. B. das Löslichkeitsproduct von KaClO_3 0,04, das von krystallisiertem BaSO_4 etwa 0,0000000001, von amorphem etwa 0,00000003. Sind die Lösungen des Barytsalzes und des Sulfats so verdünnt, dass nach dem Vermischen das Concentrationsproduct kleiner als das Löslichkeitsproduct ist, so fällt überhaupt kein BaSO_4 aus. Ist das Löslichkeitsproduct überschritten, so fällt so lange ein Niederschlag aus, bis das Concentrationsproduct gleich dem Löslichkeitsproduct geworden ist. Vergrössert man jetzt die Concentration des einen fällenden Ions (also entweder des Ba- oder des SO_4 -Ions), so ist wieder das Concentrationsproduct grösser geworden als das Löslichkeitsproduct und es fällt wieder BaSO_4 aus. Je mehr SO_4 -Ionen in der Lösung sind, um so weniger Ba-Ionen sind vorhanden und umgekehrt. Darauf basirt die allgemein bekannte analytische Vorschrift, stets einen Überschuss des Fällungsmittels anzuwenden. Der Überschuss muss um so grösser sein, je grösser an und für sich das Löslichkeitsproduct (d. h. die Löslichkeit) des Niederschlages ist.

Der Vortragende zeigt durch einige Versuche diese Löslichkeitsbeeinflussung. In einer gesättigten Lösung von KClO_3 entsteht sowohl durch eine Chloratlösung als auch durch eine Kaliumsalzlösung ein Niederschlag von KaClO_3 . Werden zwei so verdünnte Lösungen eines Ba-Salzes und eines Sulfats vermischt, dass das Löslichkeitsproduct noch nicht erreicht ist, so bleibt das Gemenge klar. Wohl aber entsteht ein Niederschlag, wenn man zur klaren Lösung entweder Ba-Salz oder Sulfatlösung hinzufügt.

Der Vortragende erläutert dann, dass umgekehrt infolge der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes durch zwangsläufige Veränderung der Concentration des einen fällenden Ions die Concentration des anderen zunehmen muss, dass mit andern Worten der Niederschlag sich lösen muss. Die Frage danach, wie in einer homogenen Lösung die Concentration eines Ions zu verringern ist, wird wieder durch das Massenwirkungsgesetz beantwortet in seiner speciellen Anwendung auf Gleichgewichtsverhältnisse von elektrolytisch gespaltenen Stoffen. Der Vortragende erläutert die Forderungen des Massenwirkungsgesetzes für diesen Fall und zeigt an einer

Kupferchloridlösung die Übereinstimmung zwischen Theorie und Thatsachen. Die blaugrüne Mischfarbe der Lösung röhrt einerseits von dem gelben undissoziierten CuCl_2 , andererseits vom blauen Cu-Ion her. Vom Concentrationsverhältniss dieser beiden färbenden Bestandtheile hängt die Nuance der Farbe ab. Alle Umstände, welche das Concentrationsverhältniss zu Gunsten des gelben CuCl_2 verschieben, machen den Farbenton grüner. Vergrössert man z. B. die Concentration der Cl-Ionen durch Zusatz von conc. Salzsäure oder Kaliumchloridlösung, so geht nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation zurück und die Lösung wird grün. Umgekehrt wird die Lösung blau beim Verdünnen, weil nach dem Massenwirkungsgesetz die Spaltung mit steigender Verdünnung zunimmt, die Concentration des gelben CuCl_2 also rascher abnimmt als die des blauen Cu-Ions. Ebenso wirkt ein Zusatz von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Das darin enthaltene Mercuri-ion verbindet sich mit dem Cl-Ion zu dem äusserst wenig dissociirten HgCl_2 , dadurch nimmt die Concentration der Cl-Ionen ab, und die Concentration der Cu-Ionen muss zunehmen.

Wie oben die Concentration der Cu-Ionen durch einen Überschuss von Cl-Ionen verringert wurde, so kann ganz allgemein bei jedem schwach dissociirten Elektrolyten die Concentration des einen Ions durch einen Überschuss des anderen verringert werden. Diese Concentrationsbeeinflussung ist um so stärker, je schwächer der ursprüngliche Elektrolyt von Hause aus dissociirt ist. Salze sind mit einigen Ausnahmen so stark dissociirt, dass die Concentrationsbeeinflussung im Allgemeinen nicht gross ist, schwach dissociirt sind die sog. schwachen Säuren, wie H_2S , H_2CO_3 , Phosphorsäure, Essigsäure und von den bekannten Basen das NH_4OH . Ausserordentlich schwach dissociirt sind endlich einige zusammengesetzte Radicale, wie etwa das Ferrocyanradical, das Silberammoniakradical und viele andere sogenannte komplexe Verbindungen. Bei diesen ist die Concentrationsbeeinflussung daher ausserordentlich gross. Redner demonstriert an der Hand der Fällung einer Magnesiumsalzlösung durch Ätzammoniak die einschlägigen Verhältnisse. Damit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ausfällt, muss das Product der Concentrationen der Mg- und OH-Ionen grösser als das Löslichkeitsproduct des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sein. Da Ammoniumhydroxyd nur schwach dissociirt, also nur relativ wenig OH-ionenhaltig ist, so muss man eine verhältnissmässig concentrirte Ammoniaklösung anwenden, um überhaupt eine Fällung zu erzwingen. Setzt man zur trüben

Flüssigkeit viel NH_4^+ -Ionen, etwa in Gestalt von NH_4Cl , so muss nach Obigem die Concentration der OH^- -Ionen stark abnehmen, das Löslichkeitsproduct des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist nicht mehr erreicht und der Niederschlag löst sich auf.

Auch an einem andern Beispiel demonstriert der Vortragende die Zurückdrängung der OH^- -Concentration durch NH_4^+ -Ionen. Phenolphthalein färbt sich bei Gegenwart einer gewissen OH^- -Ionconcentration intensiv roth. Nimmt man eine durch Ätzammoniak roth gefärbte Phenolphthaleinlösung, so wird sie durch Zusatz von NH_4Cl -Lösung entfärbt, weil jetzt die Concentration der OH^- -Ionen so weit vermindert ist, dass sie nicht mehr ausreicht, um Phenolphthalein roth zu färben. (Die NH_4Cl -Lösung war mit NH_3 versetzt, so dass sie deutlich darnach roch.)

Ganz analog kann die Dissociation einer schwachen Säure (in Säureion und Wasserstoffion) durch Gegenwart einer starken Säure oder des Neutralsalzes der schwachen Säure zurückgedrängt werden. Bei Essigsäure z. B. nehmen in erstem Fall die spezifischen Acetateigenschaften, im zweiten Fall die specifischen Säureeigenschaften stark ab. Auf der ersten Erscheinung beruht z. B. die Löslichkeit der Salze schwacher Säuren (z. B. Baryumphosphat, Silberacetat u. s. w.) in starken Säuren, auf der zweiten etwa die Unlöslichkeit des Zinksulfids in Essigsäure bei Gegenwart eines Acetats.

Dieser Unterschied der „Acidität“ einer schwachen Säure — einmal für sich, das andere Mal bei Gegenwart eines Neutralsalzes — demonstriert der Vortragende an der Essigsäure. Methylorange wird bei Gegenwart einer gewissen Wasserstoffionenconcentration roth gefärbt. Setzt man zu einer durch Essigsäure roth gefärbten Lösung von Methylorange eine Lösung von Natriumacetat, so wird die Flüssigkeit gelb, trotzdem die Natriumacetatlösung zuvor mit Essigsäure stark angesäuert war.

Zum Schluss erläutert der Vortragende noch, dass die Löslichkeit (das Löslichkeitsproduct) nicht nur von Salz zu Salz verschieden ist, sondern auch bei derselben Substanz je nach der Gestalt, in der der Niederschlag ausfällt, verschieden sein kann. Die amorphen Formen sind in der Regel leichter löslich als die krystallinischen, so löst sich z. B. gelatinöses, frisch aus verdünnten Lösungen gefälltes Ca CO_3 leicht in der Kälte in Salmiaklösung auf, was krystallinisches nicht thut. Kann ein Niederschlag in verschiedenen Formen auftreten, so bildet

sich fast immer — wie Ostwald betont hat — zuerst die wenigst stabile, löslichste Form, die allmählich mehr oder minder rasch in die schwerer löslichen stabileren Formen übergeht. Auf dieser Eigenthümlichkeit basirt wahrscheinlich z. B. die Löslichkeitsanomalie des Nickel- und Kobaltsulfids. Sogar wenn der Niederschlag krystallinisch auftritt, ist die Löslichkeit noch nicht genau definiert: sie hängt von der Korngrösse ab und ist um so grösser, je kleiner das Korn ist. Diese Verschiedenheit beruht auf dem Vorhandensein der sog. Oberflächenenergie. Je feiner zertheilt ein und dieselbe Menge eines Stoffes ist, um so grösser ist seine Oberfläche und dementsprechend seine Oberflächenenergie. Aus theoretischen Gründen hat ceteris paribus ein Körper mit grösserer Energie auch eine grössere Löslichkeit, eine gesättigte Lösung, die gleichzeitig mit grossen und kleinen Krystallen in Berührung ist, wird in Bezug auf die grossen über-, in Bezug auf die kleinen Krystalle untersättigt sein. Die kleinen werden sich auflösen, die grossen wachsen. Die Gesamtoberfläche nimmt, wie es die Theorie verlangt, ab. An einem von Prof. Ostwald angegebenen Modell zeigt der Vortragende dieses Wachsen eines grossen Körpers auf Kosten eines kleinen unter dem Einfluss der Oberflächenenergie. Zwei Seifenblasen werden durch ein Rohr verbunden und nach kurzer Zeit sieht man, wie die kleine Blase die grosse aufbläst und dabei selbst an Umfang abnimmt. Das praktische Resultat dieser letzten Erläuterungen ist das, dass man ceteris paribus Niederschläge durch Stehenlassen verbessern kann. Leichter lösliche, schlecht filtrirbare, amorphe und fein krystallinische Körper gehen mit der Zeit in schwerer lösliche, gut filtrirbare, grobkrystallinische über.

Die Vorträge gaben Anlass zu lebhaftem Gedankenaustausch. An der Discussion beteiligten sich die Herren Geheimrath Prof. Dr. Volhard-Halle, Prof. Dr. Wolff-Jena, Dr. Boessneck-Glauchau, Dr. Körner-Freiberg u. A. m.

Nachdem Herr Dr. Boessneck den Herren Vortragenden für die lehrreichen und interessanten Darbietungen den Dank der Versammlung ausgesprochen und der inzwischen eingetroffene Vorsitzende Herr Prof. Dr. v. Cochenhausen noch einige geschäftliche Mittheilungen gemacht hatte, begab sich die Mehrzahl der Theilnehmer zu leblicher Stärkung und einem gemütlichen Beisammensein nach dem Guttenbergkeller des Buchhändlerhauses.

Die nächste Wanderversammlung wird voraussichtlich Ende October in Meissen abgehalten werden.

G.