

die Hauptmenge der Ceritoxyde durch Natrium-sulfat abzuscheiden.

Herr Dr. C. R. Böhm nimmt an, dass von seiner Chromsäuremethode in der Technik umfangreich Gebrauch gemacht wird. Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschliessen. Herr Dr. Böhm gewinnt weiter aus 80 kg Ceriumrohoxalat nach 2-jähriger Arbeit 8 g Praseodymoxyd. Sieht man von dem Geldwerthe der 2000 Krystallisationen ab, so haben obige 80 kg Oxalat sicher 150 Mark gekostet. Dafür sind aber 30 g Praseodymoxyd erhältlich, das heute eine Pariser Firma in einer Reinheit in den Handel bringt, die den besten Schottländer'schen Präparaten die Waage hält. Das Cerium gewinnt Herr Dr. Böhm durch zehnmaliges Umkrystallisiren rein, während meines Wissens in der Technik Thorium von Cer, Cer von Didym durch einmalige quantitative Fällung

getrennt werden. Soweit mir bekannt, sind die Methoden in allen Betrieben ähnliche. So zum Beispiel würde die von Muthmann angeführte Zinkoxydmethode bei richtiger Anwendung mit einer Fällung Cer von Didym ganz vollständig zu trennen gestatten. Auffallend ist die Angabe, dass die Yttererde stärker basisch sind, als Didym und beim Fractioniren beim Lanthan bleiben, während tatsächlich Erbium und Ytterbium vor dem Didym nach dem Oxydverfahren fast quantitativ gefällt werden können.

In den Monacitoxyden 24 Proc. Lanthan nachzuweisen dürfte anderen Chemikern auch nicht gelingen.

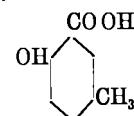
Dass die Fabrikanten aus den Phosphatlauge Carbonate bez. Hydrate ausfallen, dürfte auch nicht stimmen, solche können vielmehr nur auf Umgewegen erhalten werden.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. Vom 22. April 1902.

Vortrag des Herrn Prof. R. Wegscheider: Einfluss der Constitution auf die Affinitäts-constanten organischer Säuren. Der Vortragende erklärt zunächst den Begriff der Affinitäts-constante. Nach der Theorie von Arrhenius sind es die Ionen, welche die Leitfähigkeit einer gelösten Substanz bedingen. Eine Säure SH — S bedeute einen beliebigen Säurerest — zerfällt in Lösung in das negative Ion S und das positive H. Doch nur ein Bruchtheil der Moleküle ist in dieser Weise gespalten, der Rest ist undissoziirt. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den dissociirten und undissoziirten Molekülen. Es muss also nach dem Massenwirkungsgesetz, wenn wir mit c die Concentration der Ionen, mit c_1 die der undissoziirten Moleküle bezeichnen, das Verhältniss $\frac{c^2}{c_1}$ constant sein. Diese Gleichung kann leicht auf eine andere Form gebracht werden, aus der sich dann die Constante mit Hülfe der molecularen Leitfähigkeit bei verschiedener Concentration berechnen lässt. Wegen ihrer Kleinheit multiplicirt man die Constante gewöhnlich mit 100 und bezeichnet sie dann als Affinitätsconstante. Es kommt ihr grosse chemische Wichtigkeit zu, da die gemeinsamen Reactionen der Säuren, wie Verseifung etc., als Reactionen der Wasserstoffionen aufzufassen sind. Da jene Säure wirksamer sein wird, die mehr dieser Ionen in Lösung enthält, und mit ihrer Zahl gleichzeitig die Constante der Säure wächst, so ist die Affinitätsconstante ein Maass für die Stärke der Säure. Es herrscht daher eine naturgemäße Beziehung zwischen der Constitution der Säure und ihrer Constante. Ostwald formuliert diesen Zusammenhang so, dass er sagt: Der Eintritt gleicher Substituenten in das Molekül einer Säure erhöht, resp. erniedrigt ihre Affinitäts-constante in gleichem Verhältniss. Geht z. B. die Benzoësäure, deren Constante 0,006 ist, in die m-Toluylsäure mit der Constante 0,005 über, so ist das Verhältniss der Constanten 0,85. Das

gleiche Verhältniss besteht zwischen den Constanten der Salicylsäure 0,102 und der Oxytoluylsäure



0,084. Es ist hier 0,82. Der Vortragende zeigt nun, dass die Regel von Ostwald nur auf den Vergleich von Carbonsäuren unter einander, nicht etwa mit Phenolen etc. anzuwenden ist, aber auch bei dieser Beschränkung nicht Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben kann. Bei den Mono-carbonsäuren zeigen insbesondere die Pyridincarbonsäuren, die ungesättigten und stereoisomeren Säuren völlige Anomalie. Ferner beeinflussen sich auch die Substituenten gegenseitig. Immerhin gilt diese Regel für ein grosses Gebiet. Der Vortragende belegt dies mit zahlreichen, interessanten Beispielen. Er zeigt ferner, wie dieses Gesetz zur Entscheidung von Constitutionsfragen benutzt werden kann, so bei dem sauren Ester der 4-Oxy-Phtalsäure, der Camphersäure u. s. w. — Bei Dicarbonsäuren müssen die Constanten der beiden Carboxyle, wobei auch ihrem gegenseitigen Einfluss Rechnung zu tragen ist, addirt werden, um zu ihrer Affinitätsconstante zu gelangen. Auch hier ergibt sich in den meisten Fällen Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen. Anomalien zeigen namentlich die dialkylirten Malon- und Bernsteinsäuren, die stereoisomeren Säuren, wo immer nur bei einer Form die gefundene Constante mit der berechneten übereinstimmt, die andere abweicht, und die aromatischen Säuren mit den Stellungen 1, 2, 3 und 1, 2, 6. Der Vortragende sucht dies durch die räumliche Anordnung der Atome zu erklären.

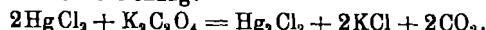
Th. Z.

Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 4/17. April 1902.

N. N. Beketow spricht über die Stellung der neuen Gase im periodischen System. Der Verf. meint, dass diese Gase in die achte

Gruppe, und zwar Neon (20) zwischen Fl und Na, Argon (39) zwischen Cl und K, Krypton (81,8) zwischen Br und Rb und Xenon (122) zwischen J und Cs kommen müssen. Man muss annehmen, dass die Elemente, die einen Übergang von den höchst negativen Halogenen zu den stark positiven Alkalimetallen bilden, ebenso chemisch indifferent erscheinen werden, wie es die neuen Gase sind.

W. Kistiakowsky berichtet über seine Untersuchungen der Quecksilberdoppelsalze. Schoras hat gefunden, dass die Lösungen von Quecksilberchlorid in den Oxalaten lichtempfindlich sind; Eder und Roloff untersuchten diese Lösungen näher; am Lichte erfolgt die Reaction nach der Gleichung:

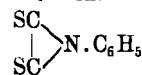


Nach dem Verf. löst sich Quecksilberoxalat in Chlorkaliumlösung in der Kälte, besser beim Erwärmen (nicht über 50°), auf; beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz $\text{K}_4\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}_6$ d. i. $\text{K}_2\text{HgCl}_4 + \text{K}_2\text{HgC}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$, aus. Das Salz kann aus Wasser umkristallisiert werden, zersetzt sich nicht beim Kochen der Lösung, scheidet am Licht Calomel ab. Da vorläufige Versuche gezeigt haben, dass Kalium durch Na oder NH_4 ersetzt werden kann, und da wahrscheinlich Cl durch Br oder J und Oxalsäure durch andere organische Säuren ersetzbar sein wird, so schlägt der Verf. für diese Reihe neuer Verbindungen den Namen „Quicksilbertartosalz“ und für das untersuchte Salz — gewöhnliches Quecksilbertartosalz vor.

In N. Zelinsky's Namen wird über die Synthese der hexahydroaromatischen und überhaupt cyclischen Polymethylensäuren mittels magnesiumorganischen Verbindungen berichtet. Die Reaction wurde von Grignard untersucht und diente ihm zur Darstellung der Isovalerian- und Isocapronsäure. Der Verf. hat aus Cyclohexyljodid, Cycloheptylbromid und 1-Methyl-3-jodcyclohexan die entsprechenden Säuren — also die Hexahydrobenzoësäure (Sdp. 121° unt. 14 mm), die Cycloheptancarbonsäure (Sdp. 139° unt. 15 mm), Hexahydro-m-tolylsäure (Sdp. 134° unt. 14 mm) dargestellt. Die Halogenverbindungen reagieren leicht in ätherischer Lösung mit Magnesium; die Metallverbindungen bilden mit Kohlensäure Doppelverbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Die wässrige Lösung der Magnesiumsalze wird mit Schwefelsäure angesäuert, und die entstandene Säure mit Äther aufgenommen und rectificirt. — Derselbe Forscher hat aus Akrolein und Magnesium-jodmethil in ätherischer Lösung Methylvinylcarbinol ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$; Sdp. 97°) synthetisch erhalten.

In W. Markownikoff's Namen wird über die Bildung der α -Methyladipinsäure (in bedeutenden Mengen) bei der Oxydation des β -Methylhexanons mit Salpetersäure berichtet.

A. Ssabanejeff und M. Prosin erhielten aus Tribromäthylen oder Tetrabromacetylen, Anilin und alkoholischem Ätzkali das cyclische Isonitril-Phenylcarbylamin $\text{C}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$, welches mit Schwefel das Dithioxanil



und weiter mit Anilin-Dithioxanilid



liefert. Ganz analog verläuft nach Ssabanejeff und E. Rakowsky die Reaction von Tetrabromacetylen und p-Toluidin in Gegenwart von alkoholischem Ätzkali.

Über das Hydrat des Uransulfats $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (grüne Nadeln oder Rhomboeder) ist von N. Orloff eine Mittheilung eingelaufen.

K. Charitschkoff hat die fractionirte Verbrennung der Gemische von Wasseroxyd, Kohlenoxyd und Isopentan untersucht. Die zahlreichen Versuche brachten den Verf. zur Überzeugung, dass in diesen Fällen die Methode von Winkler kaum anwendbar ist.

Von A. Reitlinger ist eine Mittheilung über die Bestimmung von Schwefel in Steinkohle oder Eisenkies eingesandt. Nach dem Verf. werden 0,5 g von der Kohle bez. dem Eisenkies mit 2 bez. 4 g eines Gemisches aus 2 Th. MnO_2 , 1 Th. K_2CO_3 und 1 Th. MgO vermischt, in üblicher Weise im Tiegel verbrannt, in Salzsäure gelöst, aus der Lösung das Eisen sammt Kiesel säure durch Ammoniak gefällt und im Filtrat das Schwefel als Bariumsulfat bestimmt. Sk.

Sitzung der Chemical Society. Vom 26. März 1902.

Vorsitzender Prof. Emerson Reynolds. Jahresversammlung. Prof. J. H. van 't Hoff hält die Raoult-Gedächtnissrede.

Sitzung vom 17. April 1902. Vorsitzender: Prof. Tilden. — P. C. Ray beschreibt die Darstellung von Dimercurammoniumnitrit und seiner Haloiddervative. — A. W. Crossley spricht über Darstellung und Eigenschaften von 4-Isopropylidihydroresorcin. (Eine Bemerkung). — J. T. Hewitt und J. N. Tervet lesen über Oxoniumsalze des Fluorans und seiner Derivate. Die folgenden Salze wurden dargestellt und beschrieben: Fluorannitrat und -monosulfat, Dimethylfluorannitrat, -monosulfat und -disulfat, Fluoresceinhydrochlorid, -sulfat und -disulfat.

G. T. Morgan liest über den Einfluss der Substitution auf die Reactionsfähigkeit von aromatischen Metadiaminen. Die successive Einführung von Methylgruppen in die dem N-Atom benachbarten 3 Stellungen im m-Phenyldiamin ist begleitet von einer ausgesprochenen Indifferenz der Diamine gegen Methylirungssagentien. Die Einwirkung von Methylbromid oder -chlorid hört auf, wenn die 3 H-Atome vollkommen ersetzt sind. Eine grosse Anzahl neuer Verbindungen wurde dargestellt.

Die folgenden Vorträge wurden als gelesen betrachtet: G. G. Henderson und D. Prentice: Einfluss gewisser Säureoxyde auf die spezifischen Rotationen von Milchsäure und milchsaurem Kalium. — H. J. Miller: Ammoniastickstoff, Nitratstickstoff und Chlorgehalt des Rothamsted-Regenwassers. Bericht an das Lawes Trust Committee. — Derselbe: Nitratstickstoff und Chlor im Drainwasser von unbebautem und ungedüngtem Feld. Bericht an das Lawes Trust Committee. — M. O. Forster: Benzylidencamphoroxim.

A. F.