

stanz in 100 g Lösungsmittel hervorgerufen würden. Dieselbe beträgt etwas mehr als das Zehnfache der Depression in einer äquivalent normalen Lösung. (1 g Mol. im Liter.)

Lösungsmittel:			
Essigsäure		Benzol	
Substanz:			
Nitrobenzol . . .	41,0	48,0
Chloroform . . .	38,6	51,1
Schwefelkohlenstoff	38,9	49,7
Naphtalin . . .	39,2	50,0
Äther	39,4	49,7
Hexan	40,1	51,3
Ameisensäure . . .	36,5	23,2
Methylalkohol . . .	35,7	25,3
Äthylalkohol . . .	36,4	28,2
Phenol	36,2	32,4
Essigsäure	—	25,3

Lösungsmittel: Wasser.

I.		II.	
Harnstoff	17,2	Ammoniak	19,9
Äther	16,6	Äthylamin	18,5
Methylalkohol	17,3	Essigsäure	19,0
Äthylalkohol	17,3	Oxalsäure	22,9
Glycerin	17,1	Weinsäure	19,5
Rohrzucker	18,5	Cyanwasserstoff	19,4
Phenol	15,5	Schwefelwasserstoff	19,2
Anilin	15,3		
III.		IV.	
HCl	39,1	KCl	33,6
HNO ₃	35,8	NaCl	35,1
H ₂ SO ₄	38,2	NH ₄ Cl	34,8
KOH	35,3	KJ	35,2
NaOH	36,2	KCy	32,2
Ba(OH) ₂	49,7	KNO ₃	30,8
Ca(OH) ₂	48,0	NaNO ₃	34,0
		V.	
		K ₂ FeCy ₆	46,3
		K ₂ CO ₃	41,8
		K ₂ SO ₄	39,0
		K ₂ C ₂ O ₄	46,8
		CaCl ₂	49,9
		PbN ₂ O ₆	37,4

Die Tabellen lehren uns Folgendes: Bei wässrigen Lösungen üben schwache Säuren und Basen einen nur wenig stärkeren deprimierenden Einfluss aus, als organische Substanzen, wie Rohrzucker u. s. w. Starke Säuren und Basen sowie besonders die Salze aber zeigen bis zur dreifachen Depression einer äquivalenten Menge von Rohrzucker. Wir schliessen hieraus wieder, dass die Salze, Säuren und Basen sich im Wasser im Zustande eines Zerfalls befinden.

In der Essigsäure verhalten sich anscheinend alle Stoffe normal und im Benzol haben gerade die Säuren eine geringere Moleculardepression als andere auch im Wasser normale Substanzen, wie z. B. Äther. Dies scheint dem nach den Versuchen mit wässrigen Lösungen gewonnenen Resultate, dass Äther nicht zerfallen ist, wohl aber die Säuren, zu widersprechen. Und wir könnten daran zweifeln, dass im Wasser wirklich der Rohrzucker u. s. w. sich normal verhält und nicht etwa wie Essigsäure im Benzol einen geringeren als den Normalwerth zeigt, welcher letztere dann den Salzen zukommen würde.

Von van't Hoff ist aber auf thermodynamischer Grundlage eine Formel abgeleitet, welche die Berechnung der normalen Depression gestattet. Diese Beziehung, deren Begründung hier freilich nicht in Kürze gegeben werden kann, lautet:

$$\epsilon = \frac{2T^2}{100L},$$

wo T die absolute (von — 273 an gemessene) Temperatur des Schmelzpunktes, L die Schmelzwärme des Lösungsmittels (pro 1 g) bedeutet.

Diese Formel ergibt folgende Moleculardepressionen

	T	L	ϵ ber.	ϵ beob.
Wasser . . .	273	79	18,9	18,5
Essigsäure . .	290	43,2	38,8	38,6
Benzol . . .	277,9	29,1	53,0	50,0

Wir ersehen hieraus, dass in der That in wässrigen Lösungen der Rohrzucker sich normal verhält, die Salze aber anomal.

Die zu geringen Depressionen einiger Stoffe im Benzol lassen keine andere Deutung zu, als dass im Gegensatz zu dem beobachteten Zerfall der Salze im Wasser hier mehrere Molecüle zu Doppelmolecülen zusammengetreten sind. Diese Hypothese wird unterstützt dadurch, dass auch aus anderen Beobachtungen — z. B. Dampfdichtebestimmungen⁷⁴⁾ und Messungen der Capillarconstanten⁷⁵⁾ — gerade bei diesen Stoffen auf ein Polymerisationsbestreben geschlossen werden muss. Der anscheinende Widerspruch gegen die Annahme eines Zerfalles der Salze in wässrigen Lösungen wird also damit behoben.

[Fortsetzung folgt.]

Verhandlungen der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie (früher Deutsche Elektrochemische Gesellschaft) in Würzburg am 9. und 10. Mai 1902.

Von Privatdocent Dr. H. Danneel, Aachen.

Wie aus obigem Titel hervorgeht, hat die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft ihren Namen geändert und damit der Thatsache Ausdruck gegeben, dass sie sich in ihrem Arbeitsgebiet nicht mehr auf die Elektrochemie beschränken will, wie sie sich auch bisher nicht darauf beschränkt hat. Wenn auch die Aufnahme der angewandten physi-

⁷⁴⁾ Cahours, Compt. Rend. 19, 771. Horstmann, Ann. Chem. Suppl. 6, 51.

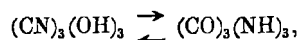
⁷⁵⁾ Eötvös, Wied. Ann. 27, 452 (1886). Ramsay u. Aston, Zeitschr. phys. Chem. 15, 98 (1894).

kalischen Chemie in das Arbeitsgebiet der Gesellschaft keinen Widerspruch fand, so war für die Namensänderung nicht die nöthige $\frac{3}{4}$ Majorität vorhanden, doch fügte sich die Minderheit freiwillig dem Wunsche der Mehrheit.

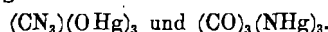
Die hochinteressanten wissenschaftlichen Verhandlungen eröffnete der Altmeister der Elektrochemie, der Ehrenvorsitzende der Gesellschaft Prof. Dr. W. Hittorf-Münster mit einem Vortrag über die Wirkung von Membranen auf die elektrolytische Überführungszahl von gelösten Salzen. Der greise Forscher hat durch peinlich genaue Messungen Fehlerquellen aufgedeckt, die die Genauigkeit einiger seiner vor einem halben Jahrhundert veröffentlichten Überführungsbestimmungen damals getrübt hatten und denen bei dem damaligen Stand der Wissenschaft schwer beizukommen war. Bekanntlich tritt bei Einschaltung einer Membran in einen elektrolytischen Stromkreis Kataphorese auf, d. h. die Flüssigkeit wird durch den elektrischen Strom sozusagen durch die Membran hindurchgesogen. Solange sie bei der Kataphorese ihre Zusammensetzung nicht ändert, hat die Erscheinung auf die Überführung keinen die Messung störenden Einfluss, ändert sie sich aber, so werden durch die Kataphorese Konzentrationsänderungen an beiden Seiten der Membran eintreten, die die durch die reine elektrolytische Überführung hervorgerufenen und zu messenden Konzentrationsänderungen fehlererzeugend beeinflussen. Hittorf construirte nun einen Apparat, den er nach Bedarf mit oder ohne Membran benutzen konnte, und stellte so fest, dass thierische Membranen nicht geeignet sind, während Thondiaphragma die Lösung unverändert hindurchlässt. Auch einige vegetabilische Membranen, wie Agar-Agar und Pergamentpapier, verursachen Fehler. Es werden hierdurch nur wenige Untersuchungen des Redners verbesserungsbedürftig, besonders solche an Cadmiumsalzen. Wahrscheinlich liegt die Ursache darin, dass die Membran als ein anderes Lösungsmittel anzusehen ist, in welchem das Verhältniss der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten ein anderes ist als in Wasser, worauf Le Blanc in der Discussion hinwies.

Hantzsch-Würzburg sprach über Ionisationsisomerie. Es giebt eine grosse Anzahl von Stoffen, die, wenn sie elektrolytische Dissociation eingehen wollen, zunächst eine Umlagerung in sich selbst vornehmen müssen. Hantzsch hat diese Stoffe Pseudoelektrolyte, nämlich Pseudosäuren, Pseudobasen und Pseudosalze genannt. Eine Pseudosäure existirt darnach in zwei iso-

meren Formen, deren eine keine Wasserstoffionen abzuspalten vermag, also eigentlich keine Säure ist, die andere aber Wasserstoffionen abspaltet. In Lösung befinden sich beide Formen mit einander im Gleichgewicht, welches, wenn gestört, sich in vielen Fällen so schnell wieder einstellt, dass die Formen nicht von einander zu trennen sind (tautomere Stoffe). Hantzsch hat im Laufe der letzten Jahre eine grosse Anzahl solcher Stoffe gefunden und beschrieben. In vorliegendem Vortrag erbringt er den Nachweis eines Pseudosalzes. Die Cyanursäure ist eine tautomere Substanz, es existiren die beiden Formen



deren (feste) Quecksilbersalze ebenfalls beide beständig sind:



Die Salze sind in mehreren Beziehungen verschieden. So entsteht aus dem Natriumsalz bei 0° die erstere, die „Sauerstoffverbindung“, bei 100° und aus der Säure selbst die zweite, die „Stickstoffverbindung“. Aus ersterer lässt sich das Quecksilber mit Kalilauge ausfällen, aus letzterer nicht. Die einmal isolirten festen Salze sind vollkommen stabil, eins geht nicht in das andere über. Ebenfalls in zwei Tautomeren tritt die phosphorige Säure H_3PO_3 auf. Von beiden wurden die Baryumsalze dargestellt, die sich durch ihre reducirende Wirkung unterscheiden.



In der Kälte bildet sich das letztere Salz, welches einen ausgesprochenen aldehydartigen Charakter hat und Silbersalz sehr leicht reducirt, in der Wärme bei 100° das inactive Ba-Salz der ersteren Form, welches aber in Lösung allmählich in die active Form übergeht.

Jaeger-Charlottenburg sprach über Normalelemente, über Geschichte, Aufbau, verschiedene Formen, die elektromotorische Kraft:

Clark

$$1,4328 - 0,00119(t - 15^\circ) - 0,000007(t - 15^\circ)^2$$

Weston

$$1,0186 - 0,000038(t - 20^\circ) - 0,00000065(t - 20^\circ)^2,$$

ferner über die Umwandlung der Metallsulfhydrate in einander, die elektromotorische Wirksamkeit der verschiedenen Amalgame etc.

Cohen-Amsterdam demonstrirte die Curven, die die Abhängigkeit des Schmelzpunktes und des Potentials der Amalgame von der Concentration des Amalgams darstellen, und knüpfte daran Betrachtungen über die

günstigste Zusammensetzung der das Element bildenden Chemikalien.

Luther-Leipzig betrachtete zwei hintereinander geschaltete Normalelemente, in deren einem die Lösung durch fremde Stoffe, z. B. Glycerin, verunreinigt ist. Aus thermodynamischen Überlegungen ergibt sich, dass die beiden Elemente nur dann eine verschiedene elektromotorische Kraft haben, wenn bei der Stromentnahme Wasser von einer Phase in eine andere übergeht, wenn also z. B. ein krystallwasserhaltiges Salz dabei auskrystallisiert, weil durch den Glycerinzusatz die Wasserdampfspannung in beiden verschieden wird. In einem Clark-Element entsteht Zinksulfat, welches mit 7 Wasser auskrystallisiert, in ihm wird also die elektromotorische Kraft durch den Glycerinzusatz geändert. Aus der Änderung lässt sich nun der Einfluss berechnen, den Glycerin auf den Wasserdampfdruck hat, und stimmt der berechnete Dampfdruck gut mit dem direct beobachteten überein. Aus alledem ergibt sich nun noch, dass das Potential einer Elektrode zweiter Art, z. B. $\text{Ag}/\text{AgCl} + \text{KCl}$ unabhängig ist von dem Zusatz, d. h. von der Vertauschung des KCl durch ein anderes Chlorid gleicher Chlorionenconcentration, eine Folgerung, die aus der Nernst'schen Formel direct zu entnehmen ist. Weiter ergibt sich, dass die Beziehung der Löslichkeit verschiedener schwer löslicher Salze zu einander von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist, in der Form, dass z. B. das Verhältniss Löslichkeit d. TiCl : Löslichkeit d. TiBr = const. $\frac{\text{Löslichkeit d. AgCl}}{\text{Löslichkeit d. AgBr}}$ ist, also in allen Lösungsmitteln gleich.

Küster-Clausthal hat die Potentialdifferenz von Platinelektroden in Polysulfiden gemessen, um mit den Messungen die von ihm früher beobachteten periodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse der Alkalisulfide und -polysulfide zu studiren. Es hat sich dabei das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass Platinelektroden gegen eine Sulfidlösung sich vollkommen der Nernst'schen Formel unterordnen. Die Schwingungen der Stromstärke bei der Elektrolyse sind übrigens eine sehr verbreitete Erscheinung, die schon sehr lange bekannt ist. In der Discussion theilte Förster mit, dass sie bei der Abscheidung von Kupfer, Cohen, dass sie bei derjenigen von Wismuth aus salpetersaurer Lösung ebenfalls auftreten. Küster erzählt von einer merkwürdigen Erscheinung: Polarisirt man mit AgCl überzogenes Silber kathodisch, so tritt Wasserstoff nicht sofort auf, nachdem das Chlorid bei der Kathode verschwunden ist, sondern erst nach einiger Zeit mit einem hörbaren Geräusch beginnt eine lebhafte Ent-

wicklung. Wahrscheinlich hat man es hier mit einer Übersättigungserscheinung zu thun.

Kellner-Hallein macht statt seines angekündigten Vortrages eine kurze Mittheilung, dass Brom, sorgfältig gereinigt und in einer Entladungsröhre mit Teslaschwingungen behandelt, an den Glaswänden gelbe Krystalle absetzt. Die Krystalle sind jedoch nicht untersucht worden. Auf Befragen erklärt Kellner, dass dieselben beim Erwärmen einen weissen Rückstand liefern, woraus Bodländer schliesst, dass man es wohl mit bromirtem verstaubtem Glase zu thun habe. Ostwald hält es nicht für unwahrscheinlich, dass durch Tesla-Entladungen eine andere Modification des Broms, vielleicht eine dem Ozon analoge Form Br_3 entstehe. Knietisch knüpft daran die Mittheilung, dass flüssiges Chlor ebenfalls häufig Krystalle absetze. Goldschmidt stellt Betrachtungen über den Unterschied zwischen dem chemisch und dem elektrolytisch gewonnenen Chlorkalk an, die in ihrer Wirkungsweise verschieden sind; vielleicht liegt es an einem geringen CO -Gehalt des elektrolytischen Chlors, der häufig beobachtet wird.

H. J. van't Hoff-Amsterdam beschreibt eine grössere Anlage zur Sterilisirung von Trinkwasser in Holland. Erwähnt sei daraus, dass den Ozonisatoren eine Vorrichtung beigegeben ist, die die Anwendung eines die Pole trennenden Dielectricums unnöthig macht, weil sie die Funkenbildung verhindert. Die Ozonisatoren liefern 40 Liter Luft in der Minute mit 3—3,5 g Ozon pro cbm. Die ozonisirte Luft strömt in einem kleinen Sterilisator dem zu reinigenden Wasser entgegen, welches so, 20 bis 30 cbm pro Stunde, für $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Pf. pro cbm vorzüglich gereinigt wird. Das Wasser wird von Zeit zu Zeit nach einem sehr einfachen Verfahren (man lässt es mit Nährgelatine stehen und zählt nach einiger Zeit die Culturen) fortwährend controlirt.

Haag-Hanau führte eine Anzahl Platinfolieöfen der Firma Heraeus-Hanau vor, mit denen man bis 1500° leicht jede Temperatur einstellen kann (auf kurze Zeit auch 1700°). Porzellanröhren sind mit Platinfolie spiralg umwunden und von Sand umgeben. Redner bespricht eine Anzahl Verwendungsarten. So schmilzt Kupfer in wenigen Minuten, Schmelzpunkte von Metallen sind leicht zu bestimmen. Gasreactionen, Veraschungen, photometrische Messungen u. s. w. lassen sich mit den Öfen sehr bequem vollführen. Für den Chemiker besonders wichtig ist ein porzellanenes Verbrennungsrohr für Elementaranalysen, in welchem man in den verschiedenen Beschickungszonen jede gewünschte Temperatur unabhängig von einander erzeugen

kann. — Im Anschluss an diesen Vortrag zeigte Heraeus eine Iridiumröhre, die man mit Knallgas heizen kann, und in welcher Quarz leicht zum Schmelzen zu bringen ist. Es wurden einige aus Quarz geblasene Miniaturkochflaschen, auch Röhren u. dgl. herumgezigt.

K. Elbs gab einen Weg zur Gewinnung grösserer Mengen von Bleitetrachlorid (Pb Cl_4) an, welches sich chemisch schwer darstellen lässt. Elektrolysiert man Salzsäure mit einer Bleianode, so bildet sich vorzugsweise Pb Cl_2 , benutzt man aber eine Kohlen- und Bleianode, erstere dicht unter der letzteren liegend, so vereinigt sich bei richtiger Stromvertheilung das an ersterer gebildete Cl_2 mit dem an letzterer entstehenden Pb Cl_2 zu Pb Cl_4 ; das beste Resultat erhält man, wenn man $\frac{4}{5}$ des Gesamtstromes der Kohlenelektrode, $\frac{1}{5}$ der Bleianode zuführt (Stromdichte 4 resp. 3 Amp./qdm). Das Salz bildet sehr beständige Doppelsalze. So zerfällt das Ammoniumplumbichlorid $(\text{NH}_4)_2 \text{Pb Cl}_6$ erst bei 220° , in Form und Farbe ist es dem Ammoniumplumbisulfat, $(\text{NH}_4)_2 \text{Pb}(\text{SO}_4)_3$, sehr ähnlich; das Chinolinplumbichlorid ist bis 167° , das Pyridinplumbichlorid bis 212° beständig. Die Methode, gleichzeitige Anwendung zweier verschiedener Anoden, einer (unpolarisierbaren) Lösungsanode und einer unangreifbaren Anode ist vielfacher Anwendung fähig.

Von Interesse für die technische Kupferelektrolyse ist eine Untersuchung von Bodländer-Braunschweig über die Haftintensität von Cupro- und Cupriionen. Löslichkeitsbestimmungen von Cu Br und Cu Cl sowie Gleichgewichtsversuche zwischen Cupri- und Cuprosalzen mit metallischem Kupfer zeigten in Übereinstimmung mit Versuchen von Abel, dass das Cuproion nicht wie das Mercuroion Hg^{++} , zweiwerthig, sondern einwerthig und Cu^+ , nicht Cu^{++} , zu schreiben ist. Die Entladungsspannung des Cuproions ist $-0,45$ Volt ($\text{H} = 0$), die des Cupriions (Cu^{++}) $-0,328$. Für die Technik ist dies Resultat insofern von Bedeutung, als es zeigt, dass aus einer cupro- und cuprisalzhaltigen Lösung das Cuproion als das edlere zuerst ausfallen muss, dass also aus solcher Lösung 2,37 g Kupfer, nicht 1,186 wie aus reinen Cuprisalzlösungen pro Ampèrestunde ausfallen. Das Cuproion bildet deshalb auch leichter Complexsalze gemäss der Bodländer-Abegg'schen Affinitätstheorie, nach der die Metalle mit geringerem Edelgrad am schwersten Complexe bilden; das Cuproion ist eben als edleres Metall anzusehen als das Cupriion. Zum Schluss machte Redner einige Bemerkungen über die Löslichkeit des Cuprobromids und -chlorids, sowie

über die Beständigkeit der Alkalicuprohalogen-doppelsalze, die bei richtiger Betrachtung mit der Affinitätstheorie durchaus in Übereinstimmung sind.

Für die Chlorat- und Bleichlaugengewinnung auf elektrolytischem Wege ist der Vortrag von Foerster-Dresden von Interesse, der den Einfluss der Platinirung der Elektroden auf die Wattausschüttung gemessen hat. Es zeigte sich nämlich, dass bei gleicher Stromstärke die Spannung einer Zelle, sei der Elektrolyt Schwefelsäure, Kochsalz oder Natriumchlorid, erheblich und zwar bis zu 0,8 Volt niedriger ist, wenn man platinirte anstatt glatter Platinelektroden verwendet. So betrug bei 2 normaler Schwefelsäure der Unterschied 0,46, bei 2 normaler Natronlauge 0,755 Volt, bei 5 normaler Kochsalzlösung gar 0,82 Volt unter annähernd gleichen Bedingungen. Die Verwendung von nicht platinirten Elektroden ist also als grosse Energievergeudung anzusehen. Bisher stand der Verwendung platinirter Elektroden die geringe Haltbarkeit der Platinirung entgegen und der damit verbundene Platinverlust, doch liefert neuerdings Heraeus-Hanau platinirte Elektroden von grosser Haltbarkeit. — Förster giebt die Schuld an dem Spannungsunterschied Übersättigungserscheinungen der Gase im Platin, Haber glaubt, dass Adsorptionserscheinungen auftreten, während Coehn mittheilt, dass aus Versuchen in Göttingen hervorzugehen scheint, dass bei dem Stromdurchgang oxydirende Substanzen an der Anode entstehen, die an platinirten Elektroden leichter zerfallen als an glatten. In Wirklichkeit ist aber zu berücksichtigen, dass Förster nicht bei gleichen Stromdichten elektrolysiert hat, da die Oberfläche einer platinirten Elektrode ganz bedeutend grösser ist, als die einer gleich grossen blanken Elektrode.

J. H. van't Hoff-Charlottenburg trug über Gips vor. Das Doppelhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, geht beim Erwärmen in Stuckgips, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, über. Nimmt man die Erwärmung im Beckmann'schen Siedeapparat vor und beobachtet die Temperatur, so erhält man eine der Siedekurve ähnliche Temperaturkurve, die Temperatur steigt, bleibt dann eine Zeit lang constant, während die Umwandlung von Statten geht, und wächst dann wieder, wenn alles Zweihydrat in Halbhhydrat umgewandelt ist. Zusatz von Kochsalz vermindert den Wasserdampfdruck des durch die Umlagerung entstehenden Wassers und demgemäss die Temperatur des Überganges. Aus mehreren Versuchen ergiebt sich die Interpolationsformel

$$\log p = \log P + 1,49 - \frac{568}{T},$$

worin p der Wasserdampfdruck des Hydrates, P der des abgespaltenen Wassers und T die absolute Temperatur ist. Es ergibt sich, dass $p = P$ ist, wenn $T = 382$, also bei 109°C . und Atmosphärendruck. Unterhalb dieser Temperatur destillirt reines Wasser zum Halbhydrat unter Bildung von Zweihydrat, oberhalb Wasser aus dem Zweihydrat fort unter Bildung von Halbhydrat. In einem geschlossenen Gefäss kann man den Übergang hin und wieder mit dem blossen Auge verfolgen. In der Technik wendet man der Zeitersparniss halber etwa 120° an, um Zweihydrat in Stuckgips zu verwandeln; das Wasser entweicht dann lebhaft, man nennt es „Kochen des Gipses“. — Erhitzt man gebrannten Gips (das Halbhydrat) zu hoch, so brennt er todt, d. h. das entstehende Anhydrid ist nicht mehr in Wasser löslich und lässt sich also nicht zu Stuckarbeit verwenden. Bei noch stärkerem Erhitzen auf über 1100° entsteht ein anderes Anhydrid, welches wieder in Wasser löslich ist und sich mit demselben zu einem sehr harten Hydrat, dem Estrichgips, vereinigt. Das Hartwerden desselben geht viel langsamer als das des gewöhnlichen Gipses, es nimmt Tage in Anspruch, während dieses in Minuten erhärtet, auch ist das Resultat ein viel härterer Stuck. Die Umwandlung des Zweihydrates in lösliches Anhydrid findet bei 95° , in das unlösliche Anhydrid bei 60° statt, wie sich aus ähnlichen Versuchen wie oben ergibt. Ist viel Kochsalz zugegen, so sinkt die Temperatur der Umwandlung $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ unlöslich in concentrirter Kochsalzlösung bis auf 30° , woraus sich das Vorkommen des unlöslichen Anhydrids in den Stassfurter Salzlagern erklärt. Wir haben hier ein Beispiel, dass eine niedere Hydratationsstufe einen höheren Wasserdampfdruck haben kann, als eine höhere. Deshalb kann auch das Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ nicht beständig sein, sondern muss zerfallen in

$4\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4$,
woraus erklärt ist, dass Stuckgips oder Halbhydrat in der Natur nicht vorkommen kann.

Giesel-Braunschweig gab auf Aufforderung des Vorstandes der Gesellschaft ein Referat über Becquerel-Strahlen und radioactive Stoffe. Er besprach zunächst die Geschichte der Auffindung dieser Stoffe, die Methoden zum Nachweis derselben in den Uran- und Thorserzen und führte eine Anzahl Vorlesungsversuche vor. Da die wichtigsten Einzelheiten des Vortrages bereits in der Litteratur der letzten Jahre veröffentlicht sind, so kann ein Hinweis auf den vorzüglich gelungenen belehrenden Vortrag genügen.

Wien-Würzburg sprach über positive Elektronen. Bekanntlich nimmt die sogen. „Elektronentheorie“ an, dass die Kathodenstrahlen aus von der Kathode fortgeschleuderten elektrischen Massetheilchen, Elektronen, bestehen. Der Quotient e/m (e ist die von ihnen getragene Elektrizität, m die Masse) ist 10^{-7} , d. h. ebenso gross wie der Werth e/m bei den Becquerelstrahlen. Bei dem Iontentransport der Elektrolyse ist $e/m =$ nahe 10^4 . Bei den vom Redner untersuchten Anodenstrahlen fand sich bei gewissen Versuchsbedingungen e/m zu ebenfalls 10^4 , doch ist die Ladung auf dem Wege der Strahlen nicht constant, sondern wird kleiner, wahrscheinlich durch Neutralisation durch die entgegenkommenden Kathodenstrahlen. Die Fluorescenz der Gase unter dem Einfluss der Strahlen ist andersfarbig wie die durch Kathodenstrahlen hervorgerufene. Metalloxyde verlieren unter ihrem Einfluss Sauerstoff, so wird Zinnoxid z. B. dauernd gelb. Wegen des Werthes $10^4 = e/m$ liegt die Annahme nahe, dass die Anodenstrahlen aus fortgeschleuderten Wasserstoffionen bestehen, doch konnte durch monatelanges Auspumpen der Entladungsröhren keine Änderung erzielt werden. Es ist aber denkbar, dass das letzte Wasser aus dem Glase nicht herauszubringen ist, weshalb Hittorf vorschlägt, Entladungsröhren aus Quarz herstellen zu lassen.

Coehn-Göttingen ist es gelungen, Magnesiumlegirungen bis zu 10 Proc. Magnesium und 90 Proc. Nickel elektrolytisch aus einer Lösung von $\text{MgSO}_4 + \text{NiSO}_4$ darzustellen. Beobachtet man die Zersetzungs-kurve einer Salzlösung mit und ohne Zusatz von einem anderen Salz, so findet man an der Stelle der Kurve „Spannung-Stromstärke“, wo die Legirungsbildung stattfindet, eine Unstetigkeit. Umgekehrt kann man aus der Unstetigkeit auf Legirungsbildung schliessen. Daraus erkennt man die Spannung, die mindestens aufgewendet werden muss, damit man eine Legirung erhält. Das magnesiumhaltige Nickel haftet fester an der Kathode als reines Nickel, welches letzteres leicht abblättert, und ist von derselben Farbe wie Nickel. — Ferner demonstirt Redner einige sehr schön gelungene Versuche über Amalgambildung bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen. Bekanntlich entsteht ein Ammoniumamalgam, wenn man Quecksilber als Kathode benutzt; dasselbe ist sehr wenig haltbar, doch kann man seine Entstehung an dem schaumartigen Aufquellen des Kathodenquecksilbers erkennen. Gewinnt man es bei tiefen Temperaturen, so ist es haltbarer, und man kann mit ihm sehr starke Reductionswirkungen erzielen, z. B.

Zink aus Zinksalzlösungen reduciren. An flüssigem Wood'schen Metall dagegen bildet das Ammonium auch unter gleichen Versuchsbedingungen keine Legirung. — In der Discussion wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Darstellung von magnesiumhaltigem Zink bereits patentirt ist. Aluminiumlegirungen auf ähnlichem Wege abzuscheiden gelang nicht.

Tafel - Würzburg legte eine Flasche Hydroxylaminchlorid in die Hände des Vorstandes nieder, welches für die Sammlung elektrochemischer Präparate des Hoffmann-Hauses bestimmt war. Zur Darstellung eines Kilos gebraucht man etwa 1 kg Salpetersäure. Über die Methode berichtet Tafel nicht.

Ferner demonstrierte Tafel einen Apparat, mit dem sich die sogen. „Überspannungen“ auch bei hohen Stromdichten bestimmen lassen. Die von Caspari beschriebene und mit dem Namen Überspannung bezeichnete Eigenschaft des Wasserstoffes, sich an Kathoden von verschiedenen Metallen verschieden leicht abscheiden zu lassen (an Zink, Blei und Quecksilber bedarf man zu seiner Abscheidung eine um mehrere Volt höhere Spannung als an Platinelektroden), ist für die präparative Ausnutzung des elektrischen Stromes von sehr grosser Bedeutung. Wäre die Überspannung nicht, so würde man Zink aus saurer und neutraler Lösung überhaupt nicht elektrolytisch gewinnen können, da das Zink ein sehr viel unedleres Metall ist, als der Wasserstoff. Ferner kann man schwer reducibare Stoffe nur deshalb an der Blei- und Quecksilberkathode zur Reduction zwingen, weil der Wasserstoff sich an diesen Metallen so schwer abscheidet, man mit ihm also ein höheres Reductionspotential erreichen kann: Caffeïn lässt z. B. sich nur mit Hg- und Pb-, nicht mit Pt-Kathoden reduciren. Es ist nun von Wichtigkeit, zu wissen, ob das Reductionspotential des Wasserstoffes an diesen Metallen auch bei grösseren Stromdichten erheblich höher liegt. Zu dem Zweck bestimmte Tafel die Klemmenspannung bei gleicher Stromstärke, wenn Pb und wenn Pt Kathode war; ist E' die erstere, E die andere, so ist $E' - E$ die Überspannung. Tafel studierte die Überspannung von Bleikathoden genauer bei der Caffeïnreduction. Das Blei bildet die hohe Überpolarisation oft erst während der Elektrolyse aus. Die Stromausbeute ist zuerst Null, steigt dann rapide auf ein Maximum, weil die Überspannung wächst, um dann wieder zu fallen, weil die Concentration des reductionsfähigen Caffeïns abnimmt; die Überspannung bleibt hingegen vom Maximum ab constant.

Haber-Karlsruhe demonstrierte eine Anzahl Präparate, die die technische Aluminiumdarstellung im Kleinen erläuterten. Er zeigt, dass die Aluminiumgewinnung durch Elektrolyse in Kohlentiegeln als Kathode zu den einfachsten Laboratoriumsaufgaben gehört, die es giebt. Ref. kann ihm darin vollkommen beipflichten, denn die Aluminiumdarstellung ist seit Jahren im elektrometallurgischen Laboratorium in Aachen eine der ersten Praktikumsaufgaben junger Studenten.

Liebenow-Berlin besprach die Anwendung der Fuchs'schen Methode zu technischen Messungen an Accumulatoren. Dieselbe gestattet in Accumulatoren, die im Laufe des Gebrauches an Capacität eingebüsst haben, die Platte zu ermitteln, an welcher der Fehler liegt, ohne dass der Accumulator auseinandergenommen zu werden braucht. Unter gewissen, vom Redner eingehend besprochenen Umständen versagt die Methode jedoch.

Billitzer-Göttingen zeigte einige Versuche, die dahin führen, die Nulllage des elektrolytischen Potentials der Metalle kennen zu lernen. Die Methode beruht auf der Einwirkung eines elektrischen Potentialgefälles auf die Doppelschicht, welche sich nach Helmholtz und Nernst an der Grenze von Metall und Elektrolyt bildet. Es zeigt sich, dass die Tropfelektrode dieser Nulllage nicht entspricht, wie man bisher vielfach annahm.

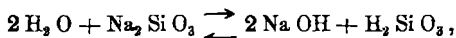
Luther-Leipzig sprach über das Potential des Ozons. Platin in Ozon nimmt ein höheres Potential an, wenn es vorher mit Wasserstoff behandelt wurde. Für den Chemiker interessant ist eine Blütenlese von Vorlesungsversuchen, die Luther vorführte und aus denen man ersehen konnte, dass sich an der Anode unter Umständen, die Redner durch energetische Überlegungen ermittelte, Reductionen und Oxydationen an der Kathode hervorrufen lassen. So entsteht in einer Mischung von Jodkalium und Kaliumnitrat an der Kathode Nitrit, dieses macht Jod frei, es scheidet sich also an der Kathode Jod ab. Bei der Elektrolyse von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure entsteht an der Anode Wasserstoffsuperoxyd, welches das Permanganat reducirt; ebenso wird in einer Mischung von Kaliumcarbonat und -permanganat das letztere an der Anode reducirt. Alkohol bildet unter gewissen Umständen an der Anode reichlich Aldehyd, dieses aber wirkt auf ein gleichzeitig anwesendes Goldsalz reducirend, Gold fällt aus. Aus einer Mischung von KBr, NH_3 und Goldsalz scheidet sich ebenfalls an der Anode Gold

ab; das KBr wird zu KBrO oxydirt, dieses oxydirt das NH₃ zu Hydroxylamin, welches seinerseits wieder Goldlösung reducirt. Fehling'sche Lösung bildet aus seiner Weinsäure an der Anode Ameisensäure, und diese reducirt die Fehling'sche Lösung daselbst. Vermuthlich sind, wie Bodländer in der Discussion andeutete, alle diese Erscheinungen darauf zurückzuführen, dass die reducirende Kraft eines Stoffes allein nicht die Geschwindigkeit einer Reductionsreaction bestimmt, sondern auch der chemische Widerstand gemäss dem Ohm'schen Gesetz

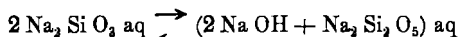
$$\text{Geschwindigkeit der Reaction} = \frac{\text{Treibende Kraft der Reaction}}{\text{Widerstand der Reaction}}$$

Alkohol hat z. B. eine starke reducirende Kraft, die aber wenig zur Geltung kommt, weil der chemische Widerstand gross ist. Das daraus durch Oxydation entstandene Aldehyd hat eine schwächere Reductionskraft, reducirt aber trotzdem schneller, weil der chemische Widerstand kleiner ist.

Jordis-Erlangen sprach eingehend über Silicate. Er reinigte Natriumsilicat durch wochenlange Dialyse und suchte die so gewonnene gelöste Kieselsäure zu concentriren. Es zeigte sich, dass die Kieselsäure um so weniger eindampfbare ist, je reiner sie ist, so dass daraus zu schliessen ist, dass die bisher beschriebenen hochprocentigen Kieselsäurelösungen überhaupt nicht colloidal gelöste Kieselsäure, sondern ein hochsaureres Silicat sind. Redner zieht den Schluss, dass es colloidal gelöste Kieselsäure überhaupt nicht gäbe. Reine Kieselsäure ist sehr schwer löslich, höchstens 1 Mol. in 100 Litern. Eine solche Lösung coagulirt nicht mehr bei Einwirkung von CO₂ oder NH₃, wie es die unreine, früher als colloidal bezeichnete Lösung thut; der Redner folgert, dass Kieselsäure ein amphoterer Elektrolyt ist, und hat Chlorverbindungen der Kieselsäure (Ersatz von OH durch Cl) hergestellt. — Bei der Untersuchung von gelöstem Natriumsilicat fand Redner durch Leitfähigkeitsmessungen, dass dies Salz nicht nach der Formel



sondern nach der Formel



in Lösung zerfallen ist, was ja auch schon Kohlrausch vorausgesetzt hatte. — Im Übrigen theilte Redner eine Anzahl Beobachtungen an Alkali- und Erdalkalisilicaten mit.

Zsigmondi-Jena sprach über colloidale Lösungen, speciell über die Lösung von Gold in Gläsern. Man nahm bisher an, dass

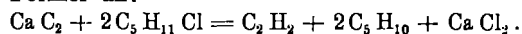
die verschiedene Farbe goldhaltiger Gläser auf die verschiedene Korngrösse des Goldes im Glase zurückzuführen ist. Zsigmondi bestimmte die Korngrösse nach einer neuen Methode und mit einem neuen Apparat und fand, dass sie nicht maassgebend ist für die Farbe.

Erwähnt sei noch zum Schluss, dass eine kleine Sammlung von Metallwolle (ähnlich wie Holzwolle) vorgezeigt wurde, die mit besonders geformten Fraissmessern gewonnen ist. Aus derselben waren durch Pressen Dynamobürsten und Accumulatorenplatten angefertigt. Eine Hand voll Zinkwolle wurde mit einem Streichholz angesteckt und brannte wie Papier ab.

Ueber einige neue Reactionen des Calciumcarbids und des Acetylen.

Von Dr. O. Sandmann.

Das Carbid und das Acetylen bieten in Folge ihrer Reactionsfähigkeit dem Chemiker ein reiches Versuchsfeld. An anderer Stelle¹⁾ wurden bereits die verschiedensten Vorschläge für die Verwendung obiger Körper aufgezählt. Eine der jüngsten Erfindungen auf diesem Gebiete dürfte das an gleicher Stelle beschriebene Patent von Frank sein, der aus dem Acetylen bez. Carbid den Kohlenstoff mittelst Einwirkung von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd in feinvertheiltem Zustande — als Russ — abscheidet. Über die Einwirkung von Amylchlorid auf Carbid berichtet P. Lefebvre in der Académie des sciences (Sitzung vom 9. April 1900). Derselbe leitete Amylchlorid über Calciumcarbid, das bis auf beginnende Rothgluth erhitzt war, und unterwarf die sich bildenden flüssigen Producte der fractionirten Destillation. Hierbei wurden chlorfreie Producte unter 45° siedend und chlorirte Producte oberhalb 75° siedend abgeschieden. Die erstere Gruppe bestand aus zwei Amylenen (S.-P. bei 31—32° und 35—37°) und α -Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen (S.-P. 37—39°), die zweite Gruppe aus Amylchloriden und Benzol. Die gleichzeitig erhaltenen Gase setzten sich aus Acetylen, Äthylen und Wasserstoff zusammen. Für diese Reaction giebt Lefebvre folgende Formel an:



Ich fand nun dagegen, dass eine Reihe von Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe mit Acetylen und Carbid sich ganz analog den von Frank gefundenen Reactionen verhalten. Behandelt man z. B.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, S. 673—675.