

Säuren. Eine bestimmte Constitutionsformel für die Sylbinsäure aufzustellen, müssen wir uns aber noch versagen, bis weitere Anhaltspunkte gesammelt sind, besonders auch mit Rücksicht darauf, dass die Gültigkeit der

Victor Meyer'schen Esterregel bisher noch nicht für theilweise hydrirte aromatische Verbindungen, wie sie in Harzsäuren vorliegen sollen, erwiesen ist.

[Weitere Vorträge folgen.]

Nachtrag zu dem Referat über die Versammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Von Dr. Danneel.

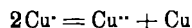
Zwei Bemerkungen meines Referates im Heft 22 sind nicht nur von den Autoren, sondern auch von anderer Seite anders aufgefasst worden, als sie von mir gemeint waren. Wie es leicht geschieht, so bin ich auch in diesem Falle erst nach den Zuschriften, die ich erhalten habe, selber zu der Überzeugung gelangt, dass die Ausdrucksweise, die im Interesse der Kürze von mir gewählt war, das Urtheil der Leser über die Vorträge in einem Sinne beeinflussen kann, den ich nicht beabsichtigt habe. Wenngleich ich mich mit den Herren Autoren bereits brieflich und friedlich auseinandergesetzt habe, so glaube ich doch im Interesse der Leser zu handeln, wenn ich die betr. Bemerkungen kurz interpretire.

Bei der Besprechung des Vortrages von Haber über Aluminiumdarstellung habe ich der Thatsache Ausdruck gegeben, dass die von Haber benutzte Methode bereits seit 1898 in Aachen als Laboratoriumsaufgabe gehandhabt wird. (Ob die Methoden sich vollkommen decken, darüber herrscht Meinungsverschiedenheit, und soll dies später, wie ich mit Herrn Prof. Haber verabredet habe, erörtert werden.) Dass aber die Beobachtungen Haber's den meisten Zuhörern, ausser mir vielleicht allen, unbekannt waren, geht daraus hervor, dass Haber von dem Vorstand der Gesellschaft zur Demonstration seiner Versuche aufgefordert worden ist, auch aus den Meinungsäusserungen anderer Referenten, z. B. Askénasy, Österr. Zeitschr. f. Elektrot. 20, 79 und Ley, Chemikerzeitung 26, 478. Übrigens beabsichtigte ich mit jener Bemerkung auch nicht die Ansicht auszusprechen, Haber habe alte Geschichten aufgewärmt, denn die Erfahrungen des Aachener Instituts über die Aluminiumdarstellung sind bisher nicht in der Litteratur veröffentlicht worden, sondern es ist nur der dort benutzte Ofen beschrieben und seiner Brauchbarkeit für die Aluminiumdarstellung Erwähnung geschehen. Ich beabsichtigte nur, Haber's eigenen Ausspruch zu bestätigen, dass die Aluminiumgewinnung im Kleinen eine der einfachsten Sachen ist, die es giebt, und gleichzeitig darauf hinzuweisen, dass dieselbe in Aachen im Practicum regelmässig ausgeführt wird, was nicht bekannt zu sein schien. Dass Haber der Erste war, der eine gründliche und, wie wir von ihm gewohnt sind, sachlich einwandfreie Bearbeitung der Aluminiumgewinnung in der Litteratur veröffentlicht hat, ist ebenso zweifellos, wie dass dasselbe Verfahren mit fast denselben Erfahrungen in einem kleineren Kreise, dem der

Aachener Practicanten, schon seit 1898 jedes Semester mindestens einmal vorgetragen ist.

In der Besprechung des Vortrages von Förster ist der Satz: „In Wirklichkeit ist aber zu berücksichtigen, dass Förster nicht bei gleichen Stromdichten elektrolysiert hat etc.“ so aufgefasst worden, als wenn Förster den fundamentalen Unterschied zwischen Platinelektroden, glatten und platinirten, nicht erkannt und berücksichtigt habe. Das ist nicht gemeint und auch nicht der Fall. Förster hat Versuche gemacht, um die Frage zu entscheiden, ob die grössere Oberfläche allein Veranlassung der höheren Spannung sei, und kommt zu dem Resultat, dass sie dies nicht sei. Ich glaube nun, dass allerdings die kleinere Oberfläche des glatten Platins die Ursache ist, aber aus einem anderen Grunde als der ist, den Förster im Auge hatte. Das wollte ich in obigen Worten in Kürze zum Ausdruck bringen, ohne meine Auffassung eingehender zu expliciren, da das nicht in den Rahmen des Referates passte.

Schliesslich sei noch auf eine Bemerkung hingewiesen, die ebenfalls falsch aufgefasst werden könnte, nämlich, dass aus einer cupri- und cuprosalzhaltigen Lösung das Kupfer mit dem Äquivalent des Cupro, also 2,37 g Cu pro Ampèrestunde, ausfällt. Das ist z. B. der Fall, wenn Cupro- und Cuprisalz in annähernd gleichen Mengen, oder wenn Cupro im Überschuss vorhanden ist, nicht aber, wenn sich das Gleichgewicht der Reaction



eingestellt hat, was stets von selber geschieht, wenn Cuproionen im Überschuss vorhanden sind. Beim Gleichgewicht fallen beide im Verhältniss ihrer Concentrationen gleichzeitig aus. Ich hatte bei der Bemerkung Verhältnisse im Auge, wie sie sich (wahrscheinlich) beim Höpfner'schen Process einstellen, wo thatsächlich das Kupfer mit dem Äquivalent des Cupro durch Elektrolyse gewonnen werden soll. Es sollen durch Laugerei Lösungen reich an Cuprosalz gewonnen werden, aus denen dann allerdings gemäss dem Befund von Bodländer und von Abel (letzterer hat übrigens die Frage offen gelassen, ob die Cuproionen ein- oder zweierthig sind, d. h. Cu^{++} , oder Cu^+) ausschliesslich Cupro ausfallen müsste.

Ueber Aluminiumdarstellung.

In Heft 22 dieser Zeitschrift hat Herr Dr. Danneel in seinem Bericht über die Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft eine Bemerkung über die Aluminiumdarstellung gemacht, die mich zu einigen Worten veranlasst.

Nach dem Ergebniss von Versuchen, die Herr Prof. Haber und ich im chemisch-technischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe schon vor längerer Zeit ausgeführt und im Januar dieses Jahres in der Zeitschrift für Elektrochemie beschrieben haben, ist es überaus leicht, in Kohletrogen, die zugleich als Kathoden dienen, nach dem Vorbilde der technischen Arbeitsweise reines Aluminium in grossen Klumpen elektrolytisch zu machen.

Herr Dr. Danneel erwähnt dies, indem er hinzufügt, im Aachener elektrometallurgischen Laboratorium bilde die Aluminiumdarstellung seit Jahren eine der ersten Übungsaufgaben junger Studenten.

Ich kann aus der längeren Erfahrung als Assistent am chemisch-technischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe bestätigen, dass die Aluminiumdarstellung eine sehr geeignete Praktikumsaufgabe ist. Aber ich möchte bemerken, dass die Aufgabe, Aluminium im Praktikum darzustellen, nicht mit dem Thema der von Herrn Prof. Haber und mir angestellten Versuche zusammen fällt, die industrielle Bereitung des Metalls durch Nachbildung des Processes im Kleinen aufzuklären. Ich möchte ferner darauf hinweisen, dass die in dem Aachener Institut befolgte Arbeitsweise bisher nicht veröffentlicht worden ist und dass die früheren Mittheilungen aus dem Arbeits-

kreise der genannten Anstalt (Borchers, Elektrometallurgie 1896, S. 151) den technisch allein üblichen und von Herrn Prof. Haber und mir im Kleinen erfolgreich nachgeahmten Weg der Bereitung reinen Aluminiums durch Electrolyse eines schmelzflüssigen Kryolith-Thonerdebades in Gefässen, die aus Kohle bestehen oder mit Kohle ausgesetzt sind (vgl. Haber, Grundriss der Techn. Elektrochemie 1898, S. 364, und die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung, diese Zeitschrift 1901, S. 216), direct als unmöglich bezeichnen.

Dr. R. Geipert.

Der Bleikammerprocess im Lichte der physikalisch-chemischen Theorie.

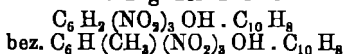
Von befreundeter Seite bin ich aufgefordert worden, um Irrthümer zu vermeiden, festzustellen, dass mein Citat über den Einfluss der Verdünnung auf das Gleichgewicht beim Anhydridverfahren, das den berühmten Arbeiten von R. Knitsch entnommen ist, den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Nur die Beimengung eines indifferenten Gases würde keinen Einfluss auf das Gleichgewicht ausüben, wohl aber geschieht dies, wenn gleichzeitig eine Verdünnung erfolgt.

Dr. Haagen.

Sitzungsberichte.

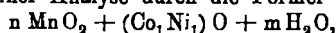
Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 9./22. Mai 1902.

A. Ssaposchnikoff berichtet in seinem und Rduktowsky's Namen über die Schmelzpunkte der Gemische von Naphtalin mit Pikrinsäure, bez. Trinitrokresol. Es wurden zwei ganz ähnliche Curven mit einem Maximum, das genau einer Verbindung der Formel



entsprach, erhalten. — Gemeinschaftlich mit Mejsinsky hat der Verf. die Schmelzpunkte der Gemische von Pikrinsäure mit Nitronaphtalin bestimmt. Derselbe Forscher hat mit Rduktowsky das Nitriren der Baumwolle in kleinen Quantitäten im Laufe von 5 Minuten bis 5 Sekunden studirt. Schon in 1—2 Minuten ist das Nitriren fast vollständig; das resultirende Product enthält schon 80—90 Proc. des Stickstoffs des höchsten Nitroproductes, welches man mit dem gebrauchten Gemische der Salpeter- und Schwefelsäure erhalten kann. Beim Nitriren in $\frac{1}{2}$ Minute und weniger bleibt die Reaction unvollendet.

N. Kurnakoff berichtet in seinem und Podkopaëff's Namen über die Untersuchung von Asbolit (Kobalterz) aus Neu-Kaledonien und aus dem Unteren Tagil (Nischny Tagil im Ural). Die Zusammensetzung des ersten Minerals kann auf Grund einer Analyse durch die Formel



worin $n = 46,66$ und $m = 3,6$, ausgedrückt werden. Asbolit aus dem Ural ähnelt der Zusammensetzung

nach sehr dem französischen Erz. Der Verf. hält diese Mineralien für hydratirte Kobaltsalze, in denen Manganperoxyd als Säure erscheint. — Kurnakoff berichtet in seinem und P. Weimarn's Namen über die grünen Hydrate des Manganorhodanats. Dieselben wurden durch Mischen von Bariumrhodanat und Manganosulfat und Einengen der erhaltenen schwach rosa gefärbten Lösung dargestellt. Dabei kann man $\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (sechseckige Tafeln, die in der Richtung der Hauptachse grüngelb und in der perpendicularen blau erscheinen), $\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (grüngelbe rhombische Tafeln) oder $\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (hellgrüne Krystalle) erhalten; alle Salze verlieren Wasser bei 100° und liefern gelbes wasserfreies Manganrhodanat. Auch in diesem Falle führt also das Hydratiren zur „Erhöhung“ des Farbtones (Annähern zum violetten Ende des Spectrums), wie es der Verf. schon früher für einige Salze der Schwermetalle bewiesen hat. — Derselbe Forscher hat in Gemeinschaft mit Stepanoff die Legirungen von Magnesium mit Zinn, sowie mit Blei untersucht; es bilden sich Verbindungen der Formel Mg_2Sn , bez. Mg_2Pb .

W. Kurbatoff berichtet über seine Bestimmungen der latenten Wärme und Wärmecapacität des Anilins. Es wurden theils bekannte, aber modificirte, theils neue (von D. Konowaloff angegebene) Methoden angewendet. Die Wärmecapacität des Anilins wurde für Temperaturen $78 - 18^\circ \text{C} = 0,5030$, für $137,7 - 20^\circ \text{C} = 0,5232$, für $158,8 - 20^\circ \text{C} = 0,5186$, für $171,5 - 20^\circ \text{C} = 0,5254$ und von $184 - 20^\circ \text{C} = 0,5292$ ge-