

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.

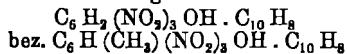
Von befreundeter Seite bin ich aufgefordert worden, um Irrtümer zu vermeiden, festzustellen, dass mein Citat über den Einfluss der Verdünnung auf das Gleichgewicht beim Anhydridverfahren, das den berühmten Arbeiten von R. Knitsch entnommen ist, den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Nur die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

Dr. Haagn.

Sitzungsberichte.

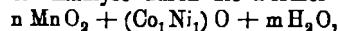
Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 9./22. Mai 1902.

A. Ssaposchnikoff berichtet in seinem und Rdultowsky'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 Mejinsky hat der Verf. die Schmelzpunkte der Gemische von Pikrinsäure mit Nitronaphtalin bestimmt. Derselbe Forscher hat mit Rdultowsky das Nitrieren der Baumwolle in kleinen Quantitäten im Laufe von 5 Minuten bis 5 Secunden studirt. Schon in 1—2 Minuten ist das Nitrieren 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 Nitrieren in $\frac{1}{2}$ Minute und weniger bleibt die Reaction unvollendet.

N. Kurnakoff berichtet in seinem und Podkopaeff'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 Mauganperoxyd als Säure erscheint. — Kurnakoff berichtet in seinem und P. Weimann's Namen über die grünen Hydrate des Manganrhodanats. 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), $\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (grünblaue 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 modifizierte, 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-

funden. Die latente Wärme bei Verdampfen bei 20° unter 760 mm Druck wurde zu 196,8 und die wahre Wärmecapacität zu 109,8 cal. bestimmt.

J. Salkind berichtet in A. Porai-Koschitz's Namen über das 2-4 Pentadiol. Dieses Glykol wurde durch Reduction von Hydracetylacetone, das nach Claisen durch Condensation von Acetaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Cyankali entsteht, mit 3 Proc. Natriumamalgam bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure als eine zähe Flüssigkeit (Sdp. 197°) in guter Ausbeute erhalten. Der von Combes als Glykol beschriebene, bei Reduction von Acetylacetone erhaltene Körper scheint Hydracetylacetone zu sein.

J. Salkind hat die eben erwähnte Reaction von Claisen weiter studirt; auch andere Ketone condensiren sich ziemlich glatt mit Acetaldehyd in Gegenwart von Cyankalium. Mit Äthylmethylketon verläuft die Reaction bei — 10° unter Bildung eines Ketoalkoholes (Sdp. 186—188°; $d_4^0 = 0,9779$), der bei Reduction mit Natriumamalgam ein Glykol (Sdp. 211—212°; $d_4^0 = 0,97618$) liefert. Methylisopropylketon reagirt erst bei 2—5°; der Ketoalkohol siedet bei 79—80° unter 10 mm und liefert ein Glykol vom Sdp. 114—117° (18 mm Druck). Die Untersuchung wird fortgesetzt.

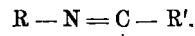
In W. Markownikoff's Namen wird über die Isomerie der Heptanaphylene und über die Zusammensetzung und den chemischen Charakter von Naphta aus Grosny berichtet. — N. Zelinsky hat aus Magnesiummethyl-1-cyclopentyljodid-3 und Kohlensäure die Methyl-1-cyclopentylcarbonsäure-3 (Sdp. 115—116° unter 15 mm) synthetisiert. Pinenjodhydrat reagirt mit Magnesium unter Bildung einer krystallinischen Verbindung, die nur schwer mit Kohlensäure reagiert, wobei man nach Zersetzen mit Wasser in kleiner Menge eine krystallinische Säure und in grösserer Kohlenwasserstoffe bekommt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Von einer nach J. Kannonikoff hinterlassenen Arbeit über die wahre Dichte der organischen Verbindungen macht W. Tistschenko Mittheilung. — Von A. Charitschkoff ist eine Arbeit über die Classification der verschiedenen Arten von Naphta eingesandt. — N. Kischner hat das Amin aus der Trimethylencarbonsäure, die in ihr Amid verwandelt war, das nachher nach der Methode von Hofmann verarbeitet wurde, als eine Flüssigkeit vom Sdp. 49,5—50° dargestellt; mit salpetriger Säure liefert es Allylalkohol. — In D. Alexejeff's Namen wird über die Wirkung von Natriumamid auf Chloranhydride organischer Säuren berichtet. Die Reaction verläuft in Benzol- oder Xylolösung sehr heftig unter Bildung von Amiden der Säuren. Mit Anhydriden reagiert Natriumamid (nur in concentrirten Lösungen und beim Erwärmen) nach der Gleichung:



(so mit Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid); mit Chlorkohlensäureestern (Äthyl- und Isoamyl-) reagiert es sehr energisch unter Bildung von Urethanen. Isoamyljodid liefert im Bombenrohr bis 150° mit Natriumamid erhitzt alle 3 Amine. —

A. Gurewitsch hat tertiales Butylchlorid mit Resorcin in Gegenwart von Eisenchlorid condensirt; in einer Kohlensäureatmosphäre wurde Dibutylresorcin (Schmp. 119,5°) erhalten, im Sauerstoff ein Körper vom Schmp. 121°, den der Verf. für eine mit der ersten nicht identische Verbindung hält. — Der Verf. schlägt weiter eine Theorie der Wirkung von Eisenchlorid bei organischen Synthesen vor. — A. Tschitschibabin hat bei der Reaction von Halogenderivaten auf Pyridin nicht nur, wie Ladenburg und andere Forscher, α - und γ , sondern auch β -Pyridinderivate aufgefunden; es wurde nämlich β -Benzylpyridin (Schmp. 71—73°; das Chloroplatinat schmilzt bei 224 bis 225°, das Pikrat bei 153—156°) isolirt. — Von A. Tschugaeff ist eine Mittheilung über die optische Aktivität der organischen Verbindungen eingelaufen. — Derselbe Forscher hat die Xanthogenamide der Terpenreihe studirt. Es wurden die Amide aus l-Menthol, Fenchylalkohol, l- und d-Borneol und Dihydrocarveol dargestellt und deren Eigenschaften und Reactionen der Untersuchung unterworfen. Die Amide zersetzen sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen (ohne Isomerisation) fast ebenso leicht, wie die Ester; sie krystallisieren sehr gut und können deswegen zur Trennung von isomeren Alkoholen dienen. Beim Einwirken von aromatischen Imidchloriden der Formel $R - N = CCl - R'$ auf Xanthogensalze erhielt der Verf. eine Reihe von roth (in verschiedenen Tönen) gefärbten Verbindungen



Als Chromophorgruppe erscheint hier nach Verf. $N = C - SCS$. — Derselbe Forscher schlägt eine neue Farbenreaction vor für einfache und substituierte Thiocarbanilide, die NH - oder NH_2 , neben dem Thiocarbonyl CS enthalten, wie auch für Thioamide; die genannten Körper geben mit Benzophenondichlorid beim Erwärmen im Reagensrohr eine tief blaue Färbung, wahrscheinlich auf Grund der Bildung von Thiobenzophenon (C_6H_5)₂CS. Sk.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Classe. Vom 5. Juni 1902.

Herr F. Kaufler übersendet eine Arbeit: Über die Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte. Verfasser leitet die Formeln für das osmotische Gleichgewicht und für die Vertheilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln für den Fall ab, dass die Phasen mit gekrümmten Flächen aneinander grenzen. Aus den erhaltenen Resultaten ergab sich, dass die Concentrationsvergrösserung, welche durch die Oberflächenspannung innerhalb der convexen Flächen eintritt, bei Körpern von den Dimensionen der Textilfasern hinlänglich gross ist, um die Anwendung des Vertheilungssatzes auf den Farbeprozess irrig erscheinen zu lassen. — Ferner übersendeten J. Billitzer und A. Coehn eine Arbeit: Elektrochemische Studien am Acetylen. II. Mittheilung: Anodische Depolarisation.