

Zweifel darüber, daß nach seiner Meinung die Frage des Zwischenstoffes experimentelle Prüfung zu ihrer Entscheidung fordert und, wie er betont, auch erlaubt. Daß die Zwischenreaktion im Falle der wärmeabsorbierenden Gasreaktionen und in dem — bei läufig bemerkt dieser Klasse nicht zugehörigen — Bleikammerprozeß aus thermodynamischen Gründen unmöglich ist, hat Ostwald nicht vermutet. Auch in seinem bekannten Hamburger Vortrage über „Katalyse“ sagt Ostwald im Gegensatz zu der Behauptung Riedels auf S. 20 wörtlich: „Es ergibt also keinen Widerspruch mit allgemeinen Gesetzen, wenn wir annehmen, daß eine gewisse Reaktionsfolge über einen Zwischenstoff schneller erfolgt als die unmittelbare Reaktion ohne diesen“. (Über Katalyse, Ostwald. Leipzig 1902, Verlag Hirzel). Ostwald bringt lediglich zur Geltung, daß die Rolle des Zwischenkörpers von Fall zu Fall bewiesen werden muß, und daß es ihm noch fraglich ist, ob eine genauere physikochemische Untersuchung die Rolle der Nitrosylschwefelsäure im speziellen Falle als Zwischenstoff bestätigen wird. Inzwischen ist in einer Reihe einschlägiger Fälle die Frage nach der Rolle des Zwischenkörpers geprüft worden und Herr Riedel würde bei Durchsicht der bezüglichen Literatur leicht haben erkennen können, daß diese neueren experimentellen physikochemischen Untersuchungen dem Zwischenkörper bei der Katalyse immer mehr Bedeutung einräumen. Wir verweisen auf J. Wagner Z. f. physik. Chem. 28, 78 (1899), Brode, dieselbe Zeitschr. 37, 290 (1901) Federlin, dieselbe Zeitschr. 41, 565 (1902), Schilow, dieselbe Zeitschr. 42, 641 (1903), H. Goldschmidt, Z. f. Elektrochem. 8, 866 (1902), Bredig und Walton, Z. f. Elektrochem. 9, 114 (1903).

Wenn wir uns hier gegen Herrn Riedel wenden, so geschieht es lediglich, weil wir in seiner Notiz eine Klasse von Veröffentlichungen treffen wollen, die sich in neuerer Zeit zum Schaden des jungen Zweiges der angewandten physikalischen Chemie ver-

mehren. Es steht bald hier, bald dort jemand auf, der Plancks wertvolle Thermodynamik oder ein gutes Werk über physikalische Chemie durchgesehen hat, und hält sich befähigt, technische Dinge vom physiko-chemischen Standpunkte zu beurteilen oder zu reformieren, ohne sich der experimentellen Forschung zu bedienen, welche der Physiko-chemiker so wenig entbehren kann, wie der Analytiker oder Synthetiker. Es macht auf den, der der Theorie ferner steht, meist zuerst einen bedeutenden Eindruck, wenn auf Grundlage der großen thermodynamischen Sätze ohne alle experimentellen Zwischenglieder Folgerungen für ein chemisches Einzelsegebiet gezogen werden, deren Verlässlichkeit nach der Darstellung des Autors so groß ist, wie die Verlässlichkeit jener thermodynamischen Grundlagen selbst, aus denen sie gefolgert werden. Nur zu oft erweisen sich aber solche Dekrete bei näherem Zusehen als unfruchtbar oder, wie hier, als unrichtig. Der ursprüngliche Eindruck des Respektes verwandelt sich dann nur zu leicht beim Fernerstehenden in ein Mißtrauen gegen das Maß von Aufklärung, das für technisch-chemische Prozesse von der physikalischen Chemie zu erwarten ist. Es unterliegt für uns keinem Zweifel, daß dieses Mißtrauen zu Unrecht besteht und physikochemische Betätigung in angewandter, technischer und biologischer Chemie schon heute vielfach unentbehrlich und für die weitere Entwicklung dieser Zweige von größtem Vorteil ist. Aber um Erfolge zu erreichen, muß eingesehen werden, daß die experimentelle Einzelforschung unerlässlich ist und Schreibtisch-Spekulationen die Entwicklung nur aufhalten. Die großen thermodynamischen Sätze besitzen die Bedeutung exakter, heuristischer Prinzipien, durch welche auch gewisse Vorgänge mit Sicherheit ausgeschlossen werden; aber nur bei wirklich richtiger Handhabung und nur durch das Bindeglied des Experiments lassen sie sich fruchtbar mit chemisch-technischen Spezialdingen verknüpfen.

Karlsruhe und Heidelberg, 28. Mai 1903.

## V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie.

### II.

#### Sektion I (Analytische Chemie, Apparate und Instrumente).

##### Über einheitliche Titorsubstanzen.

Die Frage nach einheitlichen Titorsubstanzen ist auf dem dritten internationalen Kongreß für angewandte Chemie von J. Wagner-

Leipzig angeregt und dort der internationalen Analysenkommission überwiesen worden, in deren Auftrag sie G. Lunge-Zürich bearbeitet hat (s. unten). Für den zur Zeit tagenden Kongreß hat J. Wagner das Referat über den Gegenstand, O. Kühling - Berlin das Korreferat übernommen.

J. Wagner-Leipzig führt folgendes aus: Der Wirkungswert einer Maßflüssigkeit kann festgestellt werden durch direkte Benutzung gemessener Volumina der Lösungen der reinen, genau abgewogenen Titorsubstanzen durch maßanalytische Umsetzung der zu bestimmenden Lösung mit einer Titorsubstanz oder mit solchen Lösungen, welche auf eine Titorsubstanz eingestellt sind, durch gewichtsanalytische, gasanalytische oder endlich physikalisch-chemische Bestimmung ihres Gehaltes. Für die maßanalytische Praxis will Verf. nur die drei ersten Verfahren gelten lassen, von denen das der direkten Auswägung der Titorsubstanz und Lösen derselben zu einem bestimmten Volumen das genaueste ist, da es nur von den Wägefehlern beeinflußt wird, welche sich bei passend gewählten Mengen unter 1% halten lassen; etwas weniger günstig liegen die Verhältnisse bei denjenigen Verfahren, welche auf maßanalytischer Umsetzung mit Titorsubstanzen beruhen, da hier zu den Wägefehlern die methodische Ungenauigkeit tritt, welche in dem Schwanken der erhaltenen Resultate um einen Mittelwert zum Ausdruck kommt, und der Mehrverbrauch, den die zur Hervorbringung der Endreaktion erforderliche Menge bedingt. Die erstere Fehlerquelle kann durch eine größere Anzahl von Bestimmungen, die letztere durch Titration größerer Mengen auf den zulässigen Wert herabgedrückt werden. — Was die Reinheit der Titorsubstanzen betrifft, so braucht dieselbe nicht absolut zu sein, muß aber so weit gesteigert werden, daß die durch die Verunreinigung bedingte Abweichung des Wirkungswertes der Maßflüssigkeit nicht mehr als 1% beträgt. Mit diesen Stoffen können auch andere, unreine Stoffe, z. B. Blumendraht und (unveränderliche) Lösungen eingestellt werden, und letztere zur Ermittelung des Wirkungswertes verwendet werden, vorausgesetzt, daß dieselben in ihrer ganzen Masse gleichförmig sind.

Ausgeschlossen als Titorsubstanzen sind selbst völlig reine Substanzen, wenn die Reaktionen derselben zu einem Gleichgewicht führen oder Nebenreaktionen zulassen; durch welche die Hauptumsetzung beeinträchtigt wird.

Unbedingt erforderlich ist, daß eine Titorsubstanz nach einer gegebenen Vorschrift von jedem Sachverständigen mit gleichem und konstantem Wirkungswert hergestellt werden kann. Diese Vorschriften müssen sich sowohl auf die Reinigung der Substanz beziehen, wie auf die Herstellung gewichtskonstanter Produkte. So müssen z. B. für die Soda die Bedingungen festgelegt werden, bei denen sie wasserfrei erhalten, aber gleichzeitig eine

Zersetzung unter Abspaltung von Kohlendioxyd vermieden wird. Deshalb sind auch krystallwasserhaltige Substanzen zulässig, sofern nur festgestellt wird, unter welchen Bedingungen sie von konstantem Wassergehalt erhalten werden.

Als Substanzen, welche diesen Forderungen genügen, nennt Verf. Kaliumbijodat, Kaliumbitartrat, Kaliumtetroxalat, Bernsteinsäure, Zimmtsäure, Salicylsäure, Benzoësäure, Natriumcarbonat, event. Borax, Kaliumdichromat, Kaliumbromat, Kalumbijodat, Natriumbromat, Kaliumbromat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

Die Reinheit der betr. Stoffe ist durch maßanalytischen Vergleich mit zwei anderen derselben zu kontrollieren. Für jodometrische Bestimmungen ist in erster Linie Kaliumdichromat zu empfehlen, welches bei genügender Säurekonzentration quantitativ reagiert; Natriumthiosulfat und Jod sind schwierig rein zu erhalten und deshalb nicht zu empfehlen. Für die Titerstellung des Permanganats bevorzugt Verf. die von Volhard angegebene jodometrische Methode, läßt aber auch das direkte Verfahren mit Oxalaten und Eisen zu, wobei die Titorsubstanz durch Vergleich auf Reinheit zu prüfen ist. Das Treadwellsche Verfahren mit elektrolytischem Eisen ist für den regelmäßigen Gebrauch nicht geeignet.

— Für die Neutralisationsmethoden sind die 7 oben an erster Stelle genannten Stoffe unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator, bei Anwendung von Methylorange, Natriumcarbonat und eventuell Borax geeignet.

In seinem Korreferat über den gleichen Gegenstand führt O. Kühling-Berlin aus, daß die Wagnersche Forderung, wonach jede Titorsubstanz mit zwei anderen derartigen Stoffen zwecks Prüfung auf Reinheit verglichen werden solle, wenigstens für technische Zwecke zu weit gehe. Mit Rücksicht auf die große Zahl eingehender Untersuchungen über Titorsubstanzen, welche in den letzten Jahren ausgeführt seien, wäre eine Anzahl von Substanzen bekannt, welche nach den gegebenen Vorschriften leicht rein und von konstanter Zusammensetzung erhalten werden könnten, der angegebenen Kontrolle also nicht mehr bedürften. In diesem Falle müßte aber die Reinigung der Titorsubstanz soweit getrieben werden, daß Verunreinigungen durch die gebräuchlichen qualitativen Untersuchungsmethoden nicht mehr nachweisbar seien, die Soda also beispielsweise Sulfat- und Chloridniederschläge nicht mehr lieferte, was J. Wagner innerhalb der angegebenen Grenzen für zulässig erklärte. Diese weiter getriebene

Reinigung erfüllt hier den Zweck, dem Analytiker auch ohne den vom Referenten geforderten Vergleich die Sicherheit zu gewähren, daß sein Präparat den Anforderungen an eine Titorsubstanz entspricht.

Unter den vorliegenden Titorsubstanzen empfiehlt Ref. eine Auswahl zu treffen und die ausgewählten den Analytikern als „offizielle Titorsubstanzen“ zu empfehlen, welche vorzugsweise zu benutzen sind und für welche besondere Vorschriften zur Reindarstellung und zur Vorbereitung zur Wägung von einer eventuell vom Kongreß zu bestellenden Kommission aufzustellen sind. Als solche Substanzen schlägt er vor: Kaliumtetroxalat, Natriumcarbonat, Borax, Kaliumdichromat, arsenige Säure und Chlornatrium, und gibt für Kaliumtetroxalat, Borax, Natriumcarbonat und arsenige Säure Vorschriften, welche er praktisch bewährt gefunden hat. Kaliumdichromat liefert scharfe Resultate, wenn die Jodkaliumdichromatlösung ca. 12 Gewichtsprozente Chlorwasserstoff enthält.

Bezüglich der anzuwendenden Mengen der Titorsubstanz verlangt Ref., daß dieselben so gewählt werden, daß von der einzustellenden Lösung 30—40, im Maximum 50 ccm verbraucht werden, damit einmal die abzuwägenden Mengen genügend groß sind, um genau abgewogen werden zu können, andererseits die angewendete Menge der Lösung einen ausreichend scharfen Durchschnittswert liefert. Bei der Einstellung konzentrierterer Lösungen (z. B.  $\frac{1}{10}$ -normaler Konzentration) wird hierbei eine relativ große Menge von Borax verbraucht, infolgedessen ist in diesem Fall Natriumcarbonat vielleicht vorzuziehen; zur Einstellung verdünnterer Lösungen (ca.  $\frac{1}{10}$ -n.) hält Verf. dagegen Borax für geeigneter als Natriumcarbonat, besonders mit Rücksicht auf den Mangel an hygroscopischen Eigenschaften, dann aber auch deshalb, weil die etwas größere Menge, die hier anzuwenden ist, einen besseren Durchschnittswert garantiert und sich auch sehr genau abwiegen läßt.

#### G. Lunge:

#### Allgemeiner Bericht der internationalen Analysenkommission.

Der Bericht wird im Anschluß an die Referate von J. Wagner und O. Kühling erstattet und die drei Referate gleichzeitig zur Diskussion gestellt.

Die Beschlüsse der internationalen Analysenkommission bezüglich der für alkalimetrische und acidimetrische Bestimmungen zu gebrauchenden Indikatoren sind bereits in dieser Zeitschr. 1903, S. 145 ff., mitgeteilt worden. A. a. O. wurde zugleich erwähnt,

dass J. Wolff beobachtet hätte, daß bei Gegenwart von Borsäure die Titrierung mit Methyloange nicht genau sei. Die eingehendere Untersuchung dieses besonders für die Titerstellung mit Borax wichtigen Verhaltens war in Aussicht gestellt worden. Der Bericht über diese von G. Lunge ausgeführte Untersuchung liegt jetzt vor. Die Wolffsche Ansicht hat sich als irrig herausgestellt. Die Anwendung von Methyloange zur Titrierung von Boraten ist vollständig einwandfrei; der von Wolff als Ersatz des Methyloange für die genannten Zwecke vorgeschlagene Indikator, eine Auflösung von Ferrisalicylat in Natriumsalicylat, gibt zwar bei einiger Übung ganz gute Resultate, bietet aber keine Vorzüge vor Methyloange.

Das von Spiegel als Ersatz für Methyloange empfohlene Paranitrophenol ist gegen Kohlensäure empfindlich, und seine Umschläge sind weit weniger scharf wie die des Methyloange.

Die immer noch nicht ganz verlassene Methode, Alkalicarbonate und kohlensäurehaltige Laugen heiß mit Lackmus oder Phenolphthalein zu titrieren, hat G. Lunge veranlaßt, das Verhalten des Glases gegen heiße Sodalösungen von  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ -normaler Konzentration zu untersuchen. Es ergab sich dabei, daß nicht nur gewöhnliches, sondern auch Jenenser Glas bei längerem Kochen merkbar angegriffen wird. Daher verlangt Referent, daß derartige Operationen stets in Porzellan-, Silber- oder Platinschalen ausgeführt werden; am besten unterläßt man sie ganz und arbeitet unter Anwendung von Methyloange in der Kälte.

Entgegen den Beobachtungen von Kreitling (d. Zeitschr. 1902, 4) findet Verf. daß die Anwendung des Beutellschen Schwimmers ein mindestens ebenso genaues Ablesen gestattet, als die Benutzung von Blenden und von Büretten mit Schellbach-Strich.

Die neuerdings (von F. Glaser) ausgesprochene Behauptung, daß beim Titrieren mit Phenolphthalein als Indikator die Anwesenheit kleiner Kohlensäuremengen das Resultat nicht merkbar beeinträchtigt, hat Verf. geprüft und nicht bestätigt gefunden. Schwach kohlensäurehaltige Laugen geben mit Phenolphthalein nur dann richtige Resultate, wenn die Kohlensäure anhaltend weggekocht wird; dagegen ist beim Arbeiten in der Kälte die angewendete Lauge sorgfältig von Kohlensäure zu befreien, auch zum Verdünnen nur kohlensäurefreies Wasser zu verwenden.

Die Frage der Ursbstanz in der Alkalimetrie und Acidimetrie hat Verf. einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Er ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

Kaliumbijodat und Jodsäure, welche von Meineke und Wagner als Titorsubstanzen empfohlen worden sind, haben sich nach den Untersuchungen des Verf. als nicht genügend stark sauer erwiesen, um bei Anwendung von Methylorange als Indikator ganz scharfe Resultate zu geben; dagegen erhält man mit ihnen leidlich richtige Zahlen, wenn man Phenolphthalein als Indikator anwendet und in der Hitze titriert; die erhaltenen Resultate stimmen aber nicht so gut wie die mit wasserfreier Soda erhaltenen. Zur Erzielung der Gewichtskonstanz kann das Bijodat sowohl über Schwefelsäure im Vakuum, wie im Trockenschränk bei 98° getrocknet werden.

Kaliumtetroxalat ist nach Ansicht des Ref. weder im wasserhaltigen noch im wasserfreien Zustand von konstanter Zusammensetzung zu erhalten und deshalb als Titorsubstanz nicht zu empfehlen. Für oxydimetrische Zwecke wäre es eventuell nach vorheriger Ermittelung seines Wirkungswerts mit Hilfe von Soda zu gebrauchen (s. unten).

Borax ist als Titorsubstanz in krystallisiertem Zustand überhaupt nicht zu gebrauchen, weil es zu leicht verwittert; entfernt man das Krystallwasser durch Schmelzen, so erhält man ein Produkt, welches auf 0,25 Proz. genaue Resultate liefert. Mit Rücksicht auf die Größe dieses Fehlers und die Schwerlöslichkeit des geschmolzenen Borax verwirft Verf. auch diese Titorsubstanz.

Es bleibt demnach für die Neutralisationsmethoden als einzige Titorsubstanz die wasserfreie Soda, da auch ganz wasserklarer isländischer Doppelspat keine Gewähr dafür bietet, daß er lediglich aus reinem Calciumcarbonat besteht. Die Schwierigkeit, welche bei der Soda die Frage des Erhitzens bietet, löst Verf. in der Weise, daß er das Material im damit halbgefüllten Platinkegel in ein Sandbad stellt, letzteres anfangs schnell auf 270°, dann langsam im Verlauf einer halben Stunde auf höchstens 300° erhitzt.

Die von Conrad als jodometrischer Indikator empfohlene „wasserlösliche Ozonstärke“ kann Verf. ebenfalls empfehlen. Sie muß beim Auflösen einige Zeit gekocht werden, hält sich aber dann in lose bedeckter Flasche 3—4 Wochen, ohne Schimmelbildung zu zeigen.

Bei einer Untersuchung, welche ausgeführt wurde, um festzustellen, ob Arsen- und Thiosulfatlösungen gegen Jodlösung den gleichen Wirkungswert zeigen, sodaß man also in neutraler und bicarbonat-alkalischer Lösung nach Belieben die eine oder die andere

verwenden kann, ergab die Untersuchung in der Tat die Gleichwertigkeit beider Lösungen gegenüber Jod.'

Die Verwendung von Kaliumbijodat als Titorsubstanz in der Jodometrie glaubt Verf. nicht empfehlen zu können, auch dann nicht, wenn das Bijodat auf dem Wege wasserfreie Soda → Salzsäure → kohlensäurefreie Lauge → Bijodat zunächst auf erstere eingestellt wird. Dagegen stellt er anheim, Bijodat in der Weise zu benutzen, daß seine Lösung zunächst auf reines Jod eingestellt wird. Das von Kalmann vorgeschlagene Verfahren, Jodlösungen mit Natriumsulfatlösungen einzustellen, welche man nach eingetretener Entfärbung der Jodlösung acidimetrisch mit Methylorange und Lauge titriert, ist nur unter Beachtung einer ganzen Reihe von Kautelen brauchbar und deshalb nur zu annähernden Einstellungen und zu Kontrollbestimmungen zu empfehlen. Für die genaue Titerstellung von Chamäleonlösungen kommt die Titrierung derselben mit Kaliumtetroxalat und Oxalsäure wegen der Schwierigkeit, dieselben von konstantem Wassergehalt zu erhalten, nach Ref. nicht in Betracht. Auch die von Treadwell empfohlene Einstellung auf elektrolytisches Eisen gibt nicht ganz zuverlässige Resultate. Am sichersten geht man nach Ref. in der Weise vor, daß man, von der Soda ausgehend, sukzessive eine Salzsäure, eine kohlensäurefreie Lauge und eine Oxalsäure titriert und mit letzterer die zu bestimmende Permanganatlösung einstellt.

In der Diskussion, welche übrigens ergibt, daß die Gegensätze zwischen den drei Referenten nicht so scharf sind, wie sie nach Vorstehendem erscheinen, regt zunächst J. Wagner-Leipzig an, an Stelle des Methylorange die freie Säure des letzteren zu verwenden; auch empfiehlt er das nicht sulfurierte Dimethylaminoazobenzol als gegen Kohlendioxyd unempfindlichen Indikator. G. Lunge-Zürich erklärt sich gegen die Verwendung des letzteren, da es keine Vorzüge vor dem Methylorange bietet und schwer löslich ist. F. W. Küster-Clausthal macht darauf aufmerksam, daß die Genauigkeit der Titrierung mit Methylorange von der Verdünnung des letzteren abhängig ist und eine zu starke Konzentration desselben erhebliche Fehler bewirken kann. G. Lunge betont, daß man zweckmäßig beim Arbeiten mit Methylorange nicht zu verdünnte Lösungen (nicht unter  $\frac{1}{5}$  N.) verwendet, dann werden die durch die größere Konzentration des Indikators und die Gegenwart von Salzen bedingten Fehler unerheblich. F. W. Küster und J. Wagner halten eine Reinigung der Titorsubstanz bis

zu dem Punkt, an dem keine Verunreinigung qualitativ mehr nachweisbar ist, für unnötig, O. Kühling betont im Gegensatz dazu das Gefühl der Sicherheit, welches der Analytiker einer Titorsubstanz gegenüber hat, in welcher er keine Verunreinigung mehr nachweisen kann. Von mehreren Seiten wird im Gegensatz zu Wagner die Zulassung gewichtsanalytischer Methoden zur Feststellung des Wirkungswertes der Titorsubstanz befürwortet. F. W. Küster macht darauf aufmerksam, daß die Anwendung größerer Gewichtsmengen der Titorsubstanz weniger wichtig sind, wie die ausreichenden Mengen der Maßflüssigkeit. Sörensen schlägt als Titorsubstanz Natriumoxalat vor. Auf die Durchberatung der einzelnen Titorsubstanzen wird verzichtet und die Angelegenheit der internationalen Analysenkommission zur Erledigung überwiesen.

**Dr. Göckel-Berlin spricht über die Justierung, Definition und Prüfung chemischer Meßgeräte mit besonderer Berücksichtigung der Gasanalyse und Gasvolumetrie.**

Redner bemängelt, daß die Bezeichnungen der zur Bestimmung des spezifischen Gewichts zu maßanalytischen und gasvolumetrischen Zwecken benutzten Gefäße nicht genau genug sind, um Irrtümer bezüglich der bezeichneten Volumina auszuschließen. So ist meist aus diesen Bezeichnungen nicht zu erkennen, ob sich das bei 15°, 20° etc. bestimmte Volumen des betreffenden Gefäßes auf Wasser von gleicher Temperatur oder auf solches von 4° C. bezieht; ebenso ist auf den Gefäßen nicht angegeben, ob die durch Wägung ermittelten Volumina auf Normaldruck oder auf Luftleere bezogen werden. Eine genaue Definition dieser Verhältnisse, für welche Redner z. B. die folgenden ohne weiteres verständlichen Schemata

$$\text{I. } \frac{15^\circ \text{ C.}}{15^\circ \text{ C.}} (76^1), \quad \text{II. } \frac{15^\circ \text{ C.}}{15^\circ \text{ C.}} (0^1), \\ \text{III. } \frac{15^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}} (76^1) \text{ und IV. } \frac{15^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}} (0^1)$$

vorschlägt, ist aber um so notwendiger, als die Justierung nicht nach gleichen Grundsätzen geschieht, da z. B. die deutsche Normal-Eichungs-Kommission ihre Aräometerangaben auf Wasser von 4° und Normaldruck, also nach dem Schema  $\frac{15^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}} (76)$ , die französische Regierung dagegen auf Wasser von 4° und Luftleere  $\frac{15^\circ \text{ C.}}{4^\circ \text{ C.}} (0)$  bezieht und von anderen Seiten auch die beiden anderen Modifikationen angewendet werden. Die hierdurch bedingten nicht unerheblichen Diffe-

renzen hat Redner in einer kleinen Tabelle zusammengestellt.

Mißverständnisse entstehen weiterhin dadurch, daß die Senkkörper der Mohrschen Wage auf Wasser von 15° C. und Luftdruck bezogen sind, die mit derselben gefundenen Gewichte demnach von den mit dem Aräometer ermittelten abweichen, was vielfach zu einer ungerechtfertigten Diskreditierung der Aräometer geführt hat. Die Senkkörper der Mohrschen Wage wären, um derartige Irrtümer zu vermeiden, ebenfalls mit einer der obigen entsprechenden Definition zu versehen. Bei Prozentäräometern ist durch die Zeichen g/g, ccm/ccm bez. g/ccm anzudeuten, ob die Angaben Gewichts- oder Volumprozente oder Gramme Alkohol etc. bedeuten.

Bezüglich der Gefäße für maßanalytische Zwecke ist zu bemerken, daß nicht in ausreichendem Maße bekannt ist, daß die Normal-Eichungs-Kommission die Gefäße so justiert, daß sie dieselben auf Wasser von 4° C. und den luftleeren Raum bezieht, und die Temperaturangabe + 15° C. sich lediglich auf die Ausdehnung der Gefäßwände bezieht. Zur weiteren Verbreitung der Kenntnis dieser Praxis scheint es zweckmäßig, auch diese Gefäße nicht nur, wie bisher, mit der Angabe der Temperatur zu versehen, bei welcher das Volumen der Gefäße bestimmt ist, sondern auch mit der Wassertemperatur, auf die das Gewicht der Flüssigkeit bezogen ist. Wünschenswert erscheint es ferner, daß die von der Normal-Eichungs-Kommission zugelassenen Fehlertoleranzen wesentlich verringert werden. Die Kommission läßt z. B. für 1 ccm bei Pipetten und Büretten einen Fehler von 0,01 ccm = 10 mg zu, der für zu groß angesehen werden muß und ohne erhebliche Mehrkosten auf den 5. bis 10. Teil herabgedrückt werden kann. Die Meinung, daß viele Maßflüssigkeiten nicht ausreichend titerbeständig sind, beruht in vielen Fällen zum Teil auf der Ungenauigkeit der Meßgefäß, zum Teil auf der Unkenntnis der Vorschriften für den Gebrauch derselben, speziell auf dem Mangel an Vorschriften bezüglich der Zeit, welche zwischen dem Ablaufen und dem Ablesen zu liegen hat.

Bei gasanalytischen Apparaten handelt es sich im allgemeinen nur um Prozentteilungen, für welche eine bestimmte Einheit nicht erforderlich ist. Immerhin empfiehlt es sich auch hier das 100 Proz. bezeichnende Volumen gleich 100 ccm zu machen, damit die Apparate auch für absolute Messungen brauchbar sind. — Bei der Justierung ist auf die Natur der Sperrflüssigkeit Rücksicht zu nehmen und zwar 1. bezüglich der Adhäsion derselben der gesamten

<sup>1)</sup> cm Quecksilberdruck.

Wandung gegenüber und 2. bezüglich der Meniskusbildung. Der Meniskuskorrektionswert muß berücksichtigt werden, sobald die Marken an ungleich weiten Röhren angebracht sind, sodaß die Meniskuskurven verschieden sind, und bei einseitig geschlossenen Röhren z. B. Eudiometern, wo die Gasvolumina nur einseitig durch einen Flüssigkeitsmeniskus begrenzt werden. Hierbei genügt im allgemeinen die Korrektion nach dem Wasser-meniskus, bez. dem Quecksilbermaniskus. Die Art der Korrektion ist auf dem Gefäß durch die Bezeichnung f. H<sub>2</sub>O bez. f. Hg anzugeben.

Bei Ablesungen über Quecksilber kann die Ablesung jeder Zeit vorgenommen werden, bei adhäsierenden Flüssigkeiten ist die Wartezeit von der Größe des Gefäßraumes abhängig und steigt für 200 ccm Inhalt auf 10 Minuten. Die Justierung der Gefäße hat durch Auswägen mit Wasser- oder Quecksilberfüllung zu geschehen. Bei der Abmessung größerer Volumina ist, falls die Justierungs-temperatur sich nicht einhalten läßt, eine Korrektion für die Ausdehnung der Gefäße anzubringen.

Regierungsrat Weinstein bemerkte zu dem gleichen Thema, daß die amtliche Eichung chemischer Meßgefäße auf Grund der Vorschriften der Normaleichungskommission einen großen Aufschwung genommen hat. Seit der Publikation dieser Vorschriften vor 11 Jahren sind mehr als 150 000 Geräte zur Eichung eingereicht und gegen 120 000 geeicht; gegenwärtig werden gegen 15 000 jährlich geeicht, von denen eine große Menge ins Ausland, besonders nach Amerika, England und Rußland, aber auch nach Frankreich geht. Es dürfte daraus folgen, daß der Erlaß der Vorschriften einem ausgesprochenen Bedürfnis genügt hat und auch die segensreiche Wirkung gehabt hat, daß die Fabrikanten sich daran gewöhnt haben, ihre Geräte viel genauer herzustellen als früher. Der Kreis der Geräte, welche zur Eichung zugelassen werden, ist im Lauf der Jahre erweitert worden, z. B. ist die Eichung auf Geräte ausgedehnt worden, welche dem speziellen Zweck der Zuckeruntersuchung dienen. Zur Zeit werden Vorschriften für die Eichung gasanalytischer Geräte vorbereitet. — Was die Fehlertoleranzen anbetrifft, so kommt eine Herabsetzung derselben nur für auf Einguß graduierte Gefäße in Betracht, für welche allerdings eine größere Genauigkeit erzielt werden kann. Dagegen ist die Erhöhung der Genauigkeit für auf Ausguß graduierte Gefäße sehr schwierig, weil die von den Gefäßwänden zurückgehaltene Flüssigkeitsmenge in hohem Maße von der Auslaufgeschwindigkeit und der Art der Flüssigkeit

abhängig ist, von der Normaleichungskommission aber nur für eine Flüssigkeit bestimmt werden kann. Trotz dieser Schwierigkeiten hat die Normaleichungskommission versucht, die Fehlertoleranzen für Gefäße beider Arten zu erhöhen, stieß aber auf lebhaften Widerstand seitens der Fabrikanten, welche erklärten, bei Steigerung der Genauigkeit die Fabrikation derselben aufgeben zu müssen.

Die Vorschriften über die Marken der Geräte haben sich in der Praxis bewährt. Die Parallaxe läßt sich bei denselben mit Sicherheit vermeiden. Schwimmer sind als Hilfsmittel zur genauen Ablesung ungeeignet.

Wenn statt der festgesetzten Wartezeit von 2 Minuten (bei Büretten) die Bestimmung der Auslaufgeschwindigkeit gewünscht wird, so ist zu bedenken, daß dieselbe von der Höhe der Flüssigkeitssäule, von der Beschaffenheit der Ablaufspitze und von der Art der Flüssigkeit abhängig ist, da die adhäsierende Menge bei verschiedenen Flüssigkeiten nicht gleich ist. Diese Schwierigkeiten werden sich vielleicht überwinden und die Wartezeiten sich herabsetzen lassen. Versuche dazu sind im Gange.

In der Diskussion regt P. Sachs (Brüssel) an, die Bezeichnungen  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ ,  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  für Meßgefäße fallen zu lassen und nur die Bezeichnung 4° Lutteleere auf den Gefäßen anzubringen, da die Bezeichnung der Gefäßausdehnung (15° bez. 20°) nur zu Irrtümern Veranlassung gäbe, die letztere auch so gering wäre, daß sie vernachlässigt werden könnte. Er empfiehlt auch Meßgefäße zu eichen, welche auf das Mohrsche Liter bezogen worden sind.

Regierungsrat Weinstein erwidert darauf, daß es ausgeschlossen ist, daß auf das Mohrsche Liter bezogene Gefäße in absehbarer Zeit zur Eichung zugelassen werden. Auch der neuerdings aufgetauchte Vorschlag, Geräte zu beglaubigen, deren Bezeichnung die Gramme Flüssigkeit angeben sollen, wird zwar erwogen, scheint aber mit der Absicht gestellt zu sein, die Kalibrierung auf luftefüllte Räume zu beziehen, womit die Normaleichungskommission sich nicht einverstanden erklären wird.

Die Angelegenheit wird der internationalen Analysenkommission zur Erledigung überwiesen.

Sitzung vom 5. Juni, Vormittags.

F. W. Küster-Clausthal spricht über  
**Eine neue Methode der Zinkerzanalyse.**

Redner führt aus, daß man bisher zur genauen Bestimmung des Zinks auf die gravi-

metrische Bestimmung angewiesen sei, da die Genauigkeit der maßanalytischen Methoden nicht ausreichte. Um dem abzuhelpfen, berichtet Vortragender über eine von ihm ausgearbeitete Methode, welche den Vorteil bietet, die Bestimmung des Zinks auf maßanalytischem Wege mit großer Genauigkeit durchzuführen und gleichzeitig eine bequeme und eventuell an einer ganzen Reihe von Proben gleichzeitig auszuführende Trennung des Zinks von anderen Erzbestandteilen erlaubt. Die Methode beruht auf der Zersetzung der gepulverten Zinkerze durch einen Chlorwasserstoffstrom, Abdestillieren des gebildeten Chlorzinks und Titration des Chlors desselben nach den üblichen maßanalytischen Methoden. Das zu analysierende Zinkerz wird zu diesem Zweck im Platinschiffchen abgewogen, mit etwas Wasser befeuchtet und das Schiffchen in ein kleines Glasröhrchen gebracht, welches dann seinerseits in ein Verbrennungsrohr gesteckt wird. Die Zersetzung des Erzes geschieht, wie erwähnt, mit Hülfe eines Stromes von Chlorwasserstoff, welchem eine (nicht zu große) Quantität Wasserstoffgas beigemischt wird. Die Beimischung des letzteren hat den Zweck, die Bildung von Eisenchlorid zu verhüten, welches sich mit dem Chlorzink verflüchtigen würde: bei Anwesenheit von Wasserstoffgas bildet sich dagegen nur Eisenchlorür, das sich nicht mit verflüchtigt. Es ist notwendig, daß beide Gase frei von Wasserdampf und von Luft sind, weil bei der zur Destillation des Chlorzinks nötigen erhöhten Temperatur sowohl der Wasserdampf, wie der Sauerstoff der Luft Chlorzink in Zinkoxyd verwandeln, was, da der Zinkgehalt indirekt, durch Bestimmung des Chlors, ermittelt wird, natürlich erhebliche Fehler bedingen würde. Das Trocknen der Gase geschieht in üblicher Weise durch konzentrierte Schwefelsäure, die Abscheidung des Luftsauerstoffs durch Überleiten über Palladiumasbest. Die Umsetzung des Zinkerzes mit dem Chlorwasserstoffgas geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur, zum Abdestillieren des Chlorzinks wird erhitzt. Das Erhitzen geschieht in einem Verbrennungsöfen, der zur gleichzeitigen Aufnahme von 6—10 Röhren eingerichtet ist, so daß eine gleiche Anzahl von Analysen zu gleicher Zeit ausgeführt werden kann. Es wird allmählich erwärmt und die Temperatur schließlich so weit gesteigert, daß das Chlorzink abdestilliert. Das letztere kondensiert sich in Tropfen außerhalb des kleinen das Platinschiffchen enthaltenden Einschiebrohrchens an der Wandung des Verbrennungsrohres. Ist die Destillation beendet, so wird das Schiffchen mit dem Einschiebrohr entfernt, das Chlorzink mit Wasser in ein

passendes Gefäß gespült und das Chlor titriert.

Die Anwesenheit fast sämtlicher in Zinkerzen vorkommender fremder Elemente beeinträchtigt die Resultate der Methode nicht, nur Cadmium verflüchtigt sich mit dem Chlorzink, doch sind die Cadmiummengen meist so gering, daß durch die Gegenwart desselben wesentlichere Fehler nicht hervorgerufen werden.

## Sektion I (Analytische Chemie) und Sektion VII (Landwirtschaftliche Chemie).

Sitzung vom 4. Juni.

**A. Fresenius**-Wiesbaden spricht über  
Salpeteranalyse.

Es ist im Salpeterhandel noch immer üblich, zur Bestimmung des Nitratgehalts die sogenannte indirekte Analyse anzuwenden, wobei der Gehalt an Feuchtigkeit, unlöslichem Rückstand und Chlor auf Chlornatrium umgerechnet und von 100 abgezogen wird, worauf man die Differenz als Natriumnitrat annimmt. Gegen diese Differenzmethode hat sich eine vom „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands“ einberufene Versammlung der Vertreter der deutschen Düngfabrikanten, der Importeure, des Handels u.s.w. ausgesprochen und als Grundsatz einen vom Redner gemachten Vorschlag angenommen, wonach 1. die indirekte oder sogenannte Differenzmethode als vollständig ungeeignet bezeichnet wird und 2. gefordert wird, daß zur Wertbestimmung des Chilisalpeters stets der Gehalt an Salpetersäure bez. an Stickstoff nach einer direkten Methode festgestellt wird. Zu solchen Bestimmungen sind geeignet.

1. Die Methoden, welche auf der Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak und der maßanalytischen Bestimmung desselben beruhen; das sind besonders die Ullschsche und die Dewardasche Methode, von denen die erstere die Reduktion mit Ferrum reductum, die zweite mit einer Kupfer-Aluminium-Zinklegierung bewirkt,

2. die gasvolumetrischen Methoden, wozu die Lungesche Methode, die auf Messung des mittels Quecksilber und Schwefelsäure entwickelten Stickoxyds im Nitrometer beruht, und die Schlösing-Grandeausche Methode gehören, und

3. die Methoden, welche auf der Austreibung des Salpetersäureanhydrids beruhen, zu denen die Methode Reich gehört, welche auf dem Erhitzen der Substanz mit Quarzsand nach vorherigem Trocknen bei 130° C. bez. Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen, beruht, und die Methode Persoz, welche

die Austreibung des Salpetersäureanhydrids durch Erhitzen mit Kaliumdichromat bewirkt.

K.

### Sektion II (Chemische Industrie der anorganischen Produkte).

Prof. Dr. C. Weigelt-Berlin:

#### Beiträge zur chemischen Selbstreinigung der Gewässer.

Der Vortragende hat von den verschiedenen möglichen schädigenden Wirkungen des verunreinigten Wassers hauptsächlich die vom Standpunkt der Fischereiwirtschaft sich ergebenden in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Er versteht unter Schädlichkeitsgrenze einer chemischen Substanz diejenige Verdünnung, bis zu welcher akute Schädigungen der Fische sich experimentell konstatieren lassen. Bei der Anwendung der Ergebnisse dieser Versuche auf praktische Fälle ergibt sich, daß die übliche Rechnungsweise: Gehalt des Abwassers an schädigender Substanz dividiert durch die Gesamtwasserführung des Gewässers eine durchaus falsche ist; es muß Rücksicht genommen werden auf die jeweiligen Verteilungsverhältnisse. Bei Einläufen vom Ufer aus können die Einlaufwässer an dem betreffenden Ufer sich weit stromabwärts noch in sehr wenig verdünntem Zustand befinden, wie spezielle Untersuchungen z. B. an der Elbe gezeigt haben. Dagegen erhält man eine raschere und gleichmäßige Mischung, wenn die Abwässer durch Rohrleitungen in die eigentliche Flutrinne eingeführt werden. Der Vortragende hat nach dieser Richtung systematische Versuche im Laboratorium, sowie auch in größeren Verhältnissen angestellt. Dieselben ergaben, daß die Verteilung des Schädlings dann in einem Halbkegel erfolgt, der angenähert der mathematischen Formel  $\frac{\pi r^2}{2} S$  gehorcht, wo S die Stromgeschwindigkeit und r die Tiefe des Gewässers an dieser Stelle bedeutet. Erhöhung der Konzentration des Abwassers wirkt im allgemeinen streckend auf den Halbkegel ein. Der Vortragende kommt nun auf die chemische Selbstreinigung im engeren Sinne zu sprechen. Er hat versucht dem bisher wohl viel gebrauchten aber ganz unklaren Begriff der chemischen Selbstreinigung der Flüsse eine experimentelle Grundlage und eine exakte Bedeutung zu geben. Zunächst bezüglich der Selbstreinigung von Säuren, Alkalien und Eisensalzen. Für erstere führt er neu den Begriff des Säure-bindungsvermögens eines natürlichen Wassers und versteht darunter die Menge Schwefelsäure in mg, die von einem Liter des betr.

Wassers neutralisiert wird. Diese Zahl ist nun natürlich für die einzelnen Flüsse je nach der geologischen Beschaffenheit des Quellgebietes ziemlich verschieden, auch während des Jahres nicht ganz konstant, aber doch durchweg überraschend groß, sodaß der Vortragende auf Grund seiner Berechnungen zu dem sehr bemerkenswerten Resultat kommt, daß bei rationeller Einleitung sehr beträchtliche Mengen Schwefelsäure in Flußläufe gelangen können, ohne schon geringe Strecken flußabwärts irgend welchen Schaden zu tun. Ähnlich verhält es sich mit dem Bindungsvermögen für Alkalien; es fehlen jedoch hier noch experimentelle Daten, namentlich solche über den Kohlensäuregehalt der Flüsse. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange. Endlich wurde noch untersucht die Selbstreinigung der Flüsse von Eisensalzen, die dadurch zu stande kommt, daß dieselben bei der Verdünnung als unlösliche basische Salze gefällt werden, und zwar bedarf es hierzu keiner besonders großen Menge Flußwasser, für Oxydsalze mehr als für Oxydsalze. Auch die Einleitung von eisenhaltigen Abwässern ist also unbedenklich.

In der Diskussion, die sich an dieses, wegen der vielen gebotenen neuen Gesichtspunkte interessante Referat anschloß, wurde an den Vortragenden die Anfrage gestellt, ob ihm schädliche Wirkungen von, freie SO<sub>2</sub> nicht enthaltender, Sulfitecelluloselauge bekannt seien. Ein einzelner, von dem Vortragenden angeführter Fall bezog sich auf ein Sulfitecelluloseabwasser mit starkem Gehalt an SO<sub>2</sub> und sehr schädigenden Wirkungen. Bei der Betrachtung der organischen Verunreinigungen des Wassers tritt nach demselben die Frage nach einer biologischen Selbstreinigung des Wassers in den Vordergrund, zu deren Studium noch kaum Anfänge vorliegen. Die Schädlichkeit organischer Verunreinigungen liegt übrigens mehr in der Entfernung des gelösten Sauerstoffs als in direkter Giftigkeit.

Prof. Dr. F. Fischer-Göttingen:

#### Über Wasserreinigungsanlagen.

Bei der Errichtung von Wasserreinigungsanlagen ist stets der Gebrauchsverzweck des zu reinigenden Wassers maßgebend; es hat keinen Sinn, das Wasser weiter zu reinigen als für den betr. Zweck unbedingt notwendig. Aus der Besprechung der Anlagen mögen die hier zur Enteisung dienenden erwähnt werden. Man erreicht eine Enteisung durch direkte Oxydation mit Luftsauerstoff durch Überleiten des betr. Wassers über poröse Stoffe, z. B. Holzspäne, die mit Zinndioxyd beladen sind, oder indem man es in regen-

artiger Verteilung durch die Luft fallen läßt. Der Gehalt an Eisen kann so auf 2 mg pro l erniedrigt werden. Weniger brauchbare Resultate für die Wasserreinigung gibt das Filtrieren durch Sand. Betreffs des praktischen Wertes der Ozonisation fehlen bis jetzt noch ausreichende Erfahrungen. Bei der rationellen Wasseruntersuchung darf nicht von einzelnen zugeschickten Proben ausgegangen werden, da die Abwässer, wie spezielle Versuche zeigten, während 24 Stunden ziemliche Schwankungen im Gehalt an Verunreinigungen aufweisen können; stets muß bei der Probeentnahme den örtlichen Verhältnissen Rücksicht getragen werden. Der Vortragende wendet sich noch gegen die übertriebene Bewertung der bakteriologischen Wasseruntersuchung; wichtiger bleibt immer die chemische.

Im Verlaufe der Diskussion wurden Erfahrungen mitgeteilt, daß Berieselungsanlagen über mit Zinnoxyd beschwerte Holzspäne eine Enteisenung auch bis zu 1 mg Eisen bewirken können, sowie daß Ozonisation wohl den Bakteriengehalt des Wassers mehr oder weniger vernichtet, aber gegen organische Verunreinigungen wirkungslos ist.

**Dr. L. Wöhler - Karlsruhe:**

**Über die Oxydierbarkeit des Platins.**

Die Frage nach der direkten Oxydierbarkeit des Platins durch Sauerstoffgas ist von Wichtigkeit für die Theorie der katalytischen Sauerstoffübertragung. Der Vortragende hat Platin in seinen verschiedenen Formen bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur dauernd der Einwirkung von reinem Sauerstoffgas ausgesetzt und gefunden, daß immer, besonders bei 440°, Platinmohr und Platinschwamm erhebliche Mengen Sauerstoff aufnehmen, und daß Platinschwamm sich dabei dunkler färbt und zerfällt. Dies so entstandene oxydierte Produkt steht von den auf indirektem Weg erhaltenen Sauerstoffverbindungen des Platins dem Oxydul anscheinend näher als dem Oxyd.

In einer Diskussion, die sich an den späteren Vortrag von Dr. Knietsch anschloß, wurde darauf hingewiesen, daß ähnliche Versuche schon von Ramsay, Mond und Schields angestellt worden waren.

**Gustav Gin - Paris:**

**Fabrication du sulfate de cuivre.**

Um die Nachteile der gegenwärtigen Methoden der Kupfersulfatdarstellung zu vermeiden, schlägt Herr Gin vor, die Kupfermineralien oder das Rohmetall durch Rösten an der Luft in Oxyd und das Oxyd dann unter Benutzung seiner katalytischen Eigen-

schaften durch Behandlung mit schwefliger Säure in Sulfat überzuführen. In der durch Auslaugen der Reaktionsmasse erhaltenen Lösung des rohen Salzes wird das vorhandene Eisenoxydsalz zu Ferrosulfat reduziert, und alsdann die Lösung in einem Kupferkessel unter Druck auf 150° erhitzt. Das bei dieser Temperatur unlösliche Ferrosulfat scheidet sich ab, die überstehende Flüssigkeit wird mittels ihrer eigenen Dampfspannung durch eine mit Wasserdampf angewärmte Filterpresse gedrückt. Die Krystallisation ergibt dann reines Kupfersulfat.

Sitzung vom 4. Juni, Vormittags.

**Prof. Dr. G. Lunge - Zürich spricht**

**Über den gegenwärtigen Stand der Schwefelsäurefabrikation.**

Der vorliegende Bericht Lungen schließt sich an den für den letzten Kongreß von Pierron gegebenen an (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 877). Bezüglich der Rohmaterialien hat sich keine Verschiebung vollzogen. Der Rohschwefel, fast ausschließlich aus Sizilien bezogen, wird nur noch in England in steigendem Maße zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Zinkblende hat vermehrte Anwendung gefunden wegen der neuerdings eingetretenen Schwierigkeit, ausreichende Pyritmengen zu beschaffen. Der Vortragende hält diese Schwierigkeiten für nur kommerzieller Natur. Als Exportland für Pyrit kommt ausschließlich Spanien in Betracht. Von Salpeter sollen in Californien ausgiebige Lager entdeckt worden sein. Den Stickstoff der Luft zu oxydieren, ist nur unter Voraussetzung sehr billiger elektrischer Kraft rentabel. Dann bleibt aber noch die Aufgabe, die salpetrigen Dämpfe in konzentrierte Salpetersäure und weiterhin in ein welthandelsfähiges Produkt überzuführen, welches Salpetersäure und auch Calciumnitrat nicht ist. In der Konstruktion von Stückkiesöfen ist keine Änderung eingetreten; für die Feinkiesröstung ist die anscheinend vorteilhafteste Konstruktion der Herreshofföfen mit Luftkühlung. Er leidet jedoch wie alle ähnlichen Konstruktionen an der enormen Flugstaubbildung. Die größte Menge Schwefelsäure und beinahe alle, die in nicht konzentrierter Form zur Verwendung kommt, wird noch nach dem Bleikammerprozeß erzeugt. Über die wechselseitigen Aussichten des Kammer- und des Kontaktprozesses läßt sich zur Zeit ein abschließendes Urteil nicht fällen. Jedoch muß der Kammerbetrieb, um sich lebensfähig zu erhalten, neben den Betriebskosten auch die Anlagenkosten auf ein Minimum verkleinern. Zunächst ist es vorteilhaft, den Wasserdampf größtentheils durch Wasserstaub zu ersetzen; es wird

dabei an Feuerung gespart und der Kammerraum kann verkleinert werden; ganz kann man den Dampf nicht entbehren, die letzte Kammer muß immer mit Dampf gespeist werden. Ein Fortschritt ist auch die mechanische Luftzuführung durch Ventilatoren. Über den Ort, wo dieselben am vorteilhaftesten angebracht werden, ob vor oder hinter den Kammern, ist noch keine Einigung erzielt. Statt der rasch Korrosion erleidenden Hartbleiventilatoren können Steinzeugventilatoren Anwendung finden. Von Änderungen an der Gesamtanlage sind zu nennen das Tangentialsystem von Th. Meyer und die Reaktionszwischentürme, welche letzteren einen großen Teil des Kammerraumes überhaupt ersparen; fraglich ist es jedoch, ob sie die Bleikammern vollständig ersetzen können. In den Vordergrund des Interesses ist neuerdings wieder die Reinigung der Pyritschwefelsäure von Arsen getreten. Dieselbe findet ausschließlich durch Fällen mit Schwefelwasserstoff statt. Kontakt-Schwefelsäure ist bei richtiger Betriebsart von vornherein arsenfrei. Auffällig angesichts der großartigen Entwicklung des Kontaktverfahrens sind die zahlreichen Erfindungen zur Konzentrierung der Schwefelsäure. Hier sind zu nennen der auf Oberflächenverdampfung beruhende Apparat von Kessler (Radiator), mit dem man sehr ökonomisch eine Konzentration bis zu 96 Proz. erreicht, bei sehr reinlicher Arbeit und ohne Auftreten von Säurenebeln, sowie die Pfanne von Zanner.

Nach dem Kontaktverfahren wird jetzt sämtliche rauchende Schwefelsäure hergestellt und auch große Mengen gewöhnlicher konz. Säure. Eine sehr große Anzahl von Fabriken, namentlich Sprengstofffabriken, arbeiten nach diesem Verfahren. Die statistischen Angaben über die Produktion von Schwefelsäure sind meist unbrauchbar wegen der mangelnden Angaben über die Konzentration der in den Listen aufgeführten Säuren. Zu annähernd richtigen Zahlen kommt man auf Grund der Statistik der Ausgangsmaterialien. Der Vortragende stellt eine Berechnung auf, aus der hervorgeht, daß 1900 Großbritannien ca. 1000000, Amerika ca. 940000, Deutschland 1901 ca. 880000 Tons Schwefelsäure, als  $H_2SO_4$  berechnet, produzierten. Die Produktion an Schwefelsäure überragt also alle andern chemischen Industrien der Menge nach noch bei weitem.

**Dr. Knietsch-Ludwigshafen a. Rh.** referierte  
**Über den Einfluss verdünnender Gase und des Druckes beim Schwefelsäurekontaktverfahren.**

Strenge Gültigkeit hat das Massenwirkungsgesetz bei Gasen nur für äußerste Ver-

dünnung, die Technik arbeitet jedoch nicht mit verdünnten Gasen. Wird auf die Reaktion  $2 SO_3 = O_2 + 2 SO_2$ , die bekannte van 't Hoff'sche Formel  $\Sigma n \log n! = K$  angewandt, so erhält man den Ausdruck

$$\frac{SO_2}{SO_2 + SO_3} = 100 \frac{\sqrt{KO_2}}{1 + \sqrt{KO_2}}$$

als die Ausbeute an  $SO_3$  in Volumprozenten. Zu den Versuchen kamen die Röstgase des Großbetriebes zur Anwendung; konstante Temperatur wurde mittels eines elektrischen Ofens eigener Konstruktion erhalten; konstante katalytische Kraft endlich dadurch, daß Platinasbest angewandt wurde, welcher während 14 Tagen im Betrieb verwendet worden war. Zunächst wurde in Übereinstimmung mit früheren Versuchen des Vortragenden festgestellt, daß die beste Ausbeute an  $SO_3$  bei  $430^\circ$  liegt (Ber. 34, 4069). Bei Zusatz von Stickstoff und Kohlensäure wird der theoretisch berechnete Gleichgewichtszustand leicht erreicht; dagegen wirkt Wasserdampf stark reaktionshemmend. Sehr genaue Annäherungen an den theoretischen Wert der Ausbeute gibt auch Luftsatz. Ebenso in Übereinstimmung mit der Formel gibt Verminderung des Druckes in den Reaktionsgasen Verschlechterung der Ausbeute; Erhöhung des Sauerstoffdruckes, sei es durch Kompression, sei es durch Zusatz von überschüssigem  $O_2$ , eine Erhöhung der Ausbeute. Jedoch wäre es unökonomisch, in der Technik mit komprimierten Gasen oder mit Anwendung reinen Sauerstoffs arbeiten zu wollen. Das Massenwirkungsgesetz ist wenig wichtig für die Technik, wichtiger wäre die Möglichkeit einer genaueren theoretischen Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeit und Einfluß der Temperatur.

Gegen die in den Schlußausführungen des Vortragenden liegende Beurteilung des Massenwirkungsgesetzes wandten sich in einer sich anschließenden Diskussion die Herren Dr. Bodenstein und Prof. Dr. Bodländer.

**Paul Kestner - Lille:**

**Sur le tirage artificiel dans les chambres de plomb.**

Unter den Neuerungen am Bleikammerprozeß ist namentlich von hohem Werte die Erzeugung künstlichen Zuges durch Zentrifugalventilatoren. Nach den eigenen Erfahrungen des Vortragenden ist der geeignete Platz für die Ventilatoren hinter dem Kammerystem. Die Einschaltung zwischen Gay-Lussac-Turm und Kammern ist unvorteilhaft; Bleiräder werden dort rasch korrodiert, Steinzeugräder zerspringen leicht. Die durch die Aufstellung am Ende des Kammerystems bewirkte Druckverminderung kann gegenüber

den Schwankungen des atmosphärischen Luftdruckes vernachlässigt werden. Der Vortragende benutzt Antimon-Bleiventilatoren mit 16 Umdrehungen pro Sekunde.

In der Diskussion bemerkt Herr Delplace, Namur, die Frage der Ventilatoren hänge lediglich ab von dem Vorhandensein ausreichender Kamine; im allgemeinen dienen dieselben nicht zur Vereinfachung des Betriebes. Dagegen bestätigt Herr Dr. Rabe, Berlin die guten Erfahrungen des Herrn Kestner bezüglich der Betriebsvereinfachung durch künstlichen Zug. Ein Mißstand ist der Mangel an einer Methode zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit von Ventilatoren. H.

#### Sektion IVa (Organische Produkte inkl. Teerprodukte).

Nachtrag zu dem Bericht über die I. Sitzung vom 3. Juni<sup>1)</sup>.

A. Holde (Korreferent):

##### Unterscheidung des rohen Erdöls von seinen Destillaten und Rückständen.

Redner erörtert in Ergänzung der Englerschen Ausführungen

1. Die Unterscheidung zollpflichtiger Heißdampfzylinderöle von Rohölen und zollfreien Rückständen,
2. die Unterscheidung zollpflichtiger und zollfreier pechartiger Erdölrückstände,
3. einen zur Reinigung der Destillate von Rohpetroleum von ihm konstruierten Raffinationsapparat.

Zu Punkt 1 macht Redner darauf aufmerksam, daß Heißdampfzylinderöle sich, abgesehen von den schon von C. Engler erwähnten allgemeinen Unterscheidungsmerkmalen, durch ihre äußerst geringe Verdunstbarkeit von fast allen Rohölen und manchen unbearbeiteten Rückständen unterscheiden, und er führt seinen für solche Prüfungen, auch für sonstige Untersuchungen der Verdunstbarkeit von Ölbadfüllmaterialien, Transformatorenölen u. s. w. konstruierten Apparat zur quantitativen Ermittlung der Verdunstbarkeit bei hohen Temperaturen vor<sup>2)</sup>.

Aus allen dunklen Heißdampfzylinderölen konnten durch Alkohol in ätherischer Lösung bei + 15° C. und nachheriges Auskochen der niedergefallenen Peche erdwachsartige Paraffine vom Schmp. 70—75° abgeschieden werden.

Zu Punkt 2 weist Redner darauf hin, daß sich der Krämer- und Sarnowsches

einfache Schmelzpunktsbestimmungsapparat zur Prüfung der Konsistenz der Erdölpeche auch bei den in der Versuchsanstalt neuerdings ausgeführten Prüfungen gut bewährt hat. Über die von Engler vorgeschlagene Schmelzpunktsgrenze von 55° C. für zollpflichtige und zollfreie Peche sei eine weitere Einigung erwünscht, da mit Annahme der Schmelzpunktsgrenzen bis 55° C. für zollpflichtige Rückstände eine große Reihe bisher zollfreier Rückstände in Zukunft zollpflichtig würden.

Zollpflichtige Erdölpeche von zollfreien zu unterscheiden, sei bei gleichzeitiger Gegenwart der an sich zollfreien Peche der Fettdestillation (Wollpech, Stearinpech u. s. w.) kaum möglich. Letztere lassen sich durch die hohe Verseifungszahl ihrer alkoholisch-ätherischen Extrakte (mindestens 17) in Erdölpechen nachweisen. Aber der umgekehrte Nachweis von Erdölpechen in Fettpechen, besonders von kleineren Mengen der Erdölpeche, sei wegen der großen Ähnlichkeit der neutralen Bestandteile beider bisher nicht zu führen. Weitere Untersuchungen über diese Frage sind in Angriff genommen.

Zu Punkt 3 zeigt Redner einen von ihm für die Raffination von Rohöldestillaten im Laboratorium konstruierten Raffinationsapparat aus Glas, der bezüglich der Form des Raffinationsgefäßes, des Luftrührers, der Erhitzung durch eine Dampfschlange und der Ablaßhähne am konischen Gefäßboden den Einrichtungen des Großbetriebes nachgebildet ist.

Sitzung vom 4. Juni, Vormittags. Präsident F. W. Semmler-Greifswald.

J. Bueb-Dessau erstattet ein Referat über Herstellung von Cyanverbindungen.

Trotz der in den letzten 10 Jahren in großer Menge veröffentlichten meist patentierten Verfahren, Cyanverbindungen herzustellen, nehmen an der Versorgung des heute über 6000 t Cyankalium betragenden Weltbedarfes tatsächlich nur 6 Verfahren teil. Es sind dies

1. das Verfahren von Siepermann, ausgeführt auf der Staßfurter Chemischen Fabrik in Staßfurt,
2. das Verfahren von Beilby, ausgeführt auf der Cassel Gold Co. in Glasgow,
3. das Verfahren der United Alkali Co.,
4. das Verfahren der elektrochemischen Fabrik „Natrium“, ausgeführt in Rheinfelden und in New-York,
5. das Verfahren der Herstellung von Cyankalium aus Leuchtgas über Ferrocyanalze, ausgeführt in verschiedenen Fabriken namentlich in Deutschland, England und Frankreich,

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1903, 544.

<sup>2)</sup> Mitteilungen aus den Königlichen technischen Versuchsanstalten 1902.

6. das Verfahren von Reichardt und Bueb der Herstellung von Cyanverbindungen aus der Melasseschlempe, ausgeführt auf der Dessauer Zuckerraffinerie in Dessau.

Der Vortragende beschränkt sich auf die Besprechung der beiden letztgenannten Verfahren.

In dem bei der trockenen Destillation der Steinkohle entstehenden Leuchtgas befindet sich als ständiger Begleiter stets eine je nach der bei der Vergasung eingehaltenen Temperatur und der Kohlensorte wechselnde Menge von Cyanwasserstoff, der zum größten Teil in der sogenannten Gasreinigungsmasse verbleibt; und zwar in Form einer unlöslichen Ammoniak-Ferrocyanverbindung.

Um den fabrikatorischen Ausbau der Herstellung von Ferrocyanverbindungen aus ausgenutzter Gasreinigungsmasse hat die Berliner Firma Kunheim & Co., welche die betreffende Fabrikation im Jahre 1878 aufnahm, die allergrößten Verdienste. Durch das durch diese Firma entdeckte Verfahren, aus Ferrocyancalciumlösungen mittels Zusatz von Chlorkalium ein unlösliches Ferrocyanalkalumcalcium-Doppelsalz herzustellen, war zuerst ein Weg gegeben, um aus den mit vielen Verunreinigungen behafteten Extraktionslaugen ein reines Ferrocyanalsalz abzuscheiden.

Der Fabrikationshergang der Herstellung von Ferrocyanalkalum aus Reinigungsmasse ist folgender: Die Gasreinigungsmasse wird zunächst systematisch mit Wasser ausgelaugt zur Entfernung der in ihr enthaltenen löslichen Ammoniaksalze, sodann mit ungelöslichem Kalk gemischt, wobei die in der Reinigungsmasse enthaltenen Ferrocyanverbindungen in Ferrocyanalcium übergeführt werden. Bei dem Auslaugen mit Wasser geht dieses Ferrocyanalcium in Lösung. Durch Zugabe von Chlorkalium zu der Ferrocyanalciumlauge erhält man das oben erwähnte unlösliche Ferrocyanalkalumcalcium, welches durch Pressen oder Nutsche isoliert wird. Bei dem Aufkochen mit der erforderlichen Menge von Pottasche setzt sich das Ferrocyanalkalumcalcium glatt in Ferrocyanalkalum und kohlensauren Kalk um. Nach dem Abfiltrieren, Eindampfen und Umkristallisieren erhält man direkt ein handelsfähiges Ferrocyanalkalum.

Bis vor kurzem begnügten sich die meisten Gasanstalten damit, den Teil des in ihrem Leuchtgas enthaltenen Cyans zu gewinnen, welcher in der Gasreinigungsmasse sich abschied, während ca. die Hälfte des Cyanwasserstoffs zum Teil im fertigen Leuchtgas verblieb, zum Teil in dem sogenannten Gaswasser sich vorfand.

Bereits im Jahre 1886 zeigte Knublauch, daß es auch möglich war, das in dem Leucht-

gas enthaltene Cyan unabhängig von der so genannten Gasreinigung abzuscheiden; doch fand das Verfahren zunächst keinen Eingang in die Gastechnik. Erst in den 90er Jahren wurde der von Knublauch gewiesene Weg in England weiter verfolgt, namentlich durch Foulis und durch die Gaslight & Coke Co. Foulis führte ein Verfahren in die Leuchtgasindustrie ein, welches darauf basierte, daß das Leuchtgas nach seiner vorherigen vollständigen Befreiung von Ammoniak in innige Berührung mit Schwefeleisen- und Sodalösung gebracht wurde, wobei eine Lösung von Ferrocyanat entstand.

Das Verfahren der Gaslight & Coke Co., welches in ihren großen Londoner Werken zur Gewinnung von Cyan durchgeführt wurde, ist bis jetzt geheim gehalten worden, doch scheint dasselbe mehr oder weniger identisch zu sein mit dem von der Deutschen Continental-Gasgesellschaft und dem Vortragenden eingeführten Prozeß, Cyan aus dem Leuchtgas mit Hilfe des darin enthaltenen Ammoniaks zu gewinnen<sup>1)</sup>.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß das im Leuchtgas vorhandene Ammoniak herangezogen wird zur Bildung eines unlöslichen Ferrocyan-Ammoniak-Doppelsalzes. Die Durchführung dieses Verfahrens im großen geschieht auf einfache Weise dadurch, daß das Leuchtgas direkt hinter der Teerabscheidung, aber vor der Kühlung und Ammoniakreinigung, mit einer konzentrierten Eisensalzlösung in innige Berührung gebracht wird, wobei dann die erwähnte unlösliche Ammoniakferrocyanverbindung in Form eines dünnen Schlammes sich abscheidet. Hierbei werden ca. 98 Proz. des im Leuchtgas überhaupt vorhandenen Cyans gewonnen. Obgleich das Cyan im Leuchtgas als Cyanwasserstoff vorhanden ist, so kann man dasselbe nicht direkt z. B. als Cyanalkalum daraus gewinnen, sondern stets nur als Ferrocyanprodukt, da das Leuchtgas selbst im Verhältnis zu dem in ihm enthaltenen Cyan ein viel zu wertvoller Körper ist, um dasselbe komplizierten Abscheidungsprozessen zu unterwerfen. Hierdurch wird aber bedingt, daß der gesamte Ferrocyanbedarf der Welt in Zukunft ausschließlich durch die Leuchtgasindustrie gedeckt werden wird, während alle anderen selbständigen Verfahren, welche Ferrocyan aus anderen Rohmaterialien herstellen, wie das alte Schmelzverfahren, vor diesem einfachen Rückstandsverfahren zurücktreten müssen.

Während das aus der Leuchtgasindustrie gewonnene Ferrocyan das Ausgangsmaterial

<sup>1)</sup> D.R.P. No. 112459.

für alle anderen Ferro- und Ferri-Cyanverbindungen bildet, wurde die bisherige Verwendung des Ferrocyanalkaliums als Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Cyankalium mehr und mehr durch andere Verfahren zurück gedrängt.

In Zukunft wird voraussichtlich nur der Teil von Ferrocyanprodukt, welcher überhaupt nicht mehr auf dem Ferrocyan-Weltmarkt unterzubringen ist, in Cyankalium umgewandelt werden müssen, wobei allerdings die wirtschaftlichen Resultate bei den heutigen und zukünftigen Preisen für Cyanprodukte keine glänzenden sein werden.

Eine neue Cyanquelle, welche vom Jahre 1894 ab an der Versorgung des Weltmarktes mit Cyanprodukten teilnahm, wurde vom Vortragenden anfangs der 90er Jahre in der sogenannten Melasseschlempe entdeckt<sup>2)</sup>.

Das diesbezügliche Verfahren wurde fabrikmäßig auf der Dessauer Zuckerraffinerie zur Durchführung gebracht und im Laufe der letzten 9 Jahre wesentlich verbessert, wie aus den deutschen Patentschriften 86913, 104953 und 113530 hervorgeht. Während die aus der Melasseschlempe so entstehenden Cyanprodukte bis vor kurzem noch in Form von Ferrocyanprodukten gewonnen werden mußten und erst auf dem Umwege durch Schmelzen mit metallischem Natrium in Cyanprodukte übergeführt werden konnten, ist es jetzt gelungen, einen direkten Weg zur Gewinnung von Cyankalium bez. Cyannatrium aus diesen Gasen zu finden:

Der Prozeß gestaltet sich im Großbetriebe heute folgendermaßen: Auf 40° Bé. vorher eingedickte Melasseschlempe wird in Öfen, welche eine Anzahl von geschlossenen Retorten enthalten, zur Vergasung gebracht, die erzeugten Gase in passend konstruierten Überhitzern auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher die Umsetzung in Cyan erfolgt. Die Gase werden nach erfolgter Kühlung zunächst von ihrem Ammoniak befreit und sodann wird der Cyanwasserstoff durch Ätznatron- oder Ätzkalilauge zur Absorption gebracht, wobei Lauge von ca. 40 bis 50 Proz. Cyankalium erhalten wird. Durch Eindampfen dieser Lauge bis zur Krystallisation, Trocknen und Schmelzen wird dann die bekannte weiße Handelsware erhalten.

Als Nebenprodukt wird außerdem noch in der gleichen Fabrikation annähernd in gleichen Mengenverhältnissen wie Cyansalz schwefelsaures Ammoniak gewonnen. Nachdem der Weg gefunden wurde, direkt Cyanverbindungen aus den Schlempgasen mit Umgehung des teuren Prozesses über Ferro-

cyan und Natrium zu gewinnen, dürfte die Cyangewinnung aus Melasseschlempe heute wirtschaftlich allen anderen Verfahren überlegen sein, und werden voraussichtlich die zur Verfügung stehenden Melasseschlempe mengen allmählich zur Cyangewinnung herangezogen werden. Ende dieses Jahres wird die Melasseschlempe bereits mit 2000 t Cyankalium pro Jahr am Weltmarkt sein.

Daran schloß sich ein Referat von W. Connstein-Berlin:

#### Spaltung der Fette durch Enzyme.

Betreffs der wissenschaftlichen Untersuchung verweist der Vortragende auf seine in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichte Arbeit. Für die praktische Anwendung des Verfahrens galt es erst, das geeignete Spaltungsmaterial zu beschaffen. Kalt gepreßte Ricinuspreßkuchen stehen nicht in genügenden Mengen zur Verfügung, weshalb auf die Verwendung frischer Ricinussamen übergegangen wurde. Dabei geht allerdings Ricinusöl in die darzustellenden Fettsäuren über, doch beträgt die Menge derselben nur höchstens 4 Proz.

Die Methode gestaltet sich für 500 kg Fett folgendermaßen: 50 kg Ricinussamen werden grob gemahlen mit einem Teil des Fettes angerührt, wobei die Hülsen der Samen abgeschieden werden. Dieser Ansatz mit dem Rest des Fettes und 300 bis 500 l angeäuerten Wassers ( $\frac{1}{30}$  bis  $\frac{1}{50}$  Normal-Essigsäure) werden sodann zu einer Emulsion gemischt und mittels mechanischer Rühring oder Einblasen von Luft bei gewöhnlicher Temperatur in Emulsion gehalten. Die Spaltung geht anfangs sehr rasch vor sich; sind doch nach 4 Stunden ungefähr 50 Proz. des Fettes zerlegt und nach 24 Stunden ist sie beendet und ergibt eine Ausbeute von 90—98 Proz. Die Masse wird auf 70° bis 80° erwärmt und mit Schwefelsäure versetzt, wodurch eine Trennung in drei Schichten eintritt; zu oberst: Glycerinwasser, enthaltend 80 Proz. vom Glycerin; mittlere Schicht: emulgierte Schicht bestehend aus Samenteilen, 5 Proz. der Fettsäuren und 20 Proz. vom Glycerin; zu unterst: klare Fettsäuren und zwar 95 Proz. der Gesamtmenge.

Die Verwertung der Fettsäuren und des Glycerins der emulgierten Schicht wird derart vorgenommen, daß zuerst mittels Wassers das Glycerin ausgewaschen wird; die so erhaltenen Glycerinlaugen werden für folgende Ansätze verwendet. Die Fettsäuren werden verseift und liefern etwas minderwertige Seife.

Die Vorteile des Verfahrens liegen in der äußerst einfachen Apparatur, dem höchst geringen Kohlenverbrauch, sowie in dem Um-

<sup>2)</sup> D. R. P. 86913.

stand, daß der Preis der verbrauchten Materialien dadurch mehr als gedeckt ist, daß 3,8 kg Ricinusölsäure und 0,4 Glycerin aus den Samen in die Endprodukte übergehen. Das Glycerin läßt sich durch Filtration über Knochenkohle von seinen Verunreinigungen befreien.

J. Lewkowitsch-London bestätigt nach eigenen Versuchen die Richtigkeit des Vortragenen: Er glaubt die Enzymwirkung mit katalytischen Reaktionen vergleichen zu können. Diese Spaltung durch Enzyme mache erst das Ranzigwerden der Fette erklärlieh.

Es folgt der Vortrag von A. Haller-Paris:

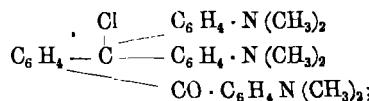
**Herstellung und Konstitution des Phtalgrüns  
(von M. M. A. Haller und A. Guyot).**

Otto Fischer<sup>3)</sup> hat den Namen Phtalgrün einer grünen Farbsubstanz verliehen, welche er in sehr geringen Mengen bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Dimethylanilin im Beisein von Zinkchlorid erhielt. Die geringe Ausbeute führte die Verfasser zur Vermutung, daß der gebildete Farbstoff auf die Anwesenheit von Phtalyltetrachlorid zurückzuführen sei, was sie auch bestätigt fanden<sup>4)</sup>.

Sie ließen nunmehr Phtalyltetrachlorid in Schwefelkohlenstofflösung auf Dimethylanilin mit Aluminiumchlorid reagieren und gelangten zum Chlorhydrat eines Farbstoffes der Formel  $C_{32}H_{34}N_3O \cdot Cl + H_2O$ ; dessen Eigenschaften den von Fischer angegebenen entsprechen. Das Phtalgrün kann aber auch erhalten werden, indem man Tetramethylamidophenyloxanthranol in drei Teilen Dimethylanilin heiß löst, abkühlt und Phosphoroxychlorid zusetzt.

Aus dem Chlorhydrat des Farbstoffs läßt sich mit Soda leicht die freie Base  $C_{32}H_{35}N_3O_2$  erhalten, oder, durch Reduktion mit Zink und Salzsäure, deren Leukobase. Die Vortragenden haben auch die Kondensationsprodukte mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin dargestellt.

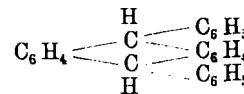
Bezüglich der Konstitution des Phtalgrüns glaubten die Verfasser anfangs, es analog dem Malachitgrün mit folgender Formel bezeichnen zu dürfen:



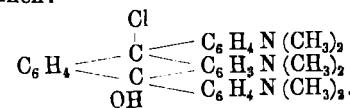
mit Rücksicht auf die Bildung des Phtalgrüns aus Tetramethylamidophenyloxanthranol aber läßt es sich besser als ein Derivat des Dihydrodiphenylanthracens

<sup>3)</sup> Ann. d. Chemie CCVI, 112.

<sup>4)</sup> Comptes Rendus CXXV, 287.



ansprechen, also mit der Konstitutionsformel bezeichnen:



Sitzung vom 4. Juni, Nachmittags.  
Präsident C. Engler-Karlsruhe.

H. Bunte-Karlsruhe erstattet ein Referat über

**Herstellung von Leucht- und Wassergas.**

Er gibt einen geschichtlichen Abriß der Leuchtgasfabrikation, deren Entwicklungsstadien zusammenhängen mit der Carburierung mittels amerikanischer Öle, mit der Beschaffung von Destillations-Kokereien unter gleichzeitiger Gewinnung von Ammoniak, nachher mit der Benzolierung, d. i. Carbrierung mittels Benzol, die jedoch seit der Verbreitung der Gasglühlichtbeleuchtung nach und nach aufgelassen wird. Seit Einführung von Wassergasverfahren, besonders desjenigen von Delwick, das 2 cbm Gas aus 1 kg Kohle und Koks erhalten läßt, wurden vielfach Mischgasanlagen errichtet, bei denen entweder durch Mischung von Leucht- und Wassergas oder durch Retortendestillation unter Einleitung von Wassergas — sogen. Autocarburation — das Mischgas erhalten wird.

Die Vorteile der Wassergasfabrikation gegenüber der Leuchtgasfabrikation liegen vor allem in der bedeutend einfacheren maschinellen Einrichtung und in der Beweglichkeit bei der Erzeugung rasch wechselnder Gasmengen.

F. Fischer-Göttingen hält einen Vortrag über

**die Herstellung von Kraft- und Heizgas.**

Hand in Hand mit der Entwicklung der Kraftgas-Industrie ging die der Fabrikation von Gasmotoren, die, vor ungefähr 8 Jahren nur 50 HP stark, nunmehr mit 2000 HP gebaut werden. — Das Hauptaugenmerk bei den Druckgas- sowohl als auch bei den Sauggasgenerator-Anlagen ist auf die richtige

	Nötige Wärmezufluhr im Generator W. E.	Brennwert des Gases W. E.
$C + O_2 = CO_2$	976	—
$C + O = CO$	294	682
$C + CO_2 = 2 CO$	388	1364
$C + H_2O = CO + H_2$	288	1264
$C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$	188	1164

und gleichmäßige Mischung der zugeführten Luft- und Dampfmenge zu richten, weil, wie vorstehende Tabelle zeigt, die im Generator erforderliche Wärmezufuhr sowie der Brennwert des erhaltenen Gases sehr davon abhängen.

Um eine Reinigung des Gases zu ersparen, muß man mit Anthrazit arbeiten. Durchschnittlich braucht man für eine Pferdekraft-Stunde 0,4 kg Anthrazit. Verfahren, die mit minderwertigen Kohlen arbeiten, wie das in England in Einführung befindliche Mondgas-System, erfordern eine ausgedehnte Anlage; allerdings ist damit eine lohnende Nebengewinnung von Ammoniaksalzen verbunden. Der Vortragende schildert zum Schlusse noch die Benutzung von Hochofengasen für Kraftgasmaschinen.

Sitzung vom 5. Juni, Nachmittags.  
Präsident: A. C. Christomanos-Athen.

**A. Bannow**-Berlin sprach über

#### Spiritusdenaturierung.

Redner beschreibt die verschiedenen Denaturierungsmittel, insbesondere die Denaturierung mit Holzgeist, Pyridin u. s. w. Aceton-nachlauf, ein gleichfalls zur Denaturierung benutzter Stoff, sei nicht in genügender Menge zu beschaffen. Auch Pyridin sei nicht zur Verwendung in allen Staaten in ausreichender Menge erhältlich. Holzgeist sei am geeignetsten, weil er leicht zu beschaffen sei; in seiner denaturierenden Wirkung steht er dem Pyridin nach. Es wäre daher von Wichtigkeit, ein diesen Übelstand vermeidendes Denaturierungsmittel zu finden. Es sollten eventuell Acetonöle versucht werden, die sich schwer bez. kaum von Alkohol trennen lassen, und entsprechend mildere Vorschriften bezüglich der an die Denaturierungsmittel gestellten Anforderungen von der Regierung zugelassen werden.

In der Diskussion meint Wittelshöfer-Berlin, daß die jetzige Denaturierungsweise zu erheblichen Bedenken Veranlassung gebe. Das bisherige Denaturierungsmittel werde oft beim Stehen am Licht und an der Luft sehr dunkel. Bei hochprozentigem Spiritus treten sehr störende Verharzungen ein. Das Denaturierungsmittel begünstigt aber die Verharzung. Im Motor solle sich nach Meinung einiger Fabriken aus den Pyridinbasen durch die explosionsartige Verbrennung vielleicht Salpetersäure bilden, welche wiederum zu Zerstörungen Veranlassung geben könne. (?)

**Simonson**-Christiania spricht über

#### Spiritus aus Sägespänen.<sup>1)</sup>

Das Holz wird unter Druck mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und der

erhaltene Zucker wird vergoren. Redner gibt eine Übersicht der Rentabilität einer derartigen Alkoholgewinnungsanlage. Die Anlage kostet 350 000 M. bei täglicher Verarbeitung von 64 tons Sägespänen. Die bei der Verarbeitung erhaltenen organischen kohlenstoffreichen Rückstände decken den Bedarf an Heizmaterial. 6 bis 7 Liter reiner Spiritus wurden aus 100 kg Spänen erhalten, die Ausbeute wird voraussichtlich noch erhöht werden können. Die Nebenprodukte, Methylalkohol und Essigsäure, werden auch gewonnen werden können. Der Vergleich mit der Spiritusgewinnung aus Kartoffeln stellt sich zu Gunsten der Gewinnung aus Spänen in Norwegen; ersterer koste 25 M., letzterer nur 15,60 M. pro 100 kg.

Jürgensen-Prag erwähnt, daß er auf Anregung von Classen-Aachen die Rückstände der Alkoholgewinnung aus Cellulose in erfolgreicher Weise auf die Produkte der Holzdestillation durch Verkohlung verarbeitet hat. Auf Anfrage von H. Bunte, wieviel Zucker aus der Cellulose und wieviel Alkohol aus dem gewonnenen Zucker erhalten werde, erwidert Simonson, daß 25 Proz. Zucker gewonnen werden und daß 78 Proz. Zucker bei den besten Versuchen vergoren werden.

**J. Klimont**-Wien hält einen Vortrag:

#### Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten.

Es ist ihm gelungen, ein Pflanzenfett als im wesentlichen aus gemischten Glyceriden bestehend nachzuweisen und im Oleum stillingiae die Existenz von Dipalmitin festzustellen. Bezuglich Details dieser Untersuchung verweist Vortragender auf die demnächst erscheinende Abhandlung in den Wiener Monatsheften.

N.

#### Sektion IVb (Farbstoffe und ihre Anwendung).

Gegenüber den Ausführungen Möhlaus (vergl. Zeitschr. angew. Chemie 1903, 547) schlägt Herr Dr. Binz-Bonn für Anwendung des Indigos in der Färberei und im Druck die Bestimmung mittels Hydrosulfit — aber unter Ausschluß der Luft — oder mittels Permanganat vor, und zwar Hydrosulfit für natürliche, Permanganat für künstlichen Indigo. Etwaige Fehler sind dabei insofern belanglos, als die Verluste beim Verarbeiten (bis zu 30 Proz.) viel größer sind, als etwaige Analysenfehler. Bei der Darstellung von Indigo und Indigocarmine dagegen hält Binz die Anwendung der bekannten Oxydations- und Reduktionsverfahren titrimetrisch und

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 1898, Heft 9, 10, 42, 44.

gewichtsanalytisch nebeneinander für notwendig. Für die Bestimmung des Indigos auf der Faser empfiehlt er allein das Essigschwefelsäureverfahren.

Bei der hierauf folgenden, sehr eingehenden Debatte regt Herr Kallab an, nach einem Verfahren zu suchen, das die Wertbestimmung des Indigos durch Probefärben — analog den Anilinfarben — ermöglicht, und weist dabei auf die Verwandtschaft der gechlorten Wolle zum Indigo hin; dieselbe nehme fast das gesamte Indigoblau aus der Hydrosulfitküpe auf, etwaige Reste lassen sich leicht durch Reoxydation ausfällen und bestimmen. Am geeignetsten sei die Benutzung gechlorten Kammzuges, da derselbe leicht mechanisch — zur Erzielung gleichmäßiger Ausführungen — bearbeitet werden könne. Dr. Clauer-Wien habe durch die Probeausfärbungen zuverlässige Resultate erhalten.

Den Befürchtungen des Herrn Dr. Höemberg, daß bei der Methode der Indigo-bestimmung nach dem Essigschwefelsäure-verfahren Verluste eintreten können, tritt Herr Möhlau entgegen. Er empfiehlt ferner an der quantitativen Bestimmung des Indigo festzuhalten, während Herr Regierungsrat Lehne sich für eine Vereinigung der quantitativen Analyse mit der Probefärbung ausspricht. Herr Dr. Grandmougin bezweifelt die Anwendbarkeit der Methode Möhlau-Zimmermann für künstlichen Indigo wegen der Begleitfarbstoffe, und sei daher die Permanganatzmethode, obgleich sie zu hohe Werte gebe, immer noch die beste. Die Herren Möhlau und Zimmermann lassen die gemachten Einwürfe nicht gelten. Eine Abstimmung über den gestellten Antrag, die Essigschwefelsäremethode vorläufig — bis eine bessere da sei — als die geeignete anzuerkennen, fand infolge Widerspruchs nicht statt und konnte sich überhaupt die Versammlung nicht entschließen, irgend eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Indigos als „zur Zeit beste“ zu bezeichnen.

Es folgt der Vortrag des Herrn J. Formánek:

**Wie hat sich das Spektroskop  
zur Prüfung von Farbstoffen in Substanz und  
auf der Faser bewährt?**

Formánek hat auf dem Verhalten der Farbstofflösungen gegen das Spektroskop ein Verfahren zur Erkennung der verschiedenen Farbstoffklassen und deren einzelnen Repräsentanten ausgearbeitet: er bezeichnet sie als die leichteste und bequemste, die auch da noch zum Ziele führt, wo die anderen Methoden versagen. Sie ist anwendbar für

Farbstoffe in Substanz und auf der Faser, gleich, ob es sich um einheitliche Farbstoffe oder um Gemische handelt. Sämtliche Farbstoffe haben nämlich eigentümliche Absorptionsspektren, die durch das Lösungsmittel oder durch Zusatz von Säure oder Alkali in ganz besonderer, jedem Farbstoff eigentümlicher Weise beeinflußt werden. Aus seinen Beobachtungen kommt der Vortragende zu folgenden Grundsätzen:

1. die Absorptionsspektren einheitlicher Farbstoffe sind nicht willkürlich gestaltet, sondern sie richten sich nach bestimmten Formen, deren Anzahl begrenzt ist;

2. jeder einheitliche Farbstoff in Lösung liefert einen oder mehrere Absorptionsstreifen, deren Form und Lage im Spektrum bei einem und demselben Lösungsmittel immer gleich bleibt;

3. die Absorptionsspektren der Farbstofflösungen werden durch die Wirkung der verdünnten Säure oder des Alkali oft charakteristisch verändert.

Zur Einteilung der Farbstoffe in verschiedene Gruppen dienen die Unterschiede in den Formen der Spektren, während die Lage der Streifen und ihre Veränderung durch Säure resp. Alkali zur Charakterisierung der einzelnen Farbstoffe dient. Es zeigen z. B. die Diamidoderivate der Triphenylmethanfarbstoffe einen Absorptionsstreifen mit einem Schatten rechts, deren Triamidoderivate zwei ungleiche, symmetrische Absorptionsstreifen, die Alizarinfarbstoffe drei Absorptionsstreifen u. s. w.

Zur Ausführung der Untersuchung löst man den betr. Farbstoff in Wasser, Äthyl- oder Amylalkohol event. unter Zusatz von Säure oder Alkali in solcher Konzentration, daß die Absorptionsstreifen in geeigneten mit Wellenlängenskalen versehenen Spektroskopen sichtbar werden, sucht zunächst die Gruppe des Farbstoffes, und dann aus der Lage der Streifen den Farbstoff selbst, eventuell unter Zusatz von Säure oder Alkali zur Farblösung, wobei die dadurch verursachten Veränderungen des Spektrums zu beachten sind.

Zur Erleichterung des Auffindens dienen Tabellen, in denen die Absorptionsstreifen der Farbstoffe in Wasser, Äthylalkohol und Amylalkohol angegeben sind.

Bei einzelnen gelben, braunen und schwarzen Farbstoffen versagt die Methode noch.

Gemische lassen sich durch die Verschiedenheit der Streifen, z. B. einen starken neben einem schwachen, leicht erkennen; bei ähnlicher Nuance beeinflussen sie sich zuweilen gegenseitig und fließen dann die Streifen ineinander. Alkali- oder Säurezusatz machen häufig das eine Spektrum verschwinden und

lassen das andere bestehen, z. B. bei Mischungen von Indulin und Methylviolett durch verdünnte Säure; dabei verschiebt sich das Spektrum des Violetts nach links, Indulin bleibt unverändert. Versagen diese einfachen Hilfen, so sucht man die Farbstoffe durch ihre verschiedene Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln zunächst zu trennen und prüft dann spektroskopisch. Als Lösungsmittel dienen absoluter Alkohol, 50-proz. Alkohol, 90-proz. Essigsäure und gleiche Teile Anilin und Essigsäure. Diese Lösungsmittel dienen auch zum Abziehen der Farbstoffe von der Faser. Tannin ist dabei ohne Einwirkung auf das Spektrum, während Aluminium, Eisen, Chrom, Zinn teilweise die Lage, selten den Charakter des Spektrums verändern, aber die Beurteilung des Farbstoffes nicht unmöglich machen. Diese Beizen kann man durch Eindampfen mit Essigsäure und Extrahieren des Farbstoffes aus der noch sauren Lösung mittels Amylalkohol unschädlich machen.

In der Diskussion fand das spektroskopische Verfahren zur Charakterisierung der Farbstoffe allgemeine Anerkennung und wurde namentlich die Leichtigkeit und Eleganz desselben hervorgehoben; jedoch solle man auch die chemische Prüfung dabei nicht vernachlässigen. Herr Dr. Hausmann machte die Mitteilung, daß die Firma Zeiß ein Spektroskop mit zwei Spektren konstruiert habe, welches sofort den Vergleich zweier Farbstoffe beim Versuche ermögliche. Dasselbe könne auch zur quantitativen Bestimmung der Farbstoffe benutzt werden. Auch die Möglichkeit, Alkaloide durch das Spektrum (in schwefelsaurer Lösung) nachzuweisen, wurde hervorgehoben.

Prof. Dr. G. v. Georgievics spricht:

#### Über die Theorie des Färbevorganges.

Der Färbevorgang wird verschieden aufgefaßt: 1. als chemischer Prozeß, 2. als rein mechanische Einwirkung.

Beim chemischen Prozeß denkt man ihn sich meist als eine Salzbildung entweder mit der Faser selbst oder mit einem beim Färben sich bildenden Zersetzungspprodukte derselben. Binz und Schröter halten auch eine andere chemische Bindung zwischen Farbstoff und Faser für möglich.

Nach der mechanischen Theorie beruht das Färben entweder auf Absorption oder Lösung.

Die Anhänger beider Richtungen standen sich bisher schroff gegenüber, doch geben jetzt die Anhänger der chemischen Theorie eine Absorptionsmöglichkeit bei dunklen Färbungen zu. Auch die Lösungstheorie ist mit der chemischen Theorie kombiniert worden.

In solchen Fällen soll ein Teil des Farbstoffs chemisch gebunden, der Rest absorbiert sein oder sich in sogen. fester Lösung in der Fasersubstanz befinden. Eine weitere Frage ist die, ob der Färbevorgang bei den verschiedenen Gespinstfasern ein einheitlicher ist.

Die Beantwortung dieser Fragen kann nur durch Prüfung mit direkt ziehenden Farbstoffen erfolgen; Entwicklungsfarben und Beizenfarben sind auszuschließen, da sie zweifellos entweder als fertige Farben oder als Farblacke sich auf der Faser befinden. Schwefelfarben und Küpenfarben sind auf den Färbevorgang hin noch nicht geprüft worden, sondern nur Salz-, Säure- und basische Farbstoffe. Alle drei Klassen sind für Wolle und Seide geeignet, für Baumwolle nur die Salzfarbstoffe und die basischen, aber nur nach dem Tannieren oder Mercerisieren. Die Faser nimmt den Farbstoff ziemlich schnell auf, namentlich in der Hitze, jedoch bleibt immer ein Teil in der Flotte zurück. Bestimmt man nun bei einer Färbung die von der Faser aufgenommene und die in der Flotte zurückgebliebene Farbstoffmenge und berechnet daraus den Farbstoff in gleichen Gewichtsteilen Faser und Flotte, so erhält man zwei Zahlen, die von Versuch zu Versuch verschieden sind, die sich aber nach einem Gesetz ordnen, das durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\frac{x}{c\text{-Flotte}} = k;$$

wobei c-Flotte und c-Faser die oben erwähnten berechneten Zahlen bedeuten. Die Größe der Konstanten ist dabei nur von der Temperatur und der Menge der Zusätze beim Färben abhängig.

Die Gültigkeit dieses Verteilungsgesetzes ist durch eine Reihe Versuche bestätigt worden und zwar mit den verschiedensten Fasern und Farbstoffen, und muß man daher den Färbevorgang als einen einheitlichen Vorgang auffassen.

Diese Gültigkeit ist aber auch ein Beweis gegen die chemische Theorie; sie schließt aber die Möglichkeit einer teilweisen chemischen Bindung nicht aus; denn eine solche Gesetzmäßigkeit findet sich für Lösungen bei Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, die sich miteinander nicht mischen. Die von Witt aufgestellte Hypothese, daß Färbungen feste Lösungen seien, wird also dadurch gestützt.

Andere Gründe sprechen dagegen, sogenanntlich, daß gepulverte Wolle und mercerisierte Baumwolle beim Färben in der Kälte mehr Farbstoff aufnehmen als die

Fasern; es hängt das Färben also wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit der zu färbenden Substanz ab, ist also eine Absorptionserscheinung.

Gegen die feste Lösung spricht auch die Erscheinung, daß der Prozeß nicht umkehrbar ist: Die Färbungen lassen sich durch Wasser nicht abkochen.

Daß aber auch die Adhäsion eine wichtige Rolle spielt, wird bewiesen durch das Abrussen, durch die Möglichkeit der Aufeinanderlagerung verschiedener Farbstoffe auf der Faser und durch die Färbungen indifferenter Stoffe, wie Asbest, Glas, Ton u.s.w.

Gegen die chemische Auffassung spricht ferner, daß selbst bei gesättigten Färbungen nur verhältnismäßig ganz geringe Mengen Farbstoff sich auf der Faser befinden, es läßt sich nie ein molekulares Verhältnis konstruieren, und außerdem ist das Verhalten der Färbungen gegen chemische Agentien identisch mit dem der Farbstoffe selbst. Es könnten also höchstens salzartige Verbindungen, dann aber nur bei basischen Farbstoffen auf Wolle und Seide entstehen. Knecht hat nachgewiesen, daß bei basischen Farbstoffen nur die Farbbasen auf die Faser gehen, die Säuren quantitativ in der Flotte bleiben, aber spätere Versuche haben gezeigt, daß der gleiche Vorgang auch bei chemisch indifferenten Stoffen (Glas u. s.w.) stattfindet. Aus Versuchen neuster Zeit ergibt sich, daß die Färbungen basischer Farbstoffe auf Wolle, Seide und tannierter Baumwolle ganz oder doch teilweise aus den Carbonaten der betr. Farbbasen bestehen. Soweit es bei Säurefarbstoffen möglich war, ist konstatiiert worden, daß diese unverändert an die Wolle gehen und so auch wieder durch geeignete Lösungsmittel abgezogen werden.

Es darf also der Vorgang beim Färben nur vom Standpunkte der mechanischen Theorie aus betrachtet werden.

Herr Ed. Justin-Mueller-Rouen bespricht dann

#### Färbevorgänge.

Er versteht unter Färben den Vorgang, nach welchem ein fester „Körper (Faser) aus einer verhältnismäßig dünnen Farblösung den Farbstoff aufzunehmen, bez. auszuziehen vermag.“ Er unterscheidet zwei große Hauptklassen, 1. direkte, 2. indirekte Färbevorgänge. Direkte Vorgänge sind solche, bei denen der Farbstoff ohne Vor- oder Nachbeizen auf der Faser fixiert wird und zwar infolge der Absorption und der Adhäsion, wofür das Egalisieren und Nuancieren auf kochendem Bade mit geringen Farbstoffmengen spricht. Außerdem bleibt nach dem Färben

die Faser immer Faser, der Farbstoff Farbstoff, eine neue chemische Verbindung läßt sich nicht nachweisen.

A. Absorptionsvorgänge. Die Wolle hat ein starkes Absorptionsvermögen für Farbstoffsulfosäure, jedoch nur in saurer (schwefelsaurer — essigsaurer) Lösung und erhöhte Temperatur; dieses Absorptionsvermögen wird verstärkt durch vorheriges Kochen der Wolle mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Fasern sich öffnen und aufblähen. Der in der Praxis geübte Zusatz von Natriumsulfat soll die Einwirkung der Säure mäßigen und egalisierend wirken. Das Absorptionsvermögen der Wolle ist für die einzelnen Farbstoffe nicht gleich, es beträgt z. B. für

Naphylaminschwarz D	=	7	Proz.
Napholschwarz B	=	16	-
Diaminechtrot P	=	5,5	-
Krystallponceau	=	4	-

Versucht man mehr Farbstoff auf die Faser zu bringen, so schmiert er nach dem Trocknen beim Reiben ab.

Das Egalisierungsvermögen eines Farbstoffs beruht auf der Löslichkeit des Farbstoffs in der Flotte und ist derselben proportional.

Die Waschechtheit beruht auf der Größe der Absorptionskraft. Auch das Färben mit substantiven Farbstoffen beruht auf Absorption; es ist kein Aussalzen auf der Faser, denn sonst müßten die Färbungen abreiben.

Wolle und Baumwolle verhalten sich gegen die substantiven Farbstoffe verschieden; Wolle zieht besser bei Siedehitze, bei der die Baumwolle wieder Farbstoff abgibt. Gegen einige Farbstoffe übertrifft das Absorptionsvermögen der Baumwolle das der Wolle. Für die Erscheinung, daß manche Farbstoffe, z. B. Diaminblau 3 R, Diaminschwarz B H, Wolle anders als Baumwolle anfärben, ist eine genügende Erklärung noch nicht gegeben; sie scheint auf einer Dehydrierung zu beruhen, da heiß getrocknete oder gebügelte Baumwolle ähnliche Nuance wie die Wollfärbung zeigt. Der Vortragende stellt darüber folgenden Satz auf: „Gewisse substantive Azofarbstoffe sind als Hydrate zu betrachten nach der allgemeinen Formel, wobei M = Farbstoff ist;  $M + nH_2O$ . Die Lösungen der betreffenden Stoffe sind als solche polyhydrat nach der allgemeinen Formel  $M + xH_2O$ . Die Baumwolle absorbiert beim Färben den Farbstoff als  $M + nH_2O$ , wobei durch die Faser, welche als Kontaktsubstanz wirkt,  $xH_2O$  abgeschieden wird. Die Wolle und Seide dagegen absorbieren den Farbstoff als  $M + xnH_2O$ , diese Fasern wirken demnach als Kontaktsubstanz nicht auf die Verbindung  $M + xnH_2O$  ein.“

B. Adhäsionsfärbevorgänge. Die Ausfärbungen der basischen Farbstoffe auf Wolle schmutzen beim Reiben stark ab, folglich muß bei ihnen die Farbe anders befestigt sein, als bei den sauren: sie adhäriert nur und hat hier die Wolle namentlich in der Hitze ein großes Adhäsierungsvermögen (das der Seide ist noch viel größer, denn deren Ausfärbungen sind reibecht, vielleicht absorbiert die Seide den Farbstoff). Das Färben der l'lanzenfaser beruht mehr auf Adhäsion als auf Absorption. Hierher gehört auch die Küpenfärberei der Wolle und Baumwolle; der Farbstoff läßt sich vollständig durch Abreiben entfernen.

Indirekte Färbevorgänge sind die Beizenfärbungen: sie beruhen auf Adhäsion der gebildeten Farblacke an der Faser.

Bei der nachfolgenden Diskussion erklären sich die Herren Gnehm, Binz, Nietzki, Kallab u. A. im wesentlichen als Anhänger der chemischen Theorie, Liebermann bestätigt noch, daß Glas sich anfärben läßt, und daß die gewöhnlichen Reagenzgläser gegen Farben alkalisch reagieren, weshalb man Probeausfärbungen nicht in solchen vornehmen darf, da die Nuance beeinflußt ist. Jenenser Glas ist immer vorzuziehen.

Es folgt der Vortrag des Herrn Prof. Dr. G. Schultz:

**Ist als Ortsbezeichnung der Naphtalinderivate die mit Zahlen zu wählen?**

Der Vortragende gibt zunächst einen historischen Überblick über die gebräuchlichen Ortsbezeichnungen. Als sich die Zahl der Naphtalinderivate mehrte, machte sich auch die Notwendigkeit geltend, zu ihrer Kennzeichnung besondere Merkmale einzuführen, bez. die Stellung der Substitution im Naphthalinkern zu charakterisieren. Zu diesem Zwecke bediente sich Erlenmeyer vom Jahre 1887 ab der Buchstaben (Annalen 137). Im Jahre 1869 schlug dann Graebe vor (Ann. 149), anstatt der Buchstaben Zahlen zu nehmen, doch geriet dieser Vorschlag bald wieder in Vergessenheit, und benutzte man allgemein die von Merz und Weith eingeführte Bezeichnung mit den griechischen Buchstaben  $\alpha$  und  $\beta$ . Bei der fortwährend steigenden Zahl der Naphtalinderivate genügte aber bald diese einfache Benennung nicht mehr und so regte das Deutsche Patentamt es an, bei Patentanmeldungen die Buchstaben  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  und  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  zu gebrauchen und auf diese Weise den Überblick zu erleichtern. Dies dauerte eine Zeitlang, schließlich griff H. Erdmann aber die alte Graebesche Charakterisierung mit Buchstaben wieder auf, und ist diese jetzt, neben

$\alpha$  und  $\beta$ , im allgemeinen Gebrauch, jedoch herrscht dabei insofern eine Unsicherheit, als die einen mit 1 oben im Naphtalinschema, die andern unten anfangen, die einen rechts, die andern links herum zählen. Herr Schultz schlägt schließlich die alleinige Bezeichnung mit Zahlen 1 bis 8 vor. Dies wird von Herrn Geh. Rat Liebermann unterstützt, der aber bei der Diskussion die Bezeichnung  $\alpha$  und  $\beta$  beibehalten möchte. Der Antrag Schultz wird von Herrn Dr. Süvern auf die Anthracenderivate ausgedehnt. Nach eingehender Debatte nimmt die Sektion ohne Widerspruch folgende Resolution an:

„Der Kongreß beschließt,  
daß für die genaue Nomenklatur die Naphtalinderivate künftig so bezeichnet werden sollen, daß man bei dem rechten Benzolkern oben mit 1 anfängt und im Sinne des Uhrzeigers bis 8 fortschreitet. Bei Anthracenderivaten ist eine Nomenklatur in demselben Sinne anzustreben, wobei für die beiden Mittelstellungen die Bezeichnungen 9 und 10 derartig anzuwenden sind, daß 9 zwischen 1 und 8 steht.“

In seinem Vortrage über die Frage:

**Welche einheitliche Nomenklatur ist für die komplizierten Azofarbstoffe (Polyazofarbstoffe) zu empfehlen?**

schildert Herr Schultz, wie mannigfaltig verschieden seit Entdeckung der Azofarbstoffe (Peter Grieß 1859: Amidoazobenzol) die Benennungsweise dieser Körperklasse gewesen ist und noch ist. Bald fand sich das „Azo“ am Anfang, bald in der Mitte der Wortbildung, bald stand der Kohlenwasserstoff, bald das Amin, bald das Phenol am Anfang, oder auch umgekehrt. Hervorragende Fachgenossen, wie Witt, Hofmann, Caro u. a. setzten das „Azo“ in die Mitte, bei den Komponenten an Anfang und Ende, z. B. „Phenylazodiäthylamidobenzoësäure“.

Mit dem Erscheinen der Dis- und Tetrazofarbstoffe wurde die Schwierigkeit der Bezeichnung und der Wirrwarr immer größer, und es sei daher notwendig, eine einheitliche Nomenklatur hier einzuführen. Herr Schultz empfahl folgenden Antrag: Der Kongreß beschließt

„bei der Nomenklatur von Azofarbstoffen die Bezeichnungen so zu wählen, daß zwischen Amin und zweite bez. dritte Komponente die Worte „Azo“ bez. „diazoo“ geschoben werden“.

Dieser Vorschlag fand zwar die Unterstützung von Herrn Liebermann, aber ein Beschuß der Versammlung konnte nicht herbeigeführt werden.

Es folgt der Vortrag des Herrn Professor Dr. C. Liebermann

### Über Beizenfarbstoffe.

Im Jahre 1887 fanden v. Kostanecki und der Vortragende, daß nur solche Oxyanthrachinone die oxydischen Beizen brauchbar färben, welche mindestens 2 Hydroxyle (bez. 1 Hydroxyl und 1 Carboxyl) in der Ortho-(Alizarin-)Stellung haben, welcher Satz später auf andere Orthodioxyverbindungen ausgedehnt wurde. Eine Erklärung dafür fände sich darin, daß die Beizenfärbung nur eine Salzbildung zwischen dem Farbstoff und der Beize auf der Faser sei. Die Orthostellung begünstige die Salzbildung und vermehre die Beständigkeit der Salze in der Färberei gegenüber den andern Dioxyverbindungen, da nur bei ihr es möglich sei, daß bei der Salzbildung das Metall der Beize zum Ringgliede eines beständigen, hauptsächlich 5- oder 6-gliedrigen Ringes werden könne, und sei z. B. das Metall so fest gebunden, daß es durch die sonst gebräuchlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden könne.

In den letzten Jahren sei nun die volle Gültigkeit der Regel von verschiedenen Seiten, wie Nölting, Buntrock, v. Georgievics angezweifelt worden, doch beruhen diese Zweifel wohl größtenteils auf Mißverständnissen, so z. B. wenn Buntrock behauptete, daß er die Regel aufgestellt habe, nur Orthoverbindungen geben brauchbare Farbstoffe, er habe stets lediglich von brauchbaren Beizenfarbstoffen gesprochen. Außerdem beziehe sich die Regel natürlich nur auf die Beizen, die zu damaliger Zeit angewendet wurden, d. h. auf Tonerde und Eisenoxyd und auf die Pflanzenfaser. Der Vortragende bezeichnet obige Beizen als „alte“ oder „gewöhnliche“, eine später hinzugekommene Beize sei das Chromoxyd.

Herr Nölting habe dann mitgeteilt, daß einige Oxyfarbstoffe der Anthrachinonreihe — Chinizarin, Anthrachryson, Chrysaminsäure, Nitrochrysophansäure — doch beizenfärzend seien, trotzdem keine orthoständigen Hydroxyle vorhanden, allerdings seien die Anfärbungen nur schwach. Nun aber habe Nölting ganz andere Oxyde zu den Beizen benutzt, als s. Z. der Vortragende, nämlich die folgenden Metalle: Ce, Th, Zr, Y, Be, Al, Co, Ni, Ur, Cr, Cu, Zn, Cd, Mn, Sb, Bi, Pb, Sn, Fe, welche er als Scheurerische Beizen bezeichnet, weil sie zuerst am vollkommensten von Scheurer in Thann gedruckt seien; in der Praxis fänden sie keine Anwendung, sondern sie hätten nur Interesse für das Laboratorium. Von diesen

Beizen färben Farbstoffe ohne Orthostellung meist nur Th, Zr, Y, Cu, Ce an. Die Scheurerischen Beizen könne man als ein verfeinertes Reagens auf beizfärrende Eigenschaften der Farbstoffe betrachten. Übrigens könnten auch andere Bestandteile des Moleküls (Nähe der Chinongruppen, Häufung stark elektronegativer Substituenten) nicht orthoständige Hydroxyle ausnahmsweise zum Beizenfärben bringen. Der Einwand von Buntrock und v. Georgievics, daß auch andere als orthohydroxylierte Farbstoffe vor oder nachgebeizte Wolle färben, treffe die Regel nicht, da diese sich ausschließlich auf die Pflanzenfaser beziehe, namentlich auf Baumwolle. Bei der Wolle spiele auch deren proteinartige Natur eine große Rolle.

Eines der Hydroxyle könnte vollständig oder annähernd gleichwertig ersetzt sein durch ein orthoständiges Carboxyl oder zuweilen durch eine Sulfurylgruppe. So erkläre es sich, daß Dioxynaphthacensulfosäure Beizen färbe, da möglicherweise die Sulfogruppe — entgegen der Annahme von Deichler und Weitzmann — in Peristellung zu einem Hydroxyl stehe. Daß das in der Kalischmelze daraus erhaltene Trioxynaphthacen nicht färbe, sei kein Gegenbeweis, da das Hydroxyl nicht immer an die Stelle der Sulfogruppe treten müsse. Als Beweis für die Gültigkeit der Regel führt der Vortragende einige in neuerer Zeit dargestellte Farbstoffe an, und könne man wahrscheinlich sämtliche nicht beizenfärrende Farbstoffe in beizenfärrende durch Einfügung eines Orthohydroxyls überführen. So sind z. B. die Fluoresceine und Eosine aus Oxyhydrochinon, das Dioxyd Bittermandelölblau (aus Dimethylanilin und Protocatechualdehyd), der rote Farbstoff aus Protocatechualdehyd, und m-Dimethylamidophenol ganz hervorragende Beizenfarbstoffe auch gegenüber den „gewöhnlichen“ Beizen. Der Vortrag wurde durch Vorzeigung zahlreicher Ausfärbungen und Druckproben erläutert.

An den Vortrag schloß sich eine lang andauernde eingehende Debatte teils für, teils gegen die Beizregel. Einzelne, wie Erdmann und Nietzki, halten die Regel für brauchbar, aber für erweiterungsfähig und -bedürftig, dagegen sind v. Georgievics, Nölting, Möhlau u. a. entschiedene Gegner derselben; man dürfe hier nicht generalisieren, die Wollfärbungen müssen in Betracht gezogen werden, Chrom und Kupfer seien den alten Beizen gleichwertig u. s. w. Die Verschiedenheit der Ansichten über die Beizenfarbstoffe war nicht zu beseitigen.

Kr.

**Sektion X. (Elektrochemie und physikalische Chemie.)**

Sitzung vom 4. Juni, Vormittags.

**Wedeckind:**

**Über kolloidales Zirkonium.**

Wedeckind reduzierte Zirkoniumoxyd durch Aluminium oder Magnesium. Bei Anwendung von Aluminium muß das Gemisch durch eine Zündpille auf die Reaktions temperatur erhitzt werden; bei Magnesium genügt es, auf dem Gebläse zu glühen. So erhielt er eine schwärzliche Masse, die er zur Entfernung des Magnesiums mit Salzsäure behandelte. Als abfiltriert wurde, ging auch Zirkon durch das Filter und färbte die Waschwasser tief blau. Nach 1—2 Stunden langem Auswaschen ging kein Zirkon mehr durch, wohl aber, wenn von neuem mit Salzsäure behandelt wurde. Aus dieser kolloidalen Lösung wurde das Zirkon durch Elektrolyte nicht gefällt. Gab man Wasserstoff superoxyd hinzu, so fiel das Zirkonium als grünschwarzes Pulver aus, während das Wassersperoxyd nicht zersetzt wurde. Das so gewonnene Zirkonium ist selbst im elektrischen Ofen unschmelzbar, an der Luft verbrennt es bei 300—400° zu Oxyd.

**Le Blanc:**

**Über Elektrolyse mit Wechselströmen.**

Le Blanc elektrolysierte eine Cyankalium lösung zwischen Kupferelektroden. In dieser Flüssigkeit geht Kupfer als komplexes Anion (mit Cyan verbunden) in Lösung. Wird die Zahl der Stromwechsel in der Minute immer mehr erhöht, so kommt man zu einem Punkt, wo kein Kupfer mehr in der Lösung nachzuweisen ist. Le Blanc vermutet, daß dann die Zeit zwischen zwei Stromstößen geringer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kupfer und Cyan, sodaß das eben gelöste Kupferion durch den entgegengesetzten Strom wieder abgeschieden wird, bevor es sich mit dem Cyan verbindet.

Sitzung vom 4. Juni, Nachmittags.

**Coehn:**

**Über spezifische Metallwirkungen in der elektrolytischen Reduktion und Oxydation.**

Coehn bespricht die bekannte Erscheinung, daß an Elektroden aus verschiedenen Metallen verschiedene Oxydations- bzw. Reduktions stufen des der Elektrolyse unterworfenen Körpers (z. B. Caffein) gebildet werden können. Er sucht den Grund dieses Einflusses des Elektrodenmaterials darin, daß an den verschiedenen Metallen der Wasserstoff und ebenso der Sauerstoff durch verschiedene

elektromotorische Kraft abgeschieden wird. Je höher diese „Überspannung“, mit um so größerem Druck entsteht Gas und um so energischer ist seine chemische Einwirkung. Oft kommen aber noch anders geartete katalytische Wirkungen hinzu.

In der anschließenden Erörterung sucht Loeb den Grund dieser Metallwirkungen in der Anwesenheit von Ionen des betreffenden Metalles. Foerster erwähnt die auffällige Erscheinung, daß Pyridin in der Kälte an einer Platinanode zu Kohlensäure verbrannt wird, bei höherer Temperatur aber nicht, weil die Überspannung bei höherer Temperatur geringer ist. Coehn vermutet, daß eine Wirkung von Platinsperoxyd vorliege, was Woehler dahin berichtet, daß Platin suboxyd solche Wirkung ausübt. Tafel bezweifelt, daß die Wirkung auf Spuren solcher Oxyde zurückzuführen ist, und wirft die Frage auf, ob es sich um eine rein elektrolytische Wirkung oder um die katalytische Wirkung einer chemischen Nebenreaktion handelt. Buchner meint, es läge weder eine katalytische, noch eine elektrolytische, sondern eine rein chemische Wirkung vor, die das Metall auch ohne den elektrischen Strom ausübe. Coehn bestreitet dies und erklärt ein von Buchner angeführtes Beispiel dahin, daß in der Lösung sich galvanische Ströme bildeten. Nernst sieht schließlich eine Erklärung der Überspannung in seiner Annahme, daß jedes Metall ein bestimmtes Lösungsvermögen für Wasserstoff hat.

**Küster:**

**Dissoziationsdruck von Sodalösungen.**

Küster füllte eine 7 Meter lange Spirale aus Silberrohr mit Sodalösung und leitet Knallgas sehr langsam hindurch. Das Knallgas nimmt aus der Lösung Kohlensäure auf, die er durch Barytlösung absorbiert und durch Titration ermittelt. Wird der Versuch mehrere Monate fortgesetzt, so findet sich in der vorgelegten Barytlösung eine sehr erhebliche Menge Karbonat. Küster gibt an, er sei so zu Sodalösungen gelangt, die nur etwa halb soviel CO<sub>2</sub> enthielten, als dem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entspricht.

**Guntz:**

**Sur la préparation de Baryum.**

Guntz stellte durch Elektrolyse Baryum amalgam mit 3 Proz. Ba her. In einer besonderen Retorte konzentrierte er bis zu 10 Proz. Ba, weiter in einem Porzellanrohr im Vakuum sehr langsam bis zu 60 Proz.; eine oberhalb des Amalgams eingelagerte Nickelspirale verhindert das Herabfließen von dort kondensierten Quecksilbertropfen.

Dieses reiche Amalgam wird schließlich in einem Schiffchen aus Nickel (weil Ba das Porzellan angreift) noch einmal im Vakuum destilliert. So gelangt Guntz schließlich zu einem Präparat von 98,35 Proz. Ba und 0,83 Proz. Hg. Mit diesem Baryum findet er folgende thermochemische Daten:

$$\begin{aligned} \text{Ba} + \text{O} &= 133,6 \\ \text{Ba} + \text{H}_2 &= 37,5 \\ \text{Ba} + \text{N}^{\frac{1}{2}} &= 49 \end{aligned}$$

Er stellte auch eine Verbindung  $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$  her. Ferner erhielt er durch die Einwirkung von Natriummetall auf Baryumchlorid das Chlorür  $\text{Ba Cl}_2 \cdot \text{Na Cl}$  und entsprechend auch  $\text{Ba J}_2 \cdot \text{Na J}$ ,  $\text{Ba F}_2 \cdot \text{Na F}$ . Die Analyse von  $\text{Ba J}_2 \cdot \text{Na J}$  ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba . . .	33,08	32 bis 32,7
J . . .	61,26	61,24
Na . . .	5,56	5,71

Das von Guntz vorgezeigte Baryummetall besteht aus größeren Stücken von silberweißer Farbe.

#### Sitzung vom 5. Juni, Nachmittags.

##### Nernst:

##### Über elektrochemische Maßeinheiten.

Nernst legt die von der Deutschen Bunsengesellschaft ausgearbeiteten Vorschläge vor, welche die einheitliche symbolische Bezeichnung bestimmter Begriffe, wie Druck, Temperatur, spezifische Wärme, Brechungskoeffizient, elektrisches Leitvermögen u. s. w. bezwecken. Im Anschluß an diese Mitteilung erstattet Marie (Paris) den Bericht der auf dem Pariser Kongress im Jahre 1900 ernannten Maßeinheiten-Kommission, die zur Erledigung der gleichen Angelegenheiten eingesetzt war und die aus Moissan, Blondin, Guntz, Hollard, Gall, Lippmann, Le Blanc, Classen, Etard, Palmaer, Brochet, Lebeau, Muller und Marie bestand. Dieser Bericht ergibt, daß Le Blanc die Bezeichnungen, die von Kohlrausch und Holborn in ihrem bekannten Buche „Leitvermögen der Elektrolyte“ gebraucht werden, zur allgemeinen Annahme empfiehlt, während Hollard andere Buchstaben vorschlägt.

In der Diskussion sucht Noyes für ein ganz neues in sich abgeschlossenes System der Buchstabensymbole zu werben und beantragt, eine internationale Kommission zur Schaffung einer einheitlichen Bezeichnungsweise zu wählen. Mit großer Mehrheit wird dieser Antrag abgelehnt und die von der Deutschen Bunsengesellschaft ausgearbeitete Tabelle angenommen, deren Benutzung allen Fachgenossen empfohlen wird.

Es soll also folgende Schreibweise gelten:

##### Variable.

p, P gewöhnlicher und osmotischer Druck.

v Volumen.

T abs. Temperatur.

$\Theta$  Celsius temperatur.

t Zeit.

$\delta$  Dichte.

$\lambda$  Dampfdichte, bezogen auf Luft.

$\pi_0$ ,  $\tau_0$ ,  $\vartheta_0$ , kritische Größen (Druck, Vol., Temp.).

$\pi$ ,  $\tau$ ,  $\vartheta$ , reduzierte Zustandsgrößen (Druck, Volum, Temp.).

Q Wärmemenge.

U innere Energie.

a Atomgewicht ( $O = 16$ ).

M Molekulargewicht ( $O_2 = 32$ ).

c spez. Wärme.

$c_p, c_v$  - - bei konst. Druck bez. Vol.

$C_p = c_p M$  } Molekularwärme bei konst. Druck,  
 $C_v = c_v M$  } bez. Volum.

N Brechungskoeffizient.

$\alpha$  Leitfähigkeit in reziproken Ohm pro cm-Würfel.

$\eta$  Konzentration (gr.-Äquivalente pro ccm).

$\lambda = \frac{\alpha}{\eta}$  Äquivalentes Leitvermögen.

$\lambda_{\infty}$  - - bei unendlicher Verdünnung.

$\gamma$  Dissoziationsgrad.

K Gleichgewichtskonstante des Gesetzes der chem. Massenwirkung.

E Spannung.

W Widerstand.

I Stromintensität.

$\epsilon_e$  Einzelpotential, Zersetzungsspannung.

$\epsilon_h$  Potential gegen eine normale Wasserstoffelektrode.

$\epsilon_c$  Potential gegen eine normale Calomel-elektrode.

##### Konstante.

R Gaskonstante pro Mol.

A mechan. Wärmeequivalent,  $41,98 \times 10^6$  erg pro  $15^\circ$ -gr-cal.

F Valenzladung (96 540 Coulombs pro gr-Äquivalent).

##### Abkürzungen im Text.

2 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etc. für zweifach äquivalent normale Schwefelsäure etc.;  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  etc. für einfach positiv geladenes H-Ion, einfach negativ geladenes Cl-Ion, doppelt positiv geladenes Ba-Ion etc.

##### Schenck - Marburg:

##### Über die Spaltung des Kohlenoxydes.

##### Bodenstein - Leipzig und Bodländer - Braunschweig:

##### Chemische Kinetik der Kontakt-Schwefelsäure.

Alle drei Vorträge betreffen Probleme aus der Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten und dem Gleichgewichte, das sich zwischen verschiedenen ineinander umwandelbaren Stoffen bei verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen einstellt.

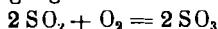
Schenck studierte die umkehrbare Reaktion



(die Pfeile bedeuten bekanntlich, daß die Reaktion sowohl in der einen wie der anderen Richtung verlaufen kann). Die Gegenwart von fein verteilten Metallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt, beschleunigt die Reaktion erheblich. Die Wirkung von Eisen ist sehr verschieden von der des Nickels; bei Anwendung von Eisen verschwindet fast alles Gas.

Bodenstein macht auf eine Fehlerquelle aufmerksam, daß nämlich bei rasch verlaufender Reaktion die Temperatur durch die Umsetzung erheblich geändert werden kann, und damit auch in unkontrollierter Weise auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

In den beiden folgenden dasselbe Thema behandelnden Vorträgen berichten Bodenstein und Bodländer über einen sehr zeitgemäßen Gegenstand; sie haben die physikalischen Bedingungen der Reaktion



mit Platindrahtnetz als Katalysator ausführlich studiert.

Wie bei fast allen derartigen Untersuchungen aus der chemischen Kinetik sind die Versuchsergebnisse ziemlich verwickelt und lassen sich nicht leicht theoretisch deuten. Nernst sieht den Grund dieser Schwierigkeiten darin, daß an der Grenze zwischen fester und gasförmiger Phase die Reaktion sehr rasch verläuft, dann aber das Reaktionsprodukt nur langsam diffundiert.

Die weitere Diskussion wird auf den nächsten Tag verschoben.

**Ancel-Paris spricht:**

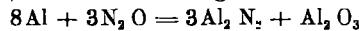
**Sur les variations de résistance électrique, sous l'influence de la lumière, des corps autres que le selenium.**

Selen hat verschiedene Nachteile, die seine Anwendung zu lichtempfindlichen Zellen beeinträchtigen; empfindlicher ist eine mit Kienruß bedeckte Selenschicht, obwohl die Empfindlichkeit des Rußes für sich viel geringer als die des Selens ist. Auf die Leitfähigkeit von Ruß und Selen wirken Wärme und Belichtung in gleichem Sinne; auf Tellur und dünne Metallschichten wirkt die Wärme entgegengesetzt wie das Licht. Was den merkwürdigen Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit anlangt, so meint Ancel, es wirke ähnlich wie elektrische Wellen auf einen Kohärer (bei der Telegraphie ohne Draht).

Zum Schluß der Sitzung liest Zingelis-Athen

### Über die chemischen Reaktionen bei den höchsten Temperaturen und ihre industrielle Anwendung.

Er hat Aluminiumpulver in einem hessischen Tiegel erhitzt und einen reichlichen Sauerstoffstrom eingeleitet. Bei so entstehender Hitze, die der des elektrischen Ofens vergleichbar ist, schmilzt Tonerde und sublimiert, desgleichen Magnesia u. s. w., Platin verdampft rasch. Das hocherhitzte Aluminium brennt in überhitztem Wasserdampf. Leitet er über das verbrennende Aluminium Stickstoff, so erhält er Aluminiumnitrid  $\text{Al}_2\text{N}_3$ . Da hierbei Wärme absorbiert wird, so sinkt die Temperatur und muß durch erneutes Zuleiten von Sauerstoff wieder erhöht werden. Durch abwechselndes Zuleiten von Sauerstoff und von Stickstoff verwandelte Zingelis 38,5 Proz. des verbrannten Aluminiums in Nitrid. In Stickoxydul verbrennt Aluminium nicht so lebhaft, weil die Bildung von Nitrid



zuviel Wärme absorbiert.

In  $\text{CO}_2$  oder CO verbrennt Aluminium vollständig unter Bildung von Aluminiumcarbid, so daß aller Kohlenstoff verschwindet. Zingelis vermutete, daß bei der in seinen Versuchen erreichten hohen Temperatur aus dem Sauerstoff Ozon entstehen kann; er erhielt auch mit Jodkaliumstärke tiefe Blaufärbung.

Sitzung vom 6. Juni, Vormittags.

**Solvay-Brüssel:**

**Sur une formule relative à la gravité, applicable aux phénomènes de diffusion.**

Solvay sucht auf Grund kinetischer und molekular-theoretischer Anschauungen die Diffusion mit der Wirkung der Schwere in Verbindung zu setzen.

In der an den interessanten Vortrag anschließenden Diskussion erinnert Bredig an den alten Versuch von Gay-Lussac, der Kochsalzlösung in einer langen vertikal stehenden Röhre aufbewahrte, um zu prüfen, ob sich allmählich durch Wirkung der Schwere Konzentrationsunterschiede einstellten. Der heutige Stand der Wissenschaft läßt ersehen, daß in Flüssigkeiten, selbst wenn man sie einer starken Zentrifugalkraft unterwirft, keine merklichen Konzentrationsunterschiede eintreten können, wohl aber in Gemischen von Gasen sehr verschiedener Dichte. So maß Bredig in einem Gemenge von Jodwasserstoff und Wasserstoff bei 1000 Touren der Zentrifuge einen Unterschied von 3 Proz. Die zahlreichen Versuche, die Erscheinung technisch zu verwerten, sind bis jetzt erfolglos geblieben, vielleicht gelingt es unter Anwen-

dung des Gegenstromprinzips auch Gase von geringem Dichteunterschied zu trennen.

(*Anm. d. Ref. Das würde eine Lösung des Problems sein, Sauerstoff und Stickstoff zu scheiden und Sauerstoff auf mechanischem Wege aus der Luft zu gewinnen.*)

In dem folgenden Vortrage:

**Beiträge zur Reaktionskinetik der Reduktionsmethoden**

sprach Goldschmidt-Christania über die Reduktion von Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Kaliumhydrosulfid. Wird ein Überschuß von H<sub>2</sub>S angewandt, so werden 90 Proz. des Nitrokörpers in die Phenylhydroxylaminverbindung, nicht in die Amidoverbindung verwandelt. Im Anschluß an diese Untersuchung betont Goldschmidt die Notwendigkeit, auch bei organischen Arbeiten Temperatur und Konzentration genau zu messen, wie es in der physikalischen Chemie Gebrauch ist.

**Bodländer-Braunschweig** gibt eine dankenswerte Übersicht

**Über die technische Anwendung der Katalyse.**

Unter anderem erwähnte er die wichtige Rolle der Fermente bei vielen organischen Prozessen und die neueste großartige Anwendung eines Katalysators im Kontakt-schwefelsäureverfahren.

Es entspinnst sich eine Diskussion über die Definition des Begriffes „Katalysator“, in der Bredig folgende Fassung vorschlägt: Katalysatoren sind solche Stoffe, welche eine Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne in einem stöchiometrischen Verhältnis zu den umgesetzten Substanzmengen zu stehen.

**Nachmittagssitzung.**

**Bredig-Heidelberg** spricht über

**Die Anwendung der elektrischen Endosmose und die damit zusammenhängenden Erscheinungen des kolloidalen Zustandes.**

Trennt man in einer elektrolytischen Zelle Kathode und Anode durch ein Diaphragma, so bemerkt man, daß Flüssigkeit durch das Diaphragma wandert und oft sehr beträchtliche Niveauunterschiede entstehen. Diese Erscheinung der elektrischen Osmose hat mit der Ionenwanderung nichts zu tun; sie tritt im Gegenteil besonders stark bei Nichtleitern, wie Alkohol und Terpentinöl, auf. Ein wichtiger Unterschied von den bekannten Erscheinungen des osmotischen Druckes, der zu beiden Seiten einer halbdurchlässigen Membran auch große Niveauunterschiede erzeugen kann, ist der, daß durch die elektrische Endosmose die Konzentration der durchwandern-

den Lösung nicht geändert zu werden braucht, während doch durch eine halbdurchlässige Membran z. B. nur Wasser, nicht aber der in ihm gelöste Rohrzucker hindurchtritt. Mit der elektrischen Endosmose vergleicht Bredig folgende interessante Beobachtung. Er füllte in den frisch ausgeschnittenen Darm einer Holoturie (Seegurke) Seewasser und setzte ihn in ein Gefäß, das mit Seewasser bis zu gleicher Höhe gefüllt war. Dann wurde alles Wasser aus dem Innern des Darms ausgetrieben. Tötet man aber die Darmzellen durch Chloroform, so bleibt diese „scheinbare elektrische Endosmose“ aus.

Während man bisher die **elektrische Endosmose** öfter als lästige Störung empfand, ist es Dr. **Graf Schwerin-Höchst** gelungen, eine hübsche technische Anwendung zu finden, die er durch einige Vorführungen zeigte. Er schlammte in Bleitöpfen Alizarin, Ton und drittens Torf auf und senkte als Anoden Zinkzyylinder ein. Bei Stromdurchgang setzt sich an der Anode eine ziemlich trockene Masse an, während an der Kathode die Flüssigkeit klar wird.

Auf eine Anfrage von Arndt gibt Dr. **Graf Schwerin** an, man gelange so zu einem Torf von 70—65 Proz. Wassergehalt. Auf die Frage von Nernst, wieviel Strom nebenher zur Wasserzerersetzung verbraucht werde, wird dieser Bruchteil als klein angegeben.

Nach diesem mit vielem Beifall aufgenommenen Vortrage folgte die aufgeschobene Diskussion über die Vorträge von Schenck und Bodenstein, in der die wichtige Frage aufgeworfen wird, ob man aus dem kinetischen Studium des Verlaufes einer Reaktion auf das Reaktionsschema schließen darf. Nernst hält die Regel von van 't Hoff (nach der aus der Änderung der Geschwindigkeit mit der Verdünnung die Anzahl der beteiligten Moleküle berechnet wird) nur für homogene Systeme gültig, nicht aber für heterogene Systeme, wie bei einem durch Platin katalysierten Gasgemisch. Bodländer ist sogar zweifelhaft, ob die Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt in aller Strenge gültig sind (ein Zweifel, der wohl zu weit geht).

Es folgt ein kurzer Vortrag von **Magnanini-Modena**:

**Zur physikalischen Chemie des Weines.**

Magnanini prüfte, ob die allgemeine Annahme, daß in gegipstem Wein saures schwefelsaures Kalium vorhanden ist, zutrifft, indem er die Inversionsgeschwindigkeit von Zucker unter dem Einfluß gegipster Weine

maß und zugleich Parallelversuche mit Zuckerslösungen, die Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat enthielten, anstellte. Er fand, daß im ersten Falle die Inversionsgeschwindigkeit zu klein ist, als daß die Gegenwart von saurem Salz angenommen werden darf.

#### Sabatier-Toulouse sprach über

##### L'hydrogenation par catalyse.

Er studierte die Wasserstoffanlagerung an zahlreiche organische Verbindungen, wie Terpene u. s. w., bei Gegenwart von erhitztem Nickel, Kobalt, Eisen oder Kupfer. Kupfer ist in einer Anzahl von Fällen nicht wirksam; es ist aber andererseits nicht so empfindlich wie Nickel gegen „Gift“e, wie Jod und Arsen, von denen Spuren die Wirksamkeit des Nickels erheblich stören.

Sitzung vom 8. Juni, Vormittags.

**Bancroft** (Jtaka, N.-Y.) und **Noyes** (Boston, Mass.):

##### Outline of Researches in Physical Chemistry made in Amerika since 1900.

Noyes verweist mit kurzen Worten auf die Abhandlung über diesen Gegenstand, die in den Berichten des Kongresses veröffentlicht werden wird.

##### Monti (Turin):

##### De la concentration des solutions par congélation et de la production du froid par l'action des solutions concentrées sur la glace (neige).

Monti versuchte den Alkoholgehalt des Weines durch Ausfrieren zu erhöhen. Als ein großer Teil der Flüssigkeit erstarrt war, untersuchte er die Zusammensetzung des gebildeten Eises und des flüssig gebliebenen Anteils. Wider Erwarten fand er, daß sich nicht reines Eis ausgeschieden hatte, sondern daß im Gegenteil der gefrorene Teil mehr Alkohol, Farbstoffe und Säure enthielt als die Flüssigkeit. Ließ er den Wein vollständig gefrieren und den gebildeten Eisblock längere Zeit stehen, so machte sich eine auffällige Diffusionserscheinung bemerkbar. Die gelösten Stoffe wandern nach unten und oben verbleibt reines Eis. Durch Wiederholung dieses Verfahrens kann man schließlich 80 Proz. des im Wein enthaltenen Wassers als reines Eis entfernen. Auch andere Lösungen lassen sich nach dem gleichen Verfahren einengen. Monti konnte so aus einer Zitronensäurelösung schöne Krystalle

von Zitronensäure gewinnen. Er berechnet, wie viel Wärme einer Lösung entzogen werden muß, um sie zu einem bestimmten Grade zu konzentrieren, und legt dar, daß man eine analoge Anordnung auch umgekehrt zu Kälteerzeugung benutzen kann.

Nach Montis Angabe leidet der Geschmack von Wein oder Bier nicht durch das Gefrieren, was Lepsius aus eigener Erfahrung bestätigt; man könne durch Gefrierenlassen Bier lange Zeit schmackhaft erhalten.

##### Werner von Bolton:

##### Über das Leuchten der Ionen.

Werner von Bolton tauchte einen dünnen Kohlenstab als Kathode eines starken Stromes in die Lösung eines Metallsalzes; es tritt ein lebhaftes Glühen rings um den Stab ein; das Licht ist je nach der Art des Metalles verschieden gefärbt und gibt ein glänzendes Spektrum des betreffenden Metalles. Ist die eingetauchte Kohle Anode, so tritt das Spektrum nicht auf. Der Vortragende vermutet, daß die Entladung der Ionen die Lichterscheinung bewirkt.

In einem anderen Versuche zeigt er eine technische Anwendung solcher Anordnung. Er taucht in angewärmte verdünnte Schwefelsäure eine Bogenlichtkohle als Anode, während als Kathode eine Kupferspirale dient. Kurzes Eintauchen genügt, um die Kohle glatt und glänzend zu polieren. Tritt ein zischendes Geräusch auf, so bleibt die Kohle rauh.

In der anschließenden Diskussion versucht Elbs diese Glättung durch eine oberflächliche Schmelzung der hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen, aus denen die Kohle besteht, zu erklären. Arndt bezweifelt, daß die Glühscheinung mit der Ionentheorie in Beziehung steht, und nimmt an, daß durch die Verdampfung verstäubter Teilchen die Spektra erzeugt werden.

##### Burns (Boston) spricht über

##### Colloide.

Er beschreibt Lösungen von CuS, CuO und vielen anderen Stoffen, die er durch langes Schütteln mit destilliertem Wasser erhalten hat. In der Diskussion wird angefragt, ob nicht Bestandteile des Glases in Lösung gingen und die kolloidalen Lösungen beeinflußten, was Burns verneint.

Der Vortrag von Matignon (Paris) fällt aus, weil der Redner nicht anwesend ist.

A.