

Schwefelnatrium allmählich Wasserstoffperoxyd, so nimmt die Flüssigkeit zunächst eine tiefgelbe Färbung an, die aber alsbald wieder auf weiteren Zusatz von Peroxyd verschwindet. Die Oxydation ist beendet, wenn diese Gelbfärbung bei erneutem Zusatz von Peroxyd nicht mehr eintritt. Zuweilen beobachtet man auch das Auftreten eines gelblichen Niederschlags, besonders dann, wenn das Peroxyd sehr langsam oder in ungenügender Menge zugegeben wird. Der Niederschlag verschwindet aber sehr bald bei weiterem Erwärmen mit dem Oxydationsmittel. Behandelte man in dieser Weise das Ammonium- oder Natriumsulfoarsenit, so wurde stets eine klare, farblose Lösung erhalten, die das Arsen in Form von Pentoxyd enthielt. Die Lösung des Antimonsulfürs in Ammon- oder Natriumsulfid gab indessen meist eine klare, farblose

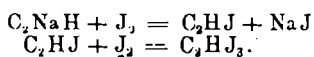
Flüssigkeit, vielfach aber auch eine weißlich getrübe Flüssigkeit, in der selbst bei längerem Kochen mit Ammonsalzen kein wesentlicher Niederschlag entstand. Die Lösung des Ammonium- bez. Natriumsulfoantonnates dagegen schied beim Kochen, insbesondere nach Zusatz von Ammonnitrat, sämtliches Zinn als Hydroxyd aus. Aus Mischungen von Zinn- und Antimonsalz fiel jedoch antimonhaltiges Zinnoxid aus. Andere Beobachtungen lassen weiterhin noch vermuten, daß bei diesen Oxydationen Zwischenprodukte auftreten, die indessen noch nicht isoliert worden sind.

Der nahe Zusammenhang der Arbeit J. Walkers mit meiner Untersuchung ist ersichtlich und läßt diese vorläufige Notiz gerechtfertigt erscheinen, um die Arbeit fortsetzen zu können.

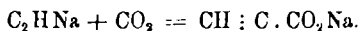
Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 11./24. September 1903.

A. Faworsky berichtet über die Formel der Natriumverbindung des Acetylen. Nachdem Berthelot, der diese Verbindung zuerst dargestellt hatte, ihr die Formel C_2HNa gegeben hatte, glaubte später Forcrand, daß derselben die Formel $C_2Na_2 \cdot C_2H_2$ zukomme, und diese Ansicht wird in der letzten Zeit auch von Moissan geteilt. Der Verf. studierte in Gemeinschaft mit M. Skossarewsky die Einwirkung von Jod auf Mononatriumacetylen; unter den Produkten der Reaktion wurden Natriumjodid und Trijodäthylen aufgefunden, wie es nach der Formel von Berthelot auch zu erwarten war:



Mit gasförmiger Kohlensäure reagiert das Mononatriumacetylen nicht, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen bis 180° ; wird es aber in zugeschmolzenen Röhren mit trockener flüssiger Kohlensäure längere Zeit stehen gelassen, so entsteht Acetylen-carbonsäure in Ausbeute von 75 Proz. Auch diese Reaktion beweist die Richtigkeit der Berthelotschen Formel:



Die Reaktion $2C_2HNa = C_2H_2 \cdot C_2Na_2$ erwies sich als reversibel, da beim Stehen von Natriumcarbid mit flüssigem Acetylen Bildung von Mononatriumacetylen konstatiert werden konnte.

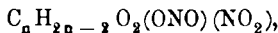
S. Prschibyteck macht in seinem und J. Aparins Namen Mitteilung über die Säure aus Moosbeeren (*Oxycoccus palustris* L.). Scheele hielt die Säure für Citronensäure, Stolle glaubte, es wäre Glyoxylsäure. Verf. findet, daß Scheele Recht hatte und daß keine anderen Säuren in Moosbeeren vorhanden sind.

A. Lumeik berichtet über die Kondensation von Fettaldehyden mit Phenolen in

Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Aus Acetaldehyd und Phenol wurde Diphenyläthan (Schmp. $122,9^\circ$), völlig identisch mit dem Produkt von Fabinyi, dargestellt. Das Dibenzoylderivat schmilzt bei $150,4^\circ$, der Dimethyläther schmilzt bei $59,4^\circ$ und siedet bei 352° — 354° . Bei der Oxydation des Dimethyläthers mit Chromsäure wurden der Dimethyläther des p-Dioxybenzophenons und Anissäure erhalten. Auch Oenanthaldehyd wurde mit Phenol kondensiert; es entsteht ein Produkt $C_7H_{14}(C_6H_4OH)_2$; Schmp. 101° — 103° . — In M. Centnerschwers Namen wird über die kritische Temperatur der Lösungen berichtet. Es wurde der Einfluß von schwer flüchtigen Substanzen auf die kritische Temperatur des Lösungsmittels experimentell untersucht. Der Verf. findet, daß diese Körper stark, und zwar proportional der Konzentration, die kritische Temperatur erhöhen. Die Molekularerhöhung ist von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig und desto größer, je höher das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. Die kritische Temperatur ist desto niedriger, je mehr das Rohr gefüllt ist. Derselbe Forscher hat in Gemeinschaft mit Teletoff die Löslichkeit von Anthracen, Anthrachinon und Hydrochinon in Schwefeldioxyd bis zum kritischen Punkte des letzteren und noch weiter studiert. Die Löslichkeitskurve durchstreicht die kritische Kurve in diesen Fällen nicht. — In P. Suboffs Namen wird über die Verbrennungswärme einiger Alkohole der Fettreihe und eines Oxims berichtet. — N. Awerkieff fand, daß Gold sich in Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd, Trioxymethylen, Methyl-, Amyl- oder Äthylalkohol, sowie von Phenol, Chloroform und noch einigen organischen Substanzen auflösen kann. Die Untersuchung wird fortgesetzt. — Eine die Aminooxybuttersäure betreffende Mitteilung ist von P. Melikoff eingegangen.

N. Egoroff hat die Wirkung von N_2O_4 auf Allylessig-, Propylidenessig- und Öl-

säure untersucht. Nach dem Verf. bildet Stickstoffdioxid mit den Säuren der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$, so wie mit ihren Estern und Glyceriden in erster Linie Produkte der Formel



oder, wenn die Doppelbindung weit vom Carboxyl entfernt und in der Molekel die Gruppe $CH_2 = C <$ vorhanden ist, auch Körper $C_n H_{2n-2} O_2 (NO_2)_2$; die ersteren gehen an der Luft in Körper der Zusammensetzung $C_n H_{2n-2} O_3 OH NO_2$ über. Das Studium der Zersetzungsprodukte dieser Additionskörper kann zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in der Säure dienen. So hat Verf. das Produkt aus $N_2 O_4$ und Ölsäure mit Salzsäure er-

wärmt und dabei Pelargon- und Azelaissäure erhalten; hierdurch wird die Meinung von E. Wagner, daß die Doppelbindung in der Ölsäure zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom liegt, bestätigt. — A. Fokin hat im Samen von einigen Pflanzen ein Ferment, das Fette in Glycerin und Fettsäuren spaltet, aufgefunden. — S. Dekker und B. Saalonina berichten über die Struktur der Nitrosofarbstoffe von Thymol. — W. Worms hat eine Mitteilung über Albumine der Eier der Saatkrahe eingesandt. — A. Ossendowsky empfiehlt das Extrakt aus den Blumen des japanischen Iris (*Iris Kaempheri* hors.) als einen empfindlichen Indikator.

Sk.

Referate.

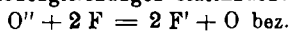
Anorganische Chemie.

L. Gräfenberg. Beiträge zur Kenntnis des Ozons. (Z. anorgan. Chem. 86, 354.)

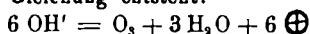
Bei der Elektrolyse wäßriger Flußsäure bildet sich bekanntlich Ozon. Verf. hat versucht zu ermitteln, unter welchen Bedingungen maximale Ausbeuten an Ozon zu erhalten sind, und hat konstatiert, daß die Menge desselben mit der angewendeten Stromdichte wächst, aber nicht proportional derselben zunimmt. Die Maximalausbeuten sind nicht viel günstiger als bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, weil die Stromdichten infolge eintretenden Zerfalls der Elektroden über relativ geringe Beträge nicht gesteigert werden können. Diese geringe Beständigkeit bei der Flußsäureelektrolyse zeigten nicht nur Metallelektroden, z. B. solche aus Platin, Iridium, Rhodium, Gold, bez. Legierungen dieser Metalle, sondern auch Elektroden aus Oxyden, z. B. aus Bleisuperoxyd.

Die Messung der elektromotorischen Kraft einer mit 10 Proz. Ozon umspülten glatten Platinelektrode gegen Wasserstoff ergab in Kalilauge den Wert 1,65 Volt, der sich durch Korrektur für Ozon von Atmosphärendruck auf 1,68 Volt erhöht.

Die Einwirkung des Fluors auf Wasser kann nach den Ionengleichungen stattfinden:



Die Reaktion kann beiden Gleichungen entsprechen, weil das Potential des Fluors hoch genug liegt, um Hydroxylionen (Potential 1,67 Volt) entladen zu können; dagegen erfolgt die Zersetzung des Wassers durch Chlor nur nach der ersten Gleichung, weil das Potential des Chlors (1,36 Volt) zwar über dem Potential der Sauerstoffionen (1,1 Volt), aber unter dem der Hydroxylionen liegt. Da bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser kein Ozon gebildet wird, so wird man annehmen müssen, daß das letztere ausschließlich aus Hydroxylionen und zwar im Sinne der Gleichung entsteht:



Wird Ozon in $1/10$ -normale Schwefelsäure eingeleitet, so erhält man eine oxydierend wirkende

Lösung, welche ihre oxydierenden Eigenschaften weder durch anhaltendes Durchleiten von Sauerstoff noch durch Aufkochen verliert, welche aber nicht nach Ozon riecht. Die oxydierende Substanz in dieser Flüssigkeit ist nicht mit Hydroperoxyd identisch, sie wird durch Platinmohr zersetzt und gibt mit Aceton ein Superoxyd, erinnert also an die Carosche Säure. Verf. glaubt, daß in der Lösung eine noch unbekannte Säure, die Ozonsäure, vorhanden ist, deren Anhydrid das Ozon darstellt. In ähnlicher Weise erklärt bekanntlich A. v. Baeyer das Auftreten der wenig beständigen Braunfärbung, welche bei der Einwirkung von Ozon auf Kaliumhydroxyd entsteht (vgl. diese Zeitschr. 1902, 1004).

Kl.

E. Goldstein. Ueber Ozonbildung. (Berichte 86, 3042.)

Als Verf. evakuierte Entladungsgefäß in der Art variierte, daß er einen Teil derselben aus Quarzglas herstellte, machte sich bei der Entladung in der Umgebung des Quarzglases Ozon sowohl durch den Geruch, wie die Bläunung von Jodkaliumstärkepapier bemerkbar. Da diese Erscheinung bei aus Glas gefertigten Röhren nicht eintritt, so wurde sie durch die Durchlässigkeit des Quarzglases für ultraviolette Lichtstrahlen erklärt, welche, wie schon Lenard bemerkt hat, Luftsauerstoff ozonisieren. Wenn diese Annahme richtig war, so mußte auch in der Röhre selbst Sauerstoff ozonisiert werden können und zwar nicht nur in Quarzglas, sondern auch in gewöhnlichen Glasgefäßen. Die zum Nachweis dieser Schlußfolgerungen angestellten Versuche haben in der Tat bestätigt, daß in den Entladungsröhren bei gleichzeitiger Kühlung Sauerstoff quantitativ in Ozon verwandelt wird.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine zylindrische, 12 mm weite und 10 cm lange Entladungsröhre, welche an einem Ende zur Kugel aufgeblasen war, möglichst weit evakuiert und dann bis zu mehreren Zentimetern Druck mit Sauerstoff gefüllt wurde. Dann wurde die mittels Hahn abgeschlossene Röhre mit flüssiger Luft gekühlt und der Strom hindurchgeschickt. Innerhalb kurzer Zeit verringert sich dabei der Druck in der Röhre auf etwa $1/10$ mm, wie aus