

Peroxyd an und für sich schon äußerst hygroskopisch ist, so handelt es sich hier um ein Problem, dessen Ausführung wenigstens in analytisch brauchbarer und einfacher Form nicht gut realisierbar sein dürfte.

Schließlich möge hier noch ein kurzer Rückblick über die Anwendung des Natriumperoxydes in der organischen Analyse folgen; in der qualitativen organischen Analyse halte ich dieses Agens, wie meine Versuche zeigen, zum raschen und einfachen Nachweis aller wichtigeren organischen Elemente für gut geeignet; in der quantitativen organischen Analyse ermöglicht es uns eine rasche und genaue Bestimmung des Schwefels, Phosphors und

teilweise auch des Kohlenstoffs; nimmt man hierzu noch die von Pringsheim angegebene quantitative Halogenbestimmungsmethode, so kann man sagen, daß wir heute in der Lage sind, mit Hilfe des Natriumperoxydes die wichtigeren organischen Elemente — ausgenommen Wasserstoff und teilweise Stickstoff — quantitativ zu bestimmen; man kann also den chemisch gebundenen Sauerstoff gewissermaßen dem gasförmigen, also der kalorimetrischen Bombe an die Seite stellen, in welcher man durch die Verdienste Berthelots, Mahlers und anderer Forscher bekanntlich seit einiger Zeit die vollständige Analyse organischer Verbindungen auszuführen imstande ist.

Sitzungsberichte.

XI. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte Chemie.

Die zu Bonn am 13. Mai abgehaltene Hauptversammlung wurde von dem Vorsitzenden der Gesellschaft, Direktor Dr. H. T. Böttinger, geleitet. Bei der Eröffnungssitzung im Chemischen Institute der Universität begrüßte der Vorsitzende die Vertreter der Staatsregierung, der Universität und der Stadt Bonn, sowie diejenigen der auswärtigen Vereine. Im Namen der Gäste antworteten Prof. Anschütz, Bonn, der Rektor der Universität, Geheimrat von Bezold, Oberbürgermeister Spiritus und Geh. Regierungsrat Ungar. Für diejenigen Reichsämter, welche mit angewandter physikalischer Chemie zu tun haben (Kaiserl. Patentamt, Kaiserl. Gesundheitsamt und Normal-Eichungskommission), sprach Herr Geheimrat Dr. Paul. Aus dem vom Vorsitzenden erstatteten Geschäftsberichte ergibt sich, daß die Gesellschaft zur Zeit 665 Mitglieder zählt. Das dreibändige Bunsen-Werk der Gesellschaft liegt jetzt vollständig im Druck vor. Zu Ehrenmitgliedern wurden ernannt: Sir Henry Roscoe, London, anlässlich seines goldenen Doktorjubiläums, ferner Geheimrat Prof. Dr. Landolt, Berlin, und Sir William Ramsay, London. Für das Bunsen-Denkmal in Heidelberg sind bisher 28000 M eingegangen.

In dem wissenschaftlichen Teil sprach zuerst Prof. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam über „die Anwendung der Phasenlehre auf Gemische von Eisen- und Kohlenstoff“ und zeigte, wie sich aus den theoretischen Betrachtungen über jene Lehre wichtige Anwendungen auf die Frage nach dem Verhalten der verschiedenen Eisensorten ergeben. Im Anschluß hieran sprach Prof. Heyn-Charlottenburg über „die Härtung des Stahles vom physikalisch-chemischen Standpunkte“ aus. Der Vortragende erläuterte die wichtigsten Ergebnisse der Metallographie des Eisens durch eine Anzahl Lichtbilder nach Photographien, an denen man die Veränderung der Struktur der verschiedenen Eisensorten auf das deutlichste zu erkennen vermochte.

In der Nachmittagsitzung trug Privatdozent Dr. Löb-Bonn vor: „Über pyrogene Reaktionen

und Dissoziationsvorgänge“; er zog aus dem Verhalten einzelner organischer Stoffe bei hohen Temperaturen allgemeine theoretische Schlüsse. Herr Direktor Rathenau-Berlin demonstrierte metallisches Calcium, welches jetzt in großen Quantitäten durch elektrische Zersetzung von Calciumsalzen bei niedrigen Temperaturen gewonnen wird. Privatdozent Dr. Jordis-Erlangen gab „eine neue Theorie der Kolloide“; das Wesen dieser Stoffe ist nach ihm durch die Gegenwart bestimmter Substanzen der „Solbildner“ begründet. Die Kolloide erscheinen als sehr feine Suspensionen fester Körper, die mit der Flüssigkeit eine gemeinsame Oberfläche besitzen. Herr Wolf Müller-Mühlhausen stellte eine neue „Theorie der Passivität der Metalle“ auf Grund der elektrischen Zustände der Metalle an der Hand der Elektronentheorie auf. Dr. Sackur-Berlin brachte neues Material „zur Kenntnis der Blei-Zinnlegierungen“. Dr. Goldschmidt-Essen sprach über „die elektrische Schmelzung des Magneteisensteins“, die nach dem Ruthenburg-Prozeß zur Vorbereitung des Erzes bei der Eisengewinnung dient.

In der Vormittagsitzung des 14. Mai hielt Geheimrat Ostwald-Leipzig einen Vortrag über „neuere Anwendungen der Phasenlehre“. Sowohl an diesen Vortrag wie an den von Prof. Elbs-Gießen „über sterische Hinderungen bei elektrochemischen Reduktionen“ schloß sich eine sehr lebhafte Diskussion. Des weiteren sprach Prof. Bredig-Heidelberg über „Cyanionenkatalyse“, sodann Dr. Bose-Göttingen über die „Chemie der Kathodenstrahlen“, und schließlich Dr. Trautz-Freiburg über „die bei chemischen und physikalischen Vorgängen eintretenden Luminiszenzerrscheinungen“.

Zu der Nachmittagsitzung hatten sich, da die Themata die *Anwendung der physikalischen Chemie auf die Medizin* betrafen, eine große Anzahl Ärzte eingefunden. Es hielten zuerst Privatdozent Dr. med. Schröder-Bonn und Prof. Dr. Dreser-Elberfeld Vorträge, in welchen die Anwendung der Kryoskopie und der Leitfähigkeitsbestimmungen auf die Medizin im allgemeinen und speziell auf die Chemie des Harns behandelt wurden. Über die „chemische Massenwirkung bei

den Toxinen“ sprach Prof. Arrhenius-Stockholm und über „die Theorie der elektrischen Reizung“ Prof. Nernst-Göttingen. Einige Fragen aus dem Gebiet des „Verhaltens der Kolloide“, die für die Serumtherapie von Wichtigkeit sind, behandelte Dr. Bilz-Göttingen, Prof. Zangger-Zürich äußerte sich über „Eigenschaften der Präzipitine und Agglutinine“ und ihre Bedeutung für die Serumforschung, und Geheimrat Ehrlich-Frankfurt trug seine von Arrhenius abweichenden Anschauungen über Toxine und Antitoxine vor.

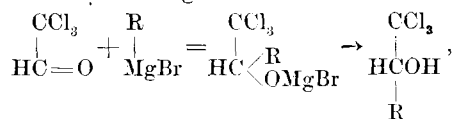
R.

Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu Petersburg.

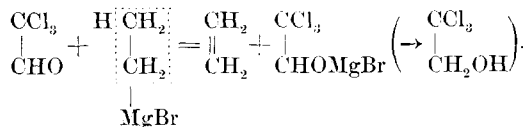
Sitzung den 1./14. 4. 1904.

E. Biron berichtet über Chlorostannate Me_2SnCl_6 und $\text{Me}^{\text{II}}\text{SnCl}_6$. Außer den bekannten Doppelsalzen hat der Verf. die Verbindungen Rb_2SnCl_6 , $\text{ZnSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSnCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dargestellt und untersucht. Das Gleichgewicht zwischen $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Lösungen dieser Salze wurde näher studiert: bei 20° wird $\text{CoSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nur aus solchen Lösungen, die auf ein Molekül CoCl_2 nicht mehr wie 5,5 und nicht weniger wie 1,9 Molekül SnCl_4 enthalten, gefällt. Die Zinnchlorwasserstoffsäure ähnelt der Platinchlorwasserstoffsäure, ist aber viel weniger beständig. — N. Puschin und R. Trechzinsky machen Mitteilung über die elektrolytische quantitative Trennung des Nickels vom Zinn und Kupfer vom Kobalt. Die Verf. weisen hin, als Folge des Gesetzes von Ohm, daß man bei gegebener Stromdichte und festgestelltem Potentialdifferenz der Elektroden den Strom nur im Gefäße, d. i. durch Variieren der Entfernung der Elektroden voneinander, regulieren kann, und empfehlen deswegen zur Elektrolyse viereckige oder weite zylindrische Gefäße. Zur Trennung des Nickels vom Zinn wird zur Lösung Ammoniumoxalat (etwa 3 g pro 1 g Zinn), dann Oxalsäure (je 3 g pro 1 g Nickel und 10–20 g pro 1 g Zinn) zugegeben und auf 70° erwärmt, um Nickeloxalat zu fällen. Ohne den Niederschlag abzufiltrieren, bestimmt man elektrolytisch Zinn nach Classen: Temperatur nicht über 40° , Potentialdifferenz 2,2 V., $K=2$ (die Verf. setzen $K = \frac{1}{gr}$, wo K = eine Konstante, g = Kathodenfläche und r = Widerstand des Elektrolytes ist, und geben die Größe von K anstatt der Stromdichte an). Nach der Abscheidung von Zinn wird die Flüssigkeit vom Niederschlage abgossen, Nickeloxalat in Ammoniak gelöst, die Lösung zurückgegossen und Nickel nach der Methode von Ettel bestimmt. In derselben Weise kann auch Zinn von Kobalt quantitativ getrennt werden. Um Kupfer neben Antimon zu bestimmen, werden die Metalle in konz. Salpetersäure gelöst (Antimon bleibt als Metaantimonsäure im Niederschlage), mit Wasser bis auf 150–200 cm versetzt, und Kupfer bei nicht mehr wie 2,05 V und $K=1,5$ ausgeschieden. Antimon wird nach Classen aus dem Sulfosalz bestimmt. — Sch. Jocitsch berichtet über die

Wirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf Chloral. Schon früher zeigte der Verf., daß aus Chloral sekundäre Alkohole nach den Gleichungen:



wo R ein aromatisches Radikal ist, entstehen. Mit Magnesiumbromäthyl und -isoamyl verläuft jedoch die Reaktion anders — unter Bildung von Trichloräthylalkohol und ungesättigten Kohlenwasserstoffen:



W. Borodin und A. Bogojawlensky haben die Schmelzpunkte, Siedepunkte und Zusammenstellung der Dämpfe der Mischungen von p-Dibrombenzol und p-Bromtoluol studiert. A. Lidoff hat die Zersetzung von Dicyan durch glühendes Eisen der Untersuchung unterworfen. Derselbe Forscher empfiehlt, zur Darstellung von reinem Kohlenoxyd ein Gemisch von Natriumformiat mit Phosphorsäureanhydrid zu erwärmen; zur Mischung werden 25–40% geglähten Sandes zugegeben. D. Marko beschreibt Allylmethylisobutylcarbinol (Kp. $173,4^\circ$, $d_{20}^{20} = 0,83545$); bei Oxydation mit Permanganat wurden ein Glycerin und β -Methylisobutyläthylenmilchsäure erhalten. — M. Konowaloff hat durch Einwirken von verdünnter Salpetersäure auf Brom-o-xytol und Brom-p-xytol feste und flüssige, primäre Nitroverbindungen erhalten. Eine von ihnen — $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NO}_2)(\text{CH}_3)\text{Br}$ 1:2:5 — schmilzt bei 65° . — L. Tschugaeff berichtet über Metallammoniakverbindungen des Succinimids. Beim Zusatz von wässrigem Ammoniak zur alkoholischen Lösung von Kupferchlorid und Succinimid, färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau, und es scheiden sich ziegelrote Krystalle der Verbindung $(\text{Sc}_2\text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3)$, wo Sc-Succinimid bedeutet, ab. Ähnliche Körper werden auch mit primären Aminen, besonders charakteristische mit Allyl- und Benzylamin erhalten. Dieselben Verbindungen entstehen beim Schüttern von metallischem Kupfer mit wässrigem Ammoniak in Gegenwart von Succinimid und Füllen mit Alkohol. In rein wässriger Lösung und bei möglichst kleinem Überschuß an Ammoniak werden große blauviolette Prismen der Verbindung $(\text{Sc}_2\text{Cu} \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ erhalten. Methylamin gibt ähnliche Körper, Allyl- und Benzylamin scheinen keine Neigung zur Bildung der violetten Verbindung zu haben. Mit Phtalimid und Glutarimid werden ähnliche Resultate erhalten. Nickel bildet gelbe Körper, denen der Verf. vorläufig die Zusammensetzung $(\text{Sc}_2\text{Ni} \cdot 2\text{NR}_3)$ gibt. Die Untersuchung wird fortgesetzt. — L. Tschugaeff macht weiter Mitteilung über die Bildung von Naphta. Vor einigen Jahren zeigte der Verf., daß einige, besonders höhere Fraktionen von Naphta merkbares Dre-

hungsvermögen (bis $\alpha_D^{20} = +1^\circ$) besitzen. Da alle bis jetzt in der Natur aufgefundenen optisch aktiven Substanzen der organisierten Welt angehören, hält der Verf. das Drehungsvermögen von Naphta für ein Zeichen der organischen Herkunft derselben. Dieses Drehungsvermögen wurde von M. Rakusin näher untersucht. Er fand, daß die farblosen, wie auch gelbe Naphtadestillate, von Benzin bis Schmieröl, Rechtsdrehung von $0,2$ — $2,3^\circ$ zeigen. Benzin und Kerosin aus Grosny, amerikanisches Schmieröl, „Viscolite“ (Vacuum Oil Company) und verdünnte Lösungen von Naphta aus Baku in Benzol drehen ebenfalls rechts. — Von G. Tschernik wurden Resultate von Analysen einiger Mineralien (Pyrochlor, Zirkon und Ferrotitan) aus Schweden mitgeteilt. J. S.

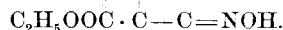
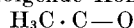
Chemische Gesellschaft Mailand.

Sitzung vom 6./2. 1904. Vorsitzender Prof. Menozzi. Dr. A. Romagnoli berichtet über das aus Kilimanjaranüssen gewonnene Öl (Telfairia pedata Hook.). Die entschlachten Nüsse enthalten: Wasser 3,70 %, ätherlösliche Stoffe 65,04 %, andere organische Stoffe 28,59 %, Asche 2,67 %. Das aus denselben durch Pressen gewonnene Öl ist intensiv gelb gefärbt und schmeckt, wenn es gewaschen ist, ähnlich wie Olivenöl. Seine Konstanten sind folgende: Dichte (17°) 0,918, Jodzahl 85,5, Verseifungszahl 184, Brechungsindex bei 25° (Zeiß) 62,5, Schmelzpunkt der fetten Säuren 43° . Bolis.

Chemische Gesellschaft Rom.

Sitzung vom 28./2. 1904. Vorsitzender Prof. Cannizzaro. Dr. A. Jacchia berichtet über die Lichtstrahlung der Glühstrümpfe und beweist, daß die Hinzufügung von anderen Metalloxyden die Lichtstrahlung vermindert, wenn die Glühstrümpfe nach Auers Vorschriften, aus reinen Thor- und Cersalzen dargestellt sind. Wenn

man den Gehalt an Thor vermindert, so findet eine Schwächung der Strahlung im blauen und violetten Felde statt. Die Glühstrümpfe aus reinem Thoroxyd haben die kleinste Lichtintensität und die höchste Temperatur, die aus reinem Ceroxyd dargestellten die niedrigste Temperatur. Die aus Cer- und Thoroxyd dargestellten Glühstrümpfe liefern die höchste Temperatur, wenn sie nach den Auerschen Vorschriften dargestellt sind. G. Ponzio hat Isonitrosoketonsemicarbazone dargestellt, indem er die alkoholische Lösung der Ketone mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelte. F. Consonno hat p-Dichlorbenzophenon mit HNO_3 behandelt und dabei das Dinitro-, Trinitro- und Tetranitroderivat erhalten. I. C. Palazzo hat Hydroxylamin mit Dimethylpyrondicarbonsäureester behandelt und eine Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ erhalten, welche wahrscheinlich folgende Konstitution besitzt:



Sitzung vom 13./3. 1904. Vorsitzender Prof. Cannizzaro. Prof. Cannizzaro spricht über H. E. Roscoe, der am 22./4. in Manchester sein 50jähriges Doktorjubiläum feierte.

Sitzung vom 27./3. 1904. Vorsitzender Prof. Cannizzaro. Bellucci und Plate berichten über die Rhodanverbindungen des Palladiums. Rhodanverbindungen des tetravalenten Pd konnten nicht erhalten werden. Es ist aber gelungen, Rhodanverbindungen des Pd'' zu erhalten. $\text{Pd}(\text{SCN})_2$ wird erhalten, indem man PdCl_4K_2 (1 Molekel) mit KCNS (2 Molekeln) behandelt. Rotbrauner Niederschlag. Werden aber 4 Mol. KCNS mit 1 Mol. K_2PdCl_4 behandelt, so bildet sich in erster Phase $\text{Pd}(\text{CNS})_2$, welches sich dann zu einer prächtig roten Flüssigkeit löst, die zur Trockne gebracht $\text{Pd}(\text{SCN})_4\text{K}_2$ liefert.

C. Madella beweist, daß mit wachsender Verdünnung der Milch der Koeffizient der inneren Reibung sich vermindert. Bolis.

Referate.

I. 1. Analytische Chemie.

O. Böttcher. Zur Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen. (Chem.-Ztg. 27, 1225. 16./12. 1903.)

Nach einem Beschlusse des „Verbandes landwirtschaftlicher Versuchstationen im deutschen Reiche“ vom 20./9. 1903 ist bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure nach der von Kellner und Böttcher angegebenen Methode (Chem.-Ztg. 26, 1151), auf das Vorhandensein von Kieselsäure Rücksicht zu nehmen. Später hat Wagner empfohlen, aus jedem Thomasmehlauszug nach einem einfachen Verfahren die Kieselsäure abzuscheiden.

Der Verf. empfiehlt nun folgende vereinfachte Methode. Von jedem Thomasmehlauszug bringt man 100 ccm in einen 200 ccm-Kolben, fügt ca. 75 ccm ammoniakalische Citratlösung hinzu, kocht auf und läßt 5—10 Minuten stehen. Wenn sich jetzt kein in Salzsäure auflösbarer

Niederschlag ausscheidet, so ist Kieselsäure in störender Menge nicht vorhanden, und die Phosphorsäurebestimmung kann direkt in 50 ccm des Auszuges ausgeführt werden. Bildet sich aber nach dem Aufkochen ein flockiger Niederschlag, so säuert man den Inhalt des Kölbchens mit Salzsäure schwach an, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf, filtriert durch ein Faltenfilter und bestimmt in 100 ccm des Filtrates die Phosphorsäure wie gewöhnlich.

Bei der Prüfung des Thomasmehlauszuges auf Kieselsäure darf das Gemisch des Auszuges mit der Zitratlösung nicht längere Zeit im Wasserbade erwärmt werden, wobei sich bei den meisten Thomasmehlauszügen Kieselsäure ausscheidet, sondern es ist genau wie angegeben zu verfahren. (Vgl. hierzu diese Z. S. 393).

—br—

Otto Förster. Beitrag zur Bodenanalyse. (Chem.-Ztg. 28, 36—38. 13./1. Dahme.)