

Ditmar weder dem Empiriker, noch dem wissenschaftlich gebildeten Chemiker gerecht geworden. In dem Bestreben, möglichst erschöpfend zu sein, ist es dem Autor nicht gelungen, Wichtiges und Unwichtiges von einander zu scheiden und ein anschauliches Bild von dem behandelten Gegenstand zu entwickeln. Um die Berechtigung dieses harten Urteils zu erkennen, muß man sich eingehender mit dem Werke beschäftigen. Es hat deshalb keinen Zweck, auf Einzelheiten einzugehen. Auch Sprache und Stil lassen zu wünschen übrig. Es ist bedauerlich, daß der Autor viel Zeit und redliche Mühe auf die Abfassung eines Werkes verwendet hat, das weder ihm, noch anderen Nutzen bringen kann.

P. Alexander.

Einführung in die Chemie in leichtfaßlicher Form.

Von Prof. Dr. Lassar-Cohn - Königsberg i. Pr. 3. verbesserte u. vermehrte Aufl. mit 60 Abbild. Leopold Voß, Hamburg u. Leipzig, 1907. XII + 301 S. geh. M 3,—; geb. M. 4,—

Das Buch wendet sich an Nichtchemiker, die regeres Interesse für naturwissenschaftliche Fragen haben, und an junge Chemiker. Es ist als Hilfsmittel zum Verständnis resp. als Ergänzung von Volkshochschulkursen gedacht. Durch das Buch soll, wie durch die Vorträge selbst, „ein Überblick über das ganze Gebiet der Chemie und über deren geistige Errungenschaften gegeben und das gesamte Wollen der Chemie erschlossen werden.“ Demgemäß ist die Auswahl getroffen. — In den speziellen Teilen sind nur die wichtigsten Verbindungen erwähnt. Und wo sich Gelegenheit bietet, werden die allgemeinen Grundbegriffe aus dem Voraufgehenden abgeleitet. So u. a. die Atom- und Molekulartheorie, die Wertigkeit der Elemente, das asymmetrische Kohlenstoffatom, das periodische System.

Das Buch ist mit warmem Interesse geschrieben und auf Leser zugeschnitten, denen das Verständnis jener Dinge nicht leicht fällt. An manchen Stellen dürfte es aber selbst solchen reichlich breit erscheinen. Dies wird dadurch beleuchtet, daß der Verf. z. B. auch eine Glocke, einen Magneten, eine Flasche mit der Aufschrift: Lösung von salpetersaurem Silber, ein Gefäß mit Phosphorstangen unter Wasser abbildet. Auf der andern Seite werden schwierigere Fragen, so die Bestimmung des Molekulargewichts aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts resp. aus der Erhöhung des Siedepunkts, ziemlich kurz abgetan. Auch in sachlicher Beziehung (so bez. des Abschnitts über Allotropie) ist einiges zu erinnern. Der ernsteste Einwand, der unbedingt beachtet werden sollte, bezieht sich auf die Atomgewichte. Der Verf. benutzt nämlich durcheinander zweierlei Atomgewichte, und zwar für Chlor 35,2 und 35,5, für Brom 79,4 und 80, für Jod 125,9 und 127. Die an zweiter Stelle genannten werden als abgerundete bezeichnet. Wie soll sich der unkundige Leser damit abfinden, wenn er zudem S. 66 noch liest: „Alle Gewichtszahlen sind mittels der Wage festgestellt, was jeden Irrtum ausschließt.“ Die verschiedenen Werte beziehen sich auf dieselbe Einheit: H = 1!

Das Buch hat reichen Anklang gefunden; es ist auch ins Englische, Russische und Tschechische übersetzt worden.

W. Böttger.

Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf thermodynamischer Grundlage. Von J. J. van

Laar, Privatdozent an der Universität Amsterdam. Mit 39 Fig. XII + 307 S. Wilhelm Engelmann, Leipzig, und S. L. van Loy, Amsterdam. geh. M 6,—; geb. M 7,20

Dieses Buch hat wenig mit den bereits eingebürgerten Lehrbüchern über Elektrochemie gemeinsam. Es ist auf rein thermodynamischer Grundlage im Anschluß an des Verf. Lehrbuch der mathematischen Chemie geschrieben. Am nächsten steht es noch dem Jahnschen Grundriß, von dem es sich aber in der Hinsicht unterscheidet, daß der Verf. sich mehr der Behandlungsweise von Planck bedient, um die verschiedenen Probleme von seinem eigenartigen Standpunkte aus darzustellen.

In betreff der Auswahl des Stoffs ist hervorzuheben, daß u. a. die Messungen von Kohlrausch, das Leitvermögen von Elektrolyten in anderen Lösungsmitteln, besonders aber die Elektrodenpotentiale und die verschiedenen galvanischen Ketten (Gas-, Oxydations-, Reduktionsketten usw.) ausführlich behandelt sind. Das gleiche gilt von dem Kapitel: Das elektromotorische Verhalten von Legierungen und Amalgamen, wofür der Verf. eine vollständige Theorie gibt. Das letzte von den zwölf Kapiteln betrifft die capillarelektischen Erscheinungen. Vermissen wird man, daß der Verf. nicht auf die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz eingeht. Auch sonst wird man gelegentlich eine Lücke finden. So geht der Verf. z. B. auch nicht auf die von Wegscheider (Z. physikal. Chem. 50, 116) hervorgehobene Beziehung zwischen Beweglichkeit und Ionenladung ein. Recht zu bedauern ist auch, daß der Verf. die fast zu gleicher Zeit erschienenen Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. A. Noyes (Carnegie Inst. Publ. Nr. 63) nicht verwenden konnte. Dort findet sich der experimentelle Nachweis, daß die Dissoziation des Wassers durch starke (neutrale) Elektrolyte nicht oder sehr wenig beeinflusst wird. (Der Verf. stellt es als wahrscheinlich hin — S. 55 —, daß die Dissoziation des Wassers durch stark: Salzlösungen bedeutend vergrößert wird.)

In sprachlicher Hinsicht ist anzuerkennen, daß der Verf. sich redlich bemüht hat, korrekt zu schreiben. Gleichwohl stößt man gelegentlich auf Wendungen und Ausdrücke (wie z. B. recent — S. 52, Deprimation — S. 53 statt Depression, versuchlich — S. 146 — statt experimentell), die erkennen lassen, daß der Verf. nicht in seiner Muttersprache schreibt.

W. Böttger.

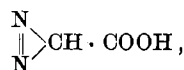
Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

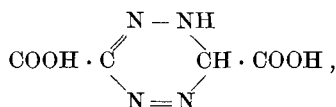
(Schluß von Seite 2013)

Th. Curtius - Heidelberg spricht über die „Einwirkung von Alkalien auf Diazoessigsäure“. Kalilauge liefert sukzessive die entsprechenden Salze der folgenden fünf Säuren:

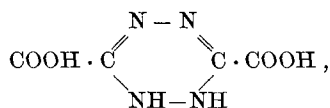
I. Diazoessigsäure



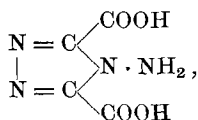
II. C, N-Dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure (Pseudodiazoessigsäure)



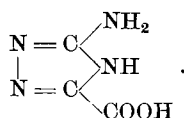
III. N-Dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure)



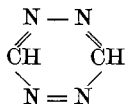
IV. 1-N-Amido-1, 3, 4-triazol-2, 5-dicarbonsäure



V. 5-C-Amido-1, 3, 4-triazol-2-carbonsäure

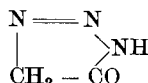


Von diesen Säuren stellt II eine dreibasische Säure dar (saure Imidogruppe). In freiem Zustande sind nur die Säuren III, IV und V existenzfähig. Beim Erhitzen liefern III und IV: N-Amidotriazol und V C-Amidotriazol. II und III gehen mit Brom — III auch mit salpetriger Säure — in Tetrazindicarbonsäure und diese beim Erhitzen in 1, 2, 4, 5-Tetrazin



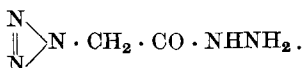
über, eine in prachtvollen, roten Prismen sublimierende Verbindung, die Stammsubstanz aller hexacyclischen Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters. II und salpetrige Säure liefern dagegen unter Verlust von 1 Mol. CO₂ Nitrosodihydropseudotetrazinmonocarbonsäure und hieraus durch Reduktion N-Dihydropseudotetrazinmonocarbonsäure. Aus Tetrazin entsteht bei der Reduktion das erste echte Dihydropseudotetrazin, das sich schon bei gelindem Erhitzen in N-Amidotriazol umlagert.

Ammoniak und Diazoessigester liefern je nach den Bedingungen Diazoacetamid, Pseudodiazoacetamidammonium oder Bisdiazoacetamid. Diazoacetamid wird durch Alkali in das isomere 5-Triazol



übergeführt.

Aus Hydrazin und Diazoessigester entsteht endlich unter Entwicklung von Ammoniak das Hydrazid der Azidoessigsäure



Für die Hydrolyse des Diazoessigesters und aller durch Einwirkung von Alkalien daraus erhaltenen Verbindungen gilt die allgemeine Regel, daß zwei doppelt untereinander gebundene Stickstoffatome (—N=N—) als gasförmiger Stickstoff, zwei einfach untereinander gebundene Stickstoffatome (=N—N=) dagegen in Form von Hydrazin austreten unter gleichzeitiger Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Demnach liefern Diazoacetamid und Triazol in gleicher Weise Stickstoff; Pseudodiazoessigsäure und Tetrazindicarbonsäure Stickstoff und Hydrazin; Bisdiazoessigsäure nur Hydrazin.

F. H a b e r - Karlsruhe: „Die Bunsenflamme“. Der Vortr. berichtet über Versuche mit der Kohlenoxyd-, Sauerstoff-, Wasserstoff-Sauerstoff- und Acetylen-Sauerstoffflamme, die in Gemeinschaft mit den Herren L e R o s s i g n o l und H o d s m a n ausgeführt wurden. Dabei wurden Kohlensäure und Wasserdampf im Zustand weitgehender Dissoziation mit Silbercapillaren aus den Flammen gesogen und beobachtet, daß die den höchsten Temperaturen entsprechenden Werte nicht bei den theoretischen Mischungen, sondern bei Überschuß von Wasserstoff oder Kohlenoxyd gefunden wurden. Hinsichtlich des Leuchtens des Innenkegels der Bunsenflamme hat B. S. L a c y im Laboratorium des Vortr. den Charakter der Strahlung als Chemilumineszenz gegenüber einem Einwand von B a u r nachgewiesen. Leitfähigkeitsuntersuchungen des Vortr. in Verbindung mit B. S. L a c y und F. E p s t e i n führen ihn zu dem Schlusse, daß im grünen Innenkegel eine elektrische Dissoziation besteht, deren Erzeugnisse nicht Nebenprodukte, sondern Zwischenprodukte der darin stattfindenden chemischen Reaktion sind. Ausführlichen Bericht behält sich der Verf. vor.

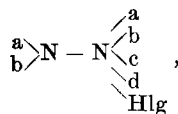
E. K n o e v e n a g e l - Heidelberg: „Über Acetylcellulose“. Der Vortr. bespricht die Methoden der Acetylierung und zeigt an einer Reihe von Präparaten, daß es gelingt, direkt verspinnbare viscose Lösungen von Acetylcellulose zu erhalten, die den Vorzug dauernder Haltbarkeit besitzen, wenn man die Acetylierung der Cellulose bei Gegenwart anorganischer Salze, besonders der Sulfate und Sulfite ausführt. Er geht dann auf das Verhalten der Quellbarkeit der Acetylcellulose ein, das es ermöglicht, die Acetylcellulose nach geeigneter Vorbehandlung wie andere Gespiunstfasern zu färben. Ausführlicher Bericht erfolgt durch den Vortragenden.

G. B r e d i g - Heidelberg: „Über Kalkstickstoff“. Der Vortr. hat (in Gemeinschaft mit W. F r a e n k e l, E. W i l k e, E. S o m m e r, H. S p i r o und C. R a n k e n) systematische und vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Stickstoffbindung durch Carbide und ihre Katalyse unternommen, deren Resultate zum Teil bereits an anderer Stelle veröffentlicht sind und gut mit den gleichzeitigen Untersuchungen anderer Forscher (J. F o e r s t e r und H. J a c o b y, E. R u d o l p h i) übereinstimmen. Besonders wurden die vielfach unzutreffenden Angaben der Patentliteratur geprüft. Für Calciumcarbid wurden meist die Temperaturen 700–800° gewählt. In diesem Temperaturgebiete erwiesen sich die Chloride der Alkalien und Erdalkalien allen anderen Zusätzen

als Katalysatoren weit überlegen. Die in der Literatur vorhandene Erklärung ihrer Wirkung durch „Initialzündung“ erwies sich als ungenügend, denn auch bei konstant gehaltener Temperatur tritt die Wirkung des Chlorkalciums ein. Ebenso wenig konnte diese Wirkung durch eine „Oxydbildung“ oder „auflockernde“ Wirkung auf die Reaktionsmasse erklärt werden, denn Oxyde mit CaO , MgO usw., sowie Koks und Seesand konnten die obigen Chloride nicht in ihrer katalytischen Wirkung ersetzen. Das gleiche gilt für metallische Calciumspäne, Magnesiumpulver und Natriummetall, so daß eine intermediäre Metallbildung wenigstens direkt auch nicht die obige Katalyse erklärt. Der niedrige Schmelzpunkt der Chloride allein erklärt ihre Wirkung auch nicht, denn Gemische aus Chlorkalium und Chlorlithium, welche viel niedriger schmelzen als reines Chlorlithium, wirken viel schwächer katalytisch als dieses. Die in der Patentliteratur empfohlenen Zusätze von Sulfaten, Phosphaten, Carbonaten, Cyaniden, Ferrocyaniden und Kalkstickstoff können bei $700-800^\circ$ jedenfalls das Chlorkalcium nicht ersetzen, Fluorcalcium (Foerster, Jacoby, Carlson) nur bei höheren Temperaturen. In derselben Gruppe des periodischen Systems zeigen die Chloride der Alkalien und Erdalkalien mit niederen Atomgewichten die stärkere katalytische Wirkung auf die Kalkstickstoffbildung, so daß LiCl , MgCl_2 , BeCl_2 , AlCl_3 dem Chlorkalcium gleichkommen (ev. unter Bildung desselben während des Prozesses). Die Chloride mit dem höheren Atomgewichte begünstigen dagegen mehr die Blausäurebildung. Auch beim Bariumcarbid wirkt Chlorkalcium stärker katalytisch als Chlorbarium. — Das Zeitgesetz der Kalkstickstoffbildung wurde ebenfalls untersucht. Es ergab sich bei Drucken bis zu einer Atmosphäre und bei unveränderter Reaktionsmasse das einfache, bekanntlich durchaus nicht selbstverständliche Resultat, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Stickstoff aufgenommen wird, proportional seinem jeweiligen Druck ist. Es wurde ferner nachgewiesen, daß die Geschwindigkeit auch noch (entgegen älteren Angaben) bis zu 20 Atm. mit dem Drucke erheblich ansteigt. In der physikalischen Chemie des Kalkstickstoffs harren noch viele Probleme der Bearbeitung, die der Redner kurz andeutet.

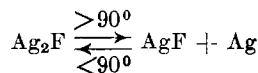
E. Wedekind - Tübingen: „Über den Lösungszustand quartärer Ammoniumsalze“ (in Gemeinschaft mit F. Paschke). Nachdem es gelungen war, die spontane Drehungsabnahme optisch aktiver Ammoniumsalze in Chloroform bzw. Bromoformlösung auf Grund kinetischer Untersuchungen in Zusammenhang mit einer spontanen thermischen Dissoziation (in Halogenalkyl und Tertiärbase) zu bringen, wurden die bei diesem Phänomen wirkenden Faktoren einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Es ergab sich, daß durchaus nicht alle quaternären Ammoniumsalze in Chloroform bzw. Bromoformlösung gespalten werden. Vorbedingung ist die Anwesenheit eines aromatischen Radikals; die thermische Dissoziation tritt aber bei gewöhnlicher Temperatur erst dann in den Bereich der Meßbarkeit ein, wenn zugleich ein reaktives Radikal, wie „Benzyl“ oder „Allyl“, zugegen ist. In zweiter Linie wirkt auf die Geschwindigkeit des

Zerfalles das zunehmende Gruppengewicht bzw. die Raumerfüllung der anderen Radikale. Der Ersatz von zwei „Methylen“ durch zwei „Äthyle“ erhöht z. B. die Zerfallsgeschwindigkeit um das Zehnfache. Der Lösungszustand quartärer Ammoniumsalze wird weiterhin dadurch kompliziert, daß in den genannten Lösungsmitteln durchweg Doppelmole gebildet werden; die zeitliche Änderung des scheinbaren Molgewichts bei den dissoziierbaren Salzen konnte kryoskopisch verfolgt und in bezug auf die Geschwindigkeit des Vorganges in Übereinstimmung mit der polarimetrischen und titrimetrischen Untersuchung gebracht werden. Die Anwesenheit von Doppelmolen in Chloroformlösungen konnte mit Hilfe des Verteilungssatzes unter Berücksichtigung des elektrolytischen Dissoziationsgrades in Wasser festgestellt werden. Endlich finden sich in den Chloroformlösungen auch Ionen (wenn auch in sehr geringer Menge): die elektrische Leitfähigkeit ist etwa von der Größenordnung des destillierten Wassers; die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit ergibt eine Konstante derselben Größenordnung wie bei den anderen Methoden. Die dissoziierende Wirkung der Lösungsmittel richtet sich nach der Größe ihrer Dielektrizitätskonstante; ist letztere klein (CHCl_3 , C_6H_6 , CS_2 usw.), so tritt thermische Spaltung ein, während bei großer Dielektrizitätskonstante (Wasser, Alkohol usw.) die elektrolytische Dissoziation überwiegt. Zum Schluß besprach der Vortragende eine neue Klasse von optisch aktiven Stickstoffverbindungen, die Amin-Ammoniumsalze vom Typus



die sich durch ihr hohes Drehungsvermögen auszeichnen.

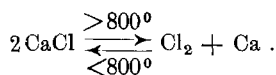
Lothar Wöhler - Karlsruhe: „Über neue Subhaloide“ (nach Versuchen gemeinsam mit G. Rodewald). Zur Beantwortung der Frage, ob die Färbung von Haloiden der Alkalien und Erdalkalien bei ihrer Elektrolyse, bzw. durch Metaldämpfe, auf Bildung farbiger Subhaloide zurückzuführen ist oder auf feine Verteilung in den Spalten suspendierter Metalltröpfchen, erschien es notwendig, die Existenzfähigkeit von Subhaloiden allgemein zu untersuchen. Da von Guntz für Ag_2F das atomare Verhältnis des freien Metalls zum Silber im Fluorid wie 1 : 1,04 gefunden wurde, das Calciumsubchlorid von Borchers und Stockem nur einmal gelegentlich erhalten, von Guntz und Basset im indifferenten Gasstrom dagegen nicht mehr gewonnen werden konnte, so wurde zunächst zur Frage, ob Absorptionsverbindungen wechselnder Zusammensetzung vorliegen, festgestellt, daß reines Silbersubfluorid stets derselben konstanten stöchiometrischen Formel Ag_2F entsprechend zusammengesetzt ist, wenn es gut gereinigt war. Oberhalb 90° zerfällt es,



wie es unterhalb dieses Temperatur sich bildet.

Ferner wurden als Bedingungen für die Darstellung von Calciumsubchlorid bei quantitativer Ausbeute und stets stöchiometrischer Zusammensetzung festgestellt: Erhitzen von Calciumchlorid mit Metall in geschlossenen Stahlbomben auf 1000° und Abschrecken in festem CO₂, darauf Trennung von Metall und Calciumchlorid durch ihre verschiedenen spez. Gewichte in Methyljodid und Bromoform. Die Farbe der Krystalle ist dunkelrot durchsichtig. Sie sind ganz außerordentlich hygroskopisch.

Bei langsamer Abkühlung tritt Zerfall ein, das Subhaloid nur bei Temperaturen oberhalb 800° beständig ist.



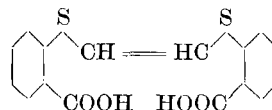
Beim Abschrecken der Stahlzylinder dagegen war kein Metall sichtbar, eine Trennung nicht erkennbar, die Zusammensetzung war die berechnete.

Calciumsubjodid, CaJ, entsteht als braune krystalline Masse der stets gleich stöchiometrischen Zusammensetzung aus den Elementen bei 800° unter Abschrecken von der hohen Temperatur, in dem verschraubten Eisenzylinder. Auch CaJ zersetzt sich bei langsamem Abkühlen, da nur bei höherer Temperatur sein Beständigkeitsintervall liegt. Metallisches Calcium und Jodid sind dann in noch vorhandenem Subjodid eingelagert. Das Subjodid ist leichter rein darzustellen als Subchlorid.

Calciumsubfluorid, CaF. Bei 1050° entstehen aus Flußspat und metallischem Calcium tiefblaue Krystalle von Fluorit mit wenig Überschuß an Metall. Beim längeren Erhitzen auf 1150° werden die Bruchstücke gelb. Im Gebläseofen von Rößler wurden oberhalb des F. von CaF₂ (1350°), bei etwa 1450°, mit überschüssigem Flußspat (nach der Trennung durch spez. Gew.) Krystalle der stöchiometrischen Formel CaF erhalten, die grau von oberflächlicher Carbidbildung gefärbt waren. Diese analytisch fast reine Substanz zersetzt sich bei 1000°, aber nicht merklich wie CaCl und CaJ, weil Reaktionsfähigkeit im festen Zustande mangelt; jedoch wird sie hierbei orange-gelb, entsprechend der Farbe des Subhaloids, indem sie Kohle an das Eisen der Metallzylinder abgibt.

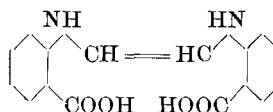
Damit ist zwar die Bildung gefärbter Subhaloide bei höheren Temperaturen dargetan, aber auch die Rückzersetzung bei niederen, so daß Färbung durch suspendiertes Metall, wie sie beim blauen Flußspat sicher ist, gerade so möglich erscheint, als Färbung durch Subhaloid, von dem bei der Zersetzung stets ein Teil erhalten bleibt. Die Darstellung von Alkalisubhaloiden soll in ähnlicher Weise versucht werden.

E. Münch - Ludwigshafen: „Über eine neue Synthese des Thioindigos“ (Küpenrot der Badischen Anilin- und Sodafabrik). Das von dieser Firma verwendete Verfahren besteht darin, daß das Acetyldichlorid von der Formel Cl—CH=CH—Cl mit 2 Mol. des Alkalisalzes der Thiosalicylsäure in Reaktion gebracht wird, wobei unter Austritt von 2 Mol. Alkalichlorid die bisher unbekannte Acetylenbisthiosalicylsäure



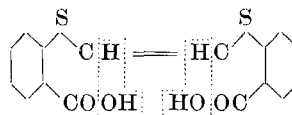
in nahezu quantitativer Ausbeute entsteht.

Das Gelingen dieser Reaktion ist überraschend, da es nicht möglich gewesen ist, aus Acetyldichlorid und 2 Mol. Anthranilsäure eine entsprechende Acetylenbisanthranilsäure



zu erhalten.

Die Acetylenbisthiosalicylsäure enthält nun bereits die sämtlichen zur Herstellung des Thioindigorots erforderlichen Kohlenstoff- und Schwefelatome in richtiger Anzahl — 16 C und 2 S — und schon in der für den Farbstoff erforderlichen richtigen Gruppierung. Mit sauren Kondensationsmitteln, am elegantesten durch sauren Einwirkung von Chlorsulfonsäure, erhält man aus diesem Körper direkt ohne intermediäre Bildung anderer Substanzen in vorzüglicher Ausbeute den Thioindigo gemäß folgendem Schema:

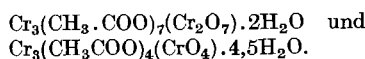


Die Bildung des Farbstoffs erfolgt außerordentlich schnell und ist, wie der Vortragende experimentell zeigte, mit dem erfolgten Eintragen der Acetylenbisthiosalicylsäure in die Chlorsulfonsäure auch schon beendet.

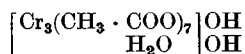
Das neue Verfahren zur Darstellung des Thioindigorots (Küpenrot) unterscheidet sich prinzipiell von dem bisher bekannt gewesenen. Bei letzterem geht man von der Phenylthioglykol-o-carbonsäure (welche der Phenylglycin-o-carbonsäure des Heumannschen Indigoverfahrens entspricht) aus, führt diese durch Kondensation mit Alkalien in einen Leukokörper, das sog. Thioindoxyl (Oxythionaphthen) über, und zum Schluß verknüpft man je 2 Mol. dieses Zwischenprodukts durch Oxydationsmittel zum Farbstoffmolekül des Thioindigos.

Nach dem neuen Verfahren wird dagegen von einem Körper ausgegangen, welcher bereits das vollständige Skelett des darzustellenden Farbstoffs präformiert enthält, so daß nur durch einfache Wasserabspaltung mittels saurer Kondensationsmittel, ohne Bildung eines ungefärbten Zwischenprodukts, und ohne daß eine Oxydation erforderlich wäre, direkt der Farbstoff gebildet wird.

R. Weinland - Tübingen: „Über Salze einer Acetatochrombase. Erwärmt man Eisessig“ mit Chromsäure, so bilden sich, wie der Vortragende im Verein mit M. Fiederer gefunden hatte, indem die Chromsäure teilweise durch die Essigsäure reduziert wird, folgende beiden Verbindungen

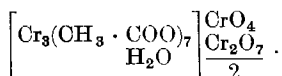


Die gemeinschaftlich mit Schumann, Dinckelacker und Gußmann ausgeführte Untersuchung dieser Salze ergab, daß es sich bei ihnen um Salze einer Acetatochrombase der Formel

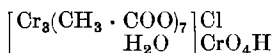


handelt.

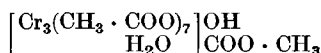
Zerreibt man das erste Salz mit wenig Wasser, so löst es sich für einen Moment, bald aber scheidet sich ein neues Salz aus, das an Chromsäure ärmer ist:



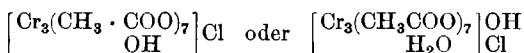
Krystallisiert man dieses aus Wasser um, so erhält man das zweite der eben erwähnten Salze. Fügt man Salzsäure hinzu, so scheidet sich ein Chloridchromat



aus. Mit anderen Säuren bildet die Base basische Salze (Hydroxosalze), somit PtCl_6H_2 , HCl , HNO_3 , Essigsäure z. B.



Besonders bemerkenswert ist das Platinsalz durch seine Schwerlöslichkeit, es scheidet sich auf Zusatz von PtCl_6H_2 zu einer Lösung von einem der Chromate bald aus. Die anderen Salze werden so dargestellt, daß man aus einem der Chromate mit Bleiacetat die Chromsäure ausfällt, aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei beseitigt und dann die betreffende Säure im mäßigen Überschuß hinzufügt. Alle Salze liefern mit PtCl_6H_2 dasselbe Platinsalz. Im Vakuum über Schwefelsäure verlieren die normalen Salze das gesamte Wasser bis auf 1 Mol., welches demnach zum Kation gehört. Die Essigsäurereste sind sämtlich zum Kation zu rechnen, sie bleiben bei allen Umsetzungen der Salze erhalten, außerdem scheidet sich beim Zusatz einer konz. Silbernitratlösung zur konz. Lösung des Nitrats kein Silberacetat aus. Dies geschieht aber bei dem oben erwähnten Acetatochromiacetat



Ammoniak fällt aus den Salzen erst beim Kochen allmählich Chromhydroxyd. Zerreibt man das Chlorid mit Silberoxyd und etwas Wasser, so erhält man eine alkalisch reagierende Lösung der freien Base. Allmählich verliert die Lösung die alkalische Reaktion, indem sich die Base unter Auswanderung von Essigsäureresten aus dem Kation zersetzt.

Bemerkenswert an der Base ist ihre Beständigkeit im Vergleich mit derjenigen der Kationen anderer Chromsalze, und ihre Fähigkeit, mit Säuren gut krystallisierte Salze zu bilden. Ihrer Zusammensetzung nach entsprechen die Salze den bei den Metallammoniakverbindungen als mehrwertig bezeichneten Verbindungen.

Die Base bildet sich übrigens nicht nur auf die oben erwähnte Weise, sondern sie ist, wie neuerdings vom Vortragenden gefunden wurde, auch in

einer Lösung von Chromhydroxyd in Eisessig enthalten; fügt man zu dieser Chromsäure, so erhält man das obige normale Chromat. Schließlich wurde noch ein Bichromat der dieser Chrombase entsprechenden Eisenbase in granatroten Krystallen erhalten, und außerdem wurden Chromate einer Propionatochrombase von derselben Zusammensetzung, wie die Acetatosalze, dargestellt.

E. Ebler-Heidelberg: „Über die Radioaktivität der Alkalimetalle.“ Die Radioaktivität der Alkalimetalle, die insbesondere bei den Kalium- und Caesiumverbindungen hervortritt, ist nicht eine Atomeigenschaft des Kaliums bzw. des Caesiums, sondern beruht auf einer spurenhafte Verunreinigung dieser Alkalimetalle durch ein sechstes, hochatomiges elektropositiveres Alkalimetall als das Caesium, von radioaktiveren Eigenschaften. Es findet sich insbesondere dort mit dem Kalium und den seltenen Alkalimetallen vergesellschaftet, wo die letzteren reichlich vorhanden und vulkanischen Ursprungs sind; also in vulkanischen Alkaligesteinen, juvenilen Alkaliquellen und in den aus den ersteren isolierten Kalifeldspaten und Leuciten.

Insbesondere in der Dürkheimer Maxquelle, welche als die an den seltenen Alkalimetallen reichste juvenile Alkaliquelle bezeichnet werden kann, findet sich das radioaktive Alkalimetall, namentlich in den Mutterlaugen dieses Quellwassers in angereichertem Maße.

Man kann aus diesen Mutterlaugen nach dem weiteren Konzentrieren das Chlorid des radioaktiven Alkalimetalls mit gespanntem Wasserdampf abdestillieren, da dieses wie die Chloride der hochatomigen Alkalimetalle ebenfalls mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Aus den wässrigen Destillaten läßt sich durch Elektrolyse mit Quecksilberkathoden ein Amalgam des Metalls herstellen, welches radioaktiv ist, und durch Behandeln mit Wasser seine Radioaktivität verliert, indem es sich wie alle Alkaliamalgame mit Wasser umsetzt. Das radioaktive Amalgam scheidet aus gesättigten Caesiumchloridlösungen Caesium in Form von Caesiumamalgam ab, wodurch bewiesen ist, daß die Substanz wirklich elektropositiver ist, als das Caesium. Sie hat ein schwaches Emanationsvermögen, und zwar zerfällt die Emanation noch langsamer als die Radiumemanation, ist also verschieden von den Emanationen aller anderer bekannten radioaktiven Stoffe.

Die Substanz ist übrigens sehr verbreitet, und bedingt zum größten Teil die geringe Radioaktivität der Gesteine der Alkalireihe der Eruptivgesteine und der Alkaliquellen, während die Radioaktivität der typischen Gesteine der Kalkreihe der Eruptivgesteine wohl in den meisten Fällen auf dem spurenweisen Vorhandensein von Radium beruht. — Insbesondere zeigen leucitartige Gesteine (also typische Alkaligesteine) die Alkaliaktivität, was sich dadurch zeigt, daß bei der analytischen Behandlung der mit Flußsäure aufgeschlossenen Gesteine die radioaktive Substanz analytisch vollständig mit den Alkalimetallen geht und sich dort anreichert, genau wie bei den Dürkheimer Mutterlaugen.

(Vorstehende Berichte sind zum Teil Autorreferate.)
A. Klages.

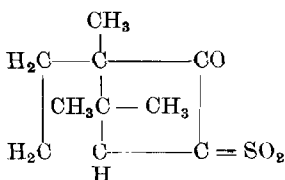
Tübinger Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 24./7. 1908. Vorsitzender W. Wislicenus.

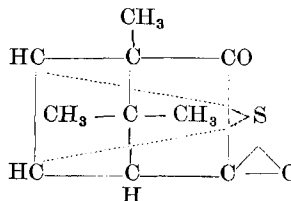
R. Weinland berichtete zunächst über einige in Gemeinschaft mit F. Reischle mit Hilfe von höchst konz. alkoholischer Flußsäure dargestellte Fluorhydrate einiger schwacher Basen: Triphenylamin + 1HF; Azobenzol + 1HF; Dimethylpyron + 3HF + $\frac{1}{2}$ H₂O; Dimethylpyron + 3,5HF + $\frac{1}{2}$ H₂O. — Der Vortragende wandte sich dann zu Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß sich aus einer Lösung von Jodsäure in Eisessig-Fluorwasserstoff ein Jodoxyfluoridhydrat, JOF₃·5H₂O, vermutlich eine fluoridierte Jodsäure gewinnen läßt. Aus Lösungen von Jodsäure und Pyridin — in wechselnden Mengen — in alkoholischer Flußsäure schieden sich die folgenden fluorierten Jodate aus: JO₂F·C₅H₅N; JOF₂(OH)·C₅H₅N·HF; 2JOF₂(OH)·C₅H₅N·HF; 2JOF₃·C₅H₅N·HF. — Jodobenzol und die drei Jodotoluole werden durch alkoholische Flußsäure in die Fluorhydrate der fluorierten Jodoverbindungen C₅H₅F₂·HF verwandelt. Benzoljodofluorid verbindet sich mit Jodoxyfluorid (s. o.), wenn Jodsäure und Jodobenzol in Eisessig-Fluorwasserstoff zusammengebracht werden: es entsteht dann folgende Verbindung: JOF₃·C₅H₅·JOF₂.

E. Wedekind: *Anwendung der Tertiärbasenreaktion auf d-Camphersulfochlorid; Wanderung eines Chloratoms vom Schwefel zum Kohlenstoff.* (Nach Versuchen von Daniel Schenk.)

Nachdem frühere Untersuchungen gezeigt hatten, daß man gewissen Sulfochloriden durch Einwirkung von Tertiärbasen die Elemente des Chlorwasserstoffs entziehen kann, wobei das hypothetische „Sulfen“ sofort unter Abspaltung von Schwefeldioxyd zerfällt, wurde nunmehr das Camphersulfochlorid in den Kreis der Untersuchung gezogen, in der Hoffnung, bei einem komplizierten Sulfochlorid schwefelhaltige Kondensationsprodukte gewinnen zu können. Hierbei erhält man stets nur die Hälfte der angewandten Menge Tertiärbase als Hydrochlorid zurück; die andere Hälfte erscheint als camphersulfosaures Salz. Das eigentliche Reaktionsprodukt ist Camphersulfochlorid — 1H₂O (entsprechend einer Verbindung von der empirischen Formel C₁₀H₁₃O₃SCl); in dieser Verbindung, die als Dehydrochlorcamphersulfoxyd bezeichnet wird, hat das Chloratom seine Funktionen gewechselt: es ist weder durch heißes Wasser, noch durch Alkalien herauslösbar. Die weitere Untersuchung hat die Vermutung bestätigt, daß hier eine Wanderung des Chloratoms vom Schwefel zu einem Kohlenstoffatom stattgefunden hat. Die Entziehung der Bestandteile des Wassers aus dem Camphersulfochlorid läßt sich nicht gut anders erklären, als durch die Annahme, daß intermediär ein unbeständiges Sulfen gebildet wird:



das dem noch nicht umgesetzten Sulfochlorid die Bestandteile des Wassers entzieht unter Bildung von Camphersulfosäure einerseits und von Dehydrochlorcamphersulfoxyd andererseits; letzteres enthält weder eine Sulfo- noch eine Sulfinsäuregruppe: durch Einwirkung von Phenylhydrazin kann endlich aus dem Sulfoxyd auch noch Chlorwasserstoff abgespalten werden unter gleichzeitiger Bildung des Phenylhydrazons des chlorfreien Dehydrocamphersulfoxyds



Schließlich gelang auch die Elimination der Sulfoxydgruppe, worüber später berichtet werden soll.

Eine weitere Mitteilung von E. Wedekind „über quartäre Phenacylammoniumsalze“ kam wegen der vorgerückten Zeit nicht mehr zur Verlesung.

Der Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler, Zentralstelle Nürnberg, hält vom 5.—8./10. in Berlin, am 15./10. in Düsseldorf, am 16./10. in Köln, am 17./10. in Frankfurt a. M. und am 19./10. in Nürnberg Versammlungen ab.

Vom 1.—4./10. wird in Toulon ein internationaler Ölkulturenkongreß tagen; den Vorsitz wird Gabriel Baron führen.

Patentanmeldungen.

Klasse Reichsanzeiger vom 14./9. 1908.

- 8b. R. 26 012. Erzeugung eines wasser- und seifenbeständigen Seidenglanzes auf Geweben aus Baumwolle; Zus. z. Anm. R. 25 210. C. Rumpf, Berlin. 10./3. 1908.
- 8n. F. 24 474. Erzeugung von Azofarben als Reserven unter Indigo; Zus. z. Pat. 199 143. [B]. 9./11. 1907.
- 12e. H. 40 378. Druckluft- oder Gaszerstäuber. J. Heuscher u. E. Weber-Stierlin, Zürich. 3./4. 1907.
- 12h. T. 11 343. Elektrolytische Erzeugung von Oxydationsmitteln, wie Hypochloriten, Chloraten, Bromaten u. dgl. G. Thiele, Charlottenburg. 10./7. 1906.
- 12k. C. 15 969. Herstellung eines beständigen Calciumcyanamids. Cyanidges. m. b. H., Berlin. 14./8. 1907.
- 12o. B. 39 212. Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten des Benzanthrons und seiner Derivate; Zus. z. Pat. 176 018. [B]. 15./2. 1905.
- 12o. S. 23 588. Darstellung von Camphen aus Pinenhaloidhydraten durch Erhitzen mit basisch wirkenden Stoffen und einem Phenol. Dr. A. Skita, Karlsruhe. 29./10. 1906.
- 12q. A. 15 200. Herstellung von p-Aminophenol und dessen N-alkylierten Derivaten. [A]. 30./12. 1907.
- 12q. B. 48 303. Darstellung von 2-p-Nitrosophenylaminonaphthalin-6,8-disulfosäure. [B]. 21./11. 1907.