

einem kurzen geschichtlichen Überblick über 100 Seiten, etwa ein Drittel des Werkes, in Anspruch und befaßt sich mit Theorie und Methodik der Elektroanalyse. Die modernen Anschauungen über den Zustand gelöster Stoffe und über die Vorgänge bei der Einwirkung des elektrischen Stroms werden eingehend und leicht faßlich behandelt, die Meßmethoden und die praktische Ausführung der Analysen, insbesondere auch der Schnellanalysen mit ihrer Apparatur, werden gut und ausführlich beschrieben und die Abscheidung der Metalle aus einfachen und komplexen Salzen einer eingehenden Besprechung gewürdigt. Der Hauptteil des Werkes behandelt zunächst die quantitative Bestimmung der meisten Metalle, der Halogene und der Sals-petersäure. Auch die neueren Methoden sind möglichst vollständig berücksichtigt und ihre Beurteilung durch den Leser vielfach durch Angabe der Daten aus den Originalarbeiten ermöglicht. In gleich kritisch-objektiver Darstellung ist die Abhandlung über die Trennung der verschiedenen Stoffe gehalten. Den Schluß bildet ein spezieller Teil, in dem die Anwendung der Elektrolyse für technische Untersuchungen an einer großen Reihe von Beispielen erläutert wird. Zahlreiche Hinweise auf die Originalliteratur und eine große Anzahl von Zeichnungen und Abbildungen vervollständigen den klar und übersichtlich gedruckten Text. Ich glaube, daß jeder, der sich für das Gebiet der Elektroanalyse interessiert, in Classem's Buch ein wertvolles Hilfsmittel für seine Arbeiten finden wird.

Paul F. Schmidt.

Feuerungswesen. Von O. Bender. Band 36 der Bibliothek der gesamten Technik. 263 Seiten mit 75 Abbildungen. Verlag von Dr. M. Jänecke, Hannover 1907. M 3,80

In kurzer aber für die meisten Zwecke der Praxis völlig ausreichender Form bespricht der Verf., der den Lesern dieser Z. durch verschiedene Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Brennstoffuntersuchungen bekannt ist, alle wesentlichen Kapitel des Feuerungswesens. Es wird sowohl die chemische und calorimetrische Untersuchung der festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe, als auch die Untersuchung der Feuerungen behandelt. Ziemlich ausführlich werden auch die Feuerungsanlagen, Rost, Schornsteinbau, feuerfeste Steine usw. besprochen. Das Kapitel: Vorkommnisse aus dem Feuerungsbetrieb enthält zahlreiche wertvolle Winke aus der 15jährigen Praxis des Verf. auf diesem Gebiete und wird ebenso, wie die Tabellen und Formulare am Schlusse des Buchs den Feuerungstechnikern willkommen sein.

Langbein.

Chemiker-Kalender 1909. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Von Dr. R. Biedermann. In zwei Teilen, 30. Jahrg. Verlag von Julius Springer, Berlin 1909. I. Teil geb. in Leinwand — II. Teil geh. in Leder M 4,—

Zum 30. Male erscheint nunmehr der Chemiker-Kalender und hat sich als unentbehrliches Hilfsmittel nicht nur für die Praktiker, sondern auch für die in der wissenschaftlichen Arbeit stehenden Chemiker erwiesen. Wir brauchen hier daher nur zu erwähnen, daß der Chemiker-Kalender erschienen

ist, und daß auch die vorliegenden zwei Bände auf der Höhe der früheren stehen.

H.

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Der Deutsche Acetylenverein beabsichtigt, eine eigene Gruppe für autogene Metallbearbeitung innerhalb seiner Organisation zu schaffen, in welcher die systematische Bearbeitung aller einschlägigen Fragen wissenschaftlicher und technischer Art vorgenommen werden soll. Er beruft zu diesem Zwecke auf den 19./12. vormittags 10 Uhr, eine außerordentliche Hauptversammlung nach Berlin (Restaurant zum Heidelberger), zu der er alle Interessenten der autogenen Schweißung, auch solche, die dem Vercin als Mitglied nicht angehören, einlädt.

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

(Gemeinschaftlich mit dem Oberrheinischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.)

Sitzung am 20./11. 1908. Vorsitzender: C. Glaser.

E. Müller - Heidelberg: „Über Alkylamide von Dihydrotetrazindicarbonsäuren“. Primäre Aminbasen wie Methylamin und Äthylamin liefern mit Diazoessigester nach kurzem Stehen die Alkylammoniumsalze der substituierten Amide der C,N-Dihydro-1, 2, 4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure (Pseudodiazoessigsäure), während mit den langsamer reagierenden sekundären Aminen wie Dimethylamin und Piperidin ausschließlich substituierte Amide der N_{1,2}-Dihydro-1, 2, 4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure (Bisdiazoessigsäure) entstehen.

F. Raschig - Ludwigshafen a. Rh.: „Neue Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure“. Wenn man Stickstoffnatrium in neutraler oder essigsaurer Lösung mit Jodlösung versetzt, so tritt keinerlei Reaktion ein. Fügt man nun aber unter kräftigem Schütteln tropfenweise Natriumthiosulfatlösung zu, oder wirft man einen kleinen Krystall von Thiosulfat hinein und schüttelt um, so entsteht massenhaft Stickstoffgas. Hat man von vornherein genügend Jod angewendet, so spaltet sich das Stickstoffnatrium glatt nach der Gleichung



auf und vollzieht man die Reaktion in geeigneten Apparaten, so kann man auf die Messung des entwickelten Stickstoffgases eine schnell ausführbare Bestimmungsmethode der Stickstoffwasserstoffsäure gründen.

Das Thiosulfat geht dabei, wie sonst beim Zusammentreffen mit Jod auch, in Tetrathionat über, doch entsteht stets auch eine geringe Menge von Schwefelsäure. Da diese jedoch in keinem stöchiometrischen Verhältnis zum Stickstoffnatrium steht, und auch sehr kleine Mengen von Thiosulfat sehr viel Stickstoffnatrium zur Umsetzung mit Jod anzuregen imstande sind, so muß man annehmen, daß hier eine Katalyse stattfindet, bei der jedoch der Katalysator, das Thiosulfat, allmählich infolge einer Nebenreaktion, der Bildung von Tetrathionat, verschwindet. Und zwar ist zu vermuten, daß sich aus Jod und Thiosulfat vor der Bildung von Tetra-

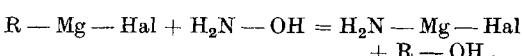
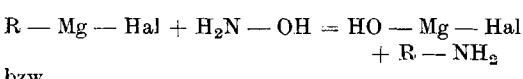
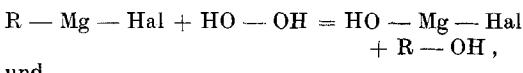
thionat ein Zwischenkörper bildet, der stärker oxydierend wirkt, als Jod selbst — wenigstens auf Stickstoffwasserstoff — und imstande ist, diese Substanz zu Stickstoff zu oxydieren, wobei Thiosulfat zurückgebildet wird.

Andere Jod leicht reduzierende Substanzen, wie Bisulfit, arsenige Säure und Ferrosulfat, zeigen dieses Verhalten nicht und lassen Stickstoffnatrium bei Gegenwart von Jod ganz unverändert. Nur das Natriumsulfid Na_2S wirkt in dieser Hinsicht genau wie Thiosulfat.

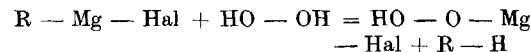
Um zu ermitteln, ob ein stärkeres Oxydationsmittel als das Jod ist, wirklich Stickstoffwasserstoff zu Stickstoff oxydiert, wurde die Einwirkung von Natriumhypochlorit darauf untersucht. Es stellte sich dabei heraus, daß in alkalischer Lösung gar keine Reaktion stattfindet. Säuert man aber an, so entweicht ein farbloses Gas, das beim Berühren mit einer Flamme heftig explodiert. In Natronlauge geleitet löst sich dieses Gas zu 1 Mol. Stickstoffnatrium und 1 Mol. Natriumhypochlorit auf; und daraus ist zu erschließen, daß es Chlorazid, N_3Cl , ist, womit seine Neigung zur explosiven Zersetzung im vollen Einklang steht.

A. Bernthsen-Mannheim: „Zur Kenntnis der blauen Schwefelfarbstoffe“. Er berichtete zugleich im Namen von Dr. Julius über eine Reihe in der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik unter hauptsächlicher Mitwirkung der Herren Dr. Joh. Maier, Dr. Ed. Münch und Dr. V. Villiger ausgeführter Untersuchungen über geschwefelte Hydrochinone und deren Überführung in blaue Schwefelfarbstoffe. Von besonderem Interesse war die experimentelle Demonstration der eleganten, bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Synthese eines solchen Farbstoffs aus p-Amidomethylanilin-thiosulfansäure einerseits und Dichlorhydrochinondimercaptan $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2(\text{SH})_2$ anderseits.

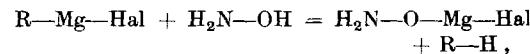
E. Ebler-Heidelberg: „Über Peroxydate und Hydroxylamine“. Bei der Einwirkung absolut ätherischer Lösungen wasserfreien Wasserstoffsperoxyds, bzw. ätherischer Emulsionen wasserfreien Hydroxylamins auf ätherische Lösungen von Alkylmagnesiumhaloiden bleiben die zu erwartenden Reaktionen im Sinne der Gleichungen:



wonach unter Aufspaltung des Wasserstoffsperoxyds, bzw. Hydroxylaminmoleküls im ersten Falle Magnesiumoxyhaloide und Alkohole, im zweiten Falle Magnesiumoxyhaloide und Amine, bzw. Magnesiumamidothiohaloide und Alkohole entstehen sollten, aus; es entstehen aber unter heftiger Reaktion weiße Niederschläge, die bei der Zersetzung mit Wasser oder verd. Säuren alles Wasserstoffsperoxyd, bzw. Hydroxylamin wieder unverändert abspalten. Diese Reaktionen verlaufen unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen, also im wesentlichen im Sinne der Gleichungen:

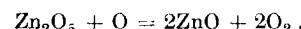


und



und die entstehenden Produkte sind gemischte Salze der Halogenwasserstoffsäure mit Wasserstoffsperoxyd, bzw. Hydroxylamin, also Haloidperoxydate, bzw. Haloidhydroxylamide. Verwendet man nun an Stelle der Alkylmagnesiumhaloide die halogenfreien Metallalkyle, so erhält man auch halogenfreie Metallperoxydate und Metallhydroxylamide von verschiedener Zusammensetzung. So konnte aus Zinkäthyl und Hydroxylamin ein basisches Zinkhydroxylamat, $\text{Zn}(\text{OH})(\text{ONH}_2)$, erhalten werden, das dem früher von dem Vortr. in Gemeinschaft mit Schott auf ganz anderem Wege erhaltenen und beschriebenen (J. prakt. Chem. [2] 78, 327 [1908]) neutralen Zinkhydroxylamat recht ähnlich ist.

Aus ätherischen Zinkäthyllösungen und wasserfreiem Wasserstoffsperoxyd, in absolutem Äther gelöst, entsteht ein Zinkperoxydat von der Zusammensetzung Zn_2O_5 , also ein noch sauerstoffreicheres Zinkoxyd, als das normale Zinkperoxydat, ZnO_2 . Zn_2O_5 ist zum Teil auf jeden Fall ein echtes Peroxydat, denn nach Behandlung mit verd. Säuren läßt sich in der sauren Lösung Wasserstoffsperoxyd nachweisen, z. B. durch die Überchrom-, die Pertitansäurerreaktion und die Entfärbung einer stark schwefelsauren Permanganatlösung unter heftiger Sauerstoffentwicklung. Aber nicht der gesamte Peroxydsauerstoff ist in der Peroxydatform im Zn_2O_5 enthalten, denn bei der Titration mit Permanganat ergibt der Verbrauch an Permanganatlösung 1 Atom akt. Sauerstoff, während gleichzeitig 4 Atome Sauerstoff gasförmig entweichen. Die Oxydation mit Permanganat entspricht also der Gleichung:



Die Zinkbestimmungen geschahen durch Glühen der mit warmem Wasser hydrolytisch gespaltenen Substanz und nachherige Wägung als Zinkoxyd.

Tübinger Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 20./11. 1908. Vorsitzender: C. Bülow.

F. Paschke berichtet über eine auf Veranstaltung von E. Wedekind ausgeführte Untersuchung „Zusammengesetzte Gleichgewichte in Lösungen quartärer Ammoniumsalze“. Nachdem durch frühere Untersuchungen¹⁾ der Nachweis von Doppelmolekülen der Ammoniumsalze in Chloroform bzw. Bromoformlösungen sowie des spontanen Zerfalls der letzteren geglückt war, wurde nunmehr versucht, die Ursache des Steigens der Zerfallskonstante zu ergründen. Obwohl eine monomolekulare Reaktion vorliegt, ist nämlich die Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration abhängig, und zwar nimmt erstere zu, wenn die letztere abnimmt und umgekehrt. Dieser scheinbare Widerspruch mit dem

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, Vortrag auf der Tagung südwestdeutscher Chemiker zu Heidelberg am 3./8. 1908, diese Z. 21, 2058, sowie E. Wedekind und F. Paschke, Berichte der deutschen chemischen Ges. 41, 2659 ff. (1908).

Massenwirkungsgesetz konnte auf Grund von Verteilungsversuchen der Salze zwischen Wasser und Chloroform durch den Nachweis gelöst werden, daß in Chloroformlösungen ein Gleichgewicht zwischen einfachen und doppelten Molekülen besteht, das mit zunehmender Verdünnung zugunsten der ersten verschoben wird. Da nur die einfachen Moleküle den thermischen Zerfall in Tertiärbasen und Halogenalkyle erleiden, so ist naturgemäß in verdünnten Lösungen die wirksame Masse größer als in konzentrierten Lösungen; der Zerfall der Doppelmole in einfache Mole ist dabei als unmeßbar schnell zu betrachten. Aus den Verteilungsversuchen läßt sich die Dissoziationskonstante und der Dissoziationsgrad der Doppelmole für die einzelnen Verdünnungen berechnen; führt man letzteren in die Geschwindigkeitsformel für den Zerfall der einfachen Mole in die Dissoziationsprodukte ein, so kann man die gefundenen Konstanten in die wirklichen umrechnen, welche nunmehr für jede Konzentration übereinstimmen. Die Geschwindigkeitsformel nimmt folgende Gestalt an:

$$\frac{1}{t} \log \frac{a_m}{a_m - x};$$

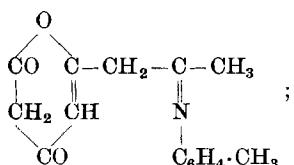
hierin ist m der Dissoziationsgrad Doppelmole in einfache Mole.

In den genannten Lösungen der quartären Ammoniumsalze existieren also mehrfach zusammengesetzte Gleichgewichte, von denen das nachstehende Schema eine Vorstellung gibt:



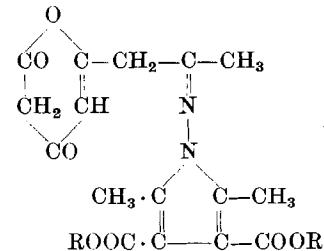
Die Anwesenheit von Ionen ergibt sich aus der schwachen, aber deutlichen und mit der Zeit abnehmenden elektrischen Leitfähigkeit der chloroformischen Lösungen von Ammoniumsalzen.

C. Bülow (in Gemeinschaft mit H. Filchner): „Über die Einwirkung von N-1-Amido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester auf Dehydracetsäure“. Läßt man p-Toluidin auf Dehydracetsäure einwirken, so entsteht unter Zugrundelegung der Collieschen Formel das Toluid



man kann nämlich aus diesem Körper durch Kochen mit Natronlauge wieder leicht p-Toluidin abspalten und nach bekannten Methoden charakterisieren. Fügt man zu einer ätherischen Lösung des Toluids die äquivalente Menge Phenylhydrazin, so wird gleichfalls p-Toluidin eliminiert, indem an seine Stelle der Phenylhydrazinrest tritt. Das so gewonnene Phenylhydrazon stimmt völlig überein mit dem direkt aus Dehydracetsäure und Phenylhydrazin erhaltenen Präparat, wodurch bewiesen ist, daß die $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe das Keton-oxostoffatom der Seitenkette ersetzt hat, während Feist annimmt, daß mit Rücksicht auf die Beständigkeit der Kondensationsprodukte die Bildung

eines Pyridonderivates stattgefunden habe; das ist auch schon aus dem Grunde nicht richtig, weil sich unter geeigneten Bedingungen aus dem Hydrazin Phenylhydrazin abspalten und charakterisieren läßt. Der genannte Base ähnlich wirkt nun auch N-Amidodimethylpyrroldicarbonsäureester in eissessigsaurer Lösung auf Dihydracetsäure unter primärer Bildung der Verbindung



denn hieraus kann das Pyrrolderivat wieder losgelöst und isoliert werden.

Naturforschende Gesellschaft Basel.

Sitzung vom 18./11. 1908. Vors.: Prof. Dr. F. Fichter.

Prof. Dr. H. Rupe: „Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Drehungsvermögen optisch-aktiver Verbindungen“.

Eine umfassende Untersuchung des Drehungsvermögens der Menthylester von Säuren der verschiedensten Konstitution, die in Gemeinschaft mit den Herren Busolt, Dorschky, Häubler, Liechtenhan, Lotz, Münter und Steinbach durchgeführt wurde, hat recht bemerkenswerte Einflüsse von Methylgruppen und Phenylgruppen, je nach ihrer Stellung, ergeben. Während — durchaus im Rahmen der üblichen Vorstellungen — das negative Phenyl in unmittelbarer Nachbarschaft zum Carboxyl stärker wirkt als das positive Methyl, somit Benzoesäurementhylester eine größere spezifische Drehung aufweist als Essigsäurementhylester, wirkt die Phenylgruppe in größerer Entfernung von der Carboxylgruppe gerade umgekehrt, die Drehung vermindert, was sich durch den Vergleich von Propionsäure-, Phenyllessigsäure- und Diphenyllessigsäurementhylester zeigen läßt. Ganz ähnliche Ergebnisse brachte die Untersuchung der methylierten und phenylierten Zimtsäuren, Hydrozimtsäuren, Atropsäuren, Sorbinsäuren, Hydrosorbinsäuren, Capronsäuren usw. Eine Häufung negativer Gruppen und Doppelbindungen in der Zimtsäurerreihe vermindert ebenfalls die Drehung: reduziert man die Doppelbindung, so nimmt der Drehungswinkel wieder zu.

Die skizzierten Verhältnisse lassen sich nach der Ansicht des Vortr. nicht ausschließlich durch den chemischen Charakter der mit dem aktiven Komplex verbundenen Gruppen erklären, sondern es müssen dynamische Wirkungen der Massen der substituierenden Radikale vorliegen.

Sehr interessant ist das Verhalten des Menthylesters der β -Methylhydrozimtsäure: durch die Veresterung mit dem optisch-aktiven Menthol wird nämlich die racemische Säure gespalten, und die aus dem Mentholester durch Verseifung erhaltene Säure ist linksdrehend.