

leselineals können aber in sehr bequemer Weise Gewichtsprozente mit einer Genauigkeit von 0,2% abgelesen werden.

Ich habe mich absichtlich eng an die Worte der Einleitung angeschlossen, weil sie den Zweck und die Art des Buches ausgezeichnet klarlegen. Den vorliegenden ersten Teil, der die Legierungen der Alkalimetalle, des Kupfers, Silbers und Goldes (zusammen 71 Metallpaare) enthält, habe ich bei meinen Arbeiten häufig benutzt und dabei die Anordnung des Buches sehr zweckmäßig gefunden. Man kann sich mit einem geringen Zeitaufwand über jede Legierung sicher orientieren; besonders wertvoll scheint mir die Nebeneinanderstellung aller Diagramme eines Metalles, dadurch treten mancherlei Beziehungen zutage, die sonst nur mühsam zu finden wären. Die Kritik im Text ist ausführlich begründet und immer so gehalten, daß der Leser sich selbst ein Urteil über das Für und Wider bilden kann. — Außer den thermischen und mikrographischen Daten sind auch einzelne Angaben über die Farbe, Härte, Leitfähigkeit und andere Eigenschaften der Legierungen vorhanden, vielleicht könnten sie zum Nutzen des Buches ein wenig reichlicher gehalten werden. Zu wünschen wäre noch, daß überall die nach dem neuen Palladiumschmelzpunkte korrigierte Schmelzpunktsskala benutzt würde, die gerade in jüngster Zeit durch Messungen mit dem Stickstoffthermometer ihre Bestätigung gefunden hat¹⁾.

Sehr erfreulich ist es, daß auch die metallischen Legierungen des C, Si, P, As, O, S, Se und Te aufgenommen werden sollen. Ebenso ist es freudig zu begrüßen, daß der Verf. jährliche Ergänzungen zu seinem Buche in Aussicht stellt, nur scheint es bedenklich, dafür ausschließlich das Chemiche Zentralblatt als maßgebenden Literaturnachweis zu benutzen, und nicht auch den Referatenteil anderer wichtiger Fachzeitschriften, namentlich des Auslandes, heranzuziehen. Das Chemische Zentralblatt läßt bei aller Vortrefflichkeit auf dem Grenzgebiete der Technik und Ingenieurwissenschaften den Leser recht oft im Stich; ich will hier beispielsweise nur erwähnen, daß die überaus wertvollen Reports of the Alloys-Research-Committee der Institution of Mechanical Engineers im Zentralblatt nicht referiert worden sind. Ein so brauchbares und planvoll angelegtes Werk wie das vorliegende würde sich gerade dadurch ein besonderes Verdienst erwerben, daß es die Lücken ausfüllt, die das Zentralblatt läßt und lassen muß, wenn es nicht noch umfangreicher werden soll, als es jetzt schon ist.

Sieverts. [BB. 7.]

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1909. 55. Jhrg. od. Neue Folge 40. Jhrg. Bearbeitet von Dr. Ferdinand Fischer, Prof. an d. Universität in Göttingen (Jhrg. 1 bis 25 von R. v. Wagner). 1. Abteilung: Unorganischer Teil mit 266 Abbild. Leipzig 1910. Verlag von Joh. Ambr. Barth.

¹⁾ Day und Sosman, Amer. Journ. of Science [4] 29, 93 (1910). Sie fanden den Fp. des Nickels = $1452,3^{\circ} + 2^{\circ}$; den des Palladiums = $1549,5^{\circ} + 2^{\circ}$.

Der Fischer'sche Jahresbericht ist mit dem Jahrgang für 1909 in den Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig übergegangen. In bezug auf Form und Inhalt sind aber vorläufig keine Änderungen vorgenommen worden, so daß es genügt, wenn wir unsere Leser darauf hinweisen, daß die erste (unorganische) Abteilung dieses für jeden technischen Chemiker unentbehrlichen Nachschlagebuches bereits erschienen ist, während die Herausgabe des 2. Teiles in wenigen Wochen bevorsteht.

R. [BB. 94.]

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Auf der vom 10.—12./5. in Washington abgehaltenen U. S. Pharmacopoeial Convention wurden folgende Beamte gewählt: Präsident Dr. Harvey W. Wiley (Washington, D. C.), Vizepräsidenten Dr. N. S. Davis (Chicago), Prof. Charles Caspari jun. (Baltimore), Dr. O. T. Osborn (New Haven), L. Eliel (South Bend, Indiana), Dr. W. A. Bastedo (Neu-York); Sekretär Dr. Murrall G. Motter (Washington). Das Revisionskomitee, dessen Mitgliederzahl von 26 auf 50 erhöht worden ist, erwählte J. P. Remington (Philadelphia) zum Vorsitzenden, C. Lewis Dierl (Louisville) und H. C. Wood jun. (Philadelphia) zu dessen Vertretern, und C. H. La Wall (Philadelphia) zum Sekretär. Die Konstitution der Konvention wurde dahin abgeändert, daß fortan die von dem Sekretär für Ackerbau, dem Sekretär für Handel und Arbeit, der Association of Official Agricultural Chemists, der Association of State and National Food and Dairy Departments, der National Wholesale Druggists' Association und der National Dental Association ernannten Delegaten ihr als vollberechtigte Mitglieder angehören. Ein von Prof. W. C. Anderson (Brooklyn) gestellter Antrag, auch die Delegierten der National Association of Retail Druggists zuzulassen, wurde, als zu spät eingebracht, abgelehnt. Die von dem Revisionskomitee in Aussicht genommenen „Standards“ sollen vor ihrer endgültigen Annahme öffentlich bekannt gemacht werden.

D. [K. 804.]

17. Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gießen, 5.—8./5. 1910.

Die Tagung der deutschen Bunsengesellschaft wurde in der Ludoviciana, der Landesuniversität Hessens, vom ersten Vors., Dr. Paul Marquart-Kassel, eröffnet, welcher in seiner Begrüßungsansprache auf die Beziehungen Liebigs zu Gießen hinwies. Liebig steht auch in enger Beziehung zur physikalischen Chemie, denn durch den Hinweis auf die Notwendigkeit des Stickstoffes als Dünger gab er indirekt die Anregungen zu den Bestrebungen der Luftstickstoffverwertung. Nur die physikalische Chemie gestattete es uns, den trügen Stickstoff in eine Form zu bringen, in der er in den Pflanzen reagiert. Nachdem der Redner noch kurz auf die neue Errungenschaft Habers hingewiesen

hat, dem es gelungen ist, Stickstoff und Wasserstoff unter Druck und Hilfe eines Katalysators zu Ammoniak zu vereinigen, und die Verwendung des Aluminiumnitrids in Südfrankreich kurz streifte, hieß er alle Anwesenden und besonders die offiziellen Vertreter willkommen.

Nach den verschiedenen Begrüßungsansprachen ergriff Geh. Rat Prof. Dr. N e r n s t das Wort, um den in diesem Jahre verstorbenen Mitgliedern der Bunsengesellschaft, Prof. K o h l r a u s c h , L a n d o l t und A b e g g , einen Nachruf zu halten. Es folgten dann einige geschäftliche Mitteilungen durch Herrn Dr. M a r q u a r t . Er weist besonders auf die Entwicklung der Zeitschrift für Elektrochemie hin, die es notwendig macht, ihr eine größere Ausdehnung zu geben, da der jetzt zur Verfügung stehende Raum nicht mehr genügt. Da das Gesellschaftsvermögen nicht mehr für eine Erweiterung der Zeitschrift ausreicht, wurde vom Vorstand beantragt, den Mitgliedsbeitrag zu erhöhen. Die Angelegenheit kam am nächsten Tage in der geschäftlichen Sitzung zur Diskussion. Die nach der Hauptversammlung in Hamburg eingeführte Verbesserung durch die Aufnahme der wissenschaftlichen Übersichten hat sich sehr bewährt, damit die Zeitschrift aber eine Sammelstelle für die periodische Literatur der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie bilden könne, ist eine quantitative Ausgestaltung notwendig. Bei dem jetzigen Umfange der Zeitschrift müßten entweder die Originalmitteilungen, die Patentberichterstattungen oder die wissenschaftlichen Übersichten beschränkt werden, was jedoch eine erhebliche Verschlechterung der Zeitschrift bedeuten würde. Die beabsichtigte Umgestaltung der Zeitschrift erfordert nicht nur erhöhte Ausgaben für Druck, Papier, Versand usw., sondern es muß auch, um die vergrößerte Arbeit bewältigen zu können, ein Redaktionssekretär bestellt werden. Aus dem Stammvermögen der Gesellschaft können die für eine weitere Verbesserung der Zeitschrift erforderlichen neuen Mittel nun nicht mehr bestritten werden, da dieses sonst in absehbarer Zeit erschöpft sein würde. Die Versammlung willigt daher einstimmig in eine Erhöhung des Jahresbeitrages der Mitglieder von 20 auf 25 M ein. Hervorgehoben sei, daß die Verlagsfirma Wilhelm Knapp auch dann noch weiterhin den bisherigen Zuschuß trägt, solange nicht gesteigerter Absatz der Zeitschrift einen Ausgleich ermöglicht. Mit Zustimmung der Versammlung beteiligt sich die Gesellschaft an der A b e g g - Stiftung mit dem Betrage von 1000 M. Mit dem Tode A b e g g s verlor die Gesellschaft einen der Redakteure der Zeitschrift, den Leiter der Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft, den Vors. der Potentialkommission, sowie einen Vertreter in dem Ausschusse für Einheiten und Formelzeichen. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, die Stellen neu zu besetzen. Die Redaktion der Abhandlungen hat Prof. N e r n s t bereitwilligst übernommen, die Leitung der Zeitschrift ist Herrn Prof. A s k e n a s y allein überwiesen worden. In den Ausschuß wurde Prof. L u t h e r gewählt und an seine Stelle der bisher als stellvertretendes Ausschußmitglied wirkende Prof. B o d e n s t e i n . Die Potentialkommission wurde aufgelöst, ihre Arbeiten der Maßeinheitskommission überwiesen und in diese Dr. A u e r -

b a c h neu gewählt. Die satzungsgemäß aus dem ständigen Ausschuß in diesem Jahre ausscheidenden Mitglieder, Prof. Dr. B. L e p s i u s - Berlin, Geh. Hofrat Prof. Dr. F. F o e r s t e r - Dresden-Plauen, Geh. Kommerzienrat Dr. v. B r u n c k - Ludwigshafen und Geh. Reg. Rat Prof. Dr. G. T a m m a n n - Göttingen wurden wiedergewählt. An Stelle des mit Rücksicht auf seinen Gesundheitszustand aus dem ständigen Ausschuß scheidenden Geh. Rat Prof. Dr. v a n ' t H o f f - Berlin wurde Prof. M u t h m a n n - München gewählt. Als Ort der nächsten Hauptversammlung wurde Kiel bestimmt. Die Versammlung soll, wie gewöhnlich, am Himmelfahrtstage und den folgenden Tagen abgehalten werden, für die zusammenfassenden Vorträge wurde das Thema „Allgemeine anorganische Chemie“ vorgeschlagen.

Den ersten zusammenfassenden Vortrag: „Zur Theorie der galvanischen Elemente“, hielt Prof. Dr. N e r n s t - Berlin. Außer der osmotischen Theorie gestattet auch die thermodynamische Theorie einen Einblick in den Mechanismus der Stromerzeugung. Unter Zugrundelegung der osmotischen Theorie ist vom Vortr. für den Fall, daß ein Metall mit einer Lösung in Berührung steht, für die Potentialdifferenz der Ausdruck $E = 1/n \cdot RT \cdot \ln C/c$ abgeleitet worden, wobei C und c die den osmotischen Drucken proportionalen Ionenkonzentrationen bedeuten. Dieselbe Gleichung ist auch gültig für den Fall, daß eine unangreifbare Elektrode von Gas bespült wird, nur tritt je nachdem, ob es sich um Auflösung positiver oder negativer Ionen handelt, ein Zeichenwechsel der Potentialdifferenz ein. Für den Fall der Gasketten, der Oxydations- und Reduktionsketten ist zur Berechnung der Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration die Reaktionsgleichung für die Entwicklung des Sauerstoffes oder Wasserstoffes aufzustellen. Ferrosulfat z. B. belädt Platin nach der Gleichung $\text{Fe}^{++} + \text{H}^- = \text{Fe}^{+++} + \text{H}_2$. Es ist also die Wasserstoffbeladung direkt proportional der Konzentration der Ferro- und Wasserstoffionen und verkehrt proportional derjenigen der Ferriionen. Vortr. erwähnte sodann hier die Arbeit von P e t e r s (1898) und die Prüfung der Ansicht, daß die Potentialdifferenz der Elektrode gegen die Lösung von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Die thermodynamische Theorie, welche die Beziehung der Wärmeentwicklung der stromerzeugenden Prozesse des galvanischen Elementes und seiner elektromotorischen Kraft gibt, geht auf H e l m h o l t z zurück, welcher die elektromotorische Kraft gleich der Änderung der Gesamtenergie, also der Wärmetönung setzte, $E = U$ und dessen Auffassung auch von T h o m s o n geteilt wurde. Nun ist die Wärmetönung aber nicht immer ein Maß der Arbeit, aber häufig sind elektromotorische Kraft und Wärmetönung nicht sehr voneinander verschieden. Die Gleichung von N e r n s t

$$\lim dE/dT = \lim dU/dT = 0$$

stimmt nicht nur für den absoluten 0-Punkt, und die Gleichung $E - U = tdA/dT$ gilt für die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes, die Änderung der Größe U mit der Temperatur gibt uns auch die Änderung der elektromotorischen Kraft. Vortr. geht sodann zur Besprechung der Formel E i n s t e i n über, welche den Verlauf

der spezifischen Wärmen angibt und sich in der Praxis gut bewährt. So gibt die Berechnung der spezifischen Wärmen für AgCl und PbCl_2 mit den beobachteten Werten im Temperaturintervall von 100—600° gute Übereinstimmung. Auch die Tatsache, daß das Silber nicht dem Gesetz von Dulong-Petit gehorcht, stimmt mit dem Gesetz von Einstein überein. Durch Kombination des Wärmetheorems mit der Gleichung von Einstein gelangt man zu einer Formel für die elektromotorische Kraft, die sich gut bewährt; so wurde die elektromotorische Kraft für ein Element, das aus Blei, Bleichlorid, Silber und Silberchlorid aufgebaut ist, und bei dem die Stromerzeugung auf die Gleichung $\text{PbCl}_2 + 2\text{Ag} = \text{Pb} + 2\text{AgCl}$ zurückzuführen ist, danach berechnet, und die Werte stimmten mit den beobachteten Werten gut überein.

„Über Normalelemente“ berichtete Prof. Dr. Cohen-Utrecht. Vortr. hat es versucht, ein Element so aufzubauen, daß die beim Normalelement von Weston häufig auftretende Nichtübereinstimmung der Werte der elektromotorischen Kräfte vermieden wird. Eine Untersuchung des Cadmiumamalgams bei verschiedenen Temperaturen zeigte, daß die Beeinflussung der elektromotorischen Kraft auf das Verhalten des Cadmiumamalgams zurückzuführen ist. Um ein für ein großes Temperaturgebiet brauchbares Amalgam zu haben, muß man dieses so wählen, daß das heterogene Gebiet, welches für die elektromotorische Kraft unabhängig von der Konzentration ist, möglichst groß ist. Durch Untersuchung des Schmelzdiagramms des Cadmiumamalgams fand man, daß man beim Abkühlen zunächst in ein Gebiet gelangt, bei welchem flüssiges und festes Cadmiumamalgam nebeneinander besteht, und sodann in ein festes Gebiet mit Mischkristallen kommt. Die größte Ausdehnung des heterogenen Gebietes, nämlich von —4° bis +40°, zeigt ein Amalgam mit 8 Gew.-% Cadmium. Mit diesen Resultaten stimmen auch die experimentellen Versuche von Smith überein, wonach das Gleichgewicht zwischen Cadmium und Quecksilber je nach der Art des Abkühlens, nämlich ob langsam abgekühlt oder abgeschreckt wurde, sich verschiebt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führen dazu, für das Westonelement eine praktische Form zu finden; man nimmt an Stelle des bisher üblichen konzentrierten 12%igen Cadmiumamalgams ein solches, mit 8% Cd und dieses erweist sich als sehr geeignet; die Zusammensetzung des Bodenkörpers ändert sich nicht bei dem Stromdurchgang. Etwa auftretende Hydrolyse ist praktisch ohne Einfluß, da diese erst nach Jahren auftreten würde. Die an den Vortr. gerichtete Anfrage, ob das neue Normal-element schon im Handel zu haben ist, beantwortete er dahin, daß, wenn sich auch bis jetzt zeigte, daß das Element allen Anforderungen genügt, doch erst nach genauen Erprobungen in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg, dem National Laboratory in London und in dem Bureau of Standards zu Washington vorgenommen werden sollen.

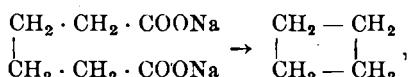
„Über galvanische Polarisation“ sowohl bei Gleichstrom wie bei Wechselstrom sprach Prof. Dr. Krüger-Danzig.

Prof. Dr. Bodenstein-Hannover: „Spezielle anorganische Elektrochemie.“ Vortr. konnte

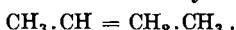
in seinen Ausführungen die vorstehend besprochenen Kapitel von der Besprechung ausschließen. Er erwähnte zunächst die Untersuchungen von Noyes über die Leitfähigkeit der Salze und die Ionenbeweglichkeit, welche zeigen, daß letztere mit der Wertigkeit der Ionen zusammenhängt, und daß die Beweglichkeit der einwertigen Ionen in Beziehung steht mit der des Wassers. Sodann bespricht Vortr. die Hydratisierung, die in verd. Lösung stärker ist. Mit der Hydratation in Zusammenhang steht das abnorme Verhalten der starken Elektrolyte. Der Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit der Ionen der gelösten Sustanz mit der Beweglichkeit des Lösungsmittels findet sich nicht nur beim Wasser, sondern auch bei anderen Lösungsmitteln, wie die Untersuchungen Waldens über die Leitfähigkeit des Tetramethylammoniumjodids in den verschiedensten Lösungsmitteln zeigt. Vortr. erwähnte auch kurz die Theorie der Überspannung von Moeller und die neuen galvanischen Elemente von Haber. Was nun die Anwendung der anorganischen Elektrochemie betrifft, so sind die bedeutendsten Fortschritte genannt worden in der Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs und in der Darstellung von Stahl und Eisen im elektrischen Ofen. In der Galvanostegie und Galvanoplastik sind bedeutende Neuerungen nicht eingeführt; von Akkumulatoren ist es jetzt gelungen, den Edisonischen Akkumulator einzuführen und die anfänglichen Schwierigkeiten zu überwinden. Die Betriebe der Kupferraffination haben sich vermehrt, weiter ist in der Metallurgie wässriger Lösungen zu erwähnen, daß die Zinkgewinnung durch Verwendung von Bleisuperoxydelektroden Fortschritte gemacht hat, und in der Weißblechentzinnung die Praxis mit gasförmigem Chlorwasserstoff sich einführt. Die Bleiabscheidung in glatter kohärenter Schicht gelingt jetzt durch Gelatinezusatz zu kieselfluorwasserstoffsaurem Blei. Von Fortschritten sei weiter erwähnt die Darstellung von Calcium aus Calciumchlorid und von NaOH aus geschmolzenem Kochsalz. Der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff findet jetzt vielfache Anwendung in der Luftschiffahrt. Von elektrothermischen Reaktionen sei erwähnt die Herstellung von Carborundum und Quarzglasgefäßen. Der wichtigste elektrothermische Prozeß ist die Behandlung von Stahl und Eisen im elektrischen Ofen, wofür zahlreiche Verfahren bestehen. Stassano suchte unter Umgehung des Roheisens gleich Schmiedeeisen herzustellen, jetzt übt man meist die raffinierende Schmelze. Vortr. erwähnte sodann den Elektrostahlofen von Héroult, ferner den ohne Elektroden arbeitenden Induktionsofen von Kjellin, sowie die von Schneider und Röchling-Rodenhausen. Über den Wert oder Unwert der Elektrostahlverfahren sind die Ansichten sehr verschieden. Es wurden in Deutschland im Jahre 1909 nach dem Verfahren von Kjellin und Röchling-Rodenhausen 47 940 t, nach Héroult 39 800, nach Girod 28 000, nach Stassano 17 900 t bereitet. Zur Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs wird das Calciumcarbid verwendet, und Vortr. erwähnte das Verfahren von Frank-Caro, nach welchem man Calciumcyanamid erhält.

„Über spezielle organische Elektrochemie“ berichtete Prof. Dr. Elbs-Gießen und besprach die

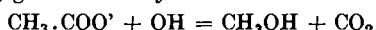
Fortschritte in der Elektrolyse organischer Verbindungen, den elektrochemischen Reduktionen und Oxydationen, sowie die anderweitige Verwendung der Elektrizität auf dem Gebiete der organischen Chemie. Die Elektrolyse organischer Verbindungen hat die Hoffnungen, die man auf sie setzte, nämlich durch sie sonst schwer zugängliche Verbindungen zu erhalten, nicht erfüllt. So hatte man erwartet, durch Elektrolyse von Adipinsäure Tetramethylen zu erhalten:



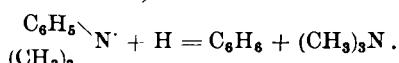
doch entstand statt dessen Butylen



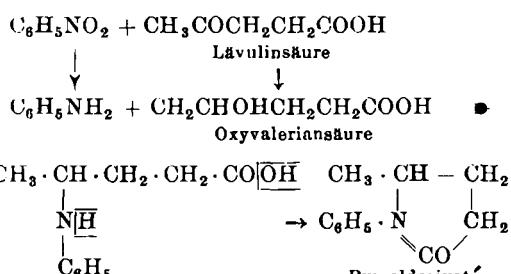
Die bei der Essigsäureelektrolyse auftretenden Nebenreaktionen treten auch bei der Elektrolyse anderer Säuren auf. Nach Hofer und Moest erhält man bei der Elektrolyse von Essigsäure bei Alkaligegenwart Methylalkohol:



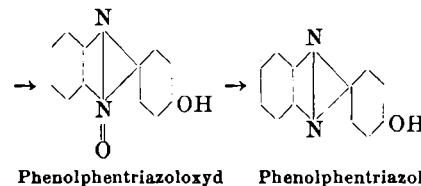
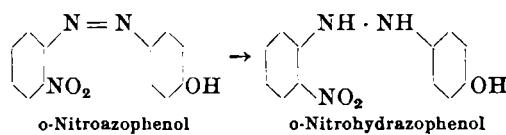
Verestert man Dipropylmalonsäure und elektrolysiert sie dann, so erhält man alle analogen Produkte, die bei der Essigsäure auftreten. Bei der Elektrolyse quaternären Ammoniumsalze, z. B. $(CH_3)_4NJ$, reagiert das Kation $(CH_3)_4N$ mit Wasser unter Bildung des Ammoniumhydroxyds $(CH_3)_4NOH$. Emmer fand nun, daß an Bleielektroden bis zu 60% andere Verbindungen entstehen, wenn ein aromatischer Kern an das Stickstoffatom gebunden ist. Es tritt dann Reduktion des aromatischen Restes zum entsprechenden Wasserstoff auf, neben dem tertiären Amin, z. B.



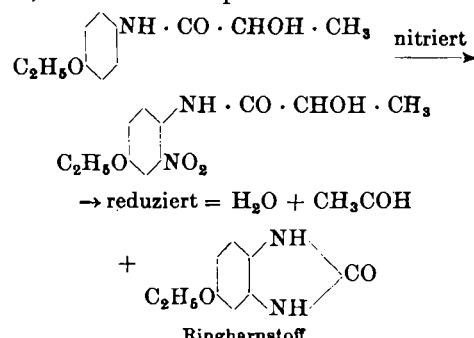
Die drei übrigen Fettreste können verschieden sein und man kann auf diese Weise das Methyläthyl-propylamin darstellen. Was die elektrochemischen Reduktionen betrifft, so sind die Mononitroverbindungen der aromatischen Reihe jetzt leicht zu Aminen und Azoverbindungen zu reduzieren. Zuweilen erhält man jedoch abweichende Reaktionen; so führt die Elektrolyse von Nitrobenzol bei Gegenwart von Lävulinsäure zu einem Pyrrolabkömmling. Es wird nämlich das Nitrobenzol zunächst zum Anilin, die Lävulinsäure zu Oxyvaleriansäure reduziert, diese beiden Körper reagieren miteinander und geben unter Wasserabscheidung Ringeschluß



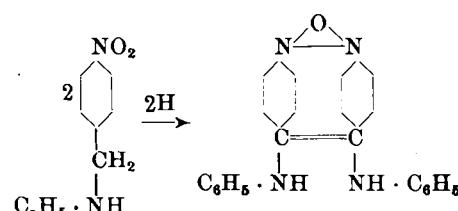
Durch Reduktion von o-Nitroazokörpern konnte Vortr. zu Phentriazolen gelangen, indem nämlich die zunächst entstehende Hydrazoverbindung in das Phentriazoloxyd und dann in das Phentriazol übergeht, z. B.



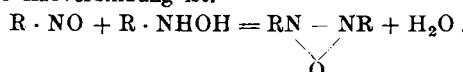
Die Darstellung eines Ringharnstoffes durch elektrolytische Reduktion gelingt, wenn man von Milchsäureabkömmlingen aromatischer Amine ausgeht, z. B. vom Lactophenin:



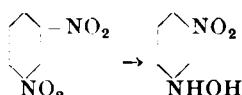
Am leichtesten geben Orthonitroverbindungen den Ringschluß, doch kann man diesen auch bei Paraverbindungen erhalten. Durch Elektrolyse von p-Nitrobenzylanilin erhält man Dianilidoazoxystilben, indem 2 Moleküle zusammentreten.



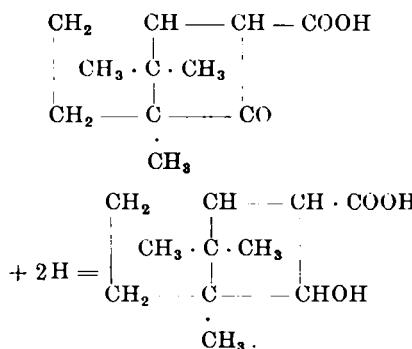
Bei der Reduktion der Nitrokörper können im Kathodenraum zwei Reaktionen vor sich gehen, entweder die Reduktion zum Amin $R.NH_2$, oder es entsteht Nitrosoverbindung und Hydroxylamin, welche Reaktion die Hauptquelle für die Bildung der Azoverbindung ist:



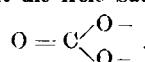
In alkalischer Lösung überwiegt die letztgenannte Reaktion, durch Zusatz eines Katalysators, z. B. Kupferpulver, kann die Bildung des Amins beschleunigt werden. Auf Grund chemischer Erfahrungen kann man vorher sagen, welche der beiden Reaktionen eintreten wird. Es kann nämlich die Bildung der Nitrosoverbindung und des Hydroxylamins durch sterische Hemmungen verlangsamt werden, und man erhält dann das Amin ohne Gegenwart des Katalysators. Die partielle Reduktion von Dinitrokörpern ist Brand gelungen, welcher in schwach saurer, fast neutraler Lösung Nitrohydroxylamine erhielt.



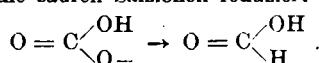
Das Verfahren ist wichtig, weil es sich auch auf Mononitrokörper ausdehnen läßt; so ist das Phenylhydroxylamin in guter Ausbeute erhältlich. Die Reduktion von Carbonylverbindungen ist in Fällen, wo sie durch chemische Reagenzien nicht herbeizuführen war, elektrochemisch gelungen. So gelang es Bredt, die Camphocarbonsäure an der Kathode in den entsprechenden sekundären Alkohol, die Borneolcarbonsäure, überzuführen.



Es wurden hierzu Kathoden mit Überspannung benutzt. Derartige Reduktionen hat Tafel in der Purinsäurerreihe durchgeführt und auf diesem Wege Coffein, Desoxypyurine erhalten. Die Reduktion aromatischer Säuren an der Carboxylgruppe war schon früher bekannt. Mettler ist es gelungen, Benzoesäure an Blei- und Quecksilberelektroden zu Benzylalkohol zu reduzieren. Streng Homologe verhalten sich ebenfalls so, nicht aber die Phenylessigsäure, da dann die COOH-Gruppe nicht mehr an den aromatischen Kohlenstoff gebunden ist. Zwei- und mehrbasische Säuren der aromatischen Reihe können je nach der Struktur in der Carboxylgruppe oder im Benzolkern hydriert werden, z. B. wird bei der Phthalsäure entweder der Kern hydriert, oder die COOH-Gruppe reduziert. Wenn man zur Kathodenflüssigkeit Borsäure zusetzt, so kann man eine Zwischenstufe festhalten und die Benzoesäure zum Aldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ reduzieren. Daß die Kohlensäure H_2CO_3 zu HCOOH reduzierbar ist, war schon früher bekannt, Coehn hat festgestellt, daß nicht die freie Säure oder das Anion



sondern die sauren Salzionen reduziert werden



Bei der Oxalsäure gelingt es, nur eine Carboxylgruppe zu reduzieren, und die Darstellung von Glyoxylsäure und Glykolsäure ist mehrfach patentiert, so von Kinzberger & Co., der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt. Tafel konnte Acetessigester und seine Homologen vollständig reduzieren, so erhielt er aus Benzylacetessigester, welcher zwei reduzierbare Carbonylreste enthält, bei hoher Stromdichte und Stromkonzentration das Benzylbutan, welches auf anderem Wege nicht erhältlich ist. Bezuglich der Oxydationsprozesse

müssen wir leider sagen, daß hier die Elektrochemie nicht viel besser steht als vor 10 Jahren. Von anderweitigen Verwendungen der Elektrizität auf dem Gebiete der organischen Chemie ist hauptsächlich die Einwirkung des Glimmlichtes auf Gase und Dämpfe untersucht worden, wobei man ganz abweichende Reaktionen fand. Es hat jedenfalls die organisch-präparative Chemie am meisten von der Elektrochemie geerntet. Erst wenn man auf Grund von Potentialmessungen an der Kathode und Anode die Reaktionen wird vorhersagen können, werden mehr Erfolge zu verzeichnen sein.

„Über elektroanalytische Schnellmethoden“ berichtete Privatdozent Dr. Staehler - Berlin. Die Versuche, die Dauer der elektroanalytischen Bestimmungen abzukürzen, führten dazu, die zu elektrolysierte Lösung zu röhren, welche Vorschläge auf Kloekow und Classen zurückzuführen sind. Die Entwicklung der Schnellmethoden fällt hauptsächlich in die Jahre 1903/04, und Vortr. erwähnte die Arbeiten von Smith, Medway, Exner, Amberg und Arthur Fischer. Die Bewegung kann entweder mechanisch oder elektromagnetisch bewerkstelligt werden. Als Elektrodenmaterial kommen Silber, Platin und Quecksilber in Betracht; an Platin sind fast alle Elemente abscheidbar, an Quecksilber können fast die gleichen Elemente gefällt werden, wie am Platin, auch Alkalien, sowie Erdalkalien und Chrom sind an ihm abscheidbar. Silber verwendet man als Elektrode zur Abscheidung von mit Wasser unlöslichen Verbindungen gebenden Anionen. Die Metalltrennungen auf elektrolytischem Wege können, wie Kilianni bereits 1883 erkannte, durch die Anwendung verschiedener Spannungen durchgeführt werden. Bei Schnellmethoden ist es vor allem wichtig, daß man darauf achtet, daß große Strommengen durchgeführt werden müssen, und man eine geeignete Apparatur zur Konstanthaltung der Zersetzungsspannungen verwendet. Man verwendet mit Erfolg eine Hilfselektrode, nämlich Quecksilber gegen Mercurosulfat.

Prof. Dr. Blitz - Clausthal: „Der Assoziationszustand einiger gelöster Kolloide.“ Vortr. hat elektroosmotische Messungen einiger Kolloide durchgeführt und bediente sich hierbei als halbdurchlässige Wand eines präparierten Kolloids. Der osmotische Druck wurde gegen ein Außenwasser bestimmt, welches mit der untersuchten Substanz gleichleitend gemacht wurde. Für reines Kongorot ergaben sich Werte für den osmotischen Druck, die gut übereinstimmen mit dem Gesetz von Boyle - Mariotte. Die daraus berechneten Molekulargewichte zeigen gute Proportionalität, der Wert 2060 entspricht dem dreifachen Molekulargewicht, welches theoretisch 2088 betragen würde. Bei Diffusion gegen reines Wasser findet man die einfache Molekulargröße. Für gereinigtes Nachtblau wurden für die verschiedenen Konzentrationen Werte für den osmotischen Druck und das Molekulargewicht gefunden, die ein gleiches Verhalten zeigten wie Kongorot. Es ist nun zweifelhaft, ob die elektrolytischen oder monomolekulare gelösten Stoffe noch Kolloide sind. Es zeigt sich an den Einzelmolekülen schon eine Beeinflussung wie bei Kolloiden, Elektrolyte beeinflussen den osmotischen Druck. Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes konnte auch

ein Einfluß des Alters beobachtet werden, es zeigten Nachtblaulösungen bei verschiedenen Konzentrationen je nach dem Alter ein wachsendes Molekulargewicht. Es ist also das Molekulargewicht eine Funktion des Alters. Während die frische Lösung noch ionisiert ist, zeigte die letzte bereits den Lichtkegel. Auch die Konzentration übt einen Einfluß auf die Kolloide, irreversible Kolloide sind disperser, je konzentrierter die Lösung ist, bei reversiblen Kolloiden wächst das Molekulargewicht je nach der Konzentration. Bei Untersuchungen mit technischen Farbstoffen trat die Labilität des Kolloidzustandes deutlich hervor und bewies, daß doch Kolloide vorliegen, selbst wenn der Körper im Falle großer Reinheit elektrolytisch oder monomolekular gelöst war. Auch der Einfluß der Temperatur macht sich auf den Quotienten zwischen gefundenem und berechnetem Molekulargewicht (Assoziationsquotient) bemerkbar. Die verschiedenen Beobachtungen, nach denen Benzopurpurin vollständig elektrolytisch dissoziiert ist, wie *Knecht* angibt, oder monomolekular gelöst ist, wie man aus den Zahlen von *Belis* schließen soll, oder ein auflösbares Kolloid vorliegt (*Siedentopf*), stehen nicht im Widerspruch, wenn man die Bedingungen, unter denen untersucht wird, berücksichtigt.

„Über neuere Ergebnisse über positive Strahlen“ berichteten Prof. Dr. *Gehrke* - Charlottenburg und Dr. *Reichenheim* - Charlottenburg. Ersterer demonstrierte eine Anzahl *Giesel*scher Röhren und führte einige Reaktionen, die die positiven Strahlen zeigen, vor. In evakuierten Röhren erzeugen Kathodenstrahlen grüne Fluoreszenz auf dem Glase. Füllt man die Röhren mit Gas und verwendet eine Kathode mit parallelen Einschnitten, so sieht man, daß die positiven Strahlen mit rosa Licht leuchten, und dieselbe Erscheinung wie beim Helium, aber weniger deutlich, tritt auf, wenn die Röhre mit verd. Luft gefüllt ist. Diese Art von positiven Strahlen, welche *Goldstein* als Kanalstrahlen bezeichnete, werden nach *Wien* von Ionen gebildet, deren Geschwindigkeit von der Größenordnung 10^8 ist. Man suchte die Bildung der Kanalstrahlen so zu erklären, daß sich im Entladungsraum ein elektrisches Feld bildet, und das positive Ion auf die Kathode fliegt und durch den Schlitz durchgeht. Verwendet man eine Doppelkathode, d. h. zwei leitend miteinander verbundene Platten, so tritt aus dem Zwischenraum auch eine Lichterscheinung auf, die aus positiven und negativen Strahlen, die in gleicher Richtung laufen, gebildet wird; die negativen Strahlen können mit einem Magneten abgelenkt werden. Vortr. demonstrierte sodann noch eine andere Art von Kanalstrahlen. Hat man an einem Ende der Glasröhre etwas Halogensalz mit Graphitpulver gemischt, dann geht eine Lichterscheinung zur Anode, der Strahl bewegt sich zur Glaswand zu, und zwar ist er bei Lithium rot mit gelber Fluoreszenz am Glase; Strontium gibt einen blauen Strahl, dessen Spektrum die Strontiumlinien zeigt; der Calciumstrahl ist mehr violett gefärbt. Außer diesen Strahlen treten noch eine Reihe anderer Strahlen auf. Neben den Kanalstrahlen bemerkte man die sog. Nebelstrahlen, von welchen wieder diffuse Strahlen ausgehen. Schaltet man zwischen Kathode und Anode ein Glasrohr ein, so gehen dann die sog. Strikions-

anoden- und Kathodenstrahlen aus. Bei verd. Luft treten nur negative Strahlen auf, bei geeignetem Druck auf Zusatz eines elektronegativen Ions tritt der positive Strahl auf. Eine Erklärung hierfür ist noch nicht gegeben. Man kann z. B. positive Strikionsstrahlen erzeugen, wenn man etwas Joddampf zusetzt. Vortr. wandte nun diese Erscheinungen zur Erklärung einiger Phänomene an. Die Sonne bildet einen sehr heißen Körper, der sich im Vakuum befindet. Ein glühender Körper im Vakuum sendet Elektronen aus (*Goldstein*); es wird sich wegen des Kraftfeldes ein Gleichgewichtszustand einstellen. Infolge starker Potentialdifferenzen werden oft Eruptivprotuberanzen entsandt. Die Spektren dieser bestehen aus Helium, Wasserstoff, Calcium, Natrium und sind wahrscheinlich Anodenstrahlen (damit stimmt die Geschwindigkeit der Strahlen überein, welche zwischen 6 und 800 km in der Sekunde betragen). Nach dem Verschwinden der Protuberanzen entsteht ein Sonnenfleck mit negativer Ladung, was auch mit der Ansicht übereinstimmt, daß die Protuberanzen aus positiven Strahlen bestehen. Auch zeigen die Protuberanzen ein den Anodenstrahlen analoges Spektrum, besonders in bezug auf die Intensitätsverteilung der Linien. Der zweite Redner, Dr. *Reichenheim*, suchte die beschleunigenden Ursachen der schnellbewegten positiven Ionen, aus welchen die positiven Strahlen bestehen sollen, zu ermitteln. Für die Entstehung der Kanalstrahlen besteht eine elektrische Theorie und eine radioaktive von *J. J. Thomson*. *Thomson* fand bei der Einwirkung des Magneten immer zwei Arten von Strahlen, die Wasserstoffatom- und Wasserstoffmolekularstrahlen, für welches das Verhältnis von Ladung zu Masse $E/M = 10^4$ resp. 5×10^3 ist. Nur beim Helium wurde noch eine dritte Art von Strahlen gefunden, für welche $E/M = 2.5 \cdot 10^3$ war. Es ist sehr merkwürdig, daß bei der Beeinflussung durch den Magneten nicht noch andere Strahlen auftreten. Vortr. konstruierten nun eine Röhre, welche das Auftreten von Licht möglichst ausschalten kann, der Weg zum Schirm, auf dem die Fluoreszenz aufgefangen wird, wurde möglichst kurz, die Magnetfelder klein gewählt. Bei der Auflösung eines Strahlenbündels im magnetischen Feld konnte dann noch ein dritter Strahl gefunden werden, der vom Magnet weniger ablenkbar ist. Für diese zeigte sich, daß $E/M = a. n.$ ist, wobei n die lineare Größe der Ablenkung auf dem Schirm, a die Konstante der Beschleunigung ist. Bei gleicher Ladung verhalten sich die Massen verkehrt proportional den Quadraten der Ablenkung. Die Ablenkungen betrugen bei Sauerstoff $1:1.4:4 = 1:\sqrt{2}:\sqrt[4]{16}$, gleich Wasserstoff-Atom, zu Wasserstoff-Molekül; zu Sauerstoffatom; für Helium $1:1.4:2 = 1:\sqrt{2}:\sqrt[4]{4}$ (4 = Atomgewicht des Heliums). Alle Teilchen haben dieselbe beschleunigende Ursache. Die lebendigen Energien von Wasserstoff-Atom- und Wasserstoff-Molekülstrahlen sind

$$\frac{1}{2} m_H v_H^2 = \frac{1}{2} m_{H_2} v_{H_2}^2, \text{ d. h. } v_H = \sqrt{2} \cdot v_{H_2}$$

Es ist nach diesen Überlegungen auch der doppelte Dopplereffekt einfach erklärbar.

„Über elektrosmotische Untersuchungen“ sprach Prof. Dr. *Cohn* - Göttingen. Bei der Theorie der Berührungselektrizität entsteht bei Übertragung derselben auf Nichtleiter die Schwierigkeit, daß wir

hier über die Natur der Ionen nichts wissen. Vortr. hat jedoch bereits früher ein Gesetz aufgestellt, wonach Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden bei der Berührung mit Stoffen von niedriger Dielektrizitätskonstante. Der Ladungssinn einer Flüssigkeit gegen die Wand kann bestimmt werden aus der Richtung der Wanderung zur Kathode oder Anode. Bei verschiedenen Flüssigkeiten stellen sich verschiedene Steighöhen ein, die in Beziehung zur Dielektrizitätskonstante stehen. Es ist nämlich das Verhältnis der maximalen Steighöhe einer Eichflüssigkeit zu einer anderen Flüssigkeit

$$\frac{h_{\text{Eichflüssigkeit}}}{h_x} = \frac{D_{\text{Eichfl.}} - D_{\text{Glas}}}{D_x - D_{\text{Glas}}},$$

wobei D die entsprechende Dielektrizitätskonstante bedeutet. Es wurde eine große Reihe untersucht, und es zeigte sich immer eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Dielektrizitätskonstanten. Nur die Nitrokörper fallen aus der Reihe heraus. Durch fortgesetzte Reinigung kann man aber zum richtigen Wert gelangen. Bei stärkeren Elektrolyten macht sich ein spezifischer Einfluß der Elektrolyte bemerkbar. Alkalien laden die Wand negativ, Schwefelsäure positiv, Nitrat und Chloride positiv in verd. Lösung, negativ in konzentrierter. Es spielt also ein chemischer Angriff der Flüssigkeit auf die Wand mit. Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten mit gleicher Dielektrizitätskonstante aber verschiedenen Eigenschaften zeigte sich die Steighöhe immer nur beeinflußt durch die Dielektrizitätskonstante, auch bei verschiedenen Wänden. Die Unterschiede zwischen Strömungs- und Berührungsleitfähigkeit treten klar zutage; das Strömen von Flüssigkeiten auf elektroosmotischem Wege ist anders als bei hydrostatischem Druck; in ersterem Falle ist an der Wand das schnellste Strömen, im anderen Falle in der Mitte.

„Über den Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen“ sprach Prof. Dr. Tammann - Göttingen. Der Einfluß des Druckes in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration, Natur des gelösten Körpers und Lösungsmittels ist jetzt genau übersehbar und läßt sich ausdrücken durch die Gleichung

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dp} = \frac{1}{v} \frac{dv}{dp} + \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dp} + \frac{1}{a} \frac{da}{dp} + \lambda' \cdot \frac{1}{a'} \frac{da'}{dp};$$

hierbei bedeuten n die Ionenreibung, p den Druck, v das Volumen, a und a' den Dissoziationsgrad, λ und λ' das Leitvermögen der Lösung resp. des Lösungsmittels. Wasser zeigt ein abnormales Verhalten, indem das Leitvermögen mit zunehmendem Druck steigt, während es bei anderen Lösungsmitteln abnimmt. Je höher der Druck wird, desto normaler wird aber das Wasser. Der Druck beeinflußt auch den Dissoziationsgrad, und zwar in verschiedener Weise bei starken und schwachen Elektrolyten. Bei letzteren ist nämlich der Druckeinfluß sehr deutlich, bei starken Elektrolyten fast 0.

„Das Verhalten von Zinnanoden in Natronlauge“ besprach Prof. Dr. Foerster - Dresden. Die von M. Dolch auf Veranlassung des Vortr. unternommenen Untersuchungen wurden vorgenommen, weil entgegen der Annahme, daß eine alkalische Zinnchloridlösung an der Anode vierwer-

tiges Zinn in die Lösung schickt, von Goldschmidt beobachtet wurde, daß das Zinn zweiwertig in Lösung geht. Es zeigte sich nun, daß bei der anodischen Überführung das Zinn, wenn es in ganz reinem Zustand ist, zweiwertig, jedoch bei Anwesenheit von Verunreinigungen fast nur vierwertig in Lösung geht. Entfernt man den Anoden-schlamm fortwährend, so geht nur zweiwertiges Zinn in Lösung. Mit Eintritt der Passivität hört das Zinn auf, in Lösung zu gehen. Das Auftreten der Passivität ist nach Ansicht des Vortr. der Beginn einer Oxydation.

„Über β-Strahlung und Atomgewicht“ sprach Prof. Dr. H. W. Schmidt - Giessen.

Prof. Dr. Fichter - Basel. „Über die Drechselsche Harnstoffsynthese.“ Drechsel hat i. J. 1880 aus Ammoniumcarbaminatlösung durch langsam kommutierten Gleichstrom Harnstoff, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute, erhalten und dies auf eine Wirkung von Wechselstrom zurückgeführt. Bei Verwendung von Gleichstrom kann aber bei genügender Konzentration, 17—18 g Äquivalente Ammoniak, pro hundert Ampere-Stunden 0,7—0,8 g Harnstoff erhalten werden. Die hohe Ammoniakkonzentration ist notwendig, weil sonst das Ammoniak in Nitrat übergeführt wird, und der Harnstoff an der Anode zerstört wird. Je stärker die Anodenkonzentration ist, desto geringer ist die Harnstoffzerstörung. Die gefundene Menge Harnstoff ist nur die Differenz des gebildeten und zerstörten Harnstoffs. Die Bildung des Harnstoffs ist darauf zurückzuführen, daß naszierende Kohlensäure auf das gelöste Ammoniak wirkt.

Dr. Sackur - Breslau. „Abnorme Molekulargewichte in geschmolzenen Salzen.“

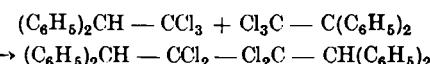
„Verbrennungs- und Umwandlungswärmen organischer Substanzen“ bestimmte Prof. Dr. Roth-Greifswald. Er suchte, auf diesem Wege Beziehungen zwischen der Konstitution gleich zusammengesetzter Verbindungen festzustellen, wie solche für die Molekularrefraktion aufgestellt sind. Verbindungen mit zwei doppelten Bindungen in konjugierter Stellung zeigen eine optische Molekular-exaltation, welche kleiner wird, wenn sich eine Alkylgruppe zwischen die doppelte Bindung schiebt; ganz analog ist das thermische Verhalten. Nach Thiele muß eine Verbindung mit konjugierter Stellung der Doppelbindungen stabiler sein als eine solche, bei der die doppelten Bindungen weiter auseinander liegen. Dies stimmt auch. Vortr. hat die Verbrennungswärmen in der Terpenreihe studiert und hierbei 1426 kg-Cal. gefunden bei der Stellung —C=C—C=C—, und 1475 bei der Stellung C=C—C—C=C, 1435 wenn eine Alkylgruppe in die konjugierte Doppelbindung tritt. In der Styrolreihe waren die Differenzen viel kleiner, da nur in der Seitenkette die Änderungen in der Stellung der Doppelbindungen eintreten, und der Benzolkern unverändert bleibt. Die Bestimmung von Umwandlungswärmen auf direktem Wege ist nur möglich bei Verbindungen, die sich schnell umwandeln. Vortr. hat zu diesem Zwecke einen kleinen Apparat konstruiert, ein Calorimeter, in welches ein elektrischer Taschenofen versenkt ist. Die Untersuchungen mit diesem kleinen Apparat ergeben gute Resultate.

Dr. Pip - Darmstadt demonstrierte zwei neue

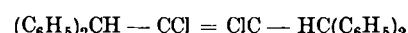
Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen, deren Herstellung die Firma Merck-Darmstadt übernommen hat. Es sind dies ein Gebläseofen und ein elektrischer Ofen. Bei ersterem sind die inneren Teile aus Magnesia, der Deckel aus Magnesit hergestellt, und die Tiegel werden von außen geheizt. Beim elektrischen Ofen wurde als Widerstandsmaterial kleinstückige Kohle mit Magnesia gemischt genommen. Durch die Verwendung ringförmiger Elektroden unter Vermittlung angrenzender Magnesiaschichten wird der Effekt erzielt, daß die Elektroden kalt bleiben, und nur der Tiegel erwärmt wird. Die gekörnte Magnesia verhindert die Ableitung. Der Heizraum liegt direkt unter dem Deckel, eine Kühlung für die Elektroden anzubringen, ist nicht nötig. Diese Öfen eignen sich sehr gut für hohe Temperaturen, wenn das Material nicht mit Kohle in Berührung kommen darf, und geben einen guten Ersatz für die teuren Apparate aus Zirkonoxyd und Magnesia und sind auch haltbarer. In der Diskussion meinte Prof. Dr. Foerster, daß sich Zirkonerde nach den Versuchen im Laboratorium von Prof. H e m p e l als gut geeignet erwiesen hat und bis 2000° beständig war. Prof. N e r n s t erwähnte, daß Zirkongefäße bei 2000° sich wohl bewähren, aber bei 1000° nicht haltbar sind. Gut bewährt haben sich Iridiumtiegel, wenn man vorsichtig erwärmt, und die Temperatur nicht zu hoch steigt.

„Über die Wirkung des Quecksilberdampfes“ berichtete Dr. v. B o l t o n - Charlottenburg. Läßt man längere Zeit Bariumamalgam in einer Glashöhre mit einem Kautschukstopfen verschlossen bei Zimmertemperatur stehen, so zeigt sich eine Zersetzung des Kautschuks. Man bemerkt an diesem sich schwarzen Staub ansammeln, der sich bei der Untersuchung als reiner Kohlenstoff erwies. Die Reaktion wird durch Wärme beschleunigt und ist schon nach einigen Stunden sichtbar, wenn man auf dem Wasserbade auf 100° erwärmt. Schwefel beschleunigt die Reaktion, mit Selen und Tellur bleibt die Wirkung aus. Natriumamalgam, sowie alle anderen Amalgame zeigen die gleiche Wirkung und zersetzen Kohlenwasserstoffe, festes Quecksilber wirkt nicht ein. Vortr. nahm daher an, daß die Wirkung vom Quecksilberdampf ausgeht. Dies findet sich auch bestätigt, denn nimmt man eine sehr lange Glashöhre, an deren Boden sich das Amalgam befindet, und bringt man vor dem Kautschukstopfen einen Wattebausch ein, so zeigt sich die Wirkung auch durch diesen hindurch, und man erhält wieder die Zersetzung des Kautschuks. Auch andere Kohlenwasserstoffe, Leuchtgas, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wurden durch Amalgame in dieser Weise zerstört. Durch starke Abkühlung kann die Reaktion verhindert werden. Im Kohlenstoff eingebettet fanden sich auch kleine wasserhelle Krystalle, was auf Diamantbildung hinweist. Auf Bromsilber wirkte der Dampf aus dem Bariumamalgam in 24 Stunden ein. Auch die bakterienzerstörende Wirkung der grauen Salbe führt Vortr. auf den Quecksilberdampf zurück. Prof. B r e d i g ist in der Diskussion der Ansicht, daß man es hier vielleicht mit einer katalytischen Wirkung des Quecksilbers zu tun hat, und daß das Na oder Ba die Vergiftung durch Sauerstoff hintanhält. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob die Zersetzung des Kautschuks vielleicht bei 200° allein eintritt.

„Über die elektrolytische Reduktion organischer Halogenverbindungen“ berichtete Prof. Dr. K. B r a n d - Gießen. Reduktionen organischer Halogenverbindungen auf elektrolytischem Wege sind bereits öfters durchgeführt. So gelang A s k e n a s y die kathodische Überführung von Tetrachloräthan in Dichloräthylen. Diarylchloräthan kann durch Elektrolyse ebenfalls reduziert werden. Während aber das Diphenylchloräthan, welches aus Trichloracetalddehyd und Benzol nach der Gleichung $\text{Cl}_3\text{C} - \text{CHO} + 2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_3\text{C} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ dargestellt werden kann, bei der Reduktion auf chemischem Wege (mit Zinkstaub) unter Umlagerung in Stilben übergeht, gelingt es bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung nur ein Chlor herauszunehmen, weiter als zu $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ geht diese Reaktion nicht. Dieses Produkt erhält man auch bei der Elektrolyse des Diphenylchloräthans in alkoholisch-salzsaurer Lösung. Die saure Reduktion ist für die Darstellung des Diphenyldichloräthans vorzuziehen, da in alkalischer Lösung HCl abgespalten werden kann und dann das Diphenylmonochloräthylen $\text{ClCH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entsteht. In der Wärme erhält man bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung neben Diphenyldichloräthan und etwas Diphenylmonochloräthylen auch einen chlorfreien Kohlenwasserstoff, und aus der Bestimmung des Molekulargewichts sieht man, daß sich bei der Reduktion zwei Moleküle Diphenyldichloräthan vereinigen. Bei der Reduktion des Kohlenwasserstoffes mit Natriumamalgam und Alkohol in der Siedehitze erhält man die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung erhält man Diphenylessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOOH}$. Es kann in dem durch elektrolytische Reduktion entstehenden chlorfreien Kohlenwasserstoff mit der Grundkette $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} - \text{C} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entweder eine doppelte oder eine dreifache Bindung vorhanden sein, entsprechend $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Da der Körper sich quantitativ umlagert in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, so hält Vortr. die dreifache Bindung für wahrscheinlich, es entsteht also das Tetraphenyl-dimethylacetylen. Was nun den Verlauf der Reaktion betrifft, so nimmt der Vortr. an, daß zunächst aus dem Trichlordiphenyläthan ein Chlor weggeht und sich dann zwei Reste zusammenlagern



Dann tritt Reduktion ein zu



und weiter zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ersetzt man den Phenylrest durch den Tolyrest, geht man also von dem Bitolytrichloräthan aus, so erhält man etwas Dimethylstilben. Als Kathodenmaterial für die elektrolytischen Reduktionen eignet sich am besten Blei.

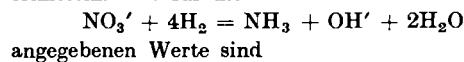
„Eine neue Kolloiderscheinung in der Analyse“ beschrieb Prof. Dr. W ö h l e r - Karlsruhe. Das für den Nachweis der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat verwendete Reagens, das Ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ soll beim Erhitzen keinen Niederschlag des Molybdänsäurehydrats geben. Vortr. fand aber bei einer

zur Untersuchung übergebenen Probe eine amorphe Ausflockung beim Erwärmen auf 50° und vermutete, daß der Niederschlag, welcher der oben angegebenen Zusammensetzung entsprach, durch Gegenwart von mit Molybdänsäure isomorpher Wolframsäure hervorgerufen sei. Es ließ sich auch qualitativ diese nachweisen. Reinigt man das als Reagens verwendete Ammoniummolybdat durch Sublimation von der Wolframsäure, so tritt selbst beim Kochen keine Ausflockung ein. Die Temperatur der Ausflockung hängt mit der Menge der Wolframsäure zusammen und nimmt ab mit der Menge der zugesetzten Wolframsäure. So flockt der Niederschlag auf Zusatz von 2 ccm bei 68° aus, bei 1 ccm erst bei 75°, bei 4 ccm bei 62°, bei 6 ccm bei 57°. Der durch die Wolframsäure bedingte Niederschlag ist nicht etwa eine komplexe Verbindung, sondern wird durch Isomorphismus der Wolframsäure mit der amorphen Verbindung bewirkt. Die Molybdänsäure ist in der Lösung undissoziert oder kolloidal; man erhält zwar auf Zusatz von Säure keine Ausfällung, auch die glatte Diffusion würde gegen das Kolloid sprechen, doch erhält man beim schnellen Abdampfen ein Häutchen und erst beim langsamen Abdampfen Krystalle. Auf Zusatz von Gelatine flockt eine kolloidale Molybdänverbindung aus. Im Ultramikroskop ist das Molybdat zwar nicht sichtbar, engt man jedoch im Vakuum ein, so sieht man deutlich Teilchen wie bei Suspensionskolloiden. Vielleicht wird man im Ultramikroskop die Geschwindigkeit der Wanderung des kolloidalen Ions sichtbar machen können. Kolloidale Wolframsäure flockt mit Gelatine nicht aus, sondern erst auf Zusatz von NH₄Cl. Im Ammoniumphosphormolybdat liegt ein krystallisiertes Kolloid vor, analog dem Martensit (Perlit + Cementit). Die für das Ammoniumphosphormolybdat gewöhnlich angegebene Zusammensetzung des Phosphormolybdänsäureanhydrids P₂O₅ · 24MoO₃ ist ein Schwellenwert, es sind auch Niederschläge bekannt mit 23 — 14 MoO₃.

„Oberflächeneinfluß bei der Bestimmung von Dampfdichten“ besprach Privatdozent Dr. K. Drucker - Leipzig. Vortr. wies auf einen Fehler bei der Messung der Dampfdichten hin. Es wird an der Wand des Gefäßes ein Quantum der Substanz kondensiert, und man nimmt an, daß die dabei auftretende Adsorption die Resultate beeinflußt. Der Fehler ist um so größer, je größer der Druck ist. Die von Ramsay und Steele gefundene Dichte für die Essigsäure stimmt nicht, da eine falsche Temperatur der Quecksilbersäule bei der Bestimmung nach der Hofmannschen Methode genommen wurde. Das Verfahren von Hofmann gestattet es sehr gut, die Dampfdichte mit der Druckänderung zu bestimmen. Eine große Oberfläche wurde hergestellt, indem man Glaswolle von bekannter Oberfläche in das Rohr brachte. Es wurden die Dampfdichten für Benzol, Chloroform, Äther und Alkohol bestimmt, und es zeigte sich in der Nähe des Sättigungspunktes eine Anomalie, während bei Essigsäure eine solche schon bei kleinen Drucken bemerkbar wurde. Bei Druckerhöhung, wodurch das Volumen verringert wird, nimmt auch die Substanzmenge, die an der Wand sich kondensiert, ab, die Adsorption wird kleiner. Bringt man jedoch unten in das Rohr Glaswolle, dann wird mit steigendem Druck der durch die Adsorption be-

wirkte Fehler in der Dampfdichte größer. Die pro Flächeneinheit kondensierte Substanzmenge kann man berechnen. Die Dampfdichte der Essigsäure passiert ein Minimum, und zwar sind die bisher angegebenen Zahlen zu korrigieren unter Berücksichtigung der Kondensation.

„Zur elektroanalytischen Bestimmung von Anionen“ sprach Prof. Dr. Böttger - Leipzig. Vortr. fand bei der Nachprüfung der angegebenen Werte, welche von Ulsch, Vortmann, Easton, Ingaham und Shinn bei der elektroanalytischen Bestimmung von Nitraten durch Reduktion zu Ammoniak gefunden wurden, zu niedrige Resultate. Er suchte nun den Grund der Fehler systematisch zu ermitteln. Die für die Reaktion



	Mittelwert	Höchstwert	Niedrigster Wert	Fehler
Ulsch	13,86	13,90	13,77	0,013
Vortmann	13,82	14,14	13,53	0,05
Easton	13,60	13,77	13,32	0,036
Ingaham	13,865	13,99	13,79	0,016
Shinn	13,65	13,87	13,20	--

Die größten Schwankungen zeigen sich bei Vortmann, der Mittelwert bei Ingaham stimmt mit dem theoretischen Werte überein. Die Fehlerquellen können bedingt sein entweder durch unvollständige Reduktion, wobei Hydroxylaminbildung auftritt, oder durch Auflösung des Kupfers in Schwefelsäure. Die Hydroxylaminbildung kann durch Anwendung einer schwammigen Elektrode unterdrückt werden. Es entstehen nach Tafel an blanker Kupferelektrode 11,5% NH₂OH und 76,8% NH₃, an schwammigem Kupfer 1% NH₂OH und 92,3% NH₃. Vortr. arbeitete mit der Perkinischen Anordnung und konnte genau erkennen, wie die Ergebnisse vom Kupfer abhängen. Wird das Kupfer mit einem Ampère abgeschieden, so findet man 13,32, bei 1,5 Amp. 13,65, bei 2 Amp. fand Vortr. 13,83; wurde statt Schwefelsäure Salpetersäure verwandt, dann fand man bei 2 Amp. 13,73. Für 3 Amp. wurden 13,85, ermittelt. Hydroxylamin selbst läßt sich nicht nachweisen, da es an der Anode leicht oxydiert wird, man muß daher untersuchen, ob niedrige Oxyde des Stickstoffs entstehen. Auf die gefundenen Werte hat auch die Natur des verwandten Indikators einen Einfluß, da die verbrauchten Säuremengen verschieden sind.

„Über Lichtabsorption beim Klärungspunkt flüssiger Krystalle“ sprach Prof. Dr. Nernst - Berlin. Die flüssigen Krystalle zeigen bei einer bestimmten Temperatur eine Klärung, und dieser Klärungspunkt ist unabhängig von der Wellenlänge und von der Natur des Lichtes, bei dem man beobachtet. Das Molekulargewicht der anisotropen Flüssigkeiten ist öfters schon zu erklären versucht worden. Da im Spektralapparat im Gesichtsfeld beim Überschreiten des Klärungspunktes plötzlich eine Aufhellung stattfindet, so kann nicht eine stetige Verkleinerung des Moleküls stattfinden. Böse nimmt zur Erklärung an, daß in den flüssigen Krystallen eine parallele Bewegung stattfindet, bei erhöhter Temperatur bilden sich Schwärme, die sich auflösen, es tritt dann Unordnung in der Bewegung ein. Nach Ansicht des Vortr. ist der Begriff des „Schwarmes“ am geeignetsten zur Erklärung des Verhaltens der

an isotropen Flüssigkeiten, und der Krystallbegriff nicht gut anwendbar. In der Diskussion meint Prof. Krüger, daß sich die Aufklärung im Magnetfeld vielleicht durch die Emulsionstheorie von Tamman erklären ließe.

„Über Lösungen von Gasen im Metall“ berichtet Dr. A. Sieverts - Leipzig. Vortr. untersuchte die Diffusion der Gase in Metallen und die hierbei ein-tretenden Einflüsse des Gasdruckes, der Oberfläche der Metalle, sowie die Löslichkeitsbeeinflussung. Es wurden Metalle mit Gasen bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit der Gase in Metallen mit steigender Temperatur zunimmt, beim Schmelzpunkt tritt eine Unstetigkeit auf, das geschmolzene Metall nimmt mehr Gas auf als das feste Metall unter den gleichen Bedingungen. Die Diffusionsgeschwindigkeit wächst rasch mit der Temperatur. Die gelöste Menge ist unabhängig von der Oberfläche, doch hat diese bei niedrigen Temperaturen einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes. Es wurde untersucht die Löslichkeit des Wasserstoffs in Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer und Palladium, letzteres nimmt eine Ausnahmestellung ein, indem hier die Löslichkeit mit der Temperatur sinkt. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Kupfer wird erhöht durch Zusatz von Nickel und Platin, erniedrigt durch Zinn und Aluminium, etwas erniedrigt durch Gold und bleibt fast gleich bei Kupfer-Silberlegierungen. Die von dem Metall gelöste Menge des Gases ist proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck, während nach dem Henryschen Absorptionsgesetz die Gase sich in einem Lösungsmittel ihrem Drucke proportional lösen.

„Einfache Praktikumsversuche über Lösungsgeschwindigkeit“ konnte Prof. Dr. Roth-Greifswald ausführen mit kleinen, bequem zu handhabenden Apparaten, die es gestatten, die Versuche rasch durchzuführen.

„Über Polymorphismus“ sprach Prof. Dr. Tamman - Göttingen. Wenn stabile Krystallarten aus verschiedenen Molekülen bestehen, dann erhält man in assoziierenden Flüssigkeiten Diagramme wie beim Wasser. Bei nicht assoziierenden Flüssigkeiten kann man nur eine stabile Krystallart erhalten. An der Hand des Diagramms für Wasser und Eis erklärte nun der Vortr. den Übergang der verschiedenen Modifikationen. [K. 784.]

Die Am. Society for Testing Materials wird ihre 13. Jahresversammlung vom 28./6.—2./7. in Atlantic City (New Jersey) abhalten. Die Gesellschaft zählt gegenwärtig 1266 Mitglieder. [K. 861.]

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 13./6. 1910.

- 8h. A. 17 858. Verfahren zur Herstellung metallglänzender, lichtrückwerfender und wasserdichter Gummitoffe, namentlich Ballonstoffe. A.-G. Metzeler & Co., München. 25./10. 1909.
 8n. F. 27 152. Fäden mit Metallglanz. [By]. 1./3. 1909.
 8n. F. 27 686. Fäden mit Metallglanz oder Metallfäden bzw. -streifen mit einem Überzug aus Celluloseacetat. Zus. z. Anm. F. 27 152. [By]. 13./5. 1909.

Klasse:

- 12i. B. 53 148. Abscheidung von Kohlensäure aus solche enthaltenden Gasgemischen. E. A. u. Joh. Behrens, Bremen. 15./2. 1909.
 12m. C. 15 854. Verarbeitung von Chlorbarium und Chlorstrontium auf Chlor und die entsprechenden Hydroxyde. A. Clemm, Mannheim. 11./7. 1907.
 12g. E. 14 950. Salicylosalicylsäure. A. Einhorn, München. 4./8. 1909.
 18c. S. 28 628. Regenerativ-Wärmofen für Blöcke, dessen Herdraum in einen Rollherd und einen Stoßherd eingeteilt ist. F. Siemens, Berlin. 20./3. 1909.
 21b. Sch. 32 347. Galvanisches Element mit manganoxydhaltigem Depolarisator und durch Stärke verdicktem Elektrolyten. G. Schauli, London. 15./3. 1909.
 21f. S. 29 482. Verf. und Anordnung zur Herst. von Glühfäden für elektrische Glühlampen. Siemens & Halske, A.-G., Berlin. 23./7. 1909.
 22b. F. 27 172. Graue bis braunschwarze Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe. [By]. 4./3. 1909.
 22b. F. 28 477. Olive bis braunschwarze Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe. [By]. 4./3. 1909.
 22e. F. 28 075. Reiner Lac-dye. G. J. Fowler, Broad Oak, Urmston b. Manchester, Engl. 24./11. 1908.
 85a. G. 28 049. Keimfreies Trinkwasser. J. D. Riedel, A.-G., Berlin. 23./11. 1908.
 89e. M. 40 518. Heizkörper für Verdampfapparate. I. Mayzner, Warschau. 23./2. 1910.

Reichsanzeiger vom 16./6. 1910.

- 1b. U. 2933. Vorr. zur magnetischen Aufbereitung, wobei das Rohgut in Stoffe von verschiedener Magnetisierbarkeit durch die Bildung von Zonen von in der Richtung der Rohgutzuführung zunehmender magnetischer Stärke geschieden wird. G. Ullrich, Magdeburg. 21./8. 1906.
 8a. K. 43 299. Reinigen von rohwollenen, breit geführten Geweben mittels Elektrolyse. H. Krantz, Aachen. 28./4. 1909.
 8l. B. 51 612. Künstliches Leder unter Verwendung trocknender Öle. J. K. Blenk, Hohenems, Österr. 5./10. 1908.
 8m. A. 17 854. Färben von Haaren, Pelzen u. dgl. [A]. 23./10. 1909.
 8m. C. 18 713. Färben mit in kolloidaler Lösung befindlichem Alizarin. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G., Grünau b. Berlin. 4./10. 1909.
 12d. S. 23 363. Pappartige Filterscheibe oder Platte. Fa. Theo Seitz, Kreuznach, Rheinl. 13./9. 1906.
 12e. G. 27 128. Einr. zum Reinigen von Gasen und zum Niederschlagen von Flugstaub. A. Geyer u. W. Witter, Hamburg. 17./6. 1908.
 12e. L. 23 654. Reinigungsvorrichtung für Gase. H. Laute, Charlottenburg. 24./12. 1906.
 12o. F. 27 687. Reines β -Anthrachinonylharnstoffchlorid. [M]. 12./5. 1909.
 12o. H. 47 684. Jodderivate aus höheren ungesättigten Fettsäuren der Reihe C_nH_{2n-4O} . F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Bad. 30./7. 1909.
 18b. B. 57 254. Vorr. zum selbttätigen Öffnen der Ofentüren an Martin-, Schweiß- u. dgl. Öfen mittels der die Öfen bedienenden Beschickungsmaschine. A. Berger, Bismackhütte, O.-S. 27./1. 1910.