

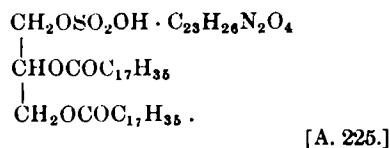
nen, nur schwach gelblichen Nadelchen, die sich leicht in heißem Alkohol und Chloroform, fast gar nicht in Äther lösen; die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 204°, sie ist linksdrehend, und zwar ergab die Bestimmung der spez. Drehung (2,44 g in 50 ccm CHCl_3 im 100 mm-Rohr = — 1,00°) $[\alpha]_D = -20,49^\circ$.

Die Verbindung ist — wie zu erwarten — ziemlich zersetzblich, sie läßt sich infolge ihrer Empfindlichkeit gegen alle Lösungsmittel sehr schwer reinigen, so daß ihr noch Spuren von Schwefelsäure anhafteten. Deshalb wurden bei der Titration der (über Phosphorpentoxyd und Öl bis zur Gewichtskonstanz getrockneten) Substanz immer etwas höhere Werte gefunden, als den für 2 Äquiv. Alkali (Spaltung in Distearin, freies Brucin und neutrales Sulfat) berechneten Wert entsprechen.

Zum Beispiel verbrauchten 0,3052 g Subst. 32,9 mg KOH.

$\text{C}_{62}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}$. Berechnet Gefunden
Säurezahl 102,2 107,8

Immerhin lassen diese Beobachtungen erkennen, daß tatsächlich das gesuchte Brucinsalz des Schwefelsäureesters vorlag, dem folgende Strukturformel zu erteilen ist:



Über die gebräuchlichen Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität von Quellen.

Bemerkungen zu dem Aufsatz von Professor Henrich und Dr. Glaser.
Von Dr. med. S. LOEWENTHAL, Braunschweig.

(Eingeg. 8./2. 1912.)

Bei Besprechung des Engler-Sievekingschen Fontaktoskopes erwähnen die Autoren¹⁾ auch die von mir angegebene Modifikation dieses Instrumentes, welche in einer erheblichen Verkleinerung der Meßkanne wie des Zerstreuungskörpers besteht, und sie meinen, daß das Instrument deswegen zur Quellmessung nicht zu empfehlen sei, weil es erheblich niedrigere Werte angabe wie das Engler-Sieveking sche Originalinstrument; eine solche Differenz bleibe auch dann noch bestehen, wenn man die nötigen Korrekturen, so auch die Duane'sche angebracht hätte. Es ergibt sich in einem Beispiel ihrer Aufstellung folgendes:

Fontaktoskop nach Engler und Sieveking ergibt:
 $i 10^3 = 6,7$ M. E., korrigiert: 8,0 M. E.

Fontaktoskop nach Loewenthal ergibt:

$i 10^3 = \frac{4,7}{4,5}$ M. E., korrigiert $\frac{6,9}{6,4}$ M. E.

¹⁾ Diese Z. 23, 16 (1912).

Bei dieser vergleichenden Messung haben die Autoren aber offenbar die Korrekturen nicht so zur Anwendung gebracht, wie es die beiden Apparate bedürfen. Wie leicht zu berechnen und in meinem Grundriß der Radiumtherapie (Wiesbaden 1912), S. 25, genauer angegeben ist, wären die Gesamtkorrekturen bei Messungen von je 1000 ccm Wasser folgende: Für das Engler-Sieveking sche Instrument 1,2; für die von mir angegebene Modifikation 1,73; berücksichtigt man aber diese Gesamtkorrektur, so ergibt sich aus den ursprünglich von den Autoren gefundenen Zahlen für Engler-Sieveking in der Tat die Zahl 8,0; für mein Instrument die Zahlen:

8,13
7,78
Mittel 7,96

wobei von einer erheblichen Differenz nicht mehr die Rede sein kann.

Offenbar haben die Autoren übersehen, daß bei der kleinen 2 l-Kanne jener Faktor, welcher den Absorptionskoeffizienten für die im Wasser zurückbleibende Emanation berücksichtigt, viel größer ist als bei der 10 l-Kanne von Engler-Sieveking.

Der zweite von den Autoren gerügte Übelstand (Fehlen eines Hahnes zur Ausgleichung des Überdrucks beim Schütteln heißer oder CO_2 -reicher Quellen) läßt sich bei heißen Wässern durch Abkühlung der gefüllten Kanne vor dem Schütteln völlig ausgleichen und ist bei CO_2 -Wässern in Anbetracht der übrigen in der Sache liegenden weit erheblicheren Fehlerquellen ohne Bedeutung.

[A. 24.]

Einige physikalisch-chemische Bemerkungen.

Von K. ARNDT.

(Eingeg. 20./2. 1912.)

In einem Aufsatz: „Die „Gefährlichkeit“ des Chlormagnesiums in der Appretur“¹⁾ beschreibt E. Ristenpart. Versuche, bei denen er 240 ccm 0,2%ige Salzsäure für sich oder nach Zusatz von 60 g Chlormagnesium destilliert hat. Er findet im ersten Falle Salzsäure im Destillat, sobald die Säure bis auf 0,6% eingedampft ist; im zweiten Falle geht von Anfang an etwas Säure über. Als Grund für diesen Unterschied nimmt er entweder den um 2° höheren Siedepunkt oder die „Verdrängung des Chlorwasserstoffs durch das Chlormagnesium aus der Lösung“ an.

Es befremdet mich, daß Ristenpart bei dieser Erörterung die moderne Theorie der Lösungen anscheinend gar nicht berücksichtigt. Im Sinne der Ionentheorie ist die Sache einfach so zu erklären, daß durch den großen Zusatz von Chlormagnesium die elektrolytische Dissoziation des Chlorwasserstoffs stark zurückgedrängt und damit die Konzentration des ungespaltenen HCl entsprechend vermehrt wird. Mit dieser Konzentration wächst aber der Dampfdruck des HCl .

¹⁾ Diese Z. 23, 290 (1912).

Auf Grund der modernen Theorie der Lösungen ist es auch als unzulässig zu bezeichnen, daß Ristenpart zwischen der zugesetzten und der aus dem Chlormagnesium abgespaltenen Salzsäure scharf unterscheidet. Infolge der hydrolytischen Spaltung ist in der wässerigen Lösung des reinen Chlormagnesiums stets eine kleine Menge freier Salzsäure vorhanden; mit steigender Temperatur wächst die Hydrolyse des Salzes und der anfangs sehr kleine Dampfdruck der abgespaltenen Salzsäure.

Wenn Durchleiten von Luft das Überdestillieren der Salzsäure (Ristenpart sagt ungenauer „die Abspaltung von Salzsäure“) nicht befördert, so liegt dies meines Erachtens daran, daß schon durch den entweichenden Wasserdampf die kleinen Mengen des von der Lösung abgegebenen Chlorwasserstoffgases genügend rasch mitgeführt werden.

Auch eine im gleichen Heft enthaltene Veröffentlichung von Max Geldmacher²⁾ veranlaßt mich, für die physikalische Chemie eine Lanze einzulegen. Geldmacher wundert sich, daß die Kieselsäure, welche infolge der Stellung die das Silicium im periodischen Systeme einnimmt, eine sehr schwache Säure sein muß, sich im Schmelzfluß als starke Säure erweist. Er fand, als er in geschmolzene Thomasschlacke Sand eintrug, daß sich aus $(\text{CaO})_4 \text{P}_2 \text{O}_5$ durch das Eindringen der Kieselsäure ein Silicophosphat bildete.

Dieser Widerspruch ist nur scheinbar. Schon vor Jahren hat, glaube ich, W. Ostwald darauf hingewiesen, daß für die Umsetzungen bei höheren Temperaturen besondere Bedingungen gelten. Man nennt die Kieselsäure eine sehr schwache Säure, weil sie in wässriger Lösung sehr wenig Wasserstoffionen abspaltet.

Säuerst man etwa eine Wasserglaslösung mit Salzsäure an, so wird die Kieselsäure infolge ihrer

geringen elektrolytischen Dissoziation durch die „stärkere“ Salzsäure aus dem Salze verdrängt, weil sich bei der Umsetzung die Kieselsäureanionen aller ihnen von der Salzsäure dargebotenen Wasserstoffionen bemächtigen, so daß von Ionen in der Lösung nunmehr im wesentlichen nur die Kationen des Salzes und Chlorionen vorhanden sind.

Bei höherer Temperatur kommt es wesentlich darauf an, ob der eine Bestandteil eines Systems flüchtiger ist als der andere; so wird die „stärkere“ Salzsäure durch die weniger dissozierte Schwefelsäure beim Abdampfen ausgetrieben, weil Chlorwasserstoff mit den Wasserdämpfen fortgeht, Schwefelsäure aber sich erst bei viel höherer Temperatur verflüchtigt.

Im Schmelzfluß sind die „schwachen“ Säuren, Kieselsäure, Phosphorsäure und Borsäure, dadurch im Vorteil, daß sie sich nicht verflüchtigen; sie drängen sich deshalb sogar in Chloride und Sulfate ein, wobei Chlor³⁾ bzw. Schwefelsäureanhydrid entweicht. Daß Kieselsäure in das geschniolzene vierbasische Salz des Calciumphosphats, in welchem nur 2 oder 3 CaO durch die Phosphorsäure besetzt sind, eintritt, erscheint mir erst recht nicht auffällig.

Ich würde mich freuen, wenn durch diese Zeilen die in der Technik stehenden Chemiker, welche sich bisher mit physikalischer Chemie noch nicht näher befaßten, zu ihrer Beachtung angeregt würden. Die „Physikochemiker“ haben freilich selber einige Schuld daran, daß gegen ihre Forschungen und Lehren nicht selten in den Kreisen erfahrener Praktiker eine gewisse Abneigung herrscht. Verschiedentlich sind die Lehren und Methoden der physikalischen Chemie ohne genügende Vorsicht auf die oft recht verwickelten Fälle der technischen Chemie übertragen worden. Daß dann das praktische Ergebnis nicht den hochgespannten Erwartungen entsprach, war ganz natürlich. Praktische und wissenschaftliche Kenntnisse müssen Hand in Hand gehen.

[A. 32.]

3) Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Der Chemikalien- und Drogenhandel der Vereinigten Staaten von Amerika i. J. 1911. (Wegen der Vorjahre vgl. diese Z. 22, 800 [1909]; 23, 693 f. [1910]; 24, 731 ff. [1911].) Die Einführ der von dem statistischen Amt in Washington unter der Rubrik „Chemikalien, Drogen und Farbstoffe“ erwähnten Artikel hatte i. J. 1911 (1910; 1909) einen Gesamtwert, in 1000 Doll. angegeben, von 96 933 (89 530; 85 273). Davon entfielen auf zollpflichtige Waren 35 121 (31 125; 32 484), auf zollfreie Waren 61 813 (58 405; 52 790). Die Zunahme verteilt sich hiernach ziemlich gleichmäßig. Das statistische Amt hält daran fest, eine ganze Anzahl chemischer Waren, wie Düngemittel, Maler- und Anstrichfarben u. a. m. nicht in dieser Rubrik, sondern für sich besonders aufzuführen. Rechnen wir diese hinzu, so stellt sich die Einführzunahme noch etwas höher. Die nachstehende Liste der hauptsächlichsten Einfuhrartikel enthält auch die

in der erwähnten Rubrik nicht mit aufgeführten hierher gehörigen Artikel. Die Mengen verstehen sich in 1000 Maßeinheiten, die Werte in 1000 Doll.

Kaliumsalze:

	1911	1910		
	Pfd.	Doll.	Pfd.	Doll.
Carbonat . . .	20 766	636	18 964	616
Ätzkali, nicht in				
Stang. od. Roll.	7 070	287	8 304	346
Cyankalium ¹⁾ . .	2 114	316	—	—
Chlorkalium . .	509 119	7 652	381 874	5 252
Schwefelsaures				
Kalium . . .	121 039	2 228	86 163	1 427
Kalisalpeter, roh.	7 946	265	11 497	334
Alle and. Kalisalze, zollpflicht.	4 584	442	3 390	388
Zusammen:	672 638	11 826	510 192	8 364

¹⁾ Bis zum 1./7. 1911 in „allen anderen Chemikalien usw.“ enthalten.