Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 96 (1913)

Vereinsnachrichten: Chemische Sektion

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

IV

Chemische Sektion

zugleich Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

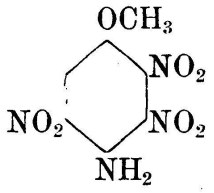
Sitzung: Dienstag, den 9. September 1913.

Präsident: Herr Prof. L. Pelet (Lausanne).
Sekretär: » Prof. R. Mellet (Lausanne).

---

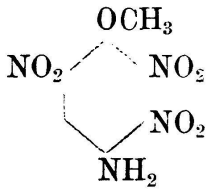
1. Frédéric Reverdin (Genève). — *Dérivés des anisidines.*

1° L'auteur rend compte des recherches faites par Meldola et lui-même pour établir d'une manière définitive les constitutions des deux trinitro-p-anisidines isomères, sur lesquelles il était resté quelque doute: elles correspondent aux formules suivantes :



Pt de fus. 127-128°
Dérivé acétylé 242°

et



Pt de fus. 138-139°
Dérivé acétylé 194°

La constitution de la première a été déterminée, entre autres par le fait qu'en remplaçant un groupe « nitro » par l' « hydroxyle », puis éliminant le groupe « amino » en obtient un dinitro-gaïacol connu, lequel renferme les groupes « nitro » dans les positions correspondantes à la formule ci-dessus. Celle de la seconde a été établie en identifiant le trinitro-phénol obtenu par élimination du groupe « amino » du trinitro-amino-phénol qui a servi à la préparer, à un trinitrophénol connu renfermant les groupes « nitro » en positions 2-3-6.

2° L'auteur et de Luc ont préparé la m-anisidine par une méthode déjà décrite consistant à faire réagir le sulfate de méthyle sur l'acétyl-m-aminophénol, puis saponifiant par l'acide chlorhydrique. Ils en ont préparé quelques dérivés nouveaux, tels que : la dinitro-2'-4'-méthoxy-1-diphénylamine, f. à 140°, la dinitro-2'-4'-méthoxy-1-ditolylamine, f. à 129°, la formyl-m-anisidine, f. à 57°, la toluène-sulfonyl-m-anisidine, f. à 68° et le picrate, f. à 167°, qui se distingue des picrates d'o- et de p-anisidine par sa très grande solubilité. Ils ont aussi étudié la diméthyl-m-anisidine qui n'avait pas encore été décrite. Cette base est une huile incolore, d'une odeur caractéristique, distillant à 237° à la pression ordinaire et se colorant en brun au contact de l'air. Elle fournit par nitration avec l'acide nitrique de D=I. 4 en solution acétique un dérivé dinitré en 4-6, f. à 198-199°, qui par nitration subséquente avec l'acide nitrique de D=I. 52 donne un mélange de la nitramine de trinitro-2-4-6m-monométhyl-anisidine, f. à 99° et de dinitro-4-6m-monométhyl-anisidine, f. à 138°.

3° Les dérivés nitrés de la m-anisidine elle-même ont été étudiés avec la collaboration de Karl Widmer et les recherches à ce sujet ont porté spécialement sur la nitration de l'acétyl-m-anisidine. Les auteurs ont obtenu les dérivés nouveaux suivants : mononitro-2-m-anisidine, f. à 143°, mononitro-6-m-anisidine, f. à 169°, dinitro-2-6-m-anisidine, f. à 146°, ainsi que leurs dérivés acétylés. Ils ont en outre préparé par nitration directe la mononitro-4-m-anisidine et la dinitro-2-4-m-anisidine qui n'avaient été obtenues jusqu'à présent que par une méthode indirecte. Ils ont constaté que dans les dérivés nitrés de la m-anisidine, lorsqu'il y a un groupe « nitro » fixé dans la position 2, il est très faiblement lié au noyau ; les dinitro-2-4 et 2-6m-anisidines se transforment en effet par nitration subséquente en dinitro-4-6 et il n'a pas été possible d'obtenir un dérivé trinitré. Enfin les auteurs ont étudié les colorants azoïques dérivés des nitro-m-anisidines pour en comparer les nuances en teinture à celles des colorants des nitro-anilines renfermant les groupes « nitro » dans les mêmes positions et pour examiner l'influence du groupe « méthoxy » sur la nuance.

2. Jean Piccard. — *Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe.*

Der Verfasser bespricht zunächst vier *kolorimetrische Verdünnungsgesetze* und erläutert dieselben an einigen Beispielen. Unter anderem verwendet er das Malachitgrün, welches in Lösung teilweise in farbloser Form vorliegt (Carbinol). Der verwendete Colorimeter ist ein höchst vollkommener Apparat. Er wurde vom Verfasser gemeinsam mit seinem Bruder Aug. Piccard konstruiert und wird durch die Firma « Steinheil u. Söhne » in München fabriziert.

3. W. I. Baragiola (Wädenswil). — *Die Untersuchung von Traubensaft und Wein zu wissenschaftlichen Zwecken.*

Der Vortragende hat, in Verbindung mit *C. von der Heide*-Geisenheim und unter Mitwirkung von *Ch. Godet, W. Boller, O. Schuppli* in Wädenswil, eine grössere Anzahl von Weinen und unvergorenen Traubensäften so eingehend untersucht, als dies nach dem heutigen Stande der Wissenschaft möglich ist und zwar von dem Grundsatze ausgehend, einerseits eine möglichst grosse Anzahl von verschiedenen Bestimmungen an ein und demselben Weine vorzunehmen, anderseits eine Kontrolle der Untersuchungsergebnisse durch Berechnungen zu gewinnen. In der Hauptsache werden derartige Untersuchungen von Wein und Traubensaft nach folgendem Schema vorgenommen:

I. *Chemisch-analytische Untersuchung.*

A. Anorganische Analyse. — *a)* Untersuchung der Asche.

1. Bestimmung der Kationen: $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$.
   Bestimmung der Anionen: SO_4'', PO_4''', Cl', SiO_3'', CO_3'', O'' (aus der Differenz).
2. Kontrolle durch Vergleich der Summen von Kationen und Anionen und durch Umrechnung in Prozente, wie in der allgemeinen Mineralanalyse.
3. Kontrolle nach der Formel: Aschenalkalität nach K. Farnsteiner $= A = CO_3 + O$.

4. Kontrolle durch Bestimmung der Kationensumme nach A. Quartaroli (siehe unter 13.)
5. Weitere anorganische Bestimmungen, z. B. Bestimmung der Schwefelsäure im Weine und in der Asche u. s. w.

B. Organische Analyse. — *b)* Ermittelung der organischen Säuren.

6. Bestimmung von Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gerbsäure, Aldehydschwefliger Säure. Summiert, erhält man die gesamten freien und gebundenen organischen Säuren.
7. Kontrolle durch Berechnung.
   Ges. fr. u. geb. org. Säuren = nicht titrierb. org. Säuren + titrierb. org. Säuren.

$$= (CO_3 + O + NH_4 + \frac{2}{3} PO_4) + (T - \frac{1}{3} PO_4 - \frac{1}{2} SO_3)$$

$$= A + NH_4 + T + \frac{1}{3} PO_4 - \frac{1}{2} SO_3$$

worin bedeuten: T = titrierb. Säure (sogen. Gesamtsäure)
A = Aschenalkalität nach Farnsteiner.

c) Ermittelung der Extraktbestandteile.

8. Extrakt = Glyzerin + (unvergorene Hexosen + unvergärbare Pentosen) + (Ges. fr. u. geb. org. Säuren — Essigsäure) + (Asche — CO_3 — O) + [(Gesamtstickstoff — Ammoniumstickstoff) × 6,25] + Ammonium + (unbestimmbare Extraktstoffe, etwa 3—6 ‰).
9. Vergleich mit dem aus dem spezifischen Gewichte ermittelten Extraktgehalt.
10. Weitere organische Bestimmungen.

II. *Chemisch-physikalische Untersuchung.*

C. Physikalische Bestimmungen.

11. Spezifische Gewichte und Alkohol.
12. Wasserstoffionenkonzentration C_H aus der Rohrzuckerinversionsgeschwindigkeit oder durch Diazoessigesterkatalyse.

13. Kationensumme nach A. Quartaroli.
14. Leitfähigkeitstitrationen nach P. Dutoit und M. Duboux.

D. Physikochemische Berechnungen.

15. Bilanzierung der Kationen und Anionen nach A. Quartaroli bezw. nach C. von der Heide und W. I. Baragiola. Man ermittelt die Summe der gesamten Kationen, indem man zu den Kationen der Asche das Ammonium bezw. die als solches bestimmten organischen Basen addiert, oder dann nach A. Quartaroli (siehe unter 13). Von der Gesamtsumme der Kationen zieht man die Summe derjenigen Kationen ab, die an folgende Anionen gebunden sind: SO_4, $^1/_3$ PO_4, Cl, $^1/_2$ SO_3 aldehydschweflige Säure. Der Rest der Kationen wird verteilt auf die organischen Säuren: Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gerbsäure und zwar nach den Verteilungssätzen von Ostwald. Man erhält dabei eine Verteilung der Kationen nach dem folgenden Schema:

	Ganz gebunden	Halb gebunden		Frei
	nicht titrierbar		titrierbar	
Weinsäure				
Aepfelsäure				
Milchsäure		—	—	
Bernstein-S.				
Essigsäure		—	—	
Gerbsäure		—	—	
Aldehyd-schwefl.-S.		—	—	—
Summe: Ges. org. Säuren	G	H_n	H_t	F

16. Bilanzierung der Kationen und Anionen nach P. Dutoit und M. Duboux. Zu dieser Bilanzierung braucht man die Kationen nicht, sondern nur die Anionen und die Wasserstoffionenkonzentration.

17. Vergleich der Bilanzierungsergebnisse nach 15 und 16.
18. Kontrolle nach folgenden Formeln:

α) Nichttitrierb. org. Säuren aus den physikalischen Bilanzen = nichttitrierb. org. Säuren analytisch berechnet:

$$G + H_n = A + NH_4 + \frac{2}{3} PO_4$$

β) Titrierb. org. Säuren aus den physikalischen Bilanzen = titrierb. org. Säuren analytisch berechnet:

$$H_t + F = T - \frac{1}{3} PO_4 - \frac{1}{2} SO_3$$

4. Dr E. Philippe (Bern), der ein Referat «*Ueber quantitatives Sublimieren*» angekündigt hatte, demonstrierte einen in erster Linie für die Praxis des Lebensmittelchemikers bestimmten Apparat, mit dessen Hilfe nach einem bereits im vergangenen Jahre[1]) publizierten Verfahren bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt sublimierbare Körper quantitativ bestimmt werden können. Die in der ersten Publikation beschriebenen Versuche sind seither bedeutend erweitert worden. Der Apparat besteht aus einer als Kühlgefäss dienenden und mit Zu- und Ableitungsrohr für Wasserzirkulation versehenen Metallkapsel, an deren Aussenseite gleichmässig verteilt 3 Spiralfederhaken angebracht sind, mit deren Hilfe unter Zwischenschaltung eines Ringes aus weichem Gummi die konvexe Fläche eines Uhrglasses wasserdicht an die Kapsel angepresst wird. In dieser Weise montiert wird der Apparat auf eine flache Glasschale ohne Ausguss mit abgeschliffenem Rande aufgesetzt, aus welcher heraus der zu bestimmende und in geeigneter Weise aus dem Untersuchungsmaterial isolierte Körper in reinem Zustande sublimiert. Die Zuverlässigkeit des Apparates ist an einer Reihe von Beispielen aus der Praxis durch zahlreiche Versuche erprobt worden, und das Verfahren soll durch weiterhin noch vorzunehmende Untersuchungen zu einem für die analytischen Zwecke des Lebensmittelchemikers

[1]) Mitteilungen a. d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hygiene, 1912, III, 41—53.

brauchbaren Hilfsmittel nach Möglichkeit ausgebaut werden. Als in das Anwendungsgebiet des Apparates fallende sublimierbare Körper kommen vor allem Salizylsäure, Benzoësäure und Coffëin in Betracht. Erstere beiden sind für die Untersuchung von Konfitüren, Fruchtsäften, Konservierungsmitteln etc. von grosser Wichtigkeit; das Coffëin spielt als charakteristischer Bestandteil verschiedener Genussmittel eine nicht zu unterschätzende Rolle. Die mit Coffëin bisher durchgeführten Sublimierversuche beschränken sich auf die Untersuchung von Kaffeesurrogaten, bei deren Beurteilung nicht unberücksichtigt bleiben darf, dass auch die Kolanuss, die sich häufig in Kaffeesurrogaten findet, coffëinhaltig ist. Zur Isolierung des Coffëins wurde erstmals ein Weg betreten, der, so weit die bisherigen Erfahrungen reichen, auf sehr einfache Weise zum Ziele zu gelangen gestattet, und über den eingehend berichtet werden soll, sobald nach dieser Richtung hin ein etwas grösseres Zahlenmaterial gewonnen sein wird. Der Vortragende beabsichtigt, die quantitative Bestimmung des Coffëins nach dem Sublimierverfahren dann auch auf die Untersuchung von Kaffee, Tee und Maté auszudehnen. Die ausführliche Publikation des in Frauenfeld gehaltenen Referates, sowie der späteren Arbeiten wird wie die erste Veröffentlichung in den vom schweizerischen Gesundheitsamte herausgegebenen «Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene» erfolgen.

5. Dr med. Max Hausmann. — *Die Schwefelwasserstoffabgabe tierischer Organe. Ein Beitrag zur Kenntnis der Sulfhydrilgruppe der Eiweisskörper.*

Frische Leber auf mindestens 65° erhitzt, entwickelt nach dem Abkühlen während einigen Tagen geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Eine gleichartige, etwas stärkere Entwicklung findet auf Zusatz von 50—100 % Spiritus oder Phenol (4—8 %, 90 %) statt. Die Entwicklung versiegt allmählich. Leber, die dem Eingriff vorgängig einige Zeit der Autolyse überlassen wurde, hat die Fähigkeit zur H_2S Abgabe verloren.

Das Auftreten der Erscheinung ist an die Anwesenheit einer

Sulfhydrilgruppe gebunden, die durch die Nitroprussidnatriumreaktion nachweisbar ist.

Eierklar gibt bei den gleichen Eingriffen (ausgenommen Erhitzen auf Siedetemperatur) keinen H_2S ab, trotzdem es nach Heffter ebenfalls eine Sulfhydrilgruppe besitzt. Die Nitroprussidnatriumreaktion des Eierklars lässt sich aber nur am hitze-coagulierten oder anderswie denaturierten Eiweiss zeigen. Es wird der Beweis erbracht, dass die so nachweisbare Sulfhydrilgruppe erst sekundär frei geworden ist.

Der Prozess der H_2S Abspaltung bei den tierischen Organen ist wahrscheinlich auf folgende zwei Umsetzungen zurückzuführen:

a) Schwefelkaliumlösung mit Phenol versetzt bildet Polysulfide.

b) Eierklar mit Polysulfiden versetzt gibt bei der auf Spiritus oder Phenolzusatz eintretenden Coagulation H_2S ab.

Die Sulfhydrilgruppenreaktion ist von Heffter auf Cystein bezogen, und auf dieses all' die Reduktionswirkungen zurückgeführt worden, die dem tierischen Körper zukommen; speziell für die Bildung von H_2S bei Zusatz von S wurde die Verbindung des unter Autoxydation sich abspaltenden H mit dem zufügten S angenommen. Da aber genuines Eierklar die HS Gruppe nicht präexistierend besitzt, und dennoch H_2S auf S Zusatz abgibt, ist die Heffter'sche Hypothese nicht völlig zureichend.

6. M. le Prof. A. Pictet (Genève) rend compte d'un travail qu'il a fait avec M. M. Bouvier sur la nature des produits que l'on obtient en distillant la houille sous une pression très réduite (12-15^{mm}). Au lieu des phénols et des carbures aromatiques qui constituent le goudron ordinaire, il se forme, dans ces conditions, des alcools et des hydrocarbures de la série hydro-aromatique. Parmi ces derniers, les auteurs ont pu isoler deux composés, possédant les formules $C_{10}H_{20}$ et $C_{11}H_{22}$, et qui existent dans certains pétroles du Canada. Le premier de ces composés est le tétraméthyl-cyclohexane 1.2.4.5, le second est très probablement le pentaméthyl-cyclohexane.

7. E. Briner et N. Boubnoff (Genève). — *Vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote.*

Les expériences ont porté sur une cinquantaine de tubes renfermant NO comprimé à des pressions allant de 50 à 700 atm. et maintenus à des températures allant de —80 à +300°. Il se produit simultanément les deux réactions primaires :

$$\frac{1}{2}\,NO = \frac{1}{2}\,N_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \quad , \quad \frac{1}{2}\,NO = \frac{1}{2}\,N_2O + \frac{1}{2}\,O_2 \quad ;$$

les oxydes supérieurs formés proviennent de l'action de l'oxygène sur NO non transformé. Il y a continuité complète du phénomène de décomposition en fonction du temps, de la pression initiale et de la température, ce qui ne laisse pas de place à des phénomènes de faux équilibre ; si la décomposition n'a pas été observée à la température et à la pression ordinaires, c'est en raison de l'extrême lenteur de la réaction. L'équation différentielle de la décomposition est $\frac{dx}{dt} = K\,(A - x)^{3,3}$; les vérifications expérimentales, faites dans l'intervalle 50-400 atm., sont satisfaisantes. Voici quelques valeurs calculées pour les temps nécessaires à la décomposition, à la température ordinaire, d'une fraction x de NO, pour différentes pressions initiales p.

p (en atm.	1	1	10	100	1000
x	$^1/_{10000}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{1000}$
t	6 ans	51 ans	3 mois	10 heures	1 min. 40 sec.

Ces chiffres font ressortir l'influence énorme de la compression sur la vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote.

8. E. Briner et A. Kuhne (Genève). — *Sur le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.*

Les auteurs s'inspirent de l'idée d'apporter une simplification à la théorie de cette formation et ils cherchent à expliquer le mécanisme du processus en tenant compte de ce que l'acide sulfurique se produit surtout dans les espaces immenses réservés au mélange gazeux dans les chambres de plomb. Cela posé, il leur paraît rationnel de faire intervenir seulement les composés dont l'existence à l'état gazeux est certaine, ce qui élimine les azotosulfoniques, et d'attribuer un rôle important à l'oxydation directe de SO_2 en SO_3 par l'oxygène atomique mis en liberté

par des dissociations successives de NO_2 en NO et O. Diverses expériences ont été faites dont les résultats viennent à l'appui de cette manière de voir.

9. Prof. Ed. Schær (Strassburg). — Notiz über *Lignum nephriticum.*

Der Vortragende bringt ein kurzes Referat über eine auf die Provenienz des lig. nephritic. bezügliche Studie des dänischen Pharmazeuten *J. Möller* in Kopenhagen. Das Holz, welches nach seinen Untersuchungen von einer amerikan. Papilionacee (Pterocarpus Amphymemium) abstammt, wurde im ersten Jahrhundert nach der Entdeckung Amerikas aus Mexiko nach Europa eingeführt und als souveränes Mittel gegen Nieren- und Blasenaffektionen empfohlen, nachdem dasselbe zuerst in der bekannten Schrift des *S. Monardes* in Sevilla (1565) besprochen worden war. Das chemische Interesse an dieser Drogue wurde zunächst durch einen Artikel des Jesuiten Athanasius Kircher (1646) in seiner naturwissenschaftlichen Schrift «Ars magna lucis et umbræ» erregt insbesondere aber durch die Abhandlung des engl. Chemikers Robert *Boyle* (1663) «The experimental history of colours», welche 1744 in die 5bändige Ausgabe seiner Werke aufgenommen wurde. In dieser Schrift erörtert Boyle die blaue Fluoreszenz, welche in wässrigen Auszügen des Holzes auftritt und empfiehlt dessen Anwendung zum Säurenachweis, da die Fluoreszenz des Holzauszuges in schwach alkalischen Brunnenwasser durch kleinste Mengen von Säure aufgehoben wird. Es ist dies neben der frühern Beschreibung von Monardes die erste Beobachtung des Auftretens von Fluoreszenz in dem Auszüge eines vegetabil. Naturproduktes. Das lign. nephreticum hat später, abgesehen von seiner arzneil. Verwendung, eine Rolle in verschiedenen physikalischen Arbeiten über Fluoreszenz (z. B. in den Studien von Ed. Hagenbach) gespielt.

Der Vortragende hat konstatiert, dass mit einem noch stark fluoreszierenden Auszuges des Holzes von 1 gr 10,000 noch 0.1—0.2 mg Schwefelsäure leicht nachweisbar sind und dass zur Hervorrufung der Fluoreszenz auch freie Alkaloide, selbst die in Wasser schwer löslichen Basen Bruciin, Chinin u. s. w. genügen.

10. Fr. Fichter (Basel). — *Eine Abkürzung für « Grammæquivalent ».*

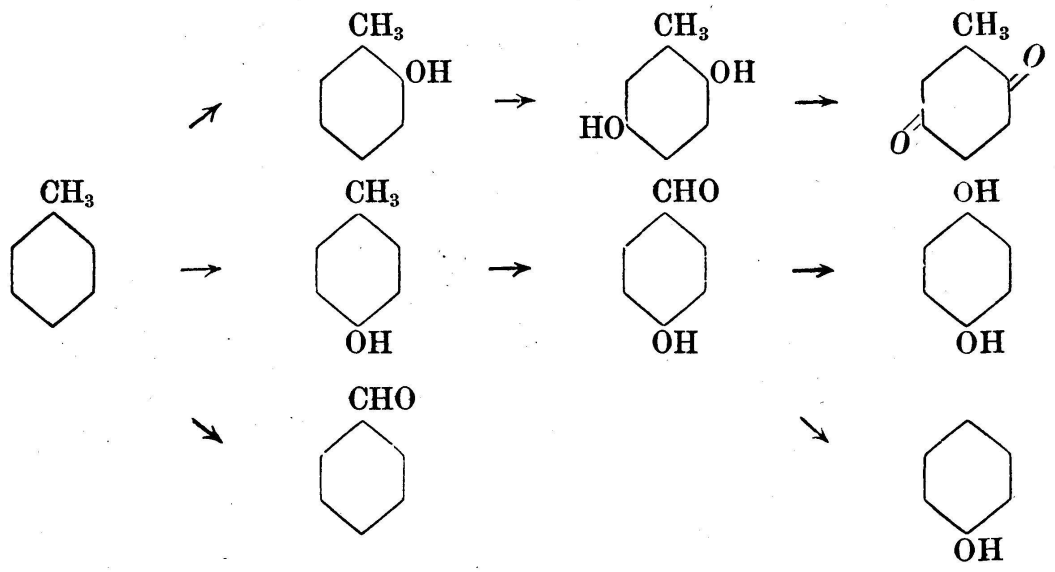
Für Rechnungen mit Gasen und verdünnten Lösungen, bei welchen auf Grund der Avogadro'schen Regel molekulare Mengen der zu messenden Stoffe in Betracht fallen, hat Wilhelm *Ostwald* statt des schleppenden Ausdrucks « Grammolekel » die glückliche Abkürzung « Mol » eingeführt[1]. Bei chemischen, speziell bei analytischen Arbeiten, bei Leitfähigkeitsmessungen und in vielen andern Fällen[2] vergleicht man aber nicht molekulare, sondern æquivalente Mengen der reagierenden Stoffe. Unser ganzes massanalytisches System ist auf æquivalente Mengen begründet, und die gewöhnlichen Reagenzflüssigkeiten des Laboratoriums werden heute fast allgemein durch Auflösen einer bestimmten Anzahl von Grammæquivalenten der verschiedenen Stoffe auf ein Liter hergestellt. Der vielgebrauchte Ausdruck « Grammæquivalent » ist sehr lang und unbequem; beim Unterricht hat sich das Bedürfnis herausgestellt, ein kurzes klares Wort dafür zu finden. Es wird nun die Abkürzung « *Val* » vorgeschlagen: 1 *Val* ist das Aequivalentgewicht eines Stoffes in Gramm. Durch den neuen Vorschlag wird natürlich die Mehrdeutigkeit des Begriffes « Aequivalent » nicht beseitigt, die darin liegt, dass je nach der aufzustellenden Reaktion verschiedene Gewichtsmengen des gleichen Stoffes als Aequivalent gelten müssen; acidimetrisch ist 1 Val Jodsäure = 1 Mol HIO_3, jodometrisch aber ist 1 Val Jodsäure = $\frac{1}{6}$ Mol HIO_3. Selbstverständlich kann man *Val* unterteilen in *Millival* u.s.w., wenn von verdünnteren Lösungen die Rede ist.

11. Fr. Fichter und Rob. Stocker. — *Die elektrolytische Oxydation des Toluols.*

Bei der elektrolytischen Oxydation der Homologen des Benzols hat man bisher das Schwergewicht auf die Oxydation der Seitenkette gelegt, in der Meinung, der anodische Sauerstoff

[1] Grundriss der allgemeinen Chemie, III. Aufl. (1899), S. 70.
[2] Z. B. Aequivalentvolumkurve d. period. Systems, *W. Borchers* 1904.

müsse denselben Effekt hervorbringen, wie die gewöhnlich verwendeten chemischen Oxydationsmittel, $KMnO_4$, CrO_3, HNO_3 usw. Man kann aber am Beispiel des Toluols leicht zeigen, dass die spezifische und charakteristische Reaktion des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs im Angriff der *Kernwasserstoffatome* besteht. Oxydiert man eine Suspension von Toluol in 2 n-Schwefelsäure an einer Anode aus PbO_2, Pt oder Graphit, so erhält man neben untergeordneten Mengen von Benzaldehyd *Toluchinon, Hydrochinon* und *Phenol*. Das Toluol wird nämlich zuerst in o- und p-Stelle zum Methyl hydroxyliert; o-Kresol wird dann weiter oxydiert zu Toluhydrochinon und Toluchinon, p-Kresol aber wird oxydiert zu p-Oxybenzaldehyd, der seinerseits nach *Dakin* unter Bildung von Ameisensäure Hydrochinon und daneben etwas Phenol liefert. Die Serie der verschiedenen Oxydationsprodukte lässt sich durch folgendes Schema darstellen:



12. Otto Scheuer (Paris). — *Atomgewichtsbestimmung von Silber, Schwefel und Chlor.*

Die verlässliche Kenntnis der Atomgewichte von Ag, S und Cl ist von fundamentaler Bedeutung. Ihre Bestimmung wurde durch die Synthese von Silbersulfat und dessen darauffolgende Umwandlung in Chlorsilber durchgeführt.

Dabei kamen die von Th. W. *Richards* und seinen Mitarbeitern gewonnenen Erfahrungen für die Herstellung reinen Silbers aus Silbernitrat, von Silbersulfat und -Chlorid in Anwendung.

Eine bekannte Menge reinen Silbers wurde in einem völlig geschlossenen und evakuierten Apparat mit durch fraktionierte Vakuumdestillationen gereinigter Schwefelsäure in der Hitze in Silbersulfat verwandelt. Das gesamte entstehende SO_2 wurde mit flüssiger Luft in einem Verflüssiger kondensiert, der leer und mit dem flüssigen Gas gefüllt zur Wägung gelangte.

Die Sulfatlösung wurde dann in ihrem Quarzgefäss eingetrocknet und das trockene Sulfat in einem SO_3 — Luftstrome geschmolzen und hierauf unter Lichtausschluss gewogen. Dann wurde das Sulfat in einem HCl-strom geschmolzen und in Chlorid übergeführt, das ebenfalls gewogen wurde.

Aus den gewogenen Mengen von Ag_1 SO_2, Ag_2 SO_4 u. Ag Cl lassen sich die gesuchten Atomgewichte, auf Sauerstoff als Basis bezogen, in einfacher Weise berechnen, nach:

$Ag_2SO_4 - Ag_2 - SO_2 = O_2$; $Ag = 16 \times Ag$ gr. : O gr. (gr. = Gramme.)
$2AgCl - Ag_2 = Cl_2$; $Cl = 16 \times Cl$ gr. : O gr., etc.

In fünf Synthesen ergaben sich folgende Resulate:

				Atomgewichte		
Ag	SO_2	Ag_2SO_4	AgCl	Ag	S	Cl
8,63592	2,56427	12,48100	11,47436	107,8807	32,0662	35,4581
5,99316	1,77946	8,66142	7,96296	107,8877	32,0670	35,4600
10,21124	3,03204	14,75768	13,56757	107,8842	32,0685	35,4604
8,96085	2,66050	12,95023	11,90590	107,8905	32,0660	35,4590
9,70232	2,88105	14,02239	12,89159	107,8770	32,0670	35,4602
			Mittel:	107,8840	32,0665	35,4595

Da die 4. Dezimale jedenfalls unsicher ist, wird man die abgerundeten Werte bei S = 32·067 und Cl = 35·460 verwenden.

Ag = 107,8840 S = 32,067 Cl = 35,460