

Sektion für Chemie und chemische Technologie

Autor(en): [s.n.]

Objekttyp: **AssociationNews**

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

Band (Jahr): **99 (1917)**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

4. Sektion für Chemie und chemische Technologie

Zugleich Versammlung der schweizerischen chemischen
Gesellschaft

Dienstag, den 11. September 1917.

Einführender: Prof. Dr. E. BOSSHARD (Zürich).

Präsident: Prof. Dr. P.-A. GUYE (Genève).

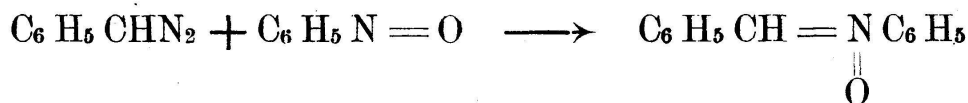
Sekretär: Dr. E. BRINER (Genève).

1. H. STAUDINGER (Zürich), nach Versuchen von Herrn Dipl.
Ing. K. MIESCHER (Zürich). — *Nitrone und Nitrene*.

Als Nitrone bezeichnet Pfeiffer Körper von der allgemeinen

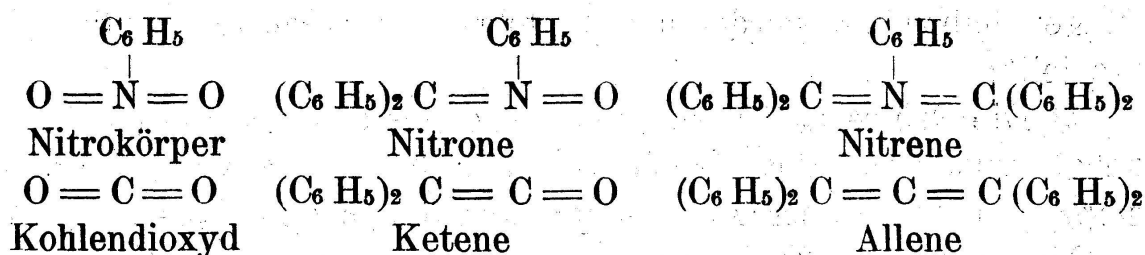
Zusammenstellung $\begin{matrix} R \\ R_2 \end{matrix} \rangle NO$. Im Anschluss an seine Arbeiten über

Azoxyverbindungen hatte Angeli schon früher für die Stickstoffäther der Oxime eine ähnliche Formulierung vorgeschlagen. Diese Körper sind nun, wie Versuche von Herrn Miescher zeigten, durch Einwirkung von aliphatisch-aromatischen Diazoverbindungen auf Nitrosokörper leicht zugänglich. So wurde z. B. aus Phenyldiazomethan und Nitrosobenzol ein mit dem Reaktionsprodukt aus Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin identischer Körper erhalten.



Dass diesen Körpern wirklich die Nitronformel zukommt, konnte dadurch bewiesen werden, dass 1 und 2 Moleküle Diphenylketen angelagert werden konnten, dass also 2 Doppelbindungen vorhanden sind.

Die Anlagerungsprodukte der Nitrone an 1 Molekül Diphenylketen verhalten sich wie β -Laktone; sie verlieren beim Erhitzen Kohlendioxyd und gehen in neue Körper über, die als Nitrene bezeichnet wurden. Die Nitrene und Nitrone stehen zu den Nitro-körpern in derselben Beziehung wie die Allene und Ketene zum Kohlendioxyd, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Die Reaktionen der Nitrone und Nitrene können hier nicht weiter besprochen werden; es sei hier nur darauf aufmerksam gemacht, dass die Nitrone wie die Ketene reaktionsfähiger sind als die andern Verbindungen.

Die wichtigste Frage der Arbeit war zu prüfen, ob sich an die Nitrene ebenfalls zwei Moleküle Diphenylketen anlagern; so sollte man zu Körpern kommen, deren Stickstoffatom mit seinen 5 Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, Verbindungen, die nach den Wernerschen Anschauungen nicht existieren sollten. Diese Körper liessen sich nicht herstellen; die Nitrene lagern nur 1 Molekül Diphenylketen an.

2. E. BAUR (Zürich). — *Über einseitige chemische Gleichgewichte.*

(Entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe.)

3. W. D. TREADWELL (Zürich). — *Ein Beitrag zur Berechnung von Gasgleichgewichten.*

Durch die van't Hoff'sche Gleichung $\ln K + a = - \int \frac{Q}{RT^2}$

wird die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion nicht ihrem absoluten Werte nach, sondern nur bis auf die additive Konstante a von der Wärmetönung Q bestimmt. Die klassische Thermodynamik lässt die Konstante a für jeden Aggregatzustand unbestimmt.

Das Nernst'sche Wärmethorem fixiert die gesuchte Konstante a_f für homogene feste und flüssige Stoffe ganz allgemein durch: $a_f = 0$. Nun lässt sich durch $F_f(p, T) + a_f = F_g(p, T) + a_g$ das Gleichgewicht eines festen oder flüssigen homogenen Stoffes mit seinem Dampf darstellen. Die Funktionen F_f und F_g liefert die klassische Thermodynamik; a_f ist nach Nernst = 0. Und somit ist auch a_g die Konstante für den gasförmigen Zustand bestimmt. Das ist im Prinzip der Weg, den Nernst und Planck einge-

schlagen haben. Es werden nun die folgenden neuen Betrachtungen angestellt:

a) Die Grösse a_g ist für jedes reale Gas eine charakteristische Energiekonstante. Ihre Ableitung gelingt bei hinreichend tiefer Temperatur in grosser Annäherung direkt aus den Eigenschaften der Gasphase, ohne Zuziehung des Nernstschen Wärmethorems.

So wird für die Konstante gefunden $a_g = R \ln p - C_p \ln T + \frac{r_0}{T}$ ¹.

b) Es bedeute A die Druckarbeit, welche gewinnbar ist bei der isotherm reversibeln Expansion eines anfänglich gesättigten Dampfes bis zum Gasdruck O. Absoluter Betrag der Druckarbeit. Es zeigt sich, dass dem Gasdruck O eine sehr kleine aber ganz bestimmte und von der Temperatur unabhängige Konzentration entspricht. Bei Kenntnis von a_g lässt sich diese Grenzkonzentration berechnen. Die Dampfspannungskurven homogener Stoffe zeigen nun übereinstimmend, dass A mit sinkender Temperatur auf einen verschwindend kleinen Wert hin konvergiert. Bezeichnet ferner r die Verdampfungswärme so ist wiederum aus dem Verhalten der Dampfspannungskurven und mit Berücksichtigung

von a) zu schliessen: $\lim \frac{A}{r} = 0$ für $T = 0$. Dies führt ander-

seits für die feste und flüssige Phase zu $\lim \frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0$.

$\lim \frac{A}{r} = 0$ ist also ein dem Nernstschen Theorem analoges Grenzgesetz für den Dampfzustand.

c) Die beobachtete Energiekonstante a_g kann als ein gewisses Mass für die Abweichungen vom idealen Zustand angesehen werden. Im Zusammenhang damit wird die Bedeutung einer Berechnung der idealen Dampfspannungskurve betont.

4. Hans Ed. FIERZ-DAVID (Zürich). — *Einige Notizen über die Möglichkeit einer rein schweizerischen Teer- und Teerfarbenindustrie.*

Der Vortragende zeigt an Hand von statistischen Daten, dass die 30,000 Tonnen Gasteer, welche die schweizerischen Gaswerke

¹ Festschr. der Naturforsch. Gesellschaft Zürich, S. 378 (1917); Zeitschr. Elektrochem. 23 270 (1917).

jährlich erzeugen, es ermöglichen, die ganze schweizerische Farbenindustrie mit genügend Naphtalin und Benzol zu versehen. Diese Mengen sind für Naphtalin 1500 Tonnen, für Benzol 450 Tonnen. Die Menge des im Teer enthaltenen Phenols (75 Tonnen) und Anthracen (30 Tonnen) genügen nicht. Durch Verkokung einer gewissen Menge Steinkohle unter Gewinnung von Koks, Gas, Teer und Ammoniakwasser liesse sich aber leicht genügend Teer gewinnen. Der erhaltene Koks würde dabei einfach einen Teil der 500,000 Tonnen des importierten Koks ersetzen.

Weniger günstig als dieser quantitative Befund stellt sich der finanzielle Teil. Die Produkte, welche man aus dem Teer gewinnt, sind so billig (Naphtalin 12 Rp., Benzol 35 Rp.), dass eine selbständige Industrie nicht bestehen könnte. Dagegen sollte es nach Ansicht des Vortragenden möglich sein, innerhalb der bestehenden Organisation der schweizerischen Farbenfabriken alle Naphtalin- und Benzolprodukte zu erzeugen; allerdings ohne nennenswerten Nutzen. Dafür wären aber die schweizerischen Betriebe von ihrer ausländischen Konkurrenz völlig unabhängig.

5. E. BOSSHARD (Zürich). — *Rohstoffe für die schweizerische chemische Industrie in der Kriegszeit.*

Der notwendigste Bedarf an Salpetersäure kann durch die Luftsalpeterwerke in Chippis und Bodio gedeckt werden. Die Gewinnung aus Ammoniak kommt hier nicht in Betracht. Ammoniak aus Kalkstickstoff ist dazu zu unrein; die übrigen synthetischen Darstellungsverfahren sind zu kostspielig oder zu wenig betriebssicher. Zu versuchen wäre die Gewinnung von Ammoniak aus Torf bei der Vergasung nach Mond oder Frank und Caro. Eine grössere Anlage zur Verarbeitung von Gaswasser auf Ammoniumsulfat kam in Betrieb.

Der Mangel an brauchbarem Pyrit führte zu Versuchen, Schwefelsäure aus Gips darzustellen. Diese sind noch nicht abgeschlossen.

Calciumcarbid, das namentlich auch als Rohstoff zur Gewinnung von Alkohol, Essigsäure, Aceton usf. dienen soll, wird in steigendem Masse in einer ganzen Anzahl von Neuanlagen erzeugt. Der bei der Schmelze entstehende lästige Rauch kann durch Verwendung „geschlossener“ Schmelzöfen, durch Wasch- und Filtervorrichtungen, sowie durch elektrostatische Entstäubung der Abgase vermieden werden.

Zur Verarbeitung des Steinkohlenteers sind eine Reihe von Anlagen errichtet worden, die aber den Bedarf an Destillaten nicht zu decken vermögen. Daher wird die Abscheidung von Benzol und Toluol aus Steinkohlengas nach einem neuen Verfahren von G. Darier in zwei Gaswerken eingerichtet.

6. E. MISSLIN (Zürich). — *Über Lichtechtheit und Konstitution von Azofarbstoffen.*

Auf Grund systematisch durchgeführter Belichtungsversuche werden bei einigen Azofarbstoffklassen unverkennbare, wenn auch nicht eindeutige Beziehungen zwischen Konstitution und Lichtechtheit abgeleitet.

Monoazofarbstoffe aus β -Naphtholsulfosäuren sind im allgemeinen weniger lichtecht als jene aus α -Naphtholsulfosäuren, vorausgesetzt, dass N_2 in ortho zu α -OH eintritt. Die Sulfogruppe in ortho-peri zu N_2 bei den β -Naphtholsulfosäure-Kombinationen und in ortho-peri zur α -OH bei den α -Naphtholsulfosäure-Kombinationen erhöht die Lichtechtheit. Ersatz der SO_3H im letzteren Fall durch OH (Peridioxynaphthalinsulfosäuren) steigert die Lichtechtheit; sie wird jedoch wieder vermindert bei Verwendung basisch substituierter Diazo-Komponenten. Ersatz dieser zweiten OH in den Peridioxynaphthalinsulfosäuren durch NH_2 (Periamidonaphtholsulfosäuren, alkalisch kombiniert) bewirkt Verminderung der Lichtechtheit. Acylierung der NH_2 hebt den schädigenden Einfluss der NH_2 wieder auf.

Monoazofarbstoffe aus α -Naphthylaminsulfosäuren, gleichgültig ob Kuppelung in ortho oder para zu NH_2 , sind im allgemeinen nicht so lichtecht wie die β -Naphthylaminsulfosäure-Kombinationen. Diazo-Komponenten in ortho zu NH_2 negativ substituiert, erhöhen die Lichtechtheit. Sie wird zusehends gesteigert, wenn die β -Naphthylaminsulfosäuren in ortho-peri zu N_2 durch OH substituiert sind (saure Kombinationen von 2·8 Amidonaphtholsulfosäuren).

Sekundäre Disazofarbstoffe (auf Baumwolle untersucht) mit 2·5·7 Amidonaphtholsulfosäure als Schlussazokomponente werden lichtechter durch Acylieren der freien Amidogruppe, oder durch Einführung negativer Substituenten in ortho zu NH_2 in der Anfangsdiazokomponente, oder durch Verwendung von Periamidonaphtholsulfosäuren als erste Diazo-Komponente, oder unter Zuhilfenahme sauer kombinierter 1·5 Amidonaphtholderivate als Zwischenkomponente. — Erhöhung der Lichtechtheit tritt ausserdem ein beim

Einschalten weiter diazotierbarer, auxochromloser Zwischenkomponenten (Trisazofarbstoffe).

Die Versuche werden fortgesetzt. Das praktische Resultat solcher Überlegungen war die Synthese äusserst lichtechter Azofarbstoffe.

7. J. V. DUBSKY. — *Elektrische Verbrennungsöfen für die Mikroelementaranalyse* (experimentell ausgeführt von Charles Gränacher und Ferd. Blumer).

Vorgeführt wurden elektrische Verbrennungsöfen verschiedener Konstruktion. Die Firma Heraeus & Co., Hanau a. M., konstruierte nach speziellen Angaben einen Ofen mit Platindraht als Heizwiderstand, der die bekannten Vorzüge einer gleichmässigen Erwärmung und der genauen Regulierbarkeit der Temperatur zeigt. Der mittlere Stromverbrauch beträgt 7,5 Ampère Volt 110; der Preis des Ofens beträgt 320 Franken (375 Mark), die 18 g Platindraht nicht eingerechnet!

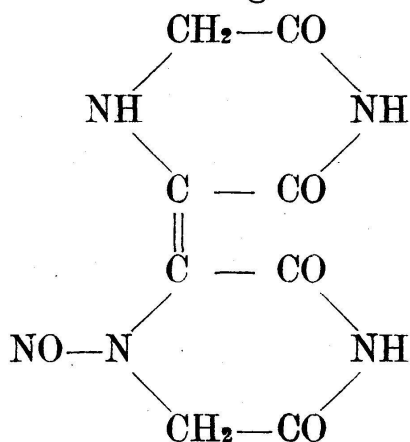
Experimentell vorgeführt werden zwei eigens von dem Vortragenden konstruierte Öfen mit Chromnickeldraht als Heizwiderstand von 0,4 mm Dicke. Als Heizrohr dient ein Quarzrohr von je 15 bzw. 25 cm Länge und der lichten Weite 16 mm; der aufgewickelte Chromnickeldraht (2,5 m bis 4 m Länge) wird mit Wasserglas, später mit einem Kitt aus Wasserglas, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd und Asbestpulver isoliert und nach dem Trocknen mit Asbestpapier das Heizrohr umhüllt. Als Mantelröhren dienen Porzellanröhren, Asbeströhren mit Infusorienerde als Isoliermaterial.

Besondere Vorzüge bieten Heizöfen mit in der Hälfte abnehmbaren Mantelröhren. Zwei solcher Öfen werden vorgeführt; der eine ist konstruiert von der Firma Bachmann & Kleiner (Oerlikon bei Zürich). Auf das Quarzrohr ist der Chromnickeldraht aufgewickelt und mit Asbestfaden isoliert, das unwickelte Quarzrohr direkt mit einer Asbestlage umhüllt. Der aufklappbare Eisenblechmantel zeigt eine Fütterung aus dem sogenannten Diatomith, einer leichten, vorzüglichen Isoliermasse aus Kieselgur. Der Ersatz der Heizwicklung ist leicht und billig. Der Stromverbrauch für beide Öfen beträgt 7,2 Ampère Volt 110. Der Preis des Ofens beträgt zirka 75 Franken; der Preis einer erneuten Umwicklung 3 bis 4 Franken.

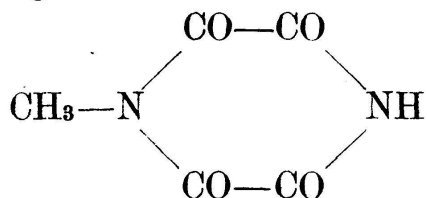
Vorgeführt werden gleichzeitig die absolut konstanten Absorptionsapparate, nach Ferd. Blumers Vorschlag konstruiert.

8. J. V. DUBSKY (Zürich). — *Zur Kenntnis der Diketopiperazine.*

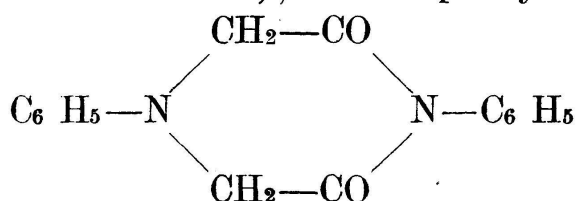
Das Nitroiminodiacetimid geht beim Kochen mit Wasser über in eine blaue indigoide Verbindung:



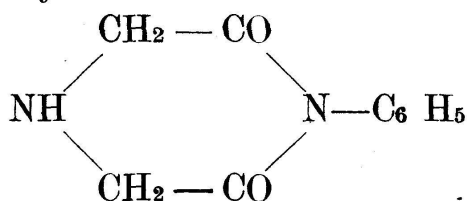
Das Methylimid gibt beim Nitrieren das Tetraketopiperazin



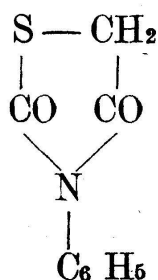
(J. Petters, Ferd. Blumer); das Diphenylimid



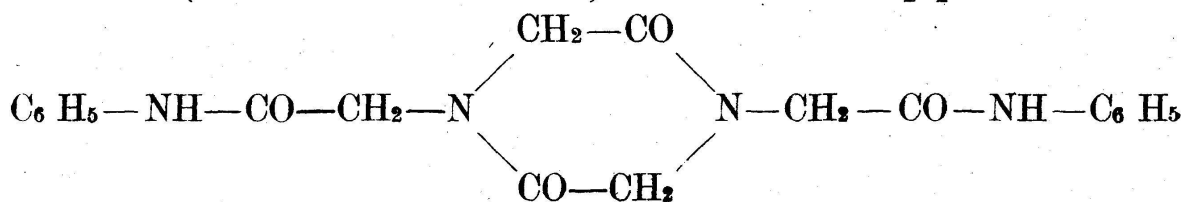
und das Tolyimid geben normale Nitroprodukte (M. Spritzmann).
Alle Versuche, dies Phenylimid



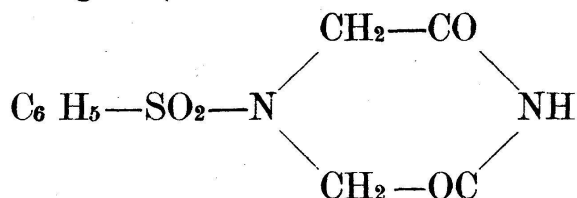
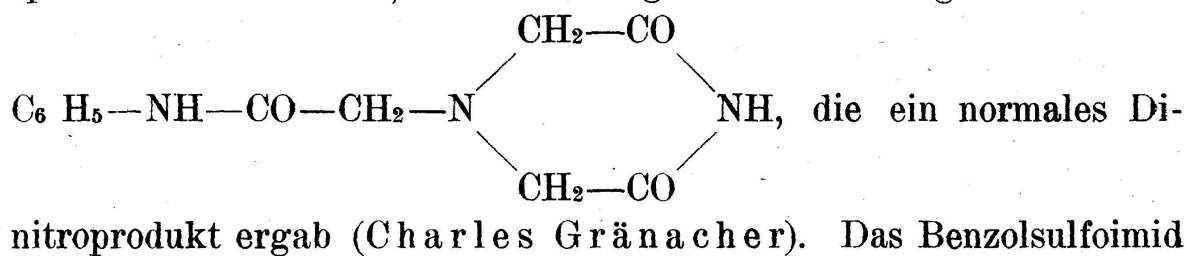
darzustellen, führten nicht zum Ziel. Anilin reagiert mit $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Cl}$ unter Bildung nur monoacylierter Produkte. Mit Phenylsenföl reagiert Chloressigsäureanhydrid unter Bildung dieser Verbindung



Die Einwirkung von $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ auf Anilin ergab die Base $\text{NH}(\text{CH}_2\text{—CO—NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und das Diketopiperazin:



Die Einwirkungsprodukte von Bromacetamid auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—CH}_2\text{—NH}_2$ sind: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—CH}_2\text{—N}(\text{CH}_2\text{—CO—NH}_2)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—CH}_2)_2\text{N—CH}_2\text{—CO—NH}_2$. Das Diamid spaltet leicht NH_3 ab, unter Bildung der Verbindung:



wird von kalter absoluter HNO_3 nicht angegriffen; in der Siedehitze entsteht das Tetraketopiperazin. Das Aethylimid gibt beim Nitrieren die Zerfallsprodukte des Tetraketopiperazins (Ferd. Blumer).

9. J. LIFSCHITZ (Zürich). — *Über Brechung bei Kolloiden.*

Um die Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad und optischen Eigenschaften bei kolloiden Lösungen festzustellen, ist es notwendig, zunächst Emulsoide zu studieren, bei denen der Einfluss der Teilchengestalt wegfällt und hohe Konzentrationen erreichbar sind. Als geeignete Beispiele erscheinen Schwefelsole und wässrige Lösungen fettsaurer Alkalien. Da bei derartigen Stoffen die eigentliche (konsumptive) Lichtabsorption durch die starke (konservative) Lichtzerstreuung überdeckt wird, wurde nicht das Absorptionsspektrum, sondern das Brechungsvermögen untersucht. Es zeigte sich, dass Dichte und Brechungsindex kolloiden Schwefels grösser sind als die von echt gelöstem, ein Maximum beider fand sich bei mittlerem Dispersitätsgrade der studierten, amikronischen Sole (bereitet nach Odén). Mit der Konzentration steigen Dichte und Brechung der Schwefelsole nur bis zu 10 % Gehalt linear, dann

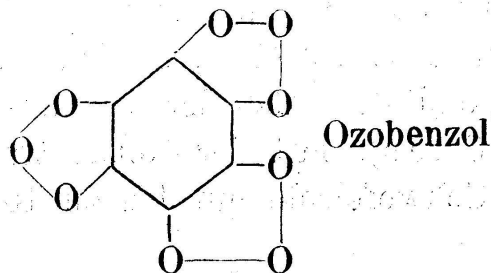
stärker an, während die echte Lösung in CS₂ stets lineares Ansteigen zeigt. Bemerkenswert ist, dass die spezifische Refraktion $\frac{1}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ oder $\frac{n - 1}{d}$ vom Dispersitätsgrad sehr wenig beeinflusst wird. Ebenso besitzen kolloide, fettsaure Alkalisalzlösungen in Wasser eine Molekularrefraktion, die praktisch genau der nach v. Auwers und Eisenlohr berechneten entspricht. Die alkoholischen, echten Lösungen derselben Salze zeigten gelegentlich Anomalien in optischer Hinsicht, die noch zu untersuchen sind.

Bestätigt es sich an weiteren Beispielen, dass die spezifische Refraktion, die gegen kleine, chemische Änderungen so empfindlich ist, vom Dispersitätsgrade unabhängig ist, so ist ein Kriterium gewonnen, das die konstitutiven und dispersoidchemischen Ursachen der Lichtabsorption, die ja mit dem Brechungsindex eng verknüpft ist, zu trennen gestatten wird und damit die langen, theoretischen Streitigkeiten über diesen Punkt experimentell zu lösen erlaubt.

10. A. STETTbacher (Zürich). — Chemische Sprengstoffmöglichkeiten.

Die Explosivkraft aller technischen Sprengmittel gründet sich auf chemische Umsetzungsenergie in Form von Oxydationswärme. Kohlenstoffwasserstoffverbindungen werden auf irgend eine Weise (Nitrierung) mit Sauerstoff beladen; allein selbst in dem günstigsten Falle, nämlich in demjenigen des Nitroglyzerins, werden nur etwa 43% der Verbrennungsenergie frei, die bei direkter Oxydation des zugrunde liegenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs ausgelöst würde. Die Salpetersäure ist darum ein stark energievermindernder Sprengstoffbildner. Bewirkt man die explosive Verbrennung mit flüssiger Luft, welche 85 bis 98% Sauerstoff enthält (Oxyliquit-Verfahren), so gelangt man bis zu 2200 Kalorien, während 1 kg Nitroglyzerin bloss deren 1600 liefert.

Neuerdings ist es der Experimentierkunst gelungen, Sauerstoff in der Form des Ozons nicht nur mechanisch, sondern chemisch an Kohlenwasserstoffe zu lagern. So liefert Benzol ein Triozonid von der Formel



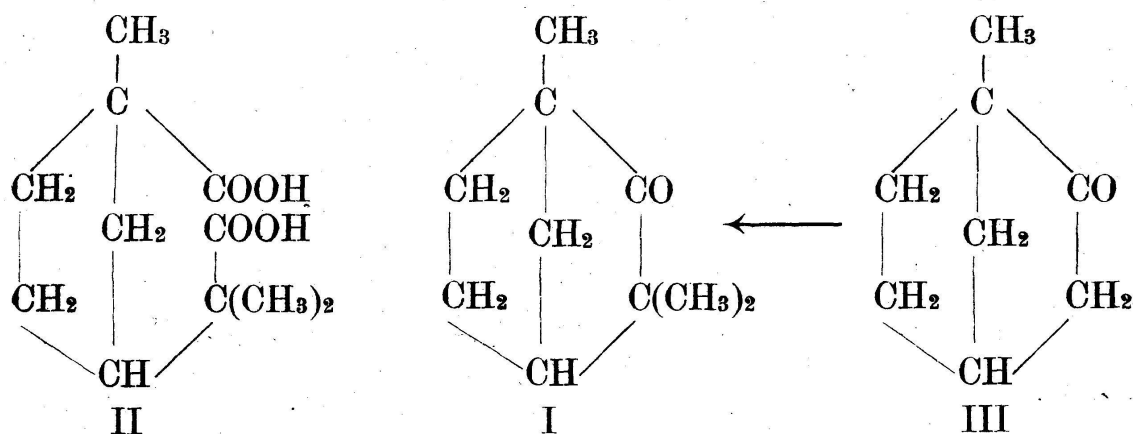
Diese Verbindung zerfällt unter beispielloser Explosion; die frei werdende Energie beträgt über 2000 Kalorien und die Zersetzungsgeschwindigkeit (Detonations-) ist die höchste unter allen bekannten Sprengstoffen.

Der energiereichste Sprengstoff liesse sich durch Veresterung des Glyzerins mit Chlorsäure verwirklichen. 1 kg Glyzeryltrichlorat müsste etwa 3000 Kalorien entwickeln, während der denkbar höchste Oxydationsbetrag von Wasserstoff und Ozon 4500 Kalorien erreichen würde. Diese Kraft ist indessen immer noch mehr als 200,000 mal kleiner als diejenige, die beim vollständigen Zerfall des Radiums langsam frei wird.

11. L. RUŽIČKA (Zürich). — *Über Campher und Fenchon.*

Die Konstitution des hauptsächlich von Wallach eingehend untersuchten Fenchons, des nächsten Verwandten des Camphers, ist infolge der Labilität seiner Umsetzungen noch nicht mit der nötigen Sicherheit festgestellt. Ich versuchte es daher synthetisch zu gewinnen unter Zugrundelegung der Semmlerschen Formel (I).

Bei der Destillation des Bleisalzes der aus einfachen Verbindungen stufenweise aufgebauten Homofenchonsäure (II) tritt keine Ketonbildung auf. Hingegen wurde durch zweimalige Methylierung des synthetisch gewonnenen Methyl-norcamphers (III) ein Keton erhalten, das mit dem natürlichen d + l-Fenchon in allen Eigenschaften identisch ist. Durch diese Totalsynthese ist die Richtigkeit der Semmlerschen Fenchonformel nachgewiesen.¹



Die Beziehungen zwischen Campher und Fenchon wurden vollständig aufgeklärt, da es mir gelang diese beiden Verbindungen nach der sogenannten „Camphenumlagerung“ über Methylborneol

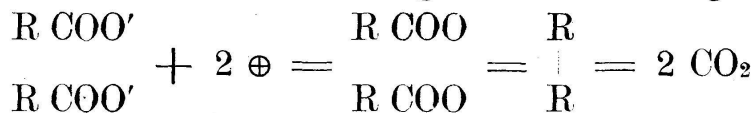
¹ Näheres s. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 50, 1362 (1917).

und Methylfenchylalkohol ineinander umzuwandeln.¹ Hiermit ist das Auftreten dieser Umlagerungsreaktion auch bei tertiären Alkoholen nachgewiesen, wodurch die Annahme der Zwischenbildung eines Tricyclens bei der Camphenumlagerung eine feste Stütze erhält.

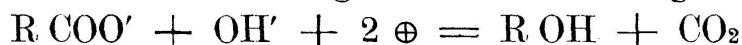
12. E. KRUMMENACHER (Basel). (Auf Anregung von Prof. Dr. Ft. FICHTER.) — *Theorie der elektrolytischen Kohlenwasserstoffsynthesen von H. Kolbe.*

Die beiden hauptsächlichsten Theorien zur Erklärung der Kolbeschen Synthesen sind die Jonentheorie und die Peroxydtheorie.

Nach der ersteren sind die Alkalisalze der aliphatischen Säuren dissoziiert. Die Anionen werden an der Anode entladen und reagieren miteinander nach folgender Gleichung:

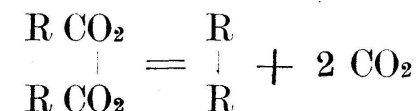


Sind in dem Elektrolyten gewisse anorganische Salze oder freies Alkali vorhanden, so werden gleichzeitig mit den org. Anionen Hydroxylionen entladen und reagieren unter Bildung von Alkoholen:



Nach der Peroxydtheorie von C. Schall bilden sich an der Anode zunächst Säureperoxyde, welche sekundär zerfallen unter Bildung von CO₂ und synthetischen Produkten.

Zur Stütze dieser Theorie sind von uns einige Peroxyde hergestellt worden. Bei der thermischen Zersetzung lieferten sie in der Tat Gase, welche mit denjenigen, welche bei der Elektrolyse der entsprechenden Säuren auftreten, bis auf kleine Abweichungen, identisch waren.

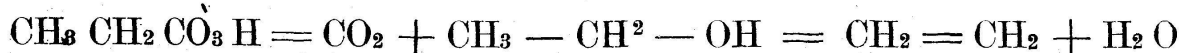


Peroxyd

Als primäre Produkte bei der Alkoholbildung treten vermutlich Persäuren auf, welche nach der Gleichung:



Wir zersetzten die Propionylpersäure und fanden, dass je nach den Versuchsbedingungen CO₂ und Aethylalkohol resp. Aethylen entstehen:



¹ Es wird darüber eingehend an anderem Orte berichtet.

Ähnliche Versuche sind schon von Clover und Houghton (Am. Chem. Journ. 32, 43; Zentralblatt 1904^{II} 764) ausgeführt worden, ohne dass die Autoren auf die grosse Ähnlichkeit mit den Kolbeschen Synthesen hingewiesen hätten.

Da die Peroxyde aus den Säuren nicht direkt darstellbar sind, muss angenommen werden, dass die Peroxydbildung bei der Elektrolyse über die Anhydridbildung verläuft. Die Persäuren können durch Hydrolyse aus den Peroxyden hervorgehen:



Die Peroxydtheorie bringt den Vorteil, dass die Kolbeschen Synthesen rein chemisch erklärt werden können, während die Jonentheorie auf verschiedene unkontrollierbare Annahmen aufgebaut ist.

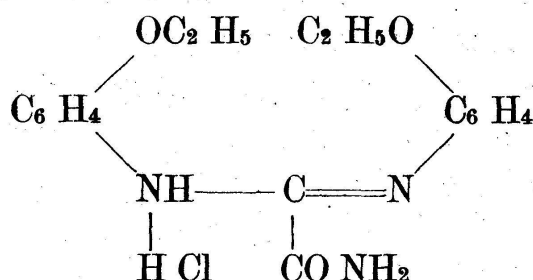
13. Karl SCHWEIZER (Winterthur). — *L'azote aminé et la fabrication de levures minérales.*

Les observations suivantes ont été faites en grand dans les usines de la maison Moskovits Moriés fa S. A. à Nagyvarad en Hongrie. Pour suivre la peptolyse au cours de la macération, on s'est servi de la méthode habituelle de Sørensen. Les résultats semblent démontrer un équilibre qui s'établit au cours de la macération et qui est de 0,018 kg d'azote aminé sur 100 l de moût. Entre les trois facteurs de macération, soit le nombre de Sørensen, le degré d'acidité et la teneur sacharométrique, on n'a pas pu constater des rapports directs. Pour savoir si la titration de Sørensen est aussi applicable pour le procédé de levures dites minérales, on l'a essayée avec du sulfate d'ammonium seul. Les résultats étaient suffisamment précis entre des concentrations de 5 à 0.5 0/0. La titration de Sørensen peut donc aussi servir pour contrôler cette nouvelle méthode de fermentation.

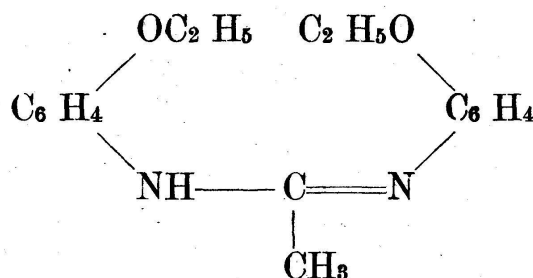
14. L. REUTTER DE ROSEMONT (Genève). — *Contribution à l'étude de l'aholocaine.* (Communication reçue par le président.)

En faisant réagir, en présence de 75 g de carbonate de plomb et de 100 g d'alcool, 32 g de thiocarbpénétidine sur 12 g de cyanure potassique, dissous dans 40 g d'eau, nous obtenons, après plusieurs heures de macération à 45°, une solution alcoolique, qui, versée dans de l'eau, se précipite en un dépôt blanc; celui-ci, repris par de l'éther, donne une solution qui, soumise à la cristalli-

La constitution correspondant à cette formule est donc la suivante



Cette substance, réduite par du sodium métallique ou par du bisulfite de soude, ne se transforme malheureusement pas en holo-caine, de sorte que nous n'avons pu obtenir ce dérivé de formule



15. L. ZEHNDER (Zurich). — *Constitution de l'atome de carbone (avec modèles).*

Le caractère entier des nombres représentant les poids atomiques et la conséquence qui en découle que l'atome d'hydrogène serait l'origine de tous les atomes ont été infirmés par les déterminations exactes des poids atomiques. Mais, d'après les mesures les plus récentes de Hö n i g s c h m i d et d'autres, le plomb pur de différentes provenances possède des poids atomiques différents suivant sa composition en isotopes (espèces d'atomes inséparables de poids atomique et de radioactivité différents). Comme, de plus, des molécules H_3 se trouvent dans les rayons canaux, nous concluons: Si tous les éléments se composeraient d'atomes ou de molécules identiques, il se pourrait bien que les hypothèses du poids atomique entier et de l'atome primitif soient valables. — Toutes les objections soulevées contre un éther universel constitué par des atomes élastiques et gravitants cessent d'être valables. Ici, dans notre système de soleil, autour de chaque atome, il y aurait une pression énorme de l'éther formant une enveloppe d'éther quasi solide (siège de l'énergie du point nul de N e r n s t). Mais tout en dehors, où ne s'exerce aucune pression de l'éther, les atomes primitifs, en raison de leurs chocs obéissant à la stabilité dynamique, se

réunissent en noyaux qui reçoivent ici une enveloppe d'éther et deviennent des atomes chimiques. — Le noyau de l'atome H, comme atome primitif, pourrait être, par exemple, une sphère élastique; il serait absolument stable, pourvu d'une enveloppe d'éther, il deviendrait l'atome H; 2 ou 3 de ces sphères réunies sont instables, ce serait les molécules H_2 et H_3 ; mais 4 sphères groupées en tétraèdre seraient très stables, formeraient le noyau de l'atome He qui, pourvu de l'enveloppe d'éther, deviendrait l'atome He, reconnu comme le constituant des éléments radioactifs. — 3 noyaux de He (12 sphères) formant un groupement stable cristallin, donnent le noyau atomique C, sorte de colonne à 4 faces en forme de grappe avec 2 angles d'arêtes à 60° ; pourvu de l'enveloppe d'éther, cet édifice serait l'atome de C. En raison de la forme en grappe, le groupement des atomes de C ne peut se faire qu'avec des déplacements, en sorte que chaque sphère primitive s'engrène dans la cavité formée par 3 sphères de l'atome voisin. A l'aide de modèles, il est montré comment les diverses formes cristallines du carbone, les corps gras, les corps aromatiques et les hydrates de carbone doivent prendre naissance.

16. P. SCHLÄPFER (Zürich). — *Mitteilungen über schweizerische Kohlen.*

Die schweizerischen Kohlenvorkommen sind bis heute in chemischer Hinsicht noch nicht systematisch durchforscht worden. Deshalb wurden von mir derartige Untersuchungen wieder aufgenommen.

Die schweizerischen Kohlen gehören dem Diluvium, dem Tertiär, dem Mesozoikum und dem Karbon an.

Die diluvialen Kohlen gleichen in chemischer Hinsicht den Torfen vollkommen. Sie sind bergfeucht rotbraun, nach dem Trocknen dunkler und rissig. Die chemische Zusammensetzung ist eine sehr gleichmässige. Der Wassergehalt beträgt bergfeucht 60—70 %, trocken zirka 15 %. Die Reinkohle enthält 58—65 % Kohlenstoff. Die Verbrennungswärme derselben beträgt 5600 bis 6200 W. E.

Die schweizerischen Tertiärkohlen sind schwarz, der Bruch ist muschelrig oder würfelig. Charakteristisch für diese Kohle ist der hohe Gehalt an organisch gebundenem Schwefel (bis zu 10 %). Der Kohlenstoffgehalt der Reinkohlen beträgt 68—80 %, die Ver-

brennungswärme 6600—8100 W. E. Die Tertiärkohlen geben alle Braunkohlenreaktionen. Gewisse Tertiärkohlen sind bituminöse Kohlen mit hohem Wasserstoffgehalt.

Die mesozoischen Kohlen sind schwarz gefärbt. Chemisch verhalten sie sich ähnlich wie Steinkohlen. Der Kohlenstoffgehalt der reinen Kohle beträgt 80—87 %, die Verbrennungswärme 7900 bis 8750 W. E. Besonders interessant ist das Kohlevorkommen von Boltigen. Bei diesem Vorkommen versagen alle Braunkohlenreaktionen. Es handelt sich um eine schwefelreiche Fettkohle.

Das Karbon im Wallis enthält ausschliesslich Anthrazite von ganz abnormem Charakter; sie sind kohlenstoffreich, sehr arm an Wasserstoff, währenddem der Sauerstoffgehalt gewöhnlich gleich demjenigen normaler Anthrazite sein kann. Meine neuesten Untersuchungen zeigten aber, dass der Sauerstoffgehalt der Walliser Karbonkohlen ganz abnorm hohe Werte erreichen kann (bis 9 %). Der Gasgehalt steigt dann bis auf 20 % und die Verbrennungswärme der Reinkohlen sinkt bis gegen 7000 W. E. herunter; sie übersteigt 8000 W. E. selten. Die Anthrazite sind fast immer aschenreich. Die Asche ist im Kohlenmaterial sehr fein verteilt. Viele Anthrazite haben graphitisches Aussehen. Sie leiten auch den elektrischen Strom, verhalten sich chemisch aber durchaus nicht wie Graphit. Meine diesbezüglichen Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Kenntnisse über die Natur des graphitischen Kohlenstoffs noch sehr unvollständige sind.

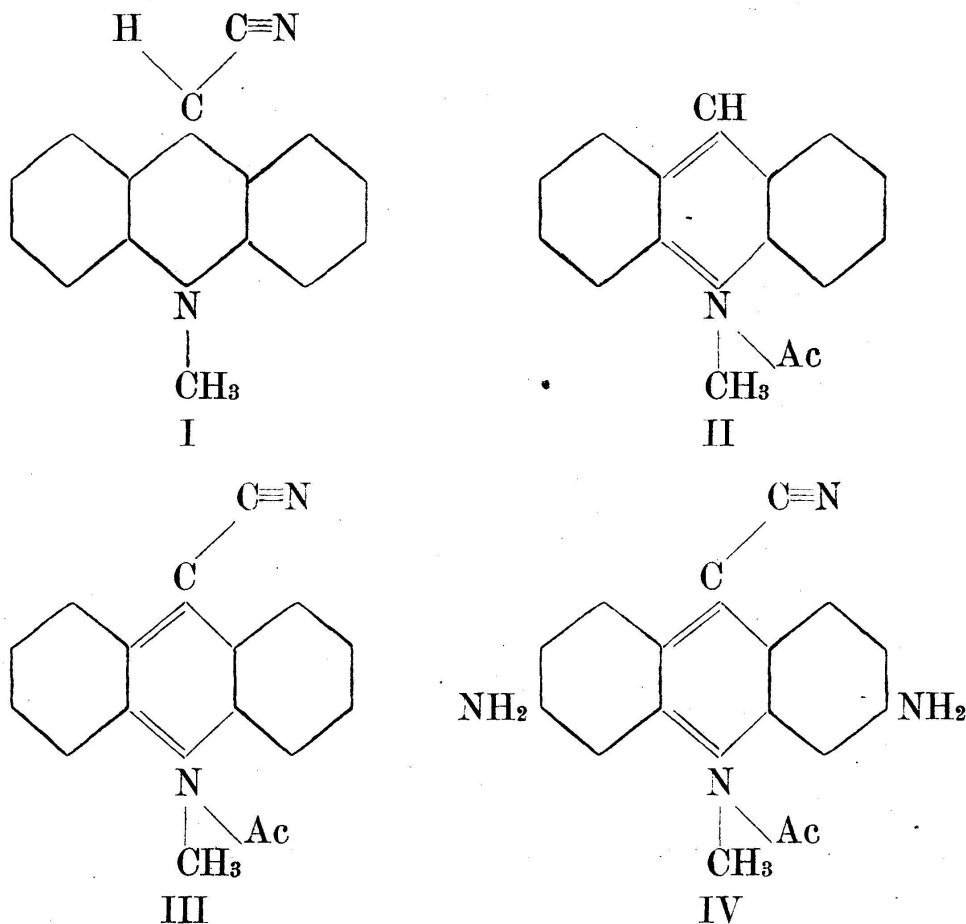
17. Ph.-A. GUYE et E. MOLES (Genève). — *Nouvelles recherches sur l'anomalie de Hinrichs.*

Les auteurs ont étudié une vingtaine de séries de déterminations récentes de poids atomiques par les méthodes classiques et ont constaté que ces déterminations présentent l'anomalie de Hinrichs à des degrés plus ou moins accentués; l'amplitude de l'anomalie est en moyenne de l'ordre de 1:20,000. Par contre, les déterminations chimiques et physico-chimiques modernes, toutes caractérisées par des pesées dans le vide, ne présentent pas cette anomalie. Les auteurs en concluent que celle-ci est due aux phénomènes de condensation superficielle qui se produisent sur les corps solides pesés dans l'air: les surfaces métalliques se recouvrent d'une mince pellicule aqueuse; les substances en poudre condensent de l'air. Les auteurs décrivent quelques expériences qui confirment

cette manière de voir et les conduisent à retrouver, *a priori* l'ordre de grandeur de 1:20,000 comme mesure de l'amplitude de l'anomalie de Hinrichs. Ils insistent sur la nécessité de renoncer à l'avenir aux pesées exécutées dans l'air pour toutes les déterminations de poids atomiques; ils recommandent de leur substituer les pesées dans des récipients vides d'air qui caractérisent les méthodes modernes.

18. F. KEHRMANN und Maurice SANDOZ. — *Über Phen-cyanazonium.*

Aus dem von A. Kaufmann¹ vor einigen Jahren beschriebenen Leucocyanid (F. I), welches durch Einwirkung von Cyanwasserstoff aus N-Methyl-acridinium-Salz entsteht, (F. II)



erhält man durch Oxydation mit Luft-Sauerstoff in Eisessiglösung oder auch mittels anderer Oxydationsmittel das Chromogen der Formel III, welches dem von P. Ehrlich und L. Benda² entdeckten safraninähnlichen Cyan-Trypflavin (F. IV) zugrunde liegt.

¹ A. Kaufmann und A. Albertini. Berichte 42, 2004, 3776 (1909).

² Berichte 46, 1931 (1913).

Diese als Phen-cy-azonium-Verbindungen bezeichneten Salze gleichen in hohem Masse den Chromogenen der Safranine, den Phenazonium-Verbindungen, geben aber im Gegensatz zu diesen mit Säuren nur eine einzige Salzreihe, was davon herrührt, dass die Gruppe $\equiv\text{C}—\text{C}\equiv\text{N}$ im Gegensatz zu $\equiv\text{N}$ nicht zur Addition von Säuremolekeln befähigt ist.

Was den sonstigen Inhalt der Mitteilung betrifft, so wird auf eine demnächst in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft erscheinende Veröffentlichung hingewiesen.