

lässt, so ist es nicht ausgeschlossen, dass durch Combination der beiden Verfahren das Problem lösbar ist. Es ist hierbei nur noch der Fall in Betracht zu ziehen, dass die Menge an Phenol mehr als 10 Proc. beträgt, in welchem Falle das Verfahren von Raschig nicht mehr angewendet werden kann. Es dürfte sich dann empfehlen, entweder eine bestimmte Menge reines Metakresol, oder eine genügende Menge eines Kresolgemisches, das frei von Metakresol ist (event. aus den Toluidinen hergestellt) vorher zuzusetzen, in welchem letzterem Falle die Menge des Zusatzes nicht bekannt sein muss, oder endlich eine bestimmte Menge eines Kresolgemisches, dessen Gehalt an Metakresol bekannt ist, hinzuzufügen, bis der Gehalt an Phenol unter 10 Proc. herabgedrückt ist. Die für die Nitrirung eventuell erforderliche vollständige Homogenität des Gemisches könnte man durch bei schwachem Erwärmen eintretende Schmelzung erreichen.

Auf diese Weise würde es meiner Meinung nach auch möglich sein, das Verfahren von Raschig auch in jenen selten vorkommenden Fällen anzuwenden, wo die Menge des im ursprünglichen Gemische vorhandenen Phenols so beträchtlich ist, dass das Verfahren derzeit nicht anwendbar erscheint.

Interessant in mehrfacher Hinsicht ist auch die von Raschig gemachte Angabe, dass das vorhandene Ortho- und Parakresol bei der Nitrirung in der Siedehitze und bei Gegenwart von Salpetersäureüberschuss vollständig zu Oxalsäure verbrennen. Es ist hierbei aber nicht angegeben, ob die Oxydation zu Oxalsäure thatsächlich quantitativ verläuft, woraus sich wieder sowohl in theoretischer wie in praktischer Hinsicht eine Anzahl von Schlüssen ziehen liesse.

Bericht über die 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Aachen.

IV.

Abtheilung: Chemie.

Sitzung am Dienstag den 18. September.
Vorsitzender J. H. van't Hoff. — Professor Abegg (Breslau) sprach

Ueber das Ammoniak und seine Complexe.

Vortragender hat vor Kurzem in Gemeinschaft mit Bodländer den Begriff der Elektroaffinität definiert und damit ein neues Princip der chemischen Systematik geschaffen, welches in vielen Fällen gestattet, Affinitätsgrößen zahlenmässig festzulegen. Nach Le Blanc schreibt man den Ionen eines in verdünnter wässriger Lösung befindlichen,

also dissociirten Elektrolyten eine gewisse, für jedes Ion individuelle Haftintensität zu, also einen Widerstand gegen ihre elektrische Entladung bez. eine Fähigkeit, ihre elektrische Ladung festzuhalten. Zur Überwindung dieser Haftintensität ist eine für jeden Fall typische elektromotorische Kraft erforderlich. Die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten entspricht dieser Haftintensität. — Abegg und Bodländer denken sich die freien Ionen als Verbindungen, deren einer Bestandtheil als Ersatz für das bei der Dissociation abgetrennte Ion das Elektron \oplus oder \ominus bildet, wobei zwischen \oplus und \ominus kein wesentlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied anzunehmen ist, so dass man die relative Neigung zur Ionenbildung auch als Grad der Verwandtschaft zum Elektron bezeichnen kann. Die freie Energie der Verbindungen der Ionen mit dem Elektron gestattet, da sie ein Maass der jeweiligen Haftintensität ist, eine zahlenmässige Angabe. Bei der Messung der Haftintensität ist $H = O$ und es bedarf nur der Feststellung der Zersetzungspunkte der einzelnen Ionen, um die jeweilige Elektroaffinität zu erfahren. Da sich der numerischen Bestimmung der Zersetzungsspannungen oft Schwierigkeiten entgegenstellen, so haben Abegg und Bodländer nach anderen Methoden zur Messung der Elektroaffinität gesucht und eine solche ausser der Löslichkeit und dem Dissociationsgrad auch in der Neigung zur Complexbildung gefunden. Die chemische Energie metallischer Elemente steigt mit dem Atomvolumen, das bei den Alkalimetallen am grössten, kleiner bei den Erdalkalimetallen und am geringsten bei den Edelmetallen ist, woraus Abegg schliesst, „dass die elektrischen Ladungen an den grossen Atomvolumen der unedlen, also stark elektroaffinen Metalle viel besser haften als an den kleinen der edleren Metalle, da sie auf letzteren ein höheres Potential erhalten“. Erst wenn durch Aufnahme eines neutralen Bestandtheils, also durch Complexbildung, das geringe Atomvolumen der Edelmetalle eine Vergrösserung erfährt, kann es eine bedeutendere Menge Elektron binden. So wird die Neigung zur Complexbildung zu einem Maass der Elektroaffinität eines Radicals. Zu solchen Messungen eignen sich die complexen Ammoniumsalze. Es kommt hier darauf an, den Grad der Neigung der Kationen zur Ammoniakaddition zu bestimmen, was ausgeführt werden kann, indem zu Lösungen von bekanntem Ammoniakpartialdruck die betreffenden Metallsalze zugeben und jedesmal der nunmehrige Ammoniakpartialdruck gemessen wird. Die

beobachtete Dampfdruckerniedrigung kann ein Maass abgeben für das Additionsbestreben der Kationen gegen das Ammoniak.

Zur Ermittlung des Partialdruckes des Ammoniaks wird mit Hülfe eines bekannten, im Oettel'schen Voltameter entwickelten Volumen Knallgas aus einer gesättigten Ammoniaklösung Ammoniak in Gasform entwickelt und durch eine im „Leitfähigkeitsgefäss“ befindliche Menge titrirter Säure absorbiert, deren Leitfähigkeit vor und in gleichen Zeitabständen während der Absorption gemessen wurde. Die Menge des absorbierten Ammoniaks ist dann =

$$\frac{\text{Gemessenes Leitvermögen}}{\text{Gesamtabnahme des Leitvermögens}} \times \text{HCl-Titer,}$$

woraus sich der Ammoniakpartialdruck berechnen lässt; letzterer ist:

$$= \frac{\text{ccm NH}_3}{\text{ccm Knallgas}} \cdot P,$$

worin P den Druck bedeutet, unter dem das Gas vor dem Passiren der Säure steht.

Wurde nun durch Zugabe von Na OH die Concentration der OH-Ionen vermehrt, so fand naturgemäss eine Zurückdrängung der Dissociation statt, die sich in einer Erhöhung des Dampfdruckes kund gab, während ein Zusatz von NH_4 -Ionen in äquivalenter Menge wider Erwarten dies Verhalten nicht zeigte, ein Zeichen, dass die zugeführten NH_4 -Ionen einen Theil des gasförmig gelösten NH_3 addiren und Complexe bilden (Redner meint etwa $(\text{NH}_4)_2\text{NH}_3$).

Versuche mit Salzen mehrbasischer Säuren (Schwefelsäure, Weinsäure, Oxalsäure) ergaben im Gegensatz zu denen einbasischer Säuren, welche den Dampfdruck erniedrigen, beträchtliche Erhöhungen desselben. Eine Erklärung für dieses Verhalten weiss der Vortragende nicht zu geben.

Sowohl bei Zusatz einbasischer wie zweibasischer Ammonsalze steigen die Dampfdrucke durchweg mit zunehmender Elektroaffinität des Anions, eine Erscheinung, welche sich wohl durch die weitergehende Dissociation der Ammonsalze der stärkeren Säuren erklären lässt.

Demnächst wurde der Einfluss von Kalium- und Natrium-Ionen geprüft, welche als Chloride der Ammoniaklösung zugefügt wurden. Diese Ionen zeigten nur sehr geringe Neigung, mit NH_3 Complexe zu bilden, was aus der starken durch sie hervorgerufenen Dampfdruckerniedrigung hervorging.

In der gleichen Weise wurden Änderungen der Partialdrucke der Ammoniaklösung bei Zusatz von Chloriden der Erdalkalimetalle (Ba, Sr, Ca) sowie des Magnesiums festgestellt. Die gemessenen Dampfdrucke liegen ohne Ausnahme tiefer, als der des

NH_3 -Partialdruckes über der reinen NH_3 -Lösung. Hier tritt also die physikalische Wirkung des Salzzusatzes vor der Neigung der Metallionen zur Complexbildung mit NH_3 in den Hintergrund. Die Dampfdruckwerthe der Ba-, Sr-, Ca- und Mg-Lösung ergeben die Elektroaffinitätsreihenfolge dieser Metalle.

In der folgenden Tabelle bezeichnet V die Atomvolumina, von welchen nach Abegg und Bodländer wahrscheinlich die Neigung zur Complexbildung eine Function ist, A die beobachtete Dampfdruckerniedrigung:

	V	A
Ba	36.5	
Sr	34.9	1.6
Ca	25.4	9.5
Mg	13.9	11.5

Die Werthe von A zeigen, dass Sr dem Ba näher steht, als dem Ca.

Zu den Versuchen mit Chlorsilber wurden gesättigte ammoniakalische Lösungen des Salzes verwendet. Aus der beobachteten starken Tensionsänderung (— 1,39) konnte eine sehr weitgehende Complexbildung erschlossen werden. Als Leitfähigkeitsflüssigkeit diente $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäure. Das dem Silberion in chemischer wie physikalischer Hinsicht ganz ähnliche Cuproion zeigte auch bei der Dampfdruckdifferenz nach Zusatz von Kupferchlorür zur Ammoniaklösung eine sehr beträchtliche Erniedrigung. Die Untersuchungen über das Cupriion bestätigten die Voraussicht, dass dieses weniger elektropositiv sein müsse als das Cuproion. Bezüglich der Stellung des Cupriions in der Reihe der elektroaffinen Substanzen sprechen die Zersetzungsspannungen (Cu = — 0,34 Volt und Ag = — 0,78 Volt) für die Annahme, dass dasselbe zwischen Silber und dem einwerthigen Cuproion steht, dagegen leitet sich aus den Dampfdruckdaten ab, dass das Cupriion elektroaffiner ist als Silber. Also hat auch Silber ein grösseres Atomvolumen als Kupfer, woraus man auch die grössere Neigung des Kupfers (zweiwerthig) zur Complexbildung erklären könnte.

Die schliesslich angestellten Versuche mit Zink und Cadmium zeigten, dass beide Metalle einander sehr nahe stehen. Cadmium ist, der Neigung zur Complexbildung nach, nur wenig edler als Zink.

In der Sitzung am Donnerstag d. 20. September sprach Dr. Bredig (Leipzig)

Ueber die fermentativen Eigenschaften des Platins und anderer Metalle.

Über den wesentlichen Inhalt dieser Mittheilung ist bereits in dieser Zeitschrift

1900 S. 85/86 referirt worden. Hier sei noch hervorgehoben, dass die fermentativ wirkende Flüssigkeit, wie bereits erwähnt, als colloidale Lösung functionirt, also einen Mittelzustand zwischen festem Zustand und Lösung darstellt, sich demgemäss zwar filtriren lässt, aber der Theorie der Lösungen ebensowenig gehorcht, wie beispielsweise eine Eiweisslösung. Eingehendere Studien hat Vortragender neuerdings über die ebenfalls erwähnte Vergiftung der Fermentlösungen gemacht. Die für die Lösungen toxischen Substanzen sind in ihrer Wirkung graduell verschieden. Am stärksten wirken Blausäure, Jodcyan, Jod, Schwefelwasserstoff, Natriumthiosulfat, Kohlenoxyd, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Sublimat, dann folgen Brom, Schwefelkohlenstoff, Phosphor, Amylnitrit, salzsaures Hydroxylamin und Quecksilbercyanid; in dritter Reihe folgen salpetrige Säure, Anilin und Pyrogallol, die geringste toxische Wirkung bringen arsenige Säure und Nitrobenzol hervor. Chlorsaures Kalium stört die katalytische Wirkung der Lösungen nicht. — Im Wesentlichen wirken demnach solche Körper auf anorganische Fermentlösungen toxisch, die auch als Blutgifte functioniren. Doch zeigt das Beispiel des Kaliumchlorats, dass auch dem Organismus gegenüber stark giftig wirkende Substanzen die katalytische Lösung nicht irritiren.

Wie früher bereits erwähnt, „erholt“ sich eine vergiftete Lösung im Allgemeinen, wenn das Gift entfernt wird, wenn z. B. die Blausäure durch einen Luftstrom entfernt wird; sie gewinnt dadurch ihre Fähigkeit, katalytisch zu wirken, zurück. Nur nach Zugabe von Jod und Jodcyan, welche schon in enormen Verdünnungen lähmend wirken, tritt dauernder Verlust der katalytischen Fähigkeit auf.

Der Vortragende weist auf die Übereinstimmung seiner Beobachtungen mit den Desinfectionsversuchen von Paul und Krönig vom Standpunkte der Ionentheorie hin. Bei aller dieser so auffallenden Ähnlichkeit der Wirkungen von colloidalen Metalllösungen mit derjenigen von Fermenten will der Redner nicht etwa eine geheimnissvolle Beziehung zwischen diesen entdeckt haben, sondern macht ausdrücklich nur auf deren „Modellähnlichkeit“ aufmerksam. — Eine äusserst lebhafte Debatte schloss sich an den Vortrag, an der sich u. A. die Herren Prof. Dr. Schaer-Strassburg und Prof. Dr. Robert-Rostock theilnahmen.

Prof. Bodländer (Braunschweig) sprach Ueber Gleichgewichte zwischen Cupro- und Cupriionen.

Um zu erforschen, ob ein in verschiedenen Werthigkeiten auftretendes Metall in der Spannungsreihe verschiedene Stellungen einnimmt, je nachdem man seine Spannung gegen Ionen der einen oder der anderen Werthigkeit misst, wurde eine Kupferchlorurlösung von bestimmter Cuproionenconcentration hinsichtlich ihrer Spannung gegen Kupfer untersucht. Complicationen ergaben sich durch partielle hydrolytische Spaltung in Kupferhydroxydul und Salzsäure einerseits, andererseits durch theilweise Zersetzung in metallisches Kupfer und Kupferchlorid, wobei also aus 2 Cu^{++} neben 1 Metall 1 Cu^{+} entsteht. Gearbeitet wurde mit einer gesättigten Lösung und aus deren Concentration für Cu^{++} Ionen (ca. 0,0023 atomnorm.) und für Cu^{+} Ionen (ca. 0,0004 n) die Spannung der Cu-Ionen gegen Kupfer berechnet. Nimmt man die Spannung Wasserstoff: normal. Wasserstoffionen als Null an, so beträgt jene etwa — 0,24 Volt, also auf normale Concentration berechnet, annähernd — 0,43 Volt. Kupfer gegen normale Cu^{++} -Ionen hat dagegen eine Spannung von etwa — 0,34 Volt.

Es wurde nunmehr das Gleichgewicht von Kupfer mit Cu^{+} und Cu^{++} -Ionen festgestellt, wobei durch Zugabe von CuSO_4 der Gehalt der Lösung an Cupriionen wechselte. Es stellte sich heraus, dass dabei das Verhältniss: $(\text{Cu}^{+})^2 : \text{Cu}^{++}$ sich nicht veränderte, woraus geschlossen wird, dass einatomige Cuproionen vorliegen. Verschiedene Erscheinungen finden durch diese Beobachtung ihre Erklärung: so die Thatsache, dass Kupferoxydul beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure Cuprisulfat und Kupfer, und Cuprisalze bei Zusatz von Jodiden neben freiem Jod Kupferjodür bilden.

In der am 19. September abgehaltenen gemeinsamen Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe sprach Prof. Bakhuis-Roozeboom (Amsterdam)

Ueber die Bedeutung der Phasenregel.

Die Phasenregel lautet in der von Nernst in seiner „Theoretischen Chemie“ gegebenen Fassung: „Es bedarf mindestens des Zusammenbringens von n verschiedenen Molecül-gattungen, um ein aus n + 1 verschiedenen Phasen bestehendes vollständiges heterogenes Gleichgewicht aufbauen zu können.“ Als Phasen sind hierbei die in sich physikalisch

wie chemisch homogenen Complexe bezeichnet, aus welchen sich ein inhomogenes System zusammensetzt. Homogen heisst ein System, in welchem nur ein Aggregatzustand vorhanden ist, inhomogen ein solches, in welchem verschiedene in sich homogene Complexe, d. h. verschiedene Aggregatzustände, an einander grenzen. Zwischen den verschiedenen Phasen kann Gleichgewicht bestehen, d. h. die gegenseitigen Mengenverhältnisse der den einzelnen Phasen angehörenden Stoffe ändern sich gegenseitig nicht mehr, wobei dieses Gleichgewicht als ein kinetisches zu betrachten ist. Diese Phasenregel und die auf Grund derselben angestellten zahlreichen Forschungen lassen sich kurz als eine Anwendung der Energiegesetze, vornehmlich des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bezeichnen. Wegen der Einzelheiten muss auf den Originalwortlaut des Vortrages verwiesen werden, den Prof. Bakhuis-Roozeboom bei Wilhelm Engelmann in Leipzig hat im Druck erscheinen lassen. V.

Ueber die Theorie der Gasglühstrümpfe.

Von Dr. E. Baur.

Bekanntlich ist Auer von Welsbach nicht plötzlich auf die Entdeckung gestossen, dass eine gewisse Mischung von Thor- und Ceroyd durch eine besondere Lichtemission ausgezeichnet sei. Vielmehr machte er eine grosse Menge von Versuchen nach einem bestimmten System. Er suchte durch Mischen von Erden zu Körpern zu gelangen, deren Leuchtkraft in der Bunsenflamme grösser wäre, als die der Componenten. Hatte er gegründete Hoffnung, auf diesem Wege sein Ziel zu erreichen?

Versetzen wir uns in die Zeit vor der Auer'schen Erfindung. Es war bekannt, dass die Lichtaussendung der festen Körper mit der Temperatur zunimmt und dass nach dem Kirchhoff'schen Satze bei einer bestimmten Temperatur ein schwarzer Körper, wie z. B. Kohle, heller leuchten muss, als irgend ein nicht schwarzer. Im Allgemeinen musste es daher ausgeschlossen scheinen, in der Leuchtgasflamme einen Körper zu hellerem Leuchten zu bringen, als es die in ihr vertheilten Kohlepartikelchen schon thun. Daher liefen auch die früheren Bemühungen, feste Körper, seien es Oxyde, wie Kalk und Magnesia, oder Metalle, wie Platin, zu einer grösseren Lichtabgabe zu zwingen, als sie in der Gasflamme haben, darauf hinaus, sie einer intensiveren Heizquelle auszusetzen, also entweder der Sauerstoff-Wasserstoff- oder der Sauerstoff-Leuchtgasflamme, oder die Verbrennungsluft vorzuwärmen.

Wenn Jemand trotzdem nach Substanzen suchte, die in der Leuchtgasflamme heller leuchten würden, als die bekannten Körper es thun, so konnte er zwei besondere Möglichkeiten ins Auge

fassen. Erstens: er konnte sich vorhalten, dass die Temperatur der in der Gasflamme leuchtenden Kohletheilchen als schwarzer Körper weit unterhalb der Temperatur der Gasflamme selbst liegen müsse, dass dagegen Körper von einer gewissen besonderen Farbigkeit denkbar seien, die sich in der Gasflamme bis auf deren eigene Temperatur erhitzen würden, also höher als Kohletheilchen. Zweitens konnte man darauf speculiren, dass es grundsätzlich nicht ausgeschlossen ist, Substanzen zu finden, die bei ein und derselben Temperatur mehr Licht aussenden, als der schwarze Körper im Kirchhoff'schem Sinne. Das Plus von Licht war dann auf Rechnung einer allmählichen Veränderung des Leuchtkörpers zu setzen und musste Hand in Hand damit zurück gehen.

Da sich Auer von Welsbach über die Theorie seiner Erfindung nicht ausgesprochen hat, so bleibt es dunkel, welcher Gedanke ihn leitete. Sicher ist, dass die hohe Leuchtkraft des Auer'schen Thor-Cerkörpers grosse Verwunderung und längere Discussionen in der wissenschaftlichen Welt hervorgerufen hat. Daher haben wir es hier wohl mit einer jener Erfindungen zu thun, die man zum geringsten Theil der wissenschaftlichen Erwägung verdankt.

Ich will versuchen, eine kurze Darstellung von den Theorien zu geben, die hinterher aufgestellt wurden.

Das Erstaunen über die Leuchtkraft des Thor-Cerkörpers kam von zwei Unklarheiten her. Eines theils nahm man die Temperatur der Bunsenflamme zu niedrig an und dann hielt man die Leuchtkraft des schwarzen Körpers für kleiner als die des Thor-Cerkörpers bei der muthmaasslichen Temperatur seiner Incandescenz.

Was die Temperatur der Bunsenflamme anbetrifft, so lehrt die Thermochemie, dass dieselbe höchstens 2500° C. erreichen kann. Man erhält diese Zahl, wenn man die Verbrennungswärme des Leuchtgases dividirt durch die Wärmecapacitäten der verbrannten Gase und des zugemischten Stickstoffes. Da jedoch eine Flamme gegen ihre Umgebung nicht thermisch abgeschlossen ist, so wird diese Temperatur bei Weitem nicht erreicht. Nun hatte man früher nach den directen Bestimmungen von Rosetti und Rogers die wirkliche Temperatur der Bunsenflamme zu 1300° C. angesetzt, bis M. C. Crae (1895)¹⁾ mittels eines für hohe Temperaturen besonders geeigneten Thermoelementes aus Platin-Platinrhodium höhere Zahlen angab, nämlich 1725° C. für deren heisseste Zone. Mit diesen Angaben steht die Bemerkung Bunte's²⁾ im Einklang, dass man einen haarfeinen Platindraht in der Bunsenflamme bis zum Schmelzen erhitzen kann, was einer Temperatur von etwa 1800° C. entspricht. Damit ist eine obere Grenze für die Temperatur des Thor-Cerkörpers in der Bunsenflamme gegeben. Thatsächlich beträgt dieselbe nach den Versuchen von Le Chatelier und Boudouard³⁾ im Mittel 1650° C. Die genannten Forscher verfahren dabei so, dass sie zuerst die Strahlungsintensität des Auer'schen Glüh-

¹⁾ Wied. Ann. d. Phys. 55, 95.

²⁾ Journ. f. Gasbl. 1898, 20.

³⁾ C. r. 126, 1861.