

Wenn ich deshalb wiederholt auf diesen Punkt hingewiesen habe, so habe ich nur verhindern wollen, dass sich etwa in Techniker-Kreisen die Legende bilde, dass Kroeker zuerst richtige Heizwerthzahlen mit der Bombe erhalten habe.

Wenn Kroeker 1896 schrieb, die Techniker beruhigten sich bei der reinen Verbrennungswärme, wie sie mit der Bombe erhalten würde, so weiss ich nicht, wo sie diese Zahlen herbeizogen haben. Meines Wissens existirten damals nur drei Laboratorien, welche derartige Bestimmungen für die Technik mit der Bombe ausführten, nämlich die unter Bunte's Leitung stehende Prüfungsanstalt in Karlsruhe, das Laboratorium von Topf & Söhne in Erfurt, von Dr. K. Voigt geleitet, und mein Laboratorium in Leipzig. Von allen dreien wurden richtige Heizwerthzahlen geliefert.

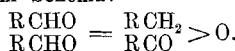
Was die Ausdrücke: oberer und unterer Heizwerth, nutzbare Verbrennungswärme etc. betrifft, so hoffe ich, dass sich die richtige Anwendung der Worte „Verbrennungswärme“ für die direct mit der Bombe erhaltene Zahl (wie sie für wissenschaftliche Zwecke eingeführt ist) und „Heizwerth“ für die direct für die Praxis verwerthbare Zahl immer mehr einbürgern wird.

Schliesslich findet Kroeker auffallend, dass ich Bunte's Ansicht über die Schwefelsäurekorrektur vom Jahre 1900 mit Stillschweigen übergehe; dabei habe ich in meiner Abhandlung d. Z. 1900 S. 1261 mich in 28 Zeilen hierüber ausgesprochen und geschlossen: „Es ist befremdlich, dass Bunte jetzt diese Korrektur bekämpft.“ Dem aufmerksamen Leser wird das wohl nicht entgangen sein und kann ich demselben das Schlussurtheil ruhig überlassen.

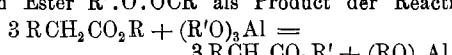
## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 5./18. April 1901.

W. Tistschenko berichtet über die Condensation der Aldehyde bei Einwirkung von Aluminiumalkoholaten. Die Reaction verläuft nach dem Schema:



So erhält man Essigester beim Einwirken von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd, den Methyl-ester der Ameisensäure aus Formaldehyd und Aluminiummethylest u. s. w. Wenn man nicht das dem Aldehyd entsprechende Alkoholat, sondern ein Aluminat eines anderen Alkohols R'OH nimmt, so erhält man außer dem oben angegebenen auch den Ester R'.O.OCR als Product der Reaction:



W. Kistiakowsky macht Mittheilung über die Doppelsalze des Silbernitrats und Silberjodids. Helwig hat die Löslichkeit von Silberjodid in Silbernitratlösungen studirt und fand, dass bei Concentrationen des Silbernitrats bis 0,7 normal — AgJ, von 0,7 bis 2 normal — AgNO<sub>3</sub>.AgJ, von 2 bis 5 normal — (AgNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.AgJ als Bodenkörper erscheinen. Der Verf. hat durch directe Analysen der Bodenkörper fast dieselben Grenzen festgestellt: bis 0,71 norm. bleibt am Boden AgJ, von 0,72 bis 1,60 norm. — AgNO<sub>3</sub>.AgJ und von 1,70 bis 6,5 norm. — (AgNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.AgJ liegen. Beim Erwärmen der bis 3,5 normalen Lösungen zersetzt sich der Bodenkörper unter Ausscheidung von nicht ganz reinem Silberjodid, welches sich zusammenballt und deshalb auch beim Erkalten nicht mehr mit Silbernitrat reagiert. Der Verf. hat die Concentrationskette Ag/AgNO<sub>3</sub> in Lösung / AgNO<sub>3</sub> und AgJ in Lösung / Silber untersucht. Die Elektrode in reiner Silbernitratlösung erwies sich als Anode. Das Zusetzen von Silberjodid vergrössert die Lösungstension des Silbers, was durch Verminderung der Zahl freier Silberionen und Bildung von complexen Ionen nach der

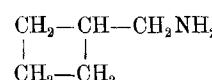
### Gleichung



erklärt werden kann. Die elektromotorische Kraft der Kette wurde zu 0,0016 bis 0,0036 V. (je nach den Concentrationen) gefunden; diese Grössen stimmten genau mit den nach der Nernst'schen Formel berechneten. Der Verf. bespricht auch die photochemischen Eigenschaften der Doppelsalze. Von den 3 Körpern: AgJ, AgNO<sub>3</sub>.AgJ, (AgNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.AgJ, ist nur der zweite stark lichtempfindlich, der erste gar nicht und der dritte nur wenig. Der Verf. stellt eine neue Theorie der chemischen Sensibilisation auf: die Lichtempfindlichkeit wird durch Bildung (wenn auch in minimaler Menge) von Doppelsalzen AgG.AgR, AgG.AgNO<sub>3</sub>, wo G Haloid und R den Rest des Sensibilisators bedeutet, hervorgerufen. Es werden also alle Körper, die solche Doppelsalze geben können, auch die Silberhaloidsalze zu sensibilisiren im Stande sein.

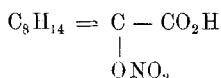
In P. Petrenko-Kritschenko und E. Jelt-schaninoff's Namen wird über einige Eigenschaften der  $\alpha$ -Diketone berichtet.

N. Demianoff hat die Wirkung der salpetrigen Säure auf Propylen studirt. Beim Einleiten der Stickstoffoxyde, welche aus Salpetersäure und Arsentrioxyd erhalten werden, in eine ätherische Lösung von Propylen entsteht ein weisser krystallinischer Körper von der Formel C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der bei 119—120° schmilzt und bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Propylendiamin liefert. Nach dem Verf. bilden die Kohlenwasserstoffe R.CH = CH<sub>2</sub> und R — CH = CH.R mit salpetriger Säure Nitrosite, die Verbindungen R<sub>2</sub> = C : CH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>.C = CH.R und R<sub>2</sub>C = CR<sub>2</sub> — Nitrosate (R bedeutet ein Radical der Fettreihe oder der aromatischen Reihe). In Gemeinschaft mit M. Luschnikoff hat der Verf. die Wirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethylenylmethylamin



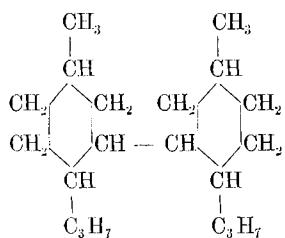
studirt; es entsteht ein primärer Alkohol und ein Kohlenwasserstoff, der sich energisch mit Brom unter Bildung eines Bromurs  $C_5H_8Br_2$  (Siedep. 191—192) vereinigt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

In Demianoff's Namen wird über die Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Camphor berichtet. Es resultirt eine krystallinische Säure  $C_{10}H_{15}NO_5$  (Schm. 140—141°), aus welcher bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Dihydrocamphenylsäure erhalten wird. Der Verf. erklärt die Reaction durch Bildung des Salpetersäureesters des Caphenylycols  $C_{10}H_{16}N_2O_6$ , der sich in die Verbindung



verwandelt.

Kursanoff hat die Haloiodderivate des Menthol's untersucht. Menthylchlorid und -jodid liefern beim Kochen in ätherischer Lösung mit Natrium Menthon, Menthon und zwei Dimenthyle ( $C_{10}H_{19}$ )<sub>2</sub>, ein flüssiges und ein festes (Schm. 105,5 bis 106), die beide bei 195—197 sieden und wahrscheinlich stereoisomer sind. Beim Kochen von Menthylchlorid mit Ätzkali erhält man Menthon und ein actives ( $[\alpha]_D = -50^\circ 57'$ ) Menthylchlorid von Sdp. 109—110° unter 30 mm Druck, welches auch bei 100° in Einschmelzröhren nicht mehr von Ätzkali angegriffen wird. Dieses Menthylchlorid liefert nur das feste Dimenthyl und ist also homogen. Da das Chlorid und Dimenthyl optisch aktiv sind, muss das Chlorid als secundär angesehen, und folglich dem festen Dimenthyl die Formel



zugeschrieben werden.

N. Kischner legt eine Arbeit über einige Derivate des Trimethylens vor. Es wurde nach Fittig die Trimethylenkarbonsäure dargestellt. Der Verf. hat ihren Äthylester (Sdp. 134° unter 745 mm;  $d_4^{15} = 0,9681$ ) und das Amid (Schmelzp. 124—125°) bereitet. Aus dem letzteren wurde durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kali das entsprechende Amin (Sdp. 49°) erhalten. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

D. Dobrosseroff hat die Doppelsalze von Quecksilberjodid mit Nickel- und Kobaltjodid studirt. Es werden die Körper:  $NiJ_2 \cdot 2HgJ_2 \cdot 6H_2O$  und  $CoJ_2 \cdot 2HgJ_2 \cdot 6H_2O$  dargestellt. Der erste wird durch Wasser unter Bildung eines Salzes  $NiJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 6H_2O$  zersetzt. Auch das Kobaltsalz wird durch Wasser zersetzt, wahrscheinlich unter Bildung einer analogen Verbindung.

Von A. Nastinkoff ist eine vorläufige Mittheilung über Oxyzellulosen eingelaufen.

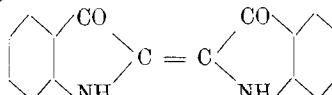
S.

## Sitzung der Physikalisch-chemischen Gesellschaft

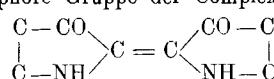
in Wien. Vom 23. April 1901.

Vortrag von Prof. Friedländer: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des technologischen Gewerbemuseums in Wien.

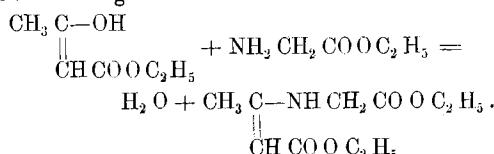
1. Über die Darstellung eines indigoartigen Körpers der Fettreihe. Nachdem im Indigo



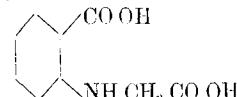
als chromophore Gruppe der Complex



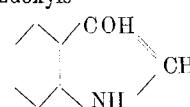
aufzufassen ist, hat Vortragender versucht, einen Körper der Fettreihe darzustellen, welcher diese Gruppe enthält, d. h. einen Indigo ohne Benzolkern synthetisch darzustellen. Den Ausgangspunkt hierzu bildete die Condensation von Glykokolester mit Acetessigester nach der Formel



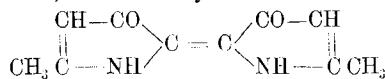
Von diesem Körper war nun zu erwarten, dass condensirende Agentien einen Ringschluss herbeiführen würden, gerade so wie bei der Heumannschen Indigosynthese aus Phenylglycin-carbonsäure



Derivate des Indoxyls



entstehen. Thatsächlich gelang es, durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und darauffolgende Oxydation durch den Luftsauerstoff einen Körper zu erhalten, dessen Analysen auf



stimmten und der in Bezug auf Farbstoffcharakter und Absorptionsspectrum mit Indigblau übereinstimmte, jedoch keine Sublimationsfähigkeit zeigte. Die Ausbeuten waren sehr gering.

2. Über die Kjeldahlbestimmung. Die Nitroverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe gehen, wie Vortr. beobachtet hat, beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure, die hierbei blos als Verdünnungsmittel wirkt, zunächst in Nitrosooxyverbindungen über, welche beim weiteren Erhitzen oder bei der Einwirkung von Natronlauge Ammoniak abspalten. Z. B. giebt Martiusgelb glatt Phtalsäure und Ammoniak; Pikrinsäure zerfällt durch concentrirte Schwefelsäure vollständig in Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Beobachtung, dass bei Nitroverbindungen der an den Stickstoff gebundene Sauerstoff successive in den Kern wandert oder

zu dessen vollständiger Oxydation verwendet wird, erklärt die auffallende Thatsache, dass beim Erhitzen mit Schwefelsäure bei der Kjeldahlbestimmung keine Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auftreten, sondern der gesamte Stickstoff in Ammoniumsulfat verwandelt wird.

3. Über die Constitution des Phenolphthaleins. Vortr. wendet sich gegen die von Hans Meyer für diesen Körper aufgestellte Constitutionsformel und bespricht den derzeitigen Stand der Untersuchungen über die Structur des Phenolphthaleins und seines Oxims. F. K.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Destillations- und Rückflusskühler.** (No. 119 502. Vom 24. Juni 1900 ab. Anton Landsdrl in Wien.)

Der Kübler (Fig. 3) besteht aus folgenden Haupttheilen: 1. aus dem Condensator *A*, in welchem die Condensation der durch die Röhre *E* aus dem Kochgefäß zugeführten Dämpfe erfolgt. Derselbe weist Erweiterungen *a<sub>1</sub>* *a<sub>2</sub>* *a<sub>3</sub>* *a<sub>4</sub>* und Verengerungen *e<sub>1</sub>* *e<sub>2</sub>* *e<sub>3</sub>* auf, von denen die letzteren einen um so kleineren Querschnitt haben, je weiter sie von der Einströmungsöffnung *m* der Dämpfe entfernt sind; 2. aus dem an den Condensator *A* sich anschliessenden Kühlkörper *B*, der die Abkühlung des Condensates und die Ableitung desselben nach aussen hin beweckt und der so angeordnet ist, dass das in demselben sich ansammelnde bez. denselben durchfliessende Destillat einen hydraulischen, das Entweichen von Dämpfen aus dem Condensator *A* verhindernden Verschluss bilden kann, und 3. aus dem Kühlgefasse *D*. Dieser Kübler kann in unveränderter Stellung sowohl als Destillations- als auch als Rückflusskübler verwendet werden, je nachdem die an den Kühlkörper *B* sich anschliessende, zur Ableitung des Destillates dienende Röhre *C* entweder offen oder geschlossen ist.

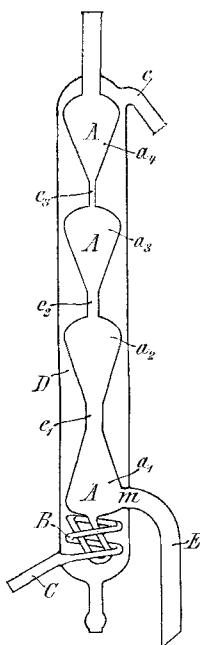


Fig. 3.

**Patentanspruch:** Destillations- und Rückflusskübler, dadurch gekennzeichnet, dass sich an den Condensator (*A*) ein Kühlkörper (*B*) derart anschliesst, dass er bei der Destillation einen hydraulischen Abschluss bildet und den Austritt von Dämpfen aus dem Condensator verhindert, während er durch Verschluss seines Abflussrohres ausgeschaltet wird, wodurch die Verwendung des Küblers als Rückflusskübler ermöglicht wird.

**Vorbereitung ammoniakhaltiger Gasmenge zur Gewinnung von Cyanverbindungen.** (No. 120 264. Vom 19. Mai 1900 ab. Dr. Eduard R. Besemfelder in Charlottenburg.)

Seither wurde der bei der trockenen Destillation erhaltene Gasstrom meist unmittelbar an die Destillation anschliessend durch glühende Contactmassen in blausaures Ammon übergeführt und damit nicht diejenige befriedigende Ausbeute an Cyanverbindungen ohne bedeutenden Verlust an Ammoniak erhalten, welche erhalten werden muss, wenn man die Destillationsgase vor der Überführung in Cyan vom Wasserdampf und zweckmässig auch gleich von der Kohlensäure, gegebenenfalls auch Schwefelwasserstoff und anderen die Reinheit des zu erhaltenden Cyanammons schädigenden Säuren befreit. Die Befreiung des Gasstromes von den Wasserdämpfen erfolgt am billigsten durch Abkühlung, zweckmässig durch unmittelbare und ausgiebige Berührung mit kalten Laugen, die gleichzeitig das Ammoniak aus den bei der Abkühlung sich sonst bildenden und im Condenswasser gelöst bleibenden Ammonsalzen freimacht und dem Gasstrom einverleibt, und kann zum Vortheil der Ausbeute vervollständigt werden durch Überleiten des durch die Lauge auf deren Temperatur abgekühlten Gasstromes über Ätzkalk oder andere alkalische und hygrokopische Körper, so dass ein vollkommen von Wasserdampf und Säuren befreiter Gasstrom der Cyanerzeugung zugeführt wird.

**Patentanspruch:** Verfahren der Vorbereitung ammoniakhaltiger Gasgemenge zur Gewinnung von Cyanverbindungen durch Zersetzung des Gases in der Glühhitze, gekennzeichnet durch die der Zersetzung vorausgehende Befreiung des Gases von Wasserdampf, zweckmässig unter Verwendung stark alkalischer Laugen als Kühlflüssigkeit, mit denen das Gasgemenge in directe Berührung gebracht wird, um neben der Entfernung des Wasserdampfes zugleich auch die Entfernung der freien und gebundenen Säuren des Gasstromes zu bewirken.

**Geruchlosmachen des Acetonöls.** (No. 119 880. Vom 10. Juli 1900 ab. Dr. Paul Reinglass in Spandau.)

Das Verfahren besteht in der Einwirkung von Salzsäure unter gewöhnlichem Luftdruck auf die Acetonöle. Die Ausführung kann derartig geschehen, dass das Acetonöl mit 1 bis 10 Proc. seines Gewichtes an conc. Salzsäure gemischt wird, was z. B. durch Durchschütteln geschehen kann. Man trennt, nachdem die Mischung einige Zeit der Ruhe überlassen war, das specifisch leichtere Öl von der schwereren Salzsäure und reinigt das Öl durch Destillation. Es empfiehlt sich, noch eine zweite Destillation über gebranntem Kalk, Ätzalkalien oder dergl. vorzunehmen, um die über-