

die Frage, welche dieser beiden Componenten die wichtigere ist, ist ebenso müssig, wie der bekannte Streit, ob Goethe oder Schiller grösser war. Jeder weiss heutzutage, dass ein modernes Hüttenwerk ebensowenig ohne chemische und zwar gründliche chemische Kenntnisse, wie ohne einen ganz ausgezeichneten Maschinenbauer auskommen kann. Es ist daher begreiflich und selbstverständlich, dass der Verein deutscher Eisenhüttenleute die Thätigkeit Ihres Vereins seit dessen Begründung mit regstem Interesse verfolgt hat und dass sich freundschaftliche Beziehungen zwischen diesen beiden Vereinen dauernd angeknüpft haben. Sie gestatten, meine Herren, dass ich als Ausdruck dieser freundschaftlichen Beziehungen zwischen diesen beiden Vereinigungen Ihnen heute den Wunsch zurufe, dass Ihr Verein in immer glänzender Weise sich weiter fortentwickeln und blühen möge, insbesondere auch, dass Ihre diesmalige Tagung in der hiesigen Stadt ein voller Erfolg sei und fröhlich ausklingen möge. (Bravo!)

Vorsitzender: Für die überaus freundlichen Worte der Begrüssung, welche Sie, hochverehrte Herren, an uns gerichtet, und die guten Wünsche, die Sie daran geknüpft, sage ich Ihnen im Namen des Vereins herzlichsten und wärmsten Dank.

Der Verein deutscher Chemiker, der aus kleinen Anfängen heraus zu einem der grössten Vereine auf chemischem Gebiet herangewachsen ist, er rechnet sich Ihre Antheilnahme zu hoher Ehre und wird sich der Gunst und Freundschaft, die Sie ihm hier erwiesen haben, stets würdig und werth zeigen.

Wir treten nunmehr in die Tagesordnung ein und bitte ich Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Staedel das Wort zu ergreifen zu seinem Vortrage.

Geh. Hofrath Prof. Dr. Staedel: „Der theoretische Anfangsunterricht der Chemiker“. (Veröffentlicht in dieser Zeitschrift Heft 25, S. 605.)

Vorsitzender: Sie haben durch Ihren Beifall bereits dem Herrn Festredner den ihm gebührenden Dank erstattet. Ich darf

demselben noch Worte verleihen, indem ich hinzufüge, dass es uns besonders interessant und werthvoll gewesen ist, über die Bedeutung der physikalischen Chemie für den Unterricht ein Urtheil nicht von einem Lehrer dieses Specialgebiets, sondern dem Vertreter und Lehrer der allgemeinen Chemie zu hören.

Hierauf folgt der Vortrag des Herrn Geheimrath Professor Dr. M. Delbrück: „Die Mikroorganismen in ihrer Anwendung auf chemische Umsetzungen“. (Veröffentlicht in dieser Zeitschrift Heft 28, S. 693.)

Vorsitzender: Durch Ihren rauschenden Beifall haben Sie bereits dem Herrn Redner Ihren Dank ausgedrückt für den interessanten Vortrag, mit welchem er uns einen Einblick in sein Specialgebiet gegeben hat, auf dem wenige von uns bewandert sind. Ich will hoffen, dass die Anregungen auf fruchtbaren Boden gefallen sind.

Die Versammlung übersandte an Se. Majestät den deutschen Kaiser das folgende Huldigungstelegramm:

„Der in Düsseldorf versammelte Verein deutscher Chemiker bittet Ew. Majestät, den machtvollen Förderer des Friedens und der Volkswohlfahrt, den Schirmherrn der Industrie und des Handels, den hohen Gönner aller Fortschritte auf chemischem und allgemein technischem Gebiet, die Versicherung unverbrüchlicher Treue und Anhänglichkeit annehmen zu wollen.

I. A.

Der Vorsitzende
Dr. C. Duisberg.

worauf die folgende Antwort einging:

Verein deutscher Chemiker,
Düsseldorf.

Se. Majestät der Kaiser und König lassen für den Ausdruck treuer Anhänglichkeit bestens danken.

Auf allerhöchsten Befehl:

Der Geh. Cabinetsrath von Lukanus.

Der Vorsitzende schliesst gegen 12 $\frac{1}{2}$ Uhr die Festversammlung mit herzlichem Danke an die Vortragenden.

[Schluss folgt.]

Ueber die Bestimmungsmethoden der Guttapercha.

Von Dr. Ed. Marckwald und Dr. Fritz Frank.

Die Litteraturangaben über die Lösungsmittel und die Bestimmungsmethoden der Guttapercha sind verhältnissmässig zahlreich, zeigen jedoch eine auffallende Unsicherheit und Verschiedenheit.

So soll z. B. nach Payen¹⁾ Äther nur einen Theil der Guttapercha lösen, während nach Arpp²⁾ dieselbe von Äther vollständig gelöst wird, wenn dieser alkoholfrei ist, während Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, diese Eigenschaft nicht mehr besitzen

¹⁾ Compt. rend. 35, 109 und Journ. f. prakt. Chem. 62, 243.

²⁾ Dingl. pol. Journ. 121, 442.

soll. Nach Dr. Eugen Obach³⁾ wieder ist reine Gutta in Äther und Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur völlig unlöslich, während ihre Harze Alban und Fluaril sich hierin leicht lösen.

Hinsichtlich der Behandlung mit kaltem Alkohol urtheilt E. Chapel in „Le Caoutchouc et la Guttapercha“, dass dieser ohne jeden Einfluss auf die Guttapercha ist, während Fr. Clouth in „Gummi, Guttapercha und Balata“ sagt, dass dieselbe in kaltem Alkohol fast unlöslich ist.

In Benzin ist nach Dr. Christian Heinzerling „Die Fabrikation der Kautschuk- und Guttaperchawaaren“ Guttapercha bei gelindem Erwärmen leicht löslich, während Clouth angiebt, dass sie in Benzin theilweise, Chapel, dass sie in der Kälte zum kleineren Theile in Benzin löslich ist.

Was die Bestimmungsmethoden der Guttapercha anbelangt, so empfiehlt Henriques⁴⁾ die Bestimmung der Harze durch Extraction mit Äther, Petroläther oder Aceton und directe Wägung derselben nach Abdestilliren des Lösungsmittels oder indirecte durch Wägung der Gutta. Die Gutta löst er dann in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, filtrirt, destillirt und trocknet im Vacuum.

Obach empfiehlt, nach Behandeln des trockenen Materials mit Äther oder Petroläther, die Harzbestandtheile durch den Gewichtsverlust zu bestimmen oder besser sie nach Verdunsten des Lösungsmittels zur Wägung zu bringen. Gutta und Schmutz trennt er dann analog Henriques durch Lösen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, Filtriren, Auswaschen, Abdestilliren des Lösungsmittels und Wägung der zurückgebliebenen Gutta.

Auf einzelne weitere Vorschläge, die sich auf die Guttaperchaanalyse beziehen und die meist nicht wesentlich von der Methode Henriques-Obach abweichen, so u. A. auf diejenigen H. Bornträger's⁵⁾ soll hier nicht des Weiteren eingegangen werden.

Wir sahen uns nun in letzter Zeit veranlasst, eine grössere Zahl Guttaperchaanalysen auszuführen, bei denen eine genaue Übereinstimmung der Ergebnisse von grosser Bedeutung war. Bei Anwendung der bekannten Bestimmungsmethoden gelang es uns nicht, dieselbe zu erzielen, im Gegentheil zeigten die hierbei erhaltenen Resultate beträchtliche Abweichungen untereinander. Unter diesen Umständen sahen wir uns gezwungen, neue Methoden auszuarbeiten, über deren Anwendung und Ergebnisse in Nachstehendem kurz berichtet werden soll.

Henriques' wie Obach's Verfahren, die in der Guttapercha enthaltenen Harze durch Extraction mit Aceton, Äther oder Petroläther zu gewinnen, erwies sich in dieser Weise als nicht anwendbar, da die Lösungsmittel beim Behandeln in der Kälte das Harz nur zum Theil herauslösten, in der Wärme aber war die Extraction im Soxhlet mittels Aceton unausführbar, da die in feinen Stücken vertheilte Guttapercha bald zu einer festen Masse zusammenbackte, die dem Eindringen des Lösungsmittels widerstand. Petroläther sowohl wie Äther aber wirken in der Wärme nicht nur auf die Harze der Guttapercha, sondern auch auf diese selbst lösend ein.

Auch die ferneren Angaben Obach's, der empfiehlt, den noch aus Gutta und Schmutz bestehenden Rückstand in Chloroform resp. Schwefelkohlenstoff zu lösen und nach dem Filtriren das Lösungsmittel abzdunsten oder auch die Gutta aus der Lösung mit Alkohol auszufällen, halten wir in der Durchführung nicht für zweckmässig, da einerseits das analytische Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff grosse Unzuträglichkeiten hat, andererseits die chloroformgelöste Gutta nur bei Anwendung grösserer Mengen des Lösungsmittels sich quantitativ filtriren lässt.

Wir selbst verfahren nun, nachdem wir in allen Fällen zunächst eine Wasserbestimmung in bekannter Weise ausgeführt, weiter wie folgt:

I. Lösung in Chloroform. Fällung mit Aceton.

Etwa 2 g der trockenen Guttapercha wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und die klare Lösung langsam und unter Umschütteln in 75 ccm Aceton eingetragen, die sich in einem gewogenen Erlenmeyerkölbchen befanden. Die Gutta fällt hierbei sofort als ein ausserordentlich voluminöser und poröser Kuchen aus, der sich quantitativ auspressen und auswaschen lässt. In Lösung bleibt das Harz, in dem sich die Verunreinigungen (Schmutz etc.) schwimmend befinden. Die Lösung wird in ein gleichfalls gewogenes Gefäss hineingespült, die Gutta mit Aceton ausgewaschen und die Waschflüssigkeit zur Hauptlösung gebracht. Die zurückbleibende Gutta wird bei 100° getrocknet und gewogen, desgleichen das Harz nach Abdestilliren des Gemisches von Chloroform und Aceton. Ist die Gutta noch ungereinigt, so filtrirt man die Harzlösung, um den Schmutz zurückzuhalten, entweder durch ein gewogenes Filter, oder man kann auch, bei der grossen Genauigkeit der Bestimmung von Gutta und Harz, den Schmutz sehr wohl aus der Diffe-

³⁾ Dio „Guttapercha“ 1899, S. 25.

⁴⁾ Lunge III, S. 250.

⁵⁾ Gummizeitung 1899, S. 631.

renz bestimmen. Zu beachten ist, dass das Aceton nicht zur Chloroformlösung gefügt werden darf, da in diesem Falle die als feste Masse ausfallende Gutta Harz einschliesst und sich nicht auswaschen lässt. Wir erhielten bei der letzteren Arbeitsmethode in den Resultaten Schwankungen von 2—5 Proc. Das Ausfällen der Gutta geschieht zweckmässig in einem Kölbchen mit verengtem Hals, da dann der sehr voluminöse Guttakuchen beim Auswaschen nicht durch den Hals des Kölbchens gelangen kann und man so in der Lage ist, etwa vorhandenen Schmutz direct aufs Filter zu spülen. Fällt, wie es zuweilen vorkommt, ein kleiner Theil der Gutta als voluminöser weisser Brei aus, so bringt man diesen vom Filter durch Lösen in heissem Toluol, welche Lösung besser filtrirbar ist, als die in Chloroform, und mit der sich angenehmer arbeitet, als mit solcher in Schwefelkohlenstoff, zur Hauptmasse, destillirt, wenn es erforderlich ist, das Toluol ab und trocknet wie oben. Man kann auf diese Weise bei entsprechender Übung, wenn die Wasserbestimmung abgeschlossen ist, mehrere vollständige Bestimmungen von gereinigter und auch von Rohguttapercha an einem Tage ausführen.

II. Lösung in Chloroform. Fällung mit Alkohol.

Wir verfahren analog I. Die Ausbeute an Harz war regelmässig einige Procente zu niedrig. Die Analysenresultate ergaben keine völlige Übereinstimmung. Die weitere Untersuchung ergab, im Einklang mit den Litteraturangaben, dass ein Theil des Guttaharzes in kaltem Alkohol unlöslich ist. Es gelingt zwar, dasselbe durch wiederholtes Auskochen der Gutta mit Alkohol in Lösung zu bringen, doch ist das Verfahren umständlicher und daher wenig zu empfehlen.

III. Lösung in Chloroform. Fällung mit Äther.

Etwa 2 g der trockenen Guttapercha wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und die klare Lösung mit 100 ccm Äther versetzt. (Es genügen in diesem Falle 10 ccm Chloroform zur Lösung der Substanz, da der Äther hier zur Chloroformlösung gesetzt wird. Im umgekehrten Falle würde diese Menge nicht ausreichen, da die Lösung dann noch zu schwerflüssig ist, um sie in die Ätherlösung einzutragen.) Die Lösung bleibt zunächst klar; erst nach etwa einer Stunde beginnt die Gutta sich als eine voluminöse, weisse Masse auszuschcheiden, die allmählich als ein dicker Brei die ganze Flüssigkeit erfüllt. Die Ausscheidung ist nach etwa 24 Stunden

beendet. Man filtrirt in einen gewogenen Kolben, wäscht unter andauerndem Rühren mit einem breiten Glasstabe auf dem Filter 5—6mal mit Äther aus und setzt vor jedem Auswaschen das Rühren so lange fort, bis kein Äther mehr abläuft. Die Harzlösung wird wiederum abdestillirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Der voluminöse Guttabrei nimmt beim Verdunsten des Äthers ein normales Aussehen an und kann nach dem Trocknen bei 100° entweder, wenn das Filter zuvor gewogen wurde, mit diesem zusammen zur Wägung gebracht oder, was meist leicht gelingt, quantitativ von diesem entfernt und für sich gewogen werden. Liegt eine Rohgutta vor, so empfiehlt es sich, die mit dem Schmutz zusammen auf dem Filter befindliche Gutta mit heissem Toluol in einen gewogenen Kolben hineinzulösen und, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen im Vacuum bei 100°, zu wiegen, den Schmutz aber auf zuvor gewogenem Filter zur Wägung zu bringen oder durch die Differenz zu bestimmen.

Ist die Menge der zugefügten Ätherlösung geringer, als vorstehend angegeben, so erfolgt die Ausscheidung der Gutta sehr langsam und unvollständig. Bei Zusatz von 75 ccm Äther auf 2 g Ausgangsmaterial ergab eine nach 24-stündigem Stehen vorgenommene Guttabestimmung noch einen Fehlbetrag von mehr als 3 Proc. Bei 50 ccm Zusatz begann die Ausscheidung erst nach 48 Stunden und war nach 5—6-tägigem Stehen noch nicht beendet.

IV. Lösung in Petroleumäther.

1 g Substanz wurde mit 100 ccm Petroleumäther vom Siedepunkte 35—50° C. ca. eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war die Lösung der Guttapercha beendet. Die Gutta scheidet sich nach dem Abkühlen der Lösung allmählich als eine weisse, voluminöse Masse aus, die die ganze Flüssigkeit erfüllt; die Ausscheidung ist nach etwa 24 Stunden beendet. Man filtrirt und bestimmt Harz und Gutta, wie unter III beschrieben.

Wir geben nunmehr nachstehend aus einer grossen Zahl ausgeführter Analysen die Resultate einiger derselben, sämmtlich auf trockene und schmutzfreie Substanz bezogen. (B. war eine sehr harzreiche Rohguttapercha.)

Gutta A.

Verfahren	I Proc.	II Proc.	III Proc.	IV Proc.
Gutta	80,21	85,90	79,23	78,55
Harz	19,79	14,10	20,77	21,45
	100,00	100,00	100,00	100,00

Gutta B.

Ver- fabren	I Proc.	II Proc.	III Proc.	IV Proc.
Gutta	46,41	48,61	45,82	46,10
Harz	53,59	51,39	54,18	53,90
	100,00	100,00	100,00	100,00

(In AII wurde mit kaltem, in BII mit heissem Alkohol nachgewaschen.)

Hieraus geht hervor, dass Methode I, III und IV gleich günstige Resultate ergaben. Aus praktischen Gründen, geringem Verbrauch an Lösungsmitteln etc. geben wir der Methode I den Vorzug.

Wir möchten schliesslich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass es im Allgemeinen sich empfiehlt, die Substanzen im Vacuum zu trocknen, wozu eine Temperatur von 50—60° C. ausreicht. Wir haben dies im Vorstehenden nicht hervorgehoben, da in den Fabriklaboratorien gewöhnlich die hierfür nöthige Erfahrung zu fehlen pflegt, auch die erforderliche Apparatur im Allgemeinen nicht vorhanden ist.

Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium für Handel und Industrie Dr. Rob. Henriques Nachf.

Bericht über die 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsbad.

II.

Abtheilung Chemie einschliesslich Elektrochemie.

Traube (Berlin):

Beitrag zur Theorie von van der Waals.

Vortragender hat im Anschluss an die Untersuchungen über die kritischen Erscheinungen von Dwellshauvers-Derry u. A. eine Hypothese entwickelt (Drudes Ann. Phys. 8, 267, 1902), nach welcher die kritische Temperatur keine Continuitätsgrenze in dem alten Sinne ist, sondern noch oberhalb der kritischen Temperatur innerhalb einer gewissen Periode ein Gleichgewicht besteht zwischen 2 Molekelarten: Gasonen und Fluidonen, welche sich durch verschiedenes Volumen auszeichnen. Ganz allgemein hat Verf. nachgewiesen, dass bei der Verdampfung einer Flüssigkeit nicht nur, wie man bisher annahm, der Zwischenraum, das Covolumen, sich vergrössert, sondern es wächst auch der Eigenraum der Molekel, die Grösse b in der Gleichung von van der Waals, im Allgemeinen um etwa das Doppelte. Die Fluidonen sind sowohl in der gasogenen Phase löslich, wie die Gasonen in der fluidogenen. Im ersteren Falle spricht man von gesättigten Dämpfen. Andererseits ist eine homogene Flüssigkeit eine

Lösung von Gasonen in der flüssigen Phase. Der Gleichgewichtszustand hängt von der Temperatur ab und hat Traube früher die Zahl der Gasonen, welche in einer Flüssigkeit gelöst sind, für die verschiedensten Temperaturen berechnet. Traube weist nun in seinem Vortrage auf eine Anzahl neuer Untersuchungen hin, die sämmtlich zu Gunsten seiner Hypothese sprechen. Nach früheren Annahmen über das Wesen des kritischen Zustandes ist die Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur bekanntlich = 0. Nach Traube kann dies nicht unter allen Umständen der Fall sein, welche Ansicht durch die Versuche Schükarew's glänzend bestätigt erscheint.

Traube hat zum ersten Male van der Waals' Gleichung auf den festen Zustand, auf feste Elemente angewandt. Die Covolumina $v-b$ für Elemente sind ganz allgemein wesentlich kleiner als für Verbindungen. Sie wachsen bei den Metallen mit wachsendem Atomvolumen. Der Ausdehnungscoefficient des Covolumens berechnet sich für alle Elemente mit Ausnahme der Halogene zu $\frac{1}{273}$. Verfasser kann auf Grund seiner Theorie den Einfluss geringer Kohlenstoffmengen etc. auf die Härte der Metalle genau berechnen. Er berechnet, dass Eisen als feste Lösung im Maximum 0,287 Proc. C als Härtungskohle aufnehmen kann, während Benedikt auf experimentellem Wege zu 0,29 Proc. gelangt war. Es ergeben sich ferner einfache Beziehungen der van der Waal'schen Grössen zum Schmelzpunkt, Siedepunkt, Verdampfungswärme etc. etc. Den Siedepunkt des Diamanten berechnet Verf. auf etwa 20000°.

Fulda (Prag):

Ueber die Umwandlung von Hydrazonen in Oxime.

Fulda geht von den Versuchen von Zink aus, welcher sich mit der Umwandlung von Naphtalidmethylphenylketonhydrazon in das Oxim befasste. Fulda's Versuche, festzustellen, wie weit die Umsetzungsfähigkeit der Hydrazone in Oxime von der Anwesenheit von Substituenten abhängig ist, führten in dieser Hinsicht zu keinem positiven Resultat. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Hydrazone aliphatischer, iso- und heterocyclischer Carbonylverbindungen und liess sich feststellen, dass bei den Ketonhydrazonen im Allgemeinen die Umsetzung leichter erfolgt, als bei den Aldehydhydrazonen. Das Wesen dieser Reaction hat seinerzeit schon Zink erklärt und liegt nach Fulda's Untersuchungen kein Grund zu einer Modification dieser Erklärung vor.