

Gasabspaltung ruft Natriumcarbonat¹⁹⁾ hervor, während endlich Kupfernitrat und namentlich Harnstoff und Ammoniumnitrat²⁰⁾ die größte Zersetzungsgeschwindigkeit hervorrufen.

Wenn sich über den „Mechanismus“ der beschleunigenden Wirkung gewisser Zusätze nichts Bestimmtes aussagen läßt, so scheint es doch, als ob namentlich abgespaltene Stickstoffverbindungen katalytisch wirksam wären. Welchen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit noch sehr geringe Beimengungen äußern können, zeigt Kurve 5 in Fig. 14, wo 4 mg Harnstoff auf 120 mg Nitrocellulose (und 2,4 g Sand) eine deutliche Beschleunigung (vergl. Kurve 1) hervorrufen. Das Aussehen der Kurven 5 in Fig. 13 und 7 in Fig. 14 erinnert an die bei kinetischen Untersuchungen sonst meist gefundene Gestalt von Geschwindigkeitskurven und läßt schließen, daß der bei den übrigen Versuchen während des Reaktionsverlaufes entstehende Katalysator hier (und bei einigen anderen Versuchen) bereits anfangs in größerer Menge vorhanden gewesen ist, oder auch, daß in und mit den Zusätzen andere Katalysatoren eingeführt worden sind, welche die sonst freiwillig entstehenden an Wirksamkeit stark übertreffen. Daß die Kurve 7 in Fig. 14 tiefer endigt als die übrigen Kurven, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bereits vor dem Beginn der Aufzeichnung ein beträchtlicher Teil der Nitrocellulose Zersetzung erfahren hat.

Es ist klar, daß die mitgeteilten Versuche bei weitem nicht ausreichen, um ein klares und vollständiges Bild von dem Vorgang der Zersetzung der Nitrocellulose bei Gegenwart „indifferenter“ Verdünnungsmittel und bestimmter Zusätze zu liefern. Sie sind hier mehr als Beleg für die Brauchbarkeit der angewandten Registriermethode angeführt worden, lassen jedoch deutlich erkennen, daß eine planmäßige Durchforschung des Gebietes noch viele wertvolle Aufschlüsse verspricht.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Es wurde ein Apparat erprobt, der die selbsttägige Aufzeichnung der Gasentwicklung bei gewissen chemischen Vorgängen

¹⁹⁾ Die „Beschleunigung“ durch Natriumcarbonat ist um so auffälliger, als nach älteren Angaben ein Zusatz von Na_2CO_3 die Stabilität der Nitrocellulose erhöhen soll. Vergl. Ost, Technische Chemie, I. Aufl., S. 165. Eine Nachprüfung war leider aus äußeren Gründen unmöglich.

²⁰⁾ Harnstoff, für sich allein auf 150° erhitzt, erfährt eine deutliche Zersetzung, die leider infolge der raschen Verstopfung der Kapillare durch sublimierten Harnstoff sich nicht mit dem beschriebenen Apparat aufzeichnen ließ; bei Ammoniumnitrat ist keine erhebliche Zersetzung sichtbar. (Der geringe Anstieg bei Kurve 5, Fig. 12 ist wahrscheinlich auf thermische Ausdehnung zurückzuführen.)

und damit der Reaktionsgeschwindigkeit gestattet.

2. Der Reaktionsverlauf der langsamem, unter Hinterlassung eines schwärzlichen kohlehaltigen Rückstandes erfolgenden Zersetzung der Nitrocellulose bei höherer Temperatur zeigt den Charakter eines durch die Reaktionsprodukte katalytisch beschleunigten Vorganges.

3. Die chemische Natur und die sonstige Beschaffenheit der angewandten Verdünnungsmittel, wie auch der Verdünnungsgrad sind von Einfluß auf Geschwindigkeit und „Form“ der Zersetzung.

4. Unter den angewandten Zusätzen wirken solche von ausgesprochen basischer Natur verzögernd, während eine Anzahl anderer Stoffe — wie es scheint, namentlich zersetzbare Stickstoffverbindungen — eine mehr oder weniger beträchtliche Beschleunigung der Zersetzung hervorrufen. —

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Ostwald für die in liebenswürdigster Weise vielfach erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Bericht über die 75. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Cassel.

I. Abteilung 4 (Chemie, einschließlich Elektrochemie).

I. Abteilungssitzung. Vorsitzender: Rost (Cassel). 20. September 1903. Nachmittags 3 Uhr.

1. Küster (Clausthal) liefert

Beiträge zur Kenntnis der Salpetersäure.

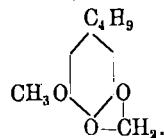
Aus der Dampfdruckkurve eines flüssigen Gemisches kann man auf das Verhalten bei der Destillation schließen. Konstant siedende Gemische hielt man früher für chemische Verbindungen; Erdmann will krystallisierte Verbindungen von den Formeln $\text{N}(\text{OH})_5$, H_3NO_4 , $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$ isoliert haben. Redner findet, daß diese Formeln nicht richtig sein können, weil bei Salpetersäure kein Anzeichen einer mehrbasischen Natur angetroffen wird; stets ist sie einbasisch. Aus der Schmelzkurve von Wasser-Salpetersäure-Gemischen läßt sich ableiten, daß zwar tatsächlich Hydrate existieren, die aber keineswegs den Charakter mehrbasischer Säuren haben. Die Krystalle Erdmanns waren nicht rein, sie enthielten Mutterlauge. Nach Erdmann soll eine Säure von 63,64 Proz. HNO_3 -Gehalt konstant bei — 15° destillieren; auch dies hat sich nicht bestätigt. Untersucht wurden sowohl Destillat als Rückstand

und überall Konzentrationsänderungen gefunden. Eine Säure von 66 Proz. erwies sich als bei -15° konstant übergehend. Redner hat noch die Leitfähigkeit und innere Reibung von Säuren verschiedener Konzentration gemessen und nirgends Anhaltpunkte für mehrbasische Salpetersäuren entdeckt.

2. Thoms (Steglitz-Dahlem) spricht über

a) Vorkommen, Eigenschaften und Konstitution des Myristicins.

Von Semmler wurde aus der Muskatnuß eine Substanz isoliert, welcher er die Formel



zuschrieb und Myristicin nannte. Es hat sich herausgestellt, daß nicht die Butylgruppe, sondern die Allylgruppe im Molekül vorhanden ist. Durch alkoholische Kalilauge geht die Allyl- in die Propenylgruppe über. Im französischen Petersilienöl hat Vortragender Myristicin nachweisen können.

b) Verhalten der Phenoläther gegen Salpetersäure.

Anisol nitriert sich viel schwerer als das freie Phenol. Wird noch eine zweite Methoxylgruppe eingeführt, dann erfolgt die Nitrierung wieder leichter. Beim Resorcin-dimethyläther treten aber besondere Verhältnisse ein; man beobachtet keine Nitrierung, sondern Bildung anderer Stoffe. Andere Stoffe, welche gleichfalls 2 oder mehrere Methoxyle in m-Stellung enthalten, verhalten sich analog.

c) Verhalten der Phenoläther bei der Zinkstaubdestillation.

Entgegengesetzt den Angaben der Literatur wird Anisol durch Zinkstaub zerstört; zunächst bilden sich Phenol und Methylen. Guajakol geht zuerst in Anisol über und wird dann auch zerstört.

3. Ullmann (Genf) spricht

Über Biphenylsynthesen.

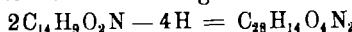
Beim Erhitzen von Jodbenzol mit Kupfer bildet sich Biphenyl. Die Homologen verhalten sich ebenso. Chlorierte und bromierte Jodbenzole reagieren gleichfalls in diesem Sinne, ohne daß Chlor oder Brom austritt. Freie Carbonsäuren oder Sulfosäuren reagieren nicht, wohl aber die Säureamide und Säurereste. Nitrogruppen in o- und p-Stellung erleichtern die Reaktion sehr. Jodphenole eignen sich nicht, jedoch ihre Alkyläther. Jodbenzaldehyd reagiert leicht, Jodanilin

sehr schlecht. Kupfer kann durch Messingbronze ersetzt werden, auch durch Silber. Andere Metalle sind unbrauchbar.

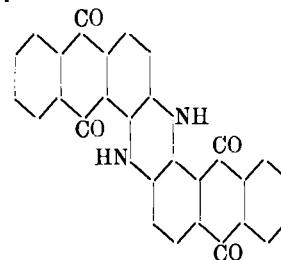
4. Scholl (Karlsruhe) liefert Beiträge

Zur Konstitution des Indanthrens.

β -Amidoanthrachinon geht bei der Kalschmelze in Indanthren über. Die Bildung geht nach der Gleichung:



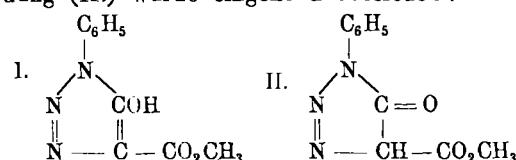
vor sich. Seine Konstitutionsformel ist wahrscheinlich:



Im Gegensatz zum Dihydrophenazin ist der Wasserstoff in den beiden NH-Gruppen sehr fest gebunden. Das zugehörige Azin zeigt viele Eigenschaften des Phenazins. Die Anthrachinonreste im Indanthren verhalten sich bei der Reduktion wie das Anthrachinon selbst. Anthrachinonazin ist gelb, Indanthren blau; daraus kann man ableiten, daß, wenn ein Stoff mehrere Chromophore enthält und bei der Reduktion ein Teil der Chromophore in Auxochrome übergeht, die Reduktion mit einer Farbvertiefung verbunden ist.

5. Dimrot (Tübingen) macht Mitteilungen
Über desmotrope Verbindungen.

Die Umlagerung des 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazolcarbonsäuremethylesters (I.), der sich aus Diazobenzolimid und Natriummalon-säureester herstellen läßt, in die Ketoerbindung (II.) wurde eingehend untersucht.



Die erste Verbindung ist ein farbloser, krystallisierender Körper, charakterisiert durch eine rotbraune Eisenchloridreaktion und durch sehr stark ausgeprägte saure Eigenschaften. Sie läßt sich mit Alkalien titrieren und auch jodometrisch bestimmen, da sie aus Kaliumjodid-Kaliumjodat-Lösung die äquivalente Menge Jod frei macht. Der Ketoester ist gelb, gibt keine Eisenchloridreaktion und ist ein neutraler Körper.

Die Umlagerung des Enols in den Ketoester erfolgt durch Lösen in organischen Lösungsmitteln, durch längeres Erwärmen mit

Wasser oder durch Schmelzen, die Rückumwandlung läßt sich mit Natriumäthylat erreichen. Durch jodometrische Titration läßt sich Enolester neben Ketoester quantitativ bestimmen.

Mit diesem Hilfsmittel wurde festgestellt, daß die Umlagerung des Enols in methyl- und äthylalkoholischer Lösung zu einem Gleichgewichtszustand führt, bei welchem in der Lösung 99,6 Proz. Ketoester und 0,4 Proz. Enol vorhanden sind. In Äther, Benzol, Chloroform ist die Umwandlung in das Keton eine vollständige. Es konnte ferner die Umwandlungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen werden. Es ergab sich eine Konstante nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion:

$$k = \frac{1}{t} Cm \frac{A}{A-x}.$$

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist außerordentlich groß. Von der Verdünnung ist die Umlagerungsgeschwindigkeit unabhängig, dagegen wird sie von der Temperatur in außerordentlich hohem Maße beeinflußt. Eine Steigerung der Temperatur um 10° erhöht sie um das 4,3—4,6-fache.

Weitere Versuche ergaben, daß nicht das Anion, also nicht das dissozierte Enol sich umwandelt, sondern der elektrisch neutrale Teil desselben. Damit stimmt auch überein, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des Enols in wäßriger Lösung, in der ein großer Bruchteil desselben dissoziert ist, sehr klein ist, und daß die Geschwindigkeit um so größer wird, je weniger das betreffende Lösungsmittel die elektrolytische Dissoziation begünstigt, also je kleiner seine Dielektrizitätskonstante ist.

6. Gräbe (Genf) spricht

Die Darstellung des Chlors in den Laboratorien.

Die beste Methode, Chlor herzustellen, ist die aus Permanganat und Salzsäure. Namentlich für Vorlesungen ist die Methode sehr zu empfehlen; auch ist sie nicht teurer als die alte, welche mit Braunstein arbeitet. Billiger noch ist die Gewinnung aus chlor-saurem Natron und Salzsäure. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß sie erlaubt, Chlor ebenso leicht wie Brom in genau abzumesenden Mengen zu Reaktionen anzuwenden.

II. Abteilungssitzung. Vorsitzender: Gräbe (Genf). 22. September 1908; Vormittags 9 Uhr.

1. Blitz (Göttingen) spricht:

Über Adsorptionsverbindungen der Colloide.

Geht man davon aus, daß eine colloidale Lösung ein Gemenge äußerst kleiner elastischer

Teilchen mit einem flüssigen Lösungsmittel ist, so ergibt sich, daß eine solche um so leichter entmischt (koaguliert) wird, je größer die Oberflächenspannung dieser Teilchen ist. Einerseits ist bekannt, daß eine elektrische Potentialdifferenz an der Grenze eines Mediums dessen Oberflächenspannung verkleinert; andererseits, daß den Colloidteilchen eine bestimmte elektrische Ladung zukommt. Es folgt hieraus, daß die Beständigkeit einer colloidalen Lösung verringert wird, wenn deren Colloidteilchen entladen werden; demgemäß können bei der Elektrolyse diese Teilchen in Analogie mit Ionen an den Elektroden abgeschieden werden. Von besonderer Wichtigkeit ist die Art der elektrostatischen Ladung, welche den Colloidteilchen zukommt, insofern als Colloide entgegengesetzten Vorzeichens beim Vereinigen unter Elektrizitätsaustausch als gemischtes Gel sedimentiert werden, ein Vorgang, der äußerlich einer chemischen Reaktion gleicht. Redner demonstriert den verschiedenen elektrischen Charakter von colloidal gelöstem Eisenhydroxyd und Vanadinpentoxyd, sowie die gegenseitige Ausfällung von Goldlösung und Cerihydroxyd. Gold und Zinnsäure, die in colloidaler Lösung beide negativ gegen Wasser sind, reagieren nicht aufeinander. Für die Eigenschaften, welche die colloidal gelösten Stoffe zu diesen Fällungsreaktionen befähigen, wird der Name Zustandsaffinität eingeführt; für die gemischten Gele soll die frühere Bezeichnung Adsorptionsverbindung beibehalten werden. Als Beispiel wird Jod vorgeführt, welches mit basischem Lanthanacetat eine ganz gleichartige blaue Adsorptionsverbindung gibt wie mit Stärke. In einer in Gemeinschaft mit Dr. O. Krönke (Hamburg) vorgenommenen Arbeit wurde der Frage nach dem physikalischen Zustande der in städtischen Abwässern enthaltenen, den Exkrementen entstammenden fäulnisfähigen Stoffe nähergetreten. Es ergab sich bei der Untersuchung einiger durch Dialyse von Elektrolyten befreiten Hamburger und Berliner Abwässer, daß die organische Substanz gegen das Wasser negativ geladen ist. Hieraus folgt, daß durch die entsprechenden positiven Colloide, wie Eisenhydroxyd oder Zirkonhydroxyd, eine Klärung des Wassers ermöglicht wird, wie das Experiment bestätigt.

2. Wedekind (Tübingen) hält einen Vortrag über:

Die Isomerie-Frage in der Reihe asymmetrischer Ammoniumsalze.

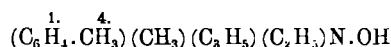
Seit der Darstellung der stabilen isomeren Salzreihen des Phenylallylmethylbenzylammo-

niums (C_6H_5) (C_3H_5) (CH_3) (C_7H_7) N.OH durch den Vortragenden (vgl. Berichte d. deutsch. chem. Ges. 32, 517, 3561 ff.) sind systematische Untersuchungen vorgenommen worden, um analoge Isomeriefälle und zugleich eine Erklärung für die erste merkwürdige Beobachtung zu finden. Zunächst zeigte sich, daß zyklische asymmetrische Salze — der Tetrahydrochinolin- und isochinolinreihe — die Bedingungen für die gesuchte Isomerie nicht erfüllen, ebensowenig fettaromatische Ammoniumbasen von der Zusammensetzung



(Äthyl statt Benzyl); in letzterem Fall konnten wenigstens zwei Modifikationen — eine amorphe und eine krystallinische — beobachtet werden, von denen die erste äußerst leicht in die zweite umgewandelt wird.

Ganz anders ist das Verhalten der entsprechenden Verbindungen in der Para-Toluidinreihe: die Salze der Base



— auf drei Wegen dargestellt — sind ohne weiteres chemisch und krystallographisch identisch, ebenso diejenigen der homologen Base ($C_6H_4 \cdot CH_3$) (CH_3) (C_3H_5) (C_7H_7) N.OH, was mit Rücksicht auf die volle Analogie mit den eingangs genannten Salzreihen ganz unerwartet war. Dafür tritt das Jodid dieser Base in zwei charakteristischen dimorphen Formen auf. In der Ortho-Toluidinreihe hingegen scheinen dieselben Verhältnisse obzuwalten, wie bei den Anilinabkömmlingen: drei verschiedene Wege führen zu zwei verschiedenen Salzen, von denen das eine krystallinisch, das andere amorph ist; die Ausbeute ist allerdings infolge von sterischer Hinderung minimal.

Weitere Isomeren scheinen bei zweisäurigen, asymmetrischen Ammoniumbasen zu bestehen, aber nur bei Herstellung der betreffenden Salze auf zwei verschiedenen Wegen (Unterschied vom asymmetrischen Koblenstoff).

Zum Schluß wurde das Aktivierungsproblem bei Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffs behandelt: in aktiven Formen wurden bisher nur die Salze des Phenylallylmethylbenzylammoniums erhalten, von denen das Jodid in Chloroformlösung leicht „Autorazemisierung“ erleidet.

3. Ladenburg (Breslau):

Über den asymmetrischen Stickstoff.

Das natürliche Coniin enthält außer rechts- und linksdrehendem auch Isoconiin, welches schwächer nach rechts dreht als die d-Verbindung. — Durch Reduktion von Stilbazol wurde ein Stilbazolin dargestellt, welches sich in seine beiden optischen Komponenten spalten

ließ. Mit Hilfe von Weinsäure konnte aus der linksdrehenden Komponente eine schwächer drehende Base hergestellt werden, welche sich wie eine Isoverbindung verhält.

4. Wallach (Göttingen):

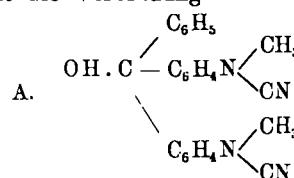
Über einen neuen Fall optischer Isomerie.

Bei der Benzoylierung des Oxims von Methylcyklohexanon entstehen zwei Verbindungen, die verschieden stark drehen und im Sinne von Hantzsch als Syn- und Antimodifikationen anzusehen sind.

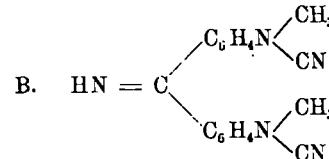
5. von Braun (Göttingen):

Zur Konstitution der basischen Di- und Tri-phenylmethanfarbstoffe.

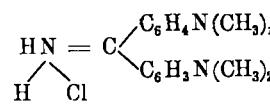
Den Versuchen lag die Idee zu Grunde, den sich im Benzolkern befindenden Aminogruppen die basischen Eigenschaften zu nehmen und die entstandenen Stoffe in Bezug auf die Salzbildungsfähigkeit mit den Farbbasen zu vergleichen. Zur Anwendung — die Versuche erstreckten sich auf Malachitgrün und Auramin — gelangte die Bromcyanmethode des Vortragenden. Nach derselben läßt sich einerseit die Verbindung



andererseits



darstellen. A. ist schwach basisch und in konz. Säuren mit tief roter Farbe löslich, woraus folgt, daß die grünen Malachitgrünsalze eine andere Konstitution, offenbar eine chinoide haben. B. ist gelblich und liefert Salze von der Farbe der Auraminsalze, woraus sich für die letzteren die Formel



als sehr wahrscheinlich ergibt.

6. Nernst (Göttingen): nimmt Stellung

Zur Theorie des Ozons.

Die Kette

ozonisierter Sauerstoff | Elektrolyt | Sauerstoff gibt die elektromotorische Kraft von 0,57 Volt; der Ozongehalt war ungefähr 0,5 Proz. Daraus berechnet sich, daß im Ozon 10^{20} mal mehr freie Sauerstoffatome als im freien

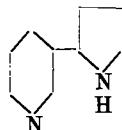
Sauerstoff selbst vorhanden sind. Bei der Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladungen wird, wahrscheinlich durch Ionenstöße, eine große Anzahl von Sauerstoffatomen gebildet und dadurch die Entstehung von Ozon bewirkt. Durch Rechnung findet man, daß bei äußerst hoher Temperatur die Stabilitätsgrenze des Ozon sehr groß wird. Ist T die absolute Temperatur und x der Prozentgehalt des Sauerstoffs an Ozon, so gelten die Zahlen:

x	T
10 Proz.	6160
1 -	3230
0,1 -	2183

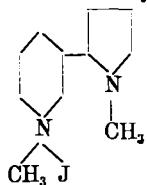
Durch bloßes Erhitzen von reinem Sauerstoff entsteht kein Ozon, weil bei der hohen Temperatur Ozon eine sehr große Zersetzungsgeschwindigkeit hat. Herrscht aber die hohe Temperatur nur sehr kurze Zeit, wie vielleicht in einem elektrischen Funken, dann bildet sich Ozon.

7. Pictet (Genf) behandelt die Synthese des Nikotins.

Nikotin wurde synthetisch aus β -Aminopyridin und Schleimsäure dargestellt, indem zunächst die Verbindung



gewonnen wurde. Das Kalisalz dieser Verbindung liefert mit Jodmethyl:



Hieraus entsteht bei der Destillation mit Kalk neben Jodmethyl Nikotin. Aus letzterem wurde ein Jodnikotin hergestellt, das bei der Reduktion ein aktives Nikotin gab, dessen Spaltung dann mittels Weinsäure gelang. Bis jetzt ist nur das linksdrehende Nikotin isoliert worden.

8. Decker (Genf):

Über einige Ammoniumverbindungen.

Der Vortragende teilt eine in Gemeinschaft mit Klausner ausgeführte Arbeit über Papaverinjodalkylate mit, in welcher die Bildung der Carbinolbase und eines aus derselben durch Wasserabspaltung entstehenden Produktes festgestellt wurde. Beide gehen mit Wasser in die quaternäre Ammoniumbase zurück.

III. Abteilungssitzung. Vorsitzender: Ladenburg (Breslau).

1. Kaufmann (Stuttgart) hiebt einen von Experimenten begleiteten Vortrag über Das Ringsystem des Benzols.

Der Ring eines jeden Benzolderivates hat seinen eigenen Zustand, welcher das chemische Verhalten bestimmt und viel wichtiger ist als die Konstitution. Die Zahl der möglichen Zustände ist eine unbeschränkte. Einer dieser zahllosen Zustände hat die Kekulé-sche Formel des Ringes, ein zweiter die Diagonal- und schließlich ein dritter die Dewarsche Formel. Die Zustände der meisten Benzolkerne nehmen eine Zwischenstellung zwischen diesen drei Grenzzuständen ein. Der durch die Dewarsche Formel



ausgedrückte Zustand läßt sich leicht experimentell feststellen. Je intensiver der Dampf eines Benzolderivates unter der Einwirkung von Teslaströmen in violettblauer Farbe leuchtet, desto mehr nähert sich der Zustand seines Ringes dem Dewarschen. Vorgeführt wurden: Dimethylanilin, Naphtalin, β -Naphtylamin, p-Anisidin, Hydrochinondimethyläther und Veratrol; die fünf ersten Stoffe leuchten sehr schön, der letzte sehr schwach, mit violettblauer Farbe. Für das Naphtalin folgt aus den Versuchen eine etwas andere Konstitution als die gebräuchliche. — In vielen Fällen ist der Dewarsche Zustand auch durch das Fluoreszenzvermögen erkennbar; alle aromatischen Verbindungen, die violettblau fluoreszieren, sind in demselben.

2. C. Runge (Kirchrode):

Über spektrometrische Atomgewichts-Bestimmungen.

Daß zwischen den Linienspektren der Elemente und ihrem Atomgewicht Beziehungen bestehen, ist schon seit langem bekannt. Man sieht es z. B. unmittelbar, wenn man die Spektren der Alkalien miteinander vergleicht. Die Linien rücken, im Ganzen genommen, mit wachsendem Atomgewicht nach dem roten Ende des Spektrums.

Projektion: Die Spektren der Alkalien.

Bei genauerer Untersuchung zeigt sich sogar, daß jede Linie des einen Elementes einer bestimmten Linie des andern Elementes entspricht. Man erkennt nämlich, daß der Bau eines jeden Spektrums ein ganz regelmäßiger ist. Man muß nur die Linien gruppenweise in sogenannte Serien zusammenfassen. Wir erhalten dann bei jedem Ele-

ment dasselbe Bild und können je zwei Bilder Punkt für Punkt aufeinander beziehen.

Diese Beziehung der Spektren aufeinander ist nur noch nicht bei allen Familien chemischer Elemente gelungen. Überall, wo Serien aufgefunden sind, wie bei Mg Ca Sr, Zn Cd Hg, Al In Tl, Cu Ag Au können wenigstens die Serienlinien aufeinander bezogen werden. Für die zahlreichen andern Linien, die sich nicht zu Serien haben ordnen lassen, muß man sich nach anderen Kriterien umsehen, um sie von Element zu Element aufeinander zu beziehen. Solche Kriterien liefern:

1. das Verhalten und Aussehen der Linien, ob sie leicht umkehrbar, ob verbreitert oder scharf, wie die Wellenlänge sich unter Druck ändert, die Intensität bei verschiedenen Temperaturen in der Bunsenflamme, im elektrischen Bogen, im Funken, bei Einschaltung von Selbstinduktion, von Kapazität;
2. das Gesetz konstanter Schwingungs-Differenzen;
3. das Verhalten der Linien im magnetischen Felde.

Besonders das Verhalten im magnetischen Felde ist vorzüglich geeignet, uns über das Entsprechen der Linien Aufschluß zu geben.

Projektion: Verschiedene Typen von Zerlegungen.

Wenn man die entsprechenden Linien einer Familie von Elementen gefunden hat, so sind die Schwingungszahlen eine glatte Funktion des Atomgewichts.

Projektion: Die Tafel von Ramage.

Es wird auf diese Weise möglich, das Atomgewicht eines Elementes aus den Atomgewichten verwandter Elemente zu bestimmen, graphisch oder durch empirische Formeln.

Natürlich darf man dabei die Linien nur auf Grund der auseinandergesetzten Kriterien einander zuordnen. Wollte man in der Zuordnung willkürlich verfahren, so verliert man bei der großen Anzahl von Linien jeden festen Boden. So hat Watts meiner Ansicht nach ganz vergeblich gearbeitet, indem er ohne Rücksicht auf die Kriterien Linien einander zuordnet, um ein vorher bekanntes Atomgewicht damit herauszukonstruieren. Bei ihm erscheinen Linien einander zugeordnet, von denen wir mit Bestimmtheit wissen, daß sie nichts miteinander zu tun haben.

Wenn man die Funktion analytisch kennte, nach der die Wellenlängen entsprechender Linien mit dem Atomgewicht zusammenhängen, so würde das zu einer sehr genauen Atomgewichtsbestimmung führen können.

Bei den sich entsprechenden Linienpaaren

konstanter Schwingungsdifferenz läßt sich eine empirische Formel aufstellen, die mit großer Genauigkeit den Abstand der beiden Linien eines Paares in der Skala der Schwingungszahlen als Funktion des Atomgewichts darstellt. Es ist nämlich der Abstand innerhalb einer Gruppe chemisch verwandter Elemente proportional einer Potenz des Atomgewichts, oder, was dasselbe ist, die Logarithmen sind lineare Funktionen voneinander.

Projektion:

Na K Rb Cs
Cu Ag Au
Al Ga In Tl.

Precht und ich haben versucht, dies Gesetz auf die Atomgewichtsbestimmung von Radium anzuwenden. Man findet nämlich, daß die stärksten Radiumlinien Paare mit konstantem Abstand bilden.

Projektion: Tabelle der Paare von Radiumlinien.

Diese entsprechen nach dem Zeeman-Effekt gewissen Paaren im Spektrum von Mg Ga Sr Ba.

Projektion: Tabelle der entsprechenden Linien.

Der Abstand der beiden Linien eines Paares wächst von Element zu Element mit dem Atomgewicht.

Projektion: Tabelle des Abstandes als Funktion des Atomgewichts.

Wenn man die Logarithmen aufträgt, so ergibt sich die Figur.

Projektion: Logarithmus des Abstandes als Funktion des Logarithmus des Atomgewichts.

Die Verlängerung der Graden gibt für Radium das Atomgewicht 257, während Mad. Curie 225 gefunden hat. Es bleibt vorläufig dahingestellt, ob unsere Zahl die richtigere ist. Mad. Curie hält einen so großen Fehler ihrer Bestimmung nicht für möglich. Für die Reinheit ihres Materials spräche Demarcays spektroskopischer Befund.

Dagegen ist zu erwider, daß erstens der spektroskopische Befund kein sicherer Beweis der Reinheit ist, und zweitens, daß sich unter den von Demarcay aufgeführten Linien zwei Linien von beträchtlicher Intensität befinden, die nach unsrern Untersuchungen unzweifelhaft Bariumlinien sind.

3. Buchner (Berlin) spricht:

Über Derivate des Kohlenstoffachtrings.

Benzol wird mit Diazoessigester erhitzt und aus dem Reaktionsprodukte Cyklohepta-diencarbonsäure gewonnen. Daraus wurde dann eine Verbindung $C_8H_{12}(COOH)_2$ hergestellt, welche sich in zwei Isomere trennen ließ.

4. Siedentopf (Jena) behandelt:

Die Sichtbarmachung
ultramikroskopischer Teilchen.

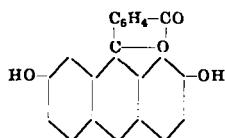
Die Apparate wurden erklärt und vorgeführt. Durch einen kräftigen Lichtstreifen werden die Teilchen sichtbar gemacht, analog wie Staubteilchen in der Luft durch Sonnenstrahlen.

IV. Abteilungssitzung. Vorsitzender: Ostwald (Leipzig). 22. Sept. 1903. Nachmittags 3 Uhr.

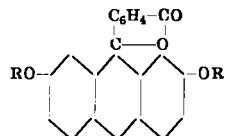
1. Meyer (Braunschweig) spricht:

Zur Konstitution der Phthaleinsalze.

Hydrochinonphthalein ist farblos und kann nicht chinoïd sein.



Die Salze sind violett gefärbt; wären sie chinoïd, so müßten sie metachinoïd sein, was sehr unwahrscheinlich ist. Beim Veräthern in alkalischer Lösung bilden sich Diäther, welchen die Formel zukommt:



Die über das Anilid hergestellten Diäther sind mit den direkt gewonnenen identisch. Auf Hydrochinonphthalein wirkt Hydroxylamin sehr leicht ein unter Bildung eines farblosen und zweier gefärbter Stoffe, welche alle 3 einander isomer sind. Das farblose Oxim gibt einen Triäther, wodurch die chinoïde Formel für dieses Oxim ausgeschlossen ist. Aus allen Versuchen folgt, daß das Hydrochinonphthalein und auch Phenolphthalein in alkalischer Lösung laktoïd konstituiert sind, nicht aber Fluorescein.

2. Semmler (Greifswald) hält einen Vortrag:

Zur Kenntnis der ätherischen Öle.

Nach der Ansicht des Redners ist im Tanacetontypus das Skelett



vorhanden. Dies folgt neben anderem auch aus der Kondensierbarkeit mit Benzaldehyd. Das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd gibt mit Hydroxylamin leicht Chinolinderivate.

Der Vortragende macht noch eine kurze Mitteilung über Myristicin.

3. Meyer (Braunschweig):

Fluoreszenz und chemische Konstitution.

Nach der Ansicht Hewitts sind viel fluoreszierende Stoffe tautomer symmetrisch. Redner hielt früher diese Auffassung für irrtümlich, schließt sich jetzt aber auf Grund seiner Untersuchungen der Phthaleinsalze dieser Meinung an.

4. Abegg (Breslau):

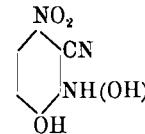
Über zwei Fälle heterogenen, hydrolytischen Gleichgewichtes.

Das heterogene hydrolytische Gleichgewicht wird vom Standpunkt der Phasenlehre aus betrachtet, und zwar an Quecksilberfluorid und Silberborat. Nimmt man noch die Ionentheorie zu Hilfe, so lassen sich die Gleichgewichterscheinungen durch Gleichungen ausdrücken.

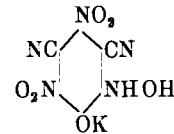
5. Borsche (Göttingen) spricht:

Über die Purpuratreaktion der Polynitrophenole.

Die Purpuratreaktion tritt erst bei Dinitrophenolen ein, also nicht bei den gewöhnlichen Mononitrophenolen. Die eine Nitrogruppe muß in o-Stellung zum Hydroxyl sein, die andere in m-Stellung zur ersten. Die Purpursäure aus $C_6H_3OH(NO_2)_2(1,2,4)$ hat die Formel $C_4H_5N_4O_3$ und die Konstitution:



Das Purpurat aus Dinitro-p-kresol besitzt die Formel $C_9H_8O_5N_4$. Dem isopurpursauren Kali kommt wahrscheinlich die Konstitution zu:



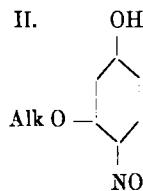
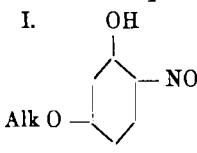
Bei derartigen Purpuraten läßt sich häufig die CN-Gruppe nur schwer verseifen, was vielleicht auf sterische Hinderungen zurückzuführen ist.

6. Ferd. Henrich (Erlangen):

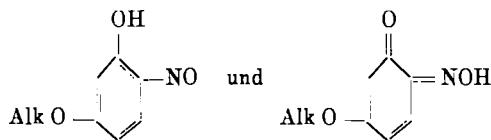
Über merkwürdige Modifikationen von Nitroso-resorcin-monoalkyläthern.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcin-monoalkyläther erhält man zwei orthoisomere Mononitrosoderivate. Da die Reduktionsprodukte derselben bei der Spaltung mit konzentrierter Salzsäure ein- und dasselbe

4-Amidoresorcin liefern, so müssen die Substituenten entsprechend den Formeln:



verteilt sein. — Von diesen Nitrosoderivaten zeigen nun die der Formel I entsprechenden die Eigenschaft, in zwei merkwürdigen Modifikationen zu existieren. Außer den schon bekannten stabilen, goldgelb gefärbten Nitrosoresorcinäthern existieren noch labile, grün gefärbte. Sie werden erhalten, wenn man die völlig von dissoziierenden Lösungsmitteln befreiten gelben Modifikationen aus gewissen assoziierenden Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol und Schwefelkohlenstoff) umkrystallisiert. — Krystallographisch unterscheiden sich die grünen und gelben Modifikationen scharf voneinander. — Die feste grüne Modifikation wandelt sich bei 130° in die gelbe um. Um den umgekehrten Vorgang zu erreichen, muß man die gelbe aus Benzol umkrystallisieren. Die Vermutung, daß hier ein Fall von Desmotropie im Sinne der beiden Formeln:



vorliege, hat sich nicht bestätigt; denn sowohl in assoziierenden wie aus dissoziierenden Lösungsmitteln entsteht mit Phenylcyanat ein- und dasselbe Urethan. Es scheint demnach kein Fall von Desmotropie, sondern von Polymorphie vorzuliegen.

7. Platner (Witzenhausen):

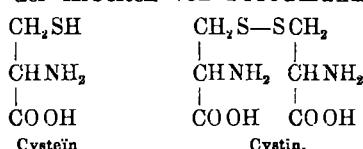
Verhalten der Cyanalkalien zu den hydrolytisch dissozierten Salzen.

Redner spricht die Vermutung aus, daß die jetzige Methode zur Ermittelung der hydrolytischen Dissoziation nicht richtig sei.

8. Erlenmeyer jun. (Straßburg):

Über Cystin, seine Konstitution und Synthese.

Die Formeln Baumanns für Cystin und Cystein sind unrichtig. Jetzt nimmt man folgende Konstitutionen an, hauptsächlich auf Grund der Arbeiten von Friedmann.

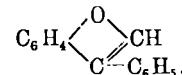


Vortragender konnte ausgehend vom Benzoylserinester die Synthese des Cysteins ausführen und damit auch die des Cystins.

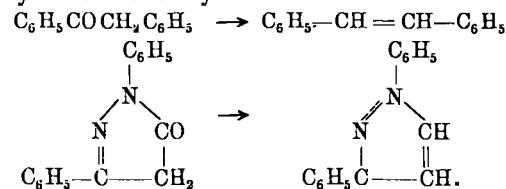
9. Störmer (Rostock):

Über ein neues Reduktionsmittel, Phosphor-tribromid.

Während Phosphoroxychlorid gewisse Laktone der aromatischen Reihe, wie das o-Oxyphenyllakton und das o-Oxydiphenylessigsäurelakton in gechlorter Cumarone verwandelt, wirkt Phosphoroxybromid nicht darauf ein. Hingegen reagiert Phosphortribromid, aber in völlig unerwarteter Weise, nämlich unter Elimination eines Sauerstoffatoms, sodaß 2-Phenylcumaron entsteht



Die gleiche sauerstoffherausnehmende Wirkung war noch bei einer größeren Anzahl von Verbindungen mit Atomgruppierung — $\text{CH}_2\text{-CO}$ — beobachtbar, z. B. bei Desoxybenzoïn und Pyrazolon:



In derselben Weise werden auch stickstoffhaltige Verbindungen reduziert, solche mit der Gruppe — NH-CO —; Carbostyryl z. B. liefert Chinolin. Die Reaktion wird stets so ausgeführt, daß die Verbindungen mit überschüssigem Phosphortribromid auf 180—200° erhitzt werden, zuweilen noch höher, zumeist im Schießrohr. Bezuglich der Wirkung des Phosphortribromids ist der Redner der Ansicht, daß zunächst der Sauerstoff entzogen wird, zwei Valenzen frei werden und dann ein Ausgleich so stattfindet, daß Wasserstoffatome oder Radikale unter Herstellung einer Doppelbindung in die Lücke hineinwandern.

Geheimrat Ostwald schließt die Abteilungssitzungen.

Am 24. September nachmittags 3 Uhr gemeinschaftliche Sitzung mit der Abteilung V (Angewandte Chemie). Kf.

Abteilung 5 (Angewandte Chemie).

Dr. Adolf Jolles (Wien) hält einen Vortrag

Über die Oxydation organischer Körper zu Harnstoff und ihre analytische Anwendung.

Vortragender hat bei Durchführung von Oxydationsversuchen an physiologisch wichtigen stickstoffhaltigen Substanzen gefunden,

daß bestimmte Atomgruppierungen die Eigenschaft haben, durch Oxydation in Harnstoff, beziehungsweise in solche Körper überzugehen, welche bei der Behandlung mit Bromlauge ihren Stickstoff quantitativ in Gasform abgeben. Durch dieses Verfahren war daher ein Mittel gegeben, auf das Vorhandensein solcher Gruppierungen zu prüfen, beziehungsweise aus den Mengen, in denen sie sich vorfinden, auf die Konstitution der untersuchten Körper Schlüsse zu ziehen. Ein weiterer Grund, die Überführung stickstoffhaltiger organischer Körper in Harnstoff und die volumetrische Bestimmung derselben genau zu untersuchen, lag darin, daß die in Betracht kommenden Substanzen von physiologischem resp. pathologischem Interesse sind. Vortragender bespricht zunächst die Oxydationsversuche von Purinbasen, die ergeben haben, daß bei der Oxydation der Harnsäure und des Xanthins unter Einhaltung bestimmter Bedingungen ihr gesamter Stickstoff als Harnstoff wiedergefunden wird, eine Tatsache, die auch von anderer Seite bestätigt wurde. Die auf Grund dieser Ergebnisse vom Vortragenden ausgearbeitete volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn liefert vollkommen exakte Resultate. Kontrollversuche, die Wogrinz mit reiner Harnsäure angestellt hat, lieferten Differenzen bis zu 1 Proz., sodaß die volumetrische Methode an Verlässlichkeit und Genauigkeit der Salkowskischen Methode gleichkommt, jedoch den Vorzug der einfachen Ausführung besitzt. Die untersuchten Aminoderivate der Purinreihe, das Adenin und Guanin, lassen von ihren fünf N-Atomen vier in Form von Harnstoff austreten, während das fünfte als Glykokoll erscheint. Eine Änderung in der Art der Zersetzung tritt bei den methylierten Purinderivaten ein, indem ebensoviele N-Atome als Methylamin im Phosphorwolframsäure-Niederschlage erscheinen, als Methylgruppen vorhanden sind. Der übrige Stickstoff erscheint beim Kaffein und Hydroxykaffein als Harnstoff, während bei den Mono- und Dimethylxanthinen zwar Harnstoff auftritt, aber nicht in der theoretisch zu erwartenden Menge, sondern in mit der Säurekonzentration abnehmenden Quantitäten. Der restliche Stickstoff wird als Ammoniak gefunden. Obwohl bei den Purinkörpern nicht aller Stickstoff in Harnstoff übergeht, so läßt sich doch zu Vergleichszwecken auch der volumetrisch meßbare Stickstoff heranziehen, zumal man daraus ersehen kann, ob viel methylierte Purinkörper im Harne enthalten sind, die hauptsächlich den Nahrungs- und Genussmitteln entstammen, oder ob die vorhandenen

Purinbasen im wesentlichen als Produkte der unvollständigen Oxydation aufzufassen sind. Das volumetrische Verfahren beruht im Prinzip darauf, daß in dem eiweißfreien Harne einerseits der Harnsäure-Stickstoff, andererseits der Harnsäure- und Purinbasen-Stickstoff nach vorangegangener Oxydation volumetrisch bestimmt wird; die Differenz beider Ablesungen veranschaulicht unmittelbar den Purinbasen-Stickstoff. Aus den Versuchen in der Harnsäurerreihe, sowie mit verschiedenen Ureiden und Amidokörpern hatte sich ergeben, daß bei entsprechender Oxydation gewisser stickstoffhaltiger Körper der ganze Stickstoff oder ein von der Konstitution abhängiger, in seiner Menge ganz konstanter Bruchteil in Harnstoff übergeht. Die Bildung des Harnstoffes ist dadurch bedingt, daß der Stickstoff in gewissen Gruppen gebunden ist und aus den bisher untersuchten Körpern konnte geschlossen werden, daß als solche die CONH_2 -resp. CONH_3 -Gruppe aufgefaßt werden müssen. Die CONH_3 -resp. NCH_3 -Gruppe geht hingegen, wie aus dem Verhalten der methylierten Purinkörper ersichtlich ist, nicht in Harnstoff über. Als Spaltungsprodukte der Eiweißkörper bei der Oxydation mit Permanganat unter den angegebenen Bedingungen ergaben sich 1. Ammoniak, 2. Harnstoff, 3. durch Phosphorwolframsäure fällbare Substanzen (Methylamin, Diamidosäuren, Glykokoll), 4. stickstoffhaltige Substanzen im Filtrate des Phosphorwolframsäure-Niederschlages, deren Natur noch nicht feststeht.

Bezüglich des Harnstoffes bemerkt Dr. Jolles, daß seine Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und daß möglicherweise ein ihm sehr ähnliches Ureid vorliegt. Jedenfalls steht fest, daß es keine Ammonsalze sind und daß die fragliche Substanz bei der Behandlung mit Bromlauge sämtlichen Stickstoff in Gasform abgibt. Aus den Oxydationsversuchen an Eiweißkörpern ergeben sich sehr erhebliche Unterschiede der Eiweißkörper untereinander. Ammoniak ist immer nur in Spuren enthalten, der Harnstoff, beziehungsweise das Ureid schwankt zwischen 45 bis 90 Proz. des Gesamtstickstoffes. Auch bezüglich des Filtratstickstoffes ergeben sich prinzipielle Unterschiede der Eiweißkörper. Besonders von Bedeutung ist der vorwiegende Gehalt des Eiweißes an harnstoffbildenden Gruppen, die wir, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, als $\text{CO} \cdot \text{NH}$ -Gruppen auffassen müssen.

Durch die inzwischen erschienene Arbeit von Lauzer sind weitere Belege für die Richtigkeit der angegebenen Zahlen geliefert worden. Nachdem nachgewiesen wurde, daß jeder Eiweißkörper einen beträchtlichen und kon-

stanten Anteil seines Stickstoffes nach der Oxydation mit Permanganat in schwach saurer Lösung durch unterbromigesäures Natron sich entwickeln läßt, so kann man die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bequem durch die Oxydation und nachfolgende volumetrische Stickstoffbestimmung ersetzen. Durch vielfache Parallelbestimmungen wurde festgestellt, daß man den Eiweißgehalt eines Harnes erhält, wenn man das Gewicht des volumetrisch gemessenen Stickstoffes mit 7,68 multipliziert. Auf Grund dieser Tatsache hat Vortragender ein vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Eiweißbestimmung im Harn ausgearbeitet.

Auch der Eiweißgehalt des Blutes läßt sich nach dem gleichen Prinzip bestimmen, wenn man den volumetrisch gemessenen Stickstoff mit 7,86 multipliziert. Die vom Vortragenden vorgeschlagene Methode zur quantitativen Bestimmung der Eiweißkörper im Blute hat sich bei eingehenden Versuchen gut bewährt. Schließlich bespricht noch Vortragender die volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Eiweißkörper der Milch.

Dr. F. Mach (Marburg) berichtet

Über die Löslichkeit der Bodenkonstituenten.

Aus dem Wachstum, das Leguminosen auf frisch gebrochenem Gestein, das also nicht die Eigenschaften eines Kulturbodens besitzt, zeigen, läßt sich folgern, daß hier ausgedehnte Lösungsvorgänge stattfinden, die den Pflanzen die Aufnahme mineralischer Stoffe ermöglichen. Es wurden daher Untersuchungen angestellt über die Löslichkeit verschiedener Gesteine wie Buntsandstein, Muschelkalk, Grauwacke, Basalt, Feldspate und Zeolithen 1. in reinem Wasser, 2. in CO₂-haltigem Wasser, 3. in hydratischer Kieselsäure, 4. in Wasser, in dem Humussäure suspendiert war, und 5. in citronensäurehaltigem Wasser. Zu diesen Versuchen wurden je 5 g des Gesteins in 1 l reinem Wasser, CO₂-haltigen, mit Humussäure suspendiertem und citronensäurehaltigem Wasser 6—8 Wochen lang unter täglichem Umschütteln aufbewahrt. Auf die Carbonate wirkte CO₂-haltiges Wasser stärker als auf die Silicate. Eine sehr auffallende Löslichkeit zeigten die Phosphate. CO₂-haltiges Wasser hatte das geringste Lösungsvermögen, reines Wasser löste mehr. Die Carbonate waren, wie anzunehmen war, in CO₂-haltigem Wasser leicht löslich. Durch Citronensäure wurde das 58-fache in Lösung gebracht. Bei den Feldspaten zeigte es sich, daß sich fast gleiche Mengen lösten. Bei Buntsandstein und Basalt ergab sich, daß unter dem Einfluß von CO₂ eine Zunahme der gelösten Stoffe stattfand. Die Untersuchungen sind

jedoch noch nicht abgeschlossen und lassen sich daher keine bestimmten Vermutungen aussprechen.

Dr. A. Hebebrand spricht über

Die Trinkwasserverhältnisse im Regierungsbezirk Cassel.

Im Regierungsbezirk Cassel haben die Gewässer größtenteils ihren Anfang in den bewaldeten Bergen. Entsprechend der verschiedenen Löslichkeit der hauptsächlich dort vorkommenden Gesteine, wie Buntsandstein, Basalt, Zechstein, Grauwacke und tertiärer Bildungen, haben die Quellwasser eine verschiedene Zusammensetzung. Eine mannigfaltige Zusammensetzung der Wasser findet man in den Kreisen Eschwege und Rotenburg. Hier kommen besonders Buntsandstein, Zechstein, Muschelkalk und Keuper vor. An mineralischen Bestandteilen wurden bis 2485 mg im Liter gefunden. — Der Gehalt an Salpetersäure blieb größtenteils bei den Waldquellen unter 1 mg im Liter, während derjenige der Feldquellen bis 40 mg im Liter betrug. Nach dem Gehalt an Salpetersäure kann man Schlüsse auf die Art des Niederschlagsgebietes ziehen. — Die meisten Gemeinden decken ihren Bedarf an Wasser durch Grundwasser, trotzdem der Bezirk so reich an Quellwasser ist. Die kleineren Gemeinden haben hauptsächlich Grundwasser, der nicht sehr tiefe und schlecht verschlossene Brunnen liegt ganz in der Nähe von Ställen, Jauchegruben und Aborten. Es mußten daher fast sämtliche Wasserproben aus diesen Orten beanstandet werden. Die Verunreinigungen bestehen größtenteils aus Chloriden und Nitraten. So wurden in einem Wasser, das nebenbei ein klares Aussehen zeigte, 495 mg Salpetersäure und 436 mg Kali gefunden. Aus den Analysenresultaten ersieht man, daß Wasser mit hohem Salpetersäuregehalt auch reich an Kali ist. Diese Tatsache scheint nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung des Wassers zu sein, obgleich die Hygieniker behaupten, daß gelöste Stoffe dem Trinkwasser nichts schaden. — An einer Reihe von Beispielen wurde bewiesen, daß mit der Okularinspektion eine chemische Untersuchung des Wassers Hand in Hand gehen müsse, da man nur dann ein genaues Resultat über die Brauchbarkeit des Wassers erhalten kann.

Dr. J. König (Münster i. W.) berichtet ganz kurz

a) Über die Bestimmung der Rohfaser der Cellulose und des Lignins.

b) Über die Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen.