

Kristalle haben die Zahl der Analogien zwischen Kristallen und Lebewesen beträchtlich erhöht. Befriedigt wird der Anhänger des Monismus ausrufen, wir haben es ja vorhergesagt, eine solche Brücke zwischen Kristallen und Lebewesen mußte notwendig gefunden werden, die Entdeckung bildet eine glänzende Bestätigung unserer Theorie! Mit nichts! wird der Anhänger des Dualismus entgegnen, denn der Umstand, daß zwischen festen und flüssigen Kristallen kontinuierliche Übergänge bestehen, beweist, daß die fraglichen Gebilde nicht wirkliches, sondern nur scheinbares Leben besitzen. Sie sind ein vortrefflicher Beweis für die Richtigkeit unserer Lehre, denn sie zeigen, daß manches, was bisher mangels physikalischer Analogien als Lebensäußerung aufgefaßt wurde, auf rein physikalischen und chemischen Wirkungen beruht. Dadurch wird es möglich sein, die Schwierigkeiten, welche die Annahme einer Seele in jedem, auch dem kleinsten Lebewesen bereitete, zu beseitigen, man wird durch weitere Erforschung der neu aufgefundenen Kräfte dahin gelangen können, genau zu präzisieren, welche Wirkungen lediglich durch Kraft und Stoff in toter Materie hervorgebracht werden und, wo das eigentliche Leben beginnt.

Wie dieser Streit auch endigen mag, den Physiker wird es freuen, wenn er zu recht gründlicher Untersuchung der Erscheinungen führt, denn von dieser ist wesentlich weitere Aufklärung über die Wirkung der Molekularkräfte und die Molekularkonstitution der Stoffe zu erhoffen.

Prof. A. Penck - Berlin: „Südafrika und Sambesijäle“. Der Vortrag wurde durch zahlreiche Lichtbilder illustriert.

Sodann faßte der II. Geschäftsführer, Prof. Dr. von H ill, die Ergebnisse der Stuttgarter Tagung in einer Schlußansprache zusammen, in dem er nochmals auf den Wert der Naturforscherversammlung für die Zusammenfassung der verschiedenen Einzelwissenschaften hinwies.

Schließlich gab der I. Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. Dr. Ch un, dem Dank Ausdruck, den die Teilnehmer dem König von Württemberg, der Stadt Stuttgart, ihren Bewohnern und all' denen, die im einzelnen für das Gelingen der Versammlung beigetragen haben, insbesondere den Geschäftsführern, schulden.

Am Abend besuchten wir ein Konzert, das die Stadtgartengesellschaft veranstaltet hatten; leider gestattete das wieder einsetzende schlechte Wetter keinen Aufenthalt in dem selten schön gepflegten Garten; die Säle waren aber geräumig genug um den Teilnehmern ein gemütliches Beisammensein zu gestatten.

Für Sonnabend, den 22. September waren Ausflüge in die schwäbische Alp, nach Tübingen und Hohenzollern, nach Lichtenstein, Reutlingen und Tübingen sowie nach Hohenneuffen, Heidengraben und Urach vorgesehen. Auch diese Ausflüge fanden zahlreiche Teilnehmer die sich trotz Nebel und Regen durch Wanderungen im Schwabenlande von den Anstrengungen der vorangegangenen Tage erholten. Überall war die Aufnahme eine äußerst herzliche. Alle Teilnehmer schieden mit den Gefühlen des herzlichsten Dankes von der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, die so überaus schön und wohlgelegen war. R.

## Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe I.

### II. Abteilung.

#### Physik einschließlich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.

I. Sitzung, Montag, den 17. September.

Prof. O. Lehmann - Karlsruhe: „Die Gestaltungskraft fließender Kristalle“. Der Vortragende hat zuerst vor 30 Jahren gefunden, daß die über 146° beständige zähflüssige Modifikation des Jod-silbers ein Aggregat regulärer Kristalle ist, daß es also, entgegen der genannten Theorie, Kristalle gibt, die fließen können ohne Änderung ihrer Eigenschaften (z. B. des Schmelzpunktes, der Farbe usw.), also ganz wie eine gewöhnliche Flüssigkeit, etwa Öl oder Wasser. Ein freischwebender Wassertropfen nimmt bekanntlich Kugelform an; gilt dies auch für einen solchen fließenden Kristall? Die Beobachtung hat ergeben — so widersinnig dies zu sein scheint — ,daß er auch Polyederform behalten kann, z. B. die Form eines Oktaeders, einer Pyramide, quadratischen Säule usw. In der von Reinitzer entdeckten trüben Schmelze des Cholesterinbenzoats erkannte der Vortragende eine solche kristallinische Flüssigkeit, deren Kristallindividuen freischwebend in zylindrischen Säulen mit spitzen

Enden auftreten, obschon sie nur die Konsistenz des gewöhnlichen Olivenöls haben.

Noch schönere Beispiele fanden sich im ölsauren Ammonium (einer Art Schmierseife) und bei dem von V orländ er aufgefundenen fließend-kristallinischen Paraazoxybenzoëäthylester. Zwei solche flüssige Kristallnadeln fließen, wenn sie in Berührung kommen, zu einer einzigen homogenen Nadel zusammen, ebenso wie zwei Flüssigkeitstropfen sich zu einem einzigen Tropfen vereinigen. Sowohl durch den Versuch in natura, vorgeführt auf dem Projektionsschirm, wie auch durch Demonstration von Photographien wurde dieser sehr interessante Vorgang verdeutlicht. Es machte einen, man möchte sagen, belustigenden Eindruck, wie jeder kleine Kristall, der von einem wachsenden großen getroffen wurde, sofort von diesem in parallele Richtung gedreht und dann gewissermaßen verspeist oder richtiger einverleibt wurde.

Welche Kraft veranlaßt nun einen solchen kristallinischen Tropfen, Nadelform statt Kugelform anzunehmen? Der Vortragende hat ihr den Namen „Gestaltungskraft“ gegeben. Er zeigte, daß es nur eine einzige Möglichkeit gibt, dieselbe auf bekannte Kräfte zurückzuführen, daß sie ihren Grund haben

muß in der stäbchen- oder blättchenförmigen Gestaltung der Moleküle, welche sich von selbst durch ihre Zusammenstöße parallel zu richten suchen, etwa wie lange Drahtstifte, die in einer Schachtel geschüttelt werden. Infolgedessen werden auch die Stöße der Moleküle auf die Oberflächenhaut, die gewissermaßen wie eine elastische Membran die Flüssigkeit einschließt, nach verschiedenen Richtungen verschieden stark ausfallen, so daß sie anstatt Kugel-, Nadelform annimmt. Auf solche eigentümliche Gestaltung der Moleküle weisen außer den optischen Eigenschaften der flüssigen Kristalle auch ihr Verhalten gegen Druck und Zerrung hin. Man kann hierdurch ein beliebiges Aggregat von Kristallen in einen einheitlichen Kristall verwandeln, da sich die Moleküle den Zug- und Druckrichtungen entsprechend anordnen. Ferner weist darauf hin die Eigentümlichkeit, daß z. B. die flüssigen Kristalle des von V o r l à n d e r entdeckten Paraazoxymitsäureäthylesters verschiedenen Widerstand leisten, je nachdem man sie in der Richtung der Achse zusammendrückt oder senkrecht dazu. In höchst überraschender Weise kommt diese Ungleichmäßigkeit der Festigkeit auch beim Wachstum der Kristalle zur Geltung, speziell dann, wenn die Kristalle noch etwas von der Flüssigkeit, aus welcher sie wachsen, aufnehmen. Man erhält so kugelförmige Gebilde mit einer abgeplatteten Stelle. Treffen sich zwei solche Kugeln in übereinstimmender Stellung, so fließen sie zu einer entsprechend größeren, aber gleichgestalteten Kugel zusammen. Ist die Stellung abweichend, so bildet sich eine Kugel mit zwei Abplattungen, ist sie gar derart entgegengesetzt, daß die Abplattungen zusammen treffen, so bleiben sie lediglich aneinander haften, einen Doppeltropfen bildend, der aber leicht wieder auseinanderfällt. Beim Wachstum desselben schiebt sich zwischen die beiden Hälften eben wegen der erwähnten Unterschiede der Festigkeit nach verschiedenen Richtungen ein Stäbchen, häufig von gleicher Dicke wie die Kugeln, die nun nur als abgerundete Enden des Stäbchens erscheinen — es entsteht eine Art künstliches Bakterium, das mit wirklich lebenden Bakterien noch manche andere Eigentümlichkeiten gemein hat, z. B. die Fähigkeit, sich vorwärts und rückwärts bewegen oder sich schlängelnd fortschreiten, dann aber vor allem sich von selbst in gleich beschaffene Stäbchen teilen zu können. Die Analogien sind so auffallende, daß der Vortragende diese Kristalle, von welchen zahlreiche Photographien vorgezeigt wurden, als „scheinbar lebende“ bezeichnete. Sie werden zurzeit in der Sonderausstellung der optischen Werkstätte C. Z e i ß in natura in Projektion vorgeführt.

Natürlich ist die Gestaltungskraft verschiedener flüssiger Kristalle verschieden groß; es gibt sogar solche, bei welchen sie gleich Null wird, so daß genau kugelförmige Kristalltropfen entstehen, die nichtsdestoweniger eine regelmäßige innere Struktur besitzen. Man muß also unterscheiden zwischen „Gestaltungskraft“ und „molekularer Richtkraft“. Hierher gehören, wie der Vortragende fand, die flüssigen Kristalle, aus welchen die von G a t t e r m a n n entdeckte trübe Schmelze des Paraazoxynetols besteht. Solche Kristalltropfen erscheinen nicht wie Wassertropfen, denen sie hinsichtlich der Leichtflüssigkeit gleichen, in der

Mitte hell und am Rande dunkel, sie scheinen vielmehr bei Betrachtung in bestimmter Stellung im Zentrum einen dunklen Kern zu enthalten, bei Betrachtung aus anderer Richtung eine bikonvexe Linse. Noch deutlicher kommt die innere Struktur zum Ausdruck durch das Verhalten im polarisierten Licht und im Magnetfeld, wie durch zahlreiche Lichtbilder und Versuche in natura näher erläutert wurde.

Alle diese kristallinischen Flüssigkeiten verhalten sich aber trotz ihrer inneren Struktur hinsichtlich ihrer Fähigkeit, fremde Stoffe aufzulösen, ganz wie gewöhnliche Flüssigkeiten; freilich ist ihre Aufnahmefähigkeit ähnlich wie die der festen Kristalle, nur eine sehr geringe, und die fremden Moleküle werden, wie die optischen Erscheinungen zeigen, zu regelmäßiger Einlagerung gezwungen. Eine solche kristallinische Lösung oder ein flüssiger Mischkristall hat auch eine Sättigungstemperatur wie eine gewöhnliche Lösung, bei deren Unterschreitung der gelöste Körper auskristallisiert.

Der gelöste fremde Stoff wirkt auch zurück auf die Struktur der Kristalltropfen. Diese kann eine schraubenförmige werden, wie aus den optischen Verhalten zu erkennen und namentlich aus dem Umstand, daß die Tropfen beim Erwärmen sich alle im gleichen Sinne drehen, was ebenfalls durch den Versuch demonstriert wurde. Unter Umständen entstehen Tropfen, die aus äußerst dünnen Lamellen zusammengesetzt erscheinen, und diese Schichtung kann so fein sein, daß die stärkste Vergrößerung beigezogen werden muß, um ihr Vorhandensein zu erkennen. Auch lediglich Kontakt mit einer anderen Substanz, z. B. Glas, kann eine Störung der Tropfenumstruktur herbeiführen. An dem Berührungs punkt stellt sich die optische Achse senkrecht zur Glasfläche, und da sich die Moleküle im Innern nach den in der Oberflächenschicht befindlichen richten, gruppieren sich alle Moleküle symmetrisch um eine Achse senkrecht zur Glasfläche. Bei ausgiebiger Berührung mit dem Glase kann sich die Masse wie eine einachsige Kristallplatte verhalten. War das Glas zuvor mit festen Kristallen in Berührung, so entstehen flüssige Kristalle, die die Form der früher vorhandenen festen kopieren, da eine dünne Schicht von Molekülen der letzteren am Glase haftet, selbst wenn der Schmelzpunkt überschritten wurde. Störung der Struktur im Innern etwa durch Erzeugung von Wirbelbewegung ist ohne Einfluß, ähnlich wie etwa ein Büschel Eisenfeilspäne an einem Magneten, auch wenn wir es beliebig stören, immer wieder dem Verlauf der Kraftlinien entsprechend sich gestaltet.

In neuester Zeit beobachtete der Vortragende bei dem von F. M. J a e g e r gefundenen Cholesterylkaprinat die Existenz von zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen. Bevor beim Abkühlen die Umwandlung der einen in die andere eintritt, zeigt sich eine sehr interessante Farbenerscheinung, es treten nacheinander alle Farben des Spektrums auf. Die nähere Untersuchung lehrte, daß sie ihren Grund darin haben muß, daß die zweite Modifikation nicht plötzlich durch Umwandlung aus der ersten entsteht, sondern schon zuvor in geringer Menge darin gelöst ist. Durch fremde Zusätze läßt sich das Mengenverhältnis abändern, ja es wurde auf diesem Wege möglich, die Ausscheidung flüssig-

kristallinischer Modifikationen selbst bei Körpern zu erzwingen, die im reinen Zustande solche Modifikationen nicht bilden.

Nach der bisher herrschenden Kontinuitäts-theorie ist Mischung zweier Modifikationen ganz ausgeschlossen, da ihre Moleküle identisch sind. Der Vortragende ist aber schon früher — wie näher erläutert wurde — auf verschiedenen Wegen zu dem Ergebnis gekommen, daß jene Theorie, wie ja auch die Existenz der flüssigen Kristalle lehrt, unzutreffend sein muß. Man kann aber z. B. annehmen, daß das Wasser vor der Erstarrung bereits Eis gelöst enthält, daß sich in einer überkühlten Schmelze der feste Körper mit sinkender Temperatur immer reichlicher in Lösung vorfindet und vor allem, daß ein amorpher Körper, nicht wie man früher annahm, einfach ein unregelmäßiges Molekularaggregat ist, sondern ein Gemisch von Molekülen sehr verschiedener Modifikationen.

Es ist nicht möglich, in dem knappen Raum dieses Berichtes die Fülle der höchst merkwürdigen Erscheinungen zu beschreiben, die in dem  $1\frac{1}{2}$ stündigen, rasch gesprochenen, durch Vorführung zahlreicher Lichtbilder unterstützten Vortrage behandelt wurden. Der der Wissenschaft Fernstehende war erstaunt, daß eine solche Menge von Erscheinungen, die den landläufigen Vorstellungen von Flüssigkeits- und Kristallzustand direkt zuwiderlaufen, sich bisher der Kenntnis ganz entzogen haben sollte. Wir haben uns indessen davon überzeugt, daß auch in den größten Lehrbüchern der Physik und Kristallographie nichts darüber zu finden ist. Meyers großes Konversationslexikon bringt unter „Kristalle, flüssige“ eine kurze Beschreibung an der Hand einer in Farben ausgeführten Tafel, einige andere Artikel enthalten Hinweise auf O. Lehmanns Buch: „Flüssige Kristalle“, welches 1904 im Verlage von W. Engelmann erschienen ist. Jedenfalls scheint uns hier ein großes Gebiet höchst merkwürdiger Erscheinungen zugänglich gemacht, welches noch fast ganz unbebaut ist. Technische Nutzanwendungen, auf welche der Praktiker größten Wert zu legen pflegt, lassen sich allerdings direkt nicht angeben, doch ist wohl zu berücksichtigen, daß das Studium der Erscheinungen vielleicht zu weiterer Aufklärung der Kraftwirkungen bei Organismen führt.

### 3. Sitzung, Mittwoch, den 19. September.

J. Precht-Hannover: „Strahlungsenergie von Radium“. Die bisher unentschiedene Frage, ob die Energie der vom Radium mit elektrischer Ladung abgeschleuderten Teilchen ein merklicher Bruchteil der ganzen nach außen abgegebenen, durch die entwickelte Wärme messbaren Energie ist, hat Vortragender mit einer möglichst vollkommenen Anordnung des Eiskalorimeters von neuem der Untersuchung unterzogen. Dazu dienten 25 mg vom Kristallwasser befreites und längere Zeit ausgeruhtes Radiumbromid, das in diesem Zustand als ein einheitlicher und wohl definierter Körper angesehen werden darf. Das Radium wurde zunächst für sich allein, in späteren Versuchen mit einer Bleiumhüllung von bestimmter Dicke in das Kalorimeter gebracht, und die erzeugte Wärme gemessen.

Das Kalorimeter war nach Art eines Dewar-schen Gefäßes mit einem Vakuummantel versehen, um es gegen äußere Störungen nach Möglichkeit zu schützen. Trotz der dadurch in den anwendbaren Bleidicken gegebenen Beschränkung wurden die Abmessungen des Kalorimeters klein gewählt, da sonst ganz unkontrollierbare Wärmeleitungseinflüsse die Ergebnisse unsicher machen. Bei der Behandlung des Kalorimeters sind alle besonders von Dietrich gesammelten Erfahrungen benutzt worden. Die Wärme wurde nach der Methode der Wägung der eingesogenen Quecksilbermengen ermittelt. Das ganze Kalorimeter einschließlich seiner zwei Eismäntel, der saugenden Kapillaren und des Wägegläschens war in einem großen Eisschrank vollständig eingebaut.

Trotz aller Vorsicht hat in Anbetracht der kleinen, zur Verfügung stehenden Radiummenge nur eine Genauigkeit von 1% erzielt werden können. Das ist indessen völlig hinreichend, um die wesentlichen Versuchsergebnisse doch klar hervortreten zu lassen. Diese Ergebnisse sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Kristallwasserfreies Radiumbromid gibt eine Wärmemenge, die, auf die Stunde und 1 g Radium berechnet, 122,2 Kalorien beträgt. Diese Wärmemenge erfährt eine deutliche Zunahme, wenn man das Radiumpräparat in Blei einschließt. Bei einer Bleidicke von rund 1 mm ist die erzeugte Wärme 126,9 Kalorien. Bei einer Bleidicke von rund 3 mm hat sie mit 134,4 Kalorien ein Maximum erreicht. Weitere Steigerung der Bleidicke läßt die Wärmemenge dann unverändert.

Hieraus folgt, daß durch Absorption in Blei ein Strahlungsanteil mit dem Energiewert 12,2 Kalorien pro Gramm Radium und Stunde in Wärme verwandelt werden kann. Da elektrische und chemische Wirkungen mannigfacher Art auch oberhalb der gefundenen Bleidickengrenze zu beobachten sind, so würde deren Energiewert, nach der Fehlern der Kalorimeters berechnet, kleiner sein müssen als eine Zehntelkalorie in der Stunde.

Auf Grund der gefundenen Tatsache läßt sich eine schärfere Trennung zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen durchführen, als sie bisher möglich war. Als  $\gamma$ -Strahlung würde man zweckmäßig alles das bezeichnen, was durch 3 mm dickes Blei noch hindurch geht. Wahrscheinlichkeitsgründe sprechen dafür, daß man bei weitem den größten Teil der ohne Bleiabsorption beobachteten Energie als die kinetische Energie der beim Radiumzerfall fortgeschleuderten  $\alpha$ -Strahlenteilchen aufzufassen hat.

Die Gesamtmasse der in der Stunde abgeschleuderten  $\beta$ -Strahlenteilchen, wenn man ihre mittlere Geschwindigkeit zu  $2,5 \times 10^{10}$  cm/Sec. annehmen will, ergibt sich zu  $1,6 \times 10^{-12}$  g.

Bemerkenswert ist ferner, daß die durch elektrische Selbstafladung bestimmten Absorptionskoeffizienten von Blei nach Paschens Messungen für Bleidicken größer als 3,5 mm nahe konstant und sehr klein sind.

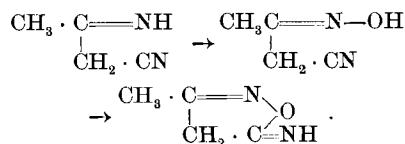
Vergleiche der erhaltenen Wärmeabgabe des Bromadiums mit früheren, ähnlich bestimmten Werten nötigen zu der Folgerung, daß im kristallisierten Radiumbromid wahrscheinlich Mischungen zweier Formen vorliegen, von denen die eine zwei, die andere sechs Moleküle Kristallwasser enthält.

## IV. Abteilung.

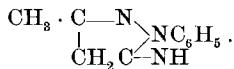
## Chemie einschließlich Elektrochemie.

1. Sitzung, Montag, den 17. September  
nachmittags.

E. von Meyer: „Umwandlungen dimolekularer Nitrile in cyclische Verbindungen“. Die von dem Vortragenden entdeckten, höchst reaktionsfähigen Dinitrile lassen sich leicht in cyclische, fünf- sowie sechsgliedrige Verbindungen überführen. Es sei an den Übergang des Diacetonitrils in Methylisoxazolonimid über das Oxim erinnert:

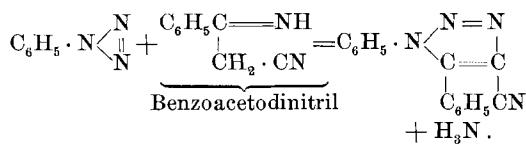


Entsprechend läßt sich mittels Phenylhydrazin das Phenylhydrazon und aus diesem das Phenylmethylpyrazolonimid:

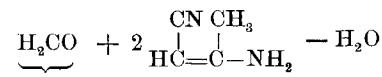


gewinnen.

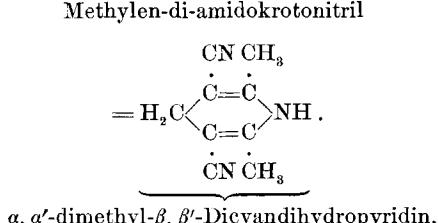
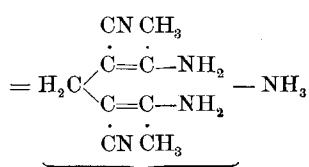
Diazobenzolimid tritt bei Gegenwart von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  mit Dinitrilen unter Abspaltung von Ammoniak zu 1,5-Diphenyl-4-cyantriazol zusammen:



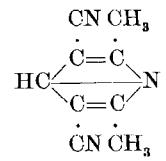
Aldehyde kondensieren sich leicht mit Dinitrilen derart, daß zuerst aus 1 Mol. der ersten und 2 Mol. Dinitril unter Austritt von Wasser ein Zwischenprodukt entsteht, welches Ammoniak verliert und in ein Dihydropyridin-Derivat übergeht, z. B.:



Formaldehyd Amidokrotonitril (tautomere Form des Diacetonitrils)

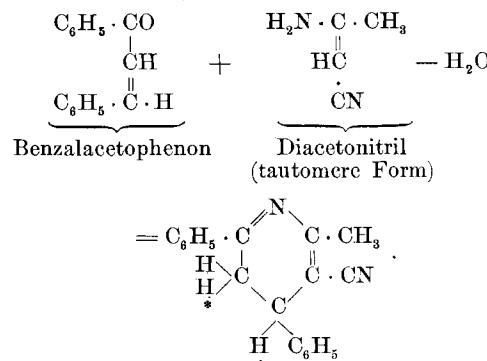


Durch Oxydation dieser Dihydropyridine (mit  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) entstehen die entsprechenden Dicyanpyridine, aus obiger Verbindung das Dicyanlutidin:

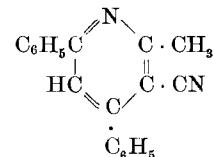


Die Cyangruppen widerstehen der Einwirkung von Alkalien und Säuren, so daß es nicht gelingt, die entsprechenden Dicarbonsäuren darzustellen.

Ungesättigte Verbindungen vom Typus des Benzalacetophenons vereinigen sich mit Dinitrilen unter Austritt von Wasser (bei Gegenwart von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ), z. B.

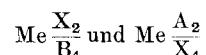


Aus dem primären Produkt lösen sich wahrscheinlich die zwei mit Stern bezeichneten H-Atome ab (wie bei der Doebele-Miller-Schen Chinaldinsynthese), so daß ein Pyridinderivat erhalten wird, nämlich das *a*-Methyl-*β*-cyan-*a'*,*γ*-diphenylpyridin:



Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch Kristallisierfähigkeit und Beständigkeit aus. Bemerkenswert ist die Bildung einer Monocarbonäure aus obigem Pyridinderivat durch Überführung des CN in COOH (mittels Salzsäure).

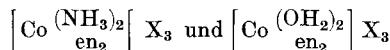
Werner-Zürich: „Über neue Fälle von Raumisomerie bei anorganischen Verbindungen.“ Die am besten untersuchten anorganischen Verbindungen mit Raumisomerie sind durch die komplexen Radikale  $\text{Me} \frac{\text{A}_2}{\text{B}_4}$  ausgezeichnet. Hierbei werden, je nachdem A oder B durch Säurereste vertreten sind, zwei Einzeltypen unterschieden:



Ersteres ist der Fall bei Co und Cr; letzteres bei den Platinverbindungen.

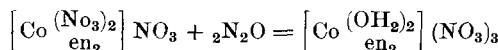
Es war nun wünschenswert, nachzuweisen, daß auch ohne die Anwesenheit von Säureresten in den komplexen Radikalen diese Isomerieerscheinungen auftreten, wenn also A wie B durch koordinativ ge-

bundene Gruppen ersetzt sind. Dies ist in den folgenden zwei Fällen gelungen:

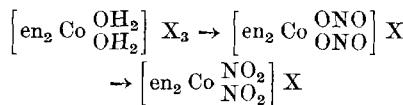


Die Cisform der Ammoniakverbindung wurde durch Oxydation des Diosorhodanatodäthyldiaminkobaltisalzes dargestellt. Die Transform bildet sich bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Dinitrodiäthyldiaminkobaltisalz. Diese beiden Salzreihen sind wesentlich verschieden: Cisreihe schwerlöslich, mit  $\text{CoCl}_2$  braunschwarze Salze; Transreihe wesentlich leichter löslich, grasgrüne Salze liefern.

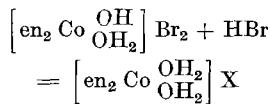
Die Cisreihe der Diaquo verbindung bildet sich aus dem Dinitratonitrat unter dem Einfluß von Wasser:



Die Transreihe entsteht durch Erhitzen des Di-chlorodiäthyldiaminkobaltchlorids mit Alkali und folgendes vorsichtiges Behandeln mit Bromwasserstoffsäure, wobei sich das basische Bromid abscheidet. Die daraus dargestellten normalen Salze zeigen in Löslichkeit und Farbe deutliche Unterschiede gegenüber der Cisreihe. Zur Bestimmung der Konfiguration beider Reihen sollten sie mit salpetriger Säure in Croeo- und Flavosalze übergeführt werden. Hierbei entstehen aber labile rote Zwischenprodukte, die als Dinitritoreihen aufzufassen sind, jedoch leicht in die Flavo- bzw. Croceosalze übergehen

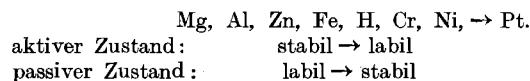


Interessant sind diese Aquosalze auch durch ihre basischen Salze, in denen die Hydroxylgruppe in direkte Bindung mit dem Metallatome steht, wobei dann Salzbildung mit Säure durch Addition, also im Sinne einer Oxoniumsalzbildung vor sich geht



E. Müller-Mühlhausen: „Zur Systematik der Passivitätserscheinungen“. Sackur hat zuerst versucht, eine systematische Reihe der Metalle nach ihrer Passivierbarkeit aufzustellen, indem er die Passivitätserscheinungen mit der Katalysefähigkeit in Beziehung setzte. Diese Reihe stimmt aber mit den tatsächlichen Verhältnissen nicht überein. Demgegenüber gibt die Elektronentheorie, die Vortragender durch Erklärung der Passivitätserscheinungen herbeizeicht unter Hinzunahme einer weiteren plausiblen Annahme eine Systematik der Passivitätserscheinungen, in die sich die beobachteten Tatsachen einfügen lassen. Vortragender entwickelt die Theorie, die auf Verschiebung des Gleichgewichts: Ionelektron im Metall beruht. Die weiter hinzukommende Annahme ist die: Das Metall enthält im normalen Zustand diejenige Ionen-gattung, die in Lösung die stabilste ist. Um das Ion in Lösung zu bringen, ist eine bestimmte Polarisationsspannung nötig, wird diese nicht erreicht,

so haben wir eine unangreifbare Elektrode. Dies wird erläutert am Beispiel des Chrom, das für gewöhnlich als Chromsäure in Lösung geht, in einer Lösung von Jodkalium aber unangreifbar ist (Hittorf). Die Aufstellung dieser Reihe zeigt, daß sie mit der Volta schen Spannungsreihe zusammenfällt. Man erhält so das Schema:



Man sieht, von Mg zu Pt werden die Passivierungsmöglichkeiten immer größer, Chrom verhält sich in sonst aktivierend wirkender Elektrolyten schon passiv, und es schließt die Reihe mit Platin, bei dem schon viele aktivierende Momente zusammenkommen müssen, um es in Lösung zu bringen.

L. Wöhler-Karlsruhe: „Über feste Lösungen bei der Dissoziation von Metalloxyden“. Bei Bestimmung des Zersetzungsdrukcs von  $\text{PdO}$  hatte Vortragender früher beobachtet, daß höhere Drucke bei einer Substanz, aus oberflächenarmem Metall hergestellt durch Oxydation, erhalten wurden, als bei gefälltem Oxydul, und nahm als Ursache Substanzverschiedenheit durch „Sintern“ an, da feste Lösung am Analogiefall des  $\text{CuO}$  nach Debrey und Joannis ausgeschlossen war. Jetzt hat sich gezeigt, daß auch gefälltes Oxydul höhere Drucke zeigt, bei gleicher Temperatur, die freiwillig zurückgehen, daß durch Evakuieren noch niedrigere sich jeweils einstellen, und es wird daher feste Lösung angenommen. Weitere Versuche am  $\text{CuO}$  bestätigen dies und zeigen durch elegante Einstellung von beiden Seiten, auch der niedrigeren Drucke nach dem Evakuieren, daß wirkliche Gleichgewicht vorliegt. Eine durch zersetzendes Schmelzen erhaltene Substanz mit 48%  $\text{Cu}_2\text{O}$  gab außerordentlich viel niedrigere wirkliche Gleichgewichtsdrucke. Versuche an den Platinoxyden zeigen dieselben Verhältnisse, im Gegensatz zu den obigen beiden, aber unter starker Reaktionsverzögerung bei der Einstellung von der anderen Seite. Sie lassen aber erkennen, daß bei direktem Erhitzen auf höhere Temperaturen höhere Drucke erhalten werden, als bei allmählichem, zeigen das freiwillige Zurückgehen des Druckes, also ein scheinbares Überschreiten des Gleichgewichts, belegen das häufig beobachtete Sichsteigen der Reaktion bei konstanter Temperatur (scheinbare Autokatalyse), das infolge zunehmender Konzentration des Zersetzungspprodukts in der festen Lösung auftritt, und machen es wahrscheinlich, daß der oft beobachtete Reaktionsstillstand beim Zurückgehen mit der Temperatur auf Divergenz des Systems zurückzuführen ist infolge vollkommener Lösung der zwei festen Phasen ineinander.

L. Wöhler-Karlsruhe: „Beitrag zur Kenntnis des Kontaktprozesses“. Um den Charakter des wahrscheinlichen Zwischenoxydes bei dem Kontaktprozeß festzustellen, wurde die Wirkung des Palladiums auf ein Kontaktgemisch bei  $800^\circ$  untersucht, also einer Temperatur, bei der der Sauerstoffdruck des Oxyduls höher ist, als der Partialdruck im angewandten Kontaktgemisch, so daß Bildung von Oxydul ausgeschlossen ist. Da trotzdem sehr deutliche Wirkung wahrgenommen wurde, so konnte auch hier Lösung vorliegen, durch welche die Ten-

sion wesentlich erniedrigt wird, wie es bei Platin besonders deutlich konstatiert war. Es wurde direkt die Wirkung gleicher Mengen Platin als Metall, als Oxyd und als Dioxyd unter gleichen Umständen in ihrer Wirkung auf das Gasgemisch geprüft und gefunden, daß die Oxyde weit schwächer wirken, als Metalle, ihre Wirkung aber sich in dem Maße verstärkte, als Reduktion zum Metall eintrat. Dasselbe zeigte der Vergleich von Pd-Oxyd mit Oxydul. Ein weiterer Vergleich der katalytischen Wirksamkeit gleicher Mengen metallischen Pt, Pd und Ir unter völlig gleichen Bedingungen auf dasselbe Kontaktgemisch bei verschiedenen Temperaturen zeigte, daß nicht einmal ein Zusammenhang besteht in der Reihenfolge der Oxydierbarkeit der Metall- und ihrer katalytischen Wirksamkeit, gemessen als Prozente erreichbaren Gleichgewichts. Danach ist ein gewöhnliches, exothermes Oxyd dieser Metalle als Zwischenoxyd bei dem Kontaktprozeß ausgeschlossen, so daß die Annahme endothermen Platinperoxyds (nach E n g l e r und W h o l e r), wie bei der  $H_2O_2$ -Katalyse in den Vordergrund rückt.

### 2. Sitzung, Dienstag, den 18. September

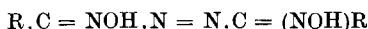
Wieland - München: „Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Azokörper“. Behandelt man gewisse Hydroxylaminderivate der Formel



mit Alkalien, so treten 2 Mol. dieser Verbindungen unter Abspaltung von zwei Mol. Wasser zusammen und liefern eine Verbindung der Zusammensetzung:  $R.C(=NOH)N = N.C(=NOH).R$  die ihrerseits wieder an der Doppelbindung gespalten werden kann. Es entstehen so Nitrosoanaloge der Nitrolsäuren, die sogenannten Nitrosolsäuren:



deren Reaktionen der Vortragende genauer beschreibt. Außerdem behandelt der Vortragende den Zusammenhang der so erhaltenen Azo- und Nitrosokörper mit den von V. Meyer durch Reduktion der Nitrolsäuren gewonnenen Azaurolsäuren, denen dieser Forscher die Konstitution



gegeben hat.

An der Diskussion nimmt A. Hantsch - Leipzig Anteil.

Sachs - Berlin: „Neue Anwendungen des Natriumamids in der organischen Chemie“. Es lassen sich in der Naphtalinreihe mittels Natriumamid primäre Amine darstellen, und zwar nach drei Methoden:

1. Durch Austausch des Sulfosäurerestes.

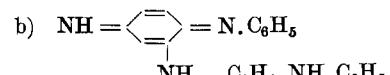
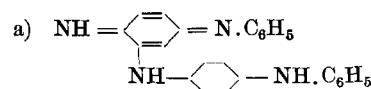
2. Durch Substitution von H an Naphtolen und Naphtylaminen.

3. Durch Substitution von H am Naphtalinrest selbst bei Gegenwart sauerstoffabgebender Substanzen.

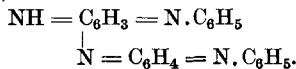
Das Natriumamid wirkt also ganz analog dem Ätznatron; wie man dort Hydroxylgruppen einführen kann, so hier Aminogruppen. Letztere Reaktion mit Natriumamid ist aber der Alkalischmelze überlegen, was an der Herabsetzung der Reaktionstemperatur zutage tritt.

### 3. Sitzung, Mittwoch, den 19. September vormittags.

Rich. Willstätter - Zürich: „Über Anilinschwarz“. Vortragender hat gemeinsam mit Charles W. Moore eine schrittweise Synthese von Anilinschwarz ausgeführt. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf die ätherische Lösung des Aminodiphenylamins wurde das Phenylchinondiimin gewonnen, das sich durch Behandeln mit Wasser allmählich in ein Gemenge von 1 Mol. Phenylchinondiimin und 1 Mol. Phenylchinonimin hydrolysiert, ein Produkt, das zweifellos mit dem von Caro erhaltenen gelben Oxydationsprodukt von Anilin identisch ist. Das so gewonnene Phenylchinondiimin polymerisiert sich nun in Form des Chlorhydrats zu einem emeraldinartigen grünen Farbstoff, der auch durch Oxydation von Aminodiphenylamin mit Wasserstoffsuperoxyd darzustellen ist. Diese Polymerisation konnte nun nach den Erfahrungen bei Chinoniminen nach zwei Richtungen gehen, entweder zum Azofarbstoff oder zu einem Additionsprodukt vom Typus der Anilidochinone. Hier liegt letzterer Fall vor, also entweder Formel a oder b:



Diese Verbindung läßt sich nun weiter oxydieren in kalter Benzollösung mit  $PbO_2$  und liefert ein stärker basisches rotes Amin, folgender Zusammensetzung (auch hier entweder Bindung wie oben bei a oder b):



Dieses rote Amin  $(C_6H_4^{1/2}N)_4$  führt nun durch Polymerisation beim Erhitzen mit Wasser sofort zum „Anilinschwarz“, das sich ganz analog dem durch Oxydation gewonnenen Produkt je nach der Bildung etwas verschieden verhält. Die nähere Untersuchung berechtigt denn auch zu dem Schluß, daß die unter dem Namen „Anilinschwarz“ bekannte Substanz Polymerisationsprodukt des roten Imins ist.

Die von Nietzki aufgestellten Formeln  $(C_6N_5N)_3$  und  $(C_6H_5N)_5$  sind also wohl durch  $(C_6H_4^{1/2}N)_x$  zu ersetzen, wobei x zum mindesten und am wahrscheinlichsten = 8 ist.

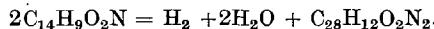
Rich. Willstätter - Zürich: „Zur Kenntnis des Chlorophylls“. Vortragender hat die einzige genauere Vorstellung über die Zusammensetzung des Chlorophylls, daß dasselbe nämlich zu den Lecithinen gehöre und aus einer Verbindung von Cholingerinphosphorsäure mit einigen Chlorophyllangruppen bestehe, widerlegt durch den Beweis, daß dasselbe weder Glycerin, noch Cholin und namentlich keine Spur Phosphor enthält.

Ausgehend von dem Gedanken, daß das, was Alkalien am Chlorophyll zerstören, durch Betrachtung der Derivate, die mit Säuren entstehen, und das, was durch Säuren abgespalten wird, bei den Umwandlungsprodukten des Chlorophylls durch

Alkalien zu finden ist, untersucht nun der Vortragende die Zersetzungprodukte mit Säuren. Während frühere Versuche mit Mineralsäuren kein reines Produkt lieferten ist es dem Vortragenden durch Anwendung von Oxalsäuren gelungen, ein solches Umwandlungsprodukt rein darzustellen. Dasselbe ist ein aschefreies Wachs, ohne basische oder saure Eigenschaften, (Phäophysin) das sich leicht unter Abspaltung eines als Physol bezeichneten, stickstofffreien, primären Alkohols verseifen läßt. Neben diesem stickstofffreien Spaltungsprodukt erhält man noch zwei Gruppen von Substanzen, Physochlorine und Physorhodine, die sich infolge der Unterschiede in ihrer basischen Wirkung trennen lassen. Bei Behandeln des Chlorophylls mit Alkalien wird die Gruppe des Physolesters leicht verseift, und man erhält, da die Verseifung mehrere Phasen zeigt, verschiedene „Chlorophylline“, die sich durch die Löslichkeit ihrer Salze unterscheiden. Wesentlich ist aber, daß diese Produkte nicht aschefrei sind. Die Chlorophylline sind nämlich komplexe Verbindungen des Magnesiums mit einem Gehalt von 2,1—3,6% MgO. Infolge der Beständigkeit der Bindung des Magnesiums gegen Alkali war es nun möglich, aus den Chlorophyllinen gut kristallisierende Magnesiumverbindungen abzuscheiden.

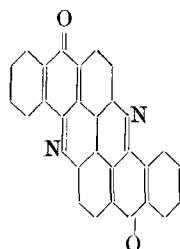
Dieser ständige Gehalt des Chlorophylls an Magnesium legt den Gedanken nahe, daß das Leben der grünen Pflanze an das komplex gebundene Magnesium als Überträger der Kohlensäure gebunden ist, wie analog das Leben der Tiere für die Oxydation der organischen Stoffe einen Überträger des Sauerstoffs braucht, nämlich das Eisen.

Schöll - Karlsruhe: „Über Flavanthren und Synthesen hochmolekularer Ringsysteme“. Flavanthren ist ein Küpenfarbstoff und hat die auffallende Eigenschaft, bei der Reduktion mit Hydrosulfit eine blaue Küpe zu geben, die sich leicht auf der Faser fixiert, dann aber durch Autoxydation in das gelbe Flavanthren übergeht. Dieser Farbstoff wurde einer genaueren Untersuchung unterzogen und gefunden, daß er selbst entsteht nach der Gleichung:



Synthetisch wurde er dann dargestellt ausgehend von 2-Methyldiamidoanthrachinon durch Elimination der Amidogruppe und Umwandlung in Dimethyldianthrachinoyl. Die Methangruppe wurde über die Carboxylgruppe in die Amidogruppe verwandelt, und man erhielt so das Diamidoproduct, das spontan in das Flavanthren übergeht.

Die Formel des Flavanthrens ist demnach folgende:



Die Ursache des Farbenwechsels beruht demnach darauf, daß durch die Reduktion 2 H-Atome aufgenommen werden, wodurch von den zwei chro-

mophoren Gruppen eine auxochrom wird, während die andere chromophor bleibt, woraus sich dann auch die Farbvertiefung erklärt. Bei weiterer Reduktion mit Zinkstaub schlägt die Farbe in Gelb um, da nun beide Gruppen reduziert sind.

Analog gelang es dem Vortragenden, die stickstofffreie Verbindung, ausgehend von der Dimethylverbindung, zu erhalten, in der N durch CH vertreten ist. Schließlich gelang es auch, eine zweifache direkte Bindung der beiden Anthrachinonkerne durch Reduktion zweier Chinongruppen des Dicinoyls zu erhalten, so daß zu hoffen ist, daß sich auch noch Körper mit einer dreifachen Brücke zwischen den beiden Anthrachinonkernen darstellen lassen.

Dr. Bechthold - Frankfurt a. M.: „Über fraktionierte Filtration von Kolloiden“. Theoretische Überlegungen hatten bereits zu der Überzeugung geführt, daß die kolloidalen Lösungen keine echten Lösungen, sondern sehr fein verteilte Suspensionen seien, eine Theorie, die durch Siebentopf und Zsigmondy's Ultramikroskop eine weitgehende Bestätigung fand. — Ist man aber einmal zu dieser Erkenntnis gelangt, so läßt sich auch die Möglichkeit denken, Kolloide durch Filtration von ihrem Lösungsmittel zu trennen, sofern man nur Filter von genügend engen Poren anwendet, ja, es läßt sich sogar denken, daß man Kolloide von verschiedener Teilchengröße voneinander trennt, indem man Filter von größerer oder geringerer Porenweite anwendet, so, wie man z. B. größeres und feineres Mehl durch weitere und dichtere Siebe voneinander scheidet.

Die Schwierigkeit liegt naturgemäß in der Wahl eines geeigneten Filters. Vortragender benutzte Papierfilter, die er durch Gallerien verschiedener Konzentration gedichtet hatte. Die Imprägnation erfolgt in einem besonderen Apparat, in welchem zunächst die Luft aus dem Papierfilter entfernt wird, und die Gallerie dann unter Luftdruck eingepreßt wird.

Diese Filter werden feucht in einen Filtrationsapparat eingespannt, der ebenfalls von dem Vortragenden für diesen Zweck konstruiert ist. Die Filtration erfolgt durch mäßigen Überdruck (je nach Filterdichte 0,2—4 Atmosphären). Das Filter ist durch ein Drahtnetz gegen Reiben geschützt. Für manche Zwecke kann man auch die Drahtnetze selbst imprägnieren.

Mittels solcher Filter gelang es dem Vortragenden, anorganische Kolloide, wie Arsensulfid, Eisenoxyd vom Lösungsmittel zu trennen, Eiweiß und Hämoglobinslösungen einzudicken, während das Filtrat eiweißfrei war, Globulinlösungen durch Abfiltrieren des lösenden Chlornatriums auszufällen, die verschiedenen Albumosen des Wittepeptons mittels verschieden dichter Filter in verschiedene Albumosenfraktionen zu zerlegen, Gemische von Lysargin (kolloidales Silber) und Hämoglobin zu trennen. — Die Methode kann auch dazu dienen, bakterienfreies Wasser zu erhalten.

Bisher wußte man noch nichts über die Beziehungen von Kristalloiden und Kolloiden, so lange sie beide in Lösung waren; durch das Verfahren des Verf. ist es möglich, festzustellen, ob eine Bindung innerhalb der Lösung vorliegt oder nicht. Durch Filtration von Mischungen von Serumalbu-

min und Methylenblau konnte Verf. zeigen, daß in der Tat genuines Serumweiß Methylenblau bindet, daß die Bindung jedoch wahrscheinlich keine chemische, sondern in der Hauptsache nur eine Adsorption ist.

Besonders interessant ist das Verhalten von Fermenten und Toxinen usw. Die Möglichkeit einer Filtration hängt bei diesen sehr von der Natur des Filtermaterials ab. Während sich die gewöhnlichen Eiweißkörper ziemlich indifferent gegen das Filtermaterial verhalten, haben jene eine ausgesprochene Neigung, sich mit bestimmten Filtermaterialien zu verbinden, sie anzufärben; der Verf. bezeichnet deshalb die Fermente und Toxine als „ungefärbte Farbstoffe“. Es lassen sich auch Filter herstellen, welche zur Filtration alkoholischer und anderer Lösungen geeignet sind. Verf. legt zum Schluß die Bedeutung des Verfahrens zur Lösung einiger chemischer Probleme dar (es sei nur auf die Bestimmung der Teilchengröße von Kolloiden in Lösung hingewiesen), sowie seine Anwendbarkeit in der biologischen und medizinischen Chemie.

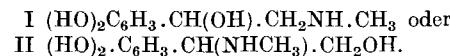
Klages - Heidelberg: „Über die Reduktion partiell hydrierter Benzole“. Bei der Reduktionsfähigkeit von Styrolen mittels Natrium und Alkohol zeigen sich wesentliche Unterschiede, die bedingt sind durch die Anwesenheit und Stellung eines Phenyl- bzw. Arylrestes. So sind die  $d_1$ -Styrole mit einem Phenylrest in  $\alpha$ -Stellung reduzierbar, die  $d_2$ -Styrole, bei denen der Phenylrest in  $\beta$ -Stellung steht, nicht. Ähnliche Erscheinungen zeigten sich nun bei drei partiell hydrierten Benzolen, wo die Reduktion durch Natrium und Alkohol immer möglich ist, wenn eine Phenylgruppe in  $\alpha$ -Stellung steht, eine Tatsache, die von anderen Forschern zugunsten der Annahme von konjugierten Doppelbindungen erklärt wird, indem die benachbarte Doppelbindung des Benzolkerns mit der Äthylenbindung ein solches System konjugierter Doppelbindungen bildete. Umgekehrt lassen sich auf Grund dieser Tatsache auf die Richtung der Wasserabspaltung bei Cyklohexanolen bestimmte Schlüsse ziehen, indem bei diesen Verbindungen, je nachdem die Wasserabspaltung im Ring oder in Richtung gegen den Phenylrest vor sich gegangen ist, dieser Unterschied in der Reduzierbarkeit zum Ausdruck kommt.

Biehringer - Braunschweig: „Über umkehrbare Reaktionen aus der Gruppe der organischen Säurederivate“. Während sehr viele Reaktionen der anorganischen Chemie umkehrbar sind, schien dies bisher bei den Reaktionen der organischen Verbindungen nicht der Fall zu sein. Dies röhrt aber nur davon her, daß bei der Reaktion organischer Körper meist eines der Produkte entweicht, so daß die Gleichung:  $A + B \rightleftharpoons C + D$  infolge Verschwindens von C oder D völlig in der Richtung nach rechts verläuft. Anders aber verläuft die Reaktion, wenn man die Produkte C und D z. B. durch Einschließen des Ganzes im Rohr zwingt im Reaktionsgemisch zu bleiben. Es ist so dem Vortragenden gelungen an mehreren Reaktionen, so von Essigsäure auf Benzoylchlorid u. a. die tatsächliche Umkehrbarkeit der Reaktion zu zeigen je nach den Bedingungen unter denen man arbeitet. Freilich läßt sich das Gleichgewicht nicht bestim-

men, da eine quantitative Durchführung der Reaktion wegen der Ähnlichkeit der einzelnen Körper und ihrer gegenseitigen starken Beeinflussung in ihrer Reaktionen nicht möglich ist.

Stolz - Höchst a. M.: „Synthetisches Suprarenin (Adrenalin)“. Vortragender hat sich die Aufgabe gestellt, die wirksame Substanz der Nebennieren, deren Zusammensetzung auf  $C_9H_{22}NO_3$  festgelegt war, nach ihrer Konstitution zu untersuchen, und dadurch eine Synthese des Suprarenins zu bewerkstelligen.

Dies ist nun gelungen. Die Konstitution des Körpers wurde durch weitere Analysen in eingehenden Untersuchungen auf folgende zwei Formeln beschränkt:

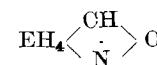


Da nun durch Einwirkung von Ammoniak bzw. primären aliphatischen Aminen auf Chloracetobrenzkatechin Verbindungen erhalten wurden, die qualitativ dieselbe physiologische Wirkung ausübten, wie Suprarenin, während die Formel II entsprechende dargestellte Verbindung

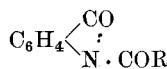


keine physiologische Wirkung besitzt, war Formel I die wahrscheinlichere. Reduktion des nach der obigen Synthese erhaltene Methylaminoketons mußte also direkt zum Suprarenin führen. Die Reduktion ergab denn auch ein viel wirksameres Produkt aus dem schließlich das neben anderen Zersetzungssprodukten entstandene  $\alpha$ -Dioxyphenyläthan-methylamin, also die Racemform des optisch aktiven Suprarenins erhalten wurde. Analog wurden die Homologen desselben dargestellt, der Aminoalkohol und Äthylaminoalkohol. Es fehlte also nur noch die Zerlegung dieser Racemform in optisch aktive Komponenten, die aber, da die Salze des Suprarenins nicht kristallisieren, großen Schwierigkeiten begegnet.

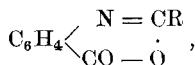
Schroeter - Bonn: „Über Derivate des wahren Anthranils“. Behandelt man Anthranilsäure in alkalischer Lösung mit Benzolsulfochlorid im Überschuß, so entsteht neben der Benzolsulfonanthranilsäure in wechselnden Mengen ein Alkali unlöslicher Körper, den man auch aus Benzolsulfonanthranilsäure in quantitativer Ausbeute erhält, wenn man diese Säure in das sehr leicht und glatt darstellbare Chlorid überführt, letzteres mit Pyridin behandelt und die Pyridinlösung mit Alkohol oder Wasser füllt. Dieser in Alkali und Säuren, sowie in Alkohol unlösliche Körper ist ein Anhydrid der Benzolsulfoanthranilsäure; er kristallisiert aus Chloroform in schönen großen, glasglänzenden Kristallen, welche Chloroform enthalten, erweist sich also hierin als ein Analogon des Salicylidchloroforms und zeigt auch in seinem sonstigen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Salicylid. Es ist zu betrachten als Benzolsulfonderivat des wahren Anthranils, des wahren Anhydrids der Anthranilsäure. Das bisher als Anthranil bezeichnete Produkt ist zu folge Bamberger's Untersuchungen das Anhydrid des  $\alpha$ -Hydroxylaminobenzoldehydes



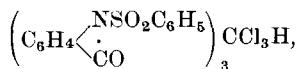
Die von verschiedenen Forschern, zumeist aus Acylantranilsäuren, erhaltenen Acylantranile



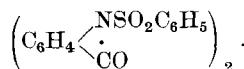
haben sehr wahrscheinlich nicht diese Formel, sondern sind Metoxazinderivate der Formel



entsprechend ihrer leichten Spaltbarkeit durch Wasser usw., ihrer leichten Überführbarkeit in Acylantranilsäureamide bzw. Chinazolinderivate mittels  $\text{NH}_3$  oder Aminen. Im Gegensatz dazu wird das Benzolsulfonanthranil erst bei längerem Kochen mit ca. 20%iger Natronlauge zu Benzolsulfonanthranilsäure, durch alkoholischen Ammoniak erst beim Erhitzen auf über  $100^\circ$  im Druckrohr zu Benzolsulfonanthranilsäureamid gespalten. Das Benzolsulfonanthranil-Chloroform hat die Formel

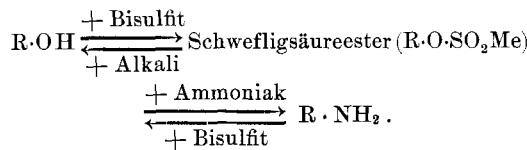


die chloroformfreie Substanz zeigte jedoch bei der kryoskopischen Molekularbestimmung in Phenol im Beckmannschen Apparat die Formel



Prof. Dr. Hans Bucherer - Dresden : „Über die Einwirkung schwefliger Salze auf organische Verbindungen“. Im Mittelpunkte der Darlegungen des Vortragenden, der sich nach einigen einleitenden Bemerkungen über die Bedeutung der schwefligen Säure für die organische Technik den neueren Untersuchungen über die Einwirkung der schwefligen Säure auf organische Verbindungen zuwendet, stehen die Schwefligsäureester, eine eigenartige Klasse von Körpern, denen wahrscheinlich die allgemeine Formel  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Me}$  zukommt ( $\text{R}$  = organisches Radikal,  $\text{Me}$  = Metall bzw.  $\text{NH}_4$  usw.). Zuerst wurden einige Verbindungen dieser Art in der aliphatischen Reihe dargestellt, und zwar durch die Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Alkoholate; in neuerer Zeit wurden auch die Aldehydbisulfite, insbesondere das Formaldehydbisulfit, als esterartige Abkömmlinge der schwefligen Säure aufgefaßt. Der Vortragende selbst gelangte auf Grund seiner früheren Untersuchungen zu der Annahme, daß die in den Sulfitzelluloseablaugen enthaltene sogen. Ligninsulfosäure wohl richtiger als Derivat der schwefligen Säure anzusprechen ist.

Von besonderem wissenschaftlichen und technischen Interesse sind die vom Vortragenden entdeckten Ester der aromatischen Alkohole, die durch die Einwirkung wässriger Bisulfatlösungen auf aromatische Amine und Alkohole dargestellt werden können und die, obwohl wesentlich beständiger wie die Abkömmlinge der aliphatischen Reihe, leicht einerseits in die entsprechenden Amine ( $\text{R} \cdot \text{NH}_2$ ) übergeführt, andererseits in die aromatischen Alkohole ( $\text{R} \cdot \text{OH}$ ) zurückverwandelt werden können, gemäß dem Schema :



Man hat es also mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun, die den Übergang der aromatischen Alkohole in Amine und umgekehrt vermittelt, und die wegen des in der Regel sehr glatten Verlaufes (z. B. 1,4-Naphtylamin  $\rightarrow$  1,4-Naphtolsulfosäure und  $\beta$ -Naphtol  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphtylamin) mit großem Vorteil technische Verwendung gefunden hat. Allerdings machen sich gewisse, durch die Stellung der Substituenten (insbesondere der Sulfongruppen) bedingte Ausnahmen geltend, die aber, wie der Vortragende eingehender darlegt, für die Synthese oder die Konstitutionsbestimmungen von Nutzen sein können. Da ferner die Reaktion nicht auf das Ammoniak und die aromatischen Amine ( $\text{R} \cdot \text{NH}_2$ ) des oben angedeuteten Schemas beschränkt ist, so ist die Anwendbarkeit der Sulfite bei der organischen Synthese eine sehr weitgehende.

Besondere Verhältnisse walten bei der 2,3-Oxynaphtoësäure und ihren Derivaten ob (Abspaltung von  $\text{CO}_2$ ) und, im Gegensatz zu den  $\beta$ -Naphtolabkömmlingen, bei dem  $\alpha$ -Naphtol und seinen Derivaten (Reaktionslosigkeit gegenüber aromatischen Aminen).

Aus der oben erwähnten Erweiterung des Reaktionschemas leitete der Vortragende ein Verfahren zur Darstellung von primären und sekundären aliphatischen Aminen ab, das er (in Gemeinschaft mit seinem Mitarbeiter F. Seyde) am Beispiel des Monobenzylamins, das in reiner Form aus Benzylchlorid erhalten werden konnte, prüfte.

Zum Schluß wies der Vortragende auf den Nutzen hin, den er sich bei der Erforschung der Eiweißkörper und der in der Zuckermelasse bzw. Schlempe enthaltenen Stickstoff-Verbindungen von der Anwendung der Sulfitreaktionen, im Zusammenhang mit einem von ihm aufgefundenen Verfahren zur Darstellung von substituierten Amidosäuren, verspricht, ein Problem, das er experimentell zu bearbeiten gedenkt.

#### Gemeinschaftliche Sitzung der Abteilungen II und IV.

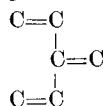
Dienstag, den 18. September, nachmittags.

Prof. Hugo Kauffmann - Stuttgart : „Farbe und chemische Konstitution“. In diesem Jahre feierte die Teerfarbenindustrie das Jubiläum ihres fünfzigjährigen Bestehens. In einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum hat sie uns mit einer Fülle und einer Mannigfaltigkeit von Stoffen überschüttet, deren erste und wichtigste Eigenschaft ist, farbig zu sein. Die Frage nach dem Ursprung der Farbe wurde schon bald aufgeworfen, und man bemerkte, daß das Auftreten von Farbe an das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen geknüpft ist. Witt, der einige solche Gruppen erstmals genau erkannte, nannte sie im Jahre 1876 Chromophor. Ein sehr wirksames Chromophor ist z. B. die Nitrosogruppe  $\text{NO}$ , die, im Kohlenwasserstoffe eingeführt, blaue bis grüne Farbe hervorruft. Das Carbonyl  $\text{CO}$  ist viel

schwächer und macht sich meist erst dann bemerkbar, wenn es zweimal vorhanden ist. Ein Chromophor von besonderem Interesse bildet die Äthylenbindung



Die Mehrzahl der ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthält eine oder mehrere solcher Bindungen, Farbe tritt aber erst dann auf, wenn sie sich mindestens dreimal vorfinden, und auch dann nur bei folgender Anordnung

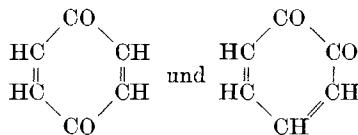


Die Wirksamkeit der Äthylenbindungen steht mit ihrem chemischen Charakter im Zusammenhang, und im allgemeinen hat die Regel Geltung, daß diejenigen Äthylenbindungen, welche als Chromophore tätig sind, zugleich sich auch durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen. Kombiniert mit Carbonyl, ergeben die Äthylenbindungen neue, oft sehr wirksame Chromophore, z. B. bei den von Staudinger entdeckten Ketenen, für welche die Gruppierung

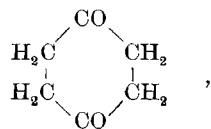


charakteristisch ist. Ein die Farbe auffallend begünstigendes Moment bildet der ringförmige Zusammenschluß der Chromophore, wofür insbesondere die von Stobbe dargestellten Fulgide einen schönen Beleg bieten.

Ein ringförmiger Zusammenschluß von Wichtigkeit hat sich in den Chinonen, den Urtypen farbiger aromatischer Verbindungen vollzogen. v. Kostanecki und Haller haben zum ersten Male darauf hingewiesen, daß die Chinone



sich aus vier Chromophoren aufbauen, nämlich außer aus den beiden Carbonylen noch aus zwei Äthylenbindungen. Daß die letzteren stark mitbeteiligt sind, läßt sich exakt beweisen; denn ersetzt man diese Bindungen durch einfache Kohlenstoffbindungen, so gelangt man zum Diketohexamethylen



einer vollständig weißen Substanz. Metachinone lassen sich strukturell aus Carbonylen und zwei Äthylenbindungen nicht zusammenfügen und sind daher, wenn überhaupt möglich, höchstwahrscheinlich gar nicht durch Farbe ausgezeichnet.

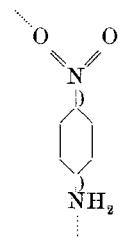
Die Chemie verfügt im großen ganzen über drei Mittel zur Verstärkung der Farbe eines Chromogens, d. h. eines Chromophore enthaltenden Stoffes.

Das erste Mittel besteht darin, daß man weitere Chromophore in das Chromogen einfügt, wobei aber

zu beachten ist, daß die Wirkung keineswegs eine additive ist.

Das zweite Mittel wird durch die Salzbildung geboten; im einfachsten Falle addiert ein basisches Chromophor, wie etwa  $>\text{C}=\text{N}-$ , Säure und verstärkt dadurch seine farbgebende Eigenschaft. In anderen Fällen wird erst durch die Salzbildung das Chromophor erzeugt, wie z. B. bei den Triphenylmethanfarbstoffen, deren chinoide Struktur jetzt dank den umfassenden Untersuchungen B a e y e r s sicher erwiesen ist. Die Halochromie dagegen ist noch in den wenigsten Fällen aufgeklärt. Auch ist die Annahme B a e y e r s, daß sie mit ionisierbaren Valenzen, die zugleich chromophor seien, zusammenhänge, nach den Darlegungen H a n t z s c h s nicht einwandfrei.

Das dritte Mittel besteht in der Einführung eines Auxochroms, d. h. einer Gruppe, die, ohne ein Chromophor zu sein, die Farbe in hohem Maße beeinflussen kann. Die Auxochrome entfalten ihre volle Wirksamkeit zumeist erst dann, wenn zwischen sie und den Chromophoren ein Benzol- oder ein ähnlicher Ring eingeschoben ist. H a n t z s c h hat Nitrokörper näher untersucht und die Ansicht ausgesprochen, daß durch den Eintritt eines Auxochroms die Umlagerungen einem chinoiden Stoff ermöglicht werde, und daß die auxochromhaltigen farbigen Nitroderivate des Benzols, speziell die Nitrophenolsalze, chinoide seien. Gegen diese Ansicht spricht der Umstand, daß das m-Nitrophenol sich wie die o- und p-Isomeren verhält, daß also das Salz dieser m-Verbindung chinoid sein müßte. — Berücksichtigt man den großen Einfluß, den Auxochrome auch bei farblosen Stoffen aufweisen, und zieht ferner die Theorie der Partialvalenzen, die als Konsequenz der Elektronenlehre sehr viel innere Wahrscheinlichkeit hat, herein, so stößt man auf eine etwas abweichende Auffassung. Das p-Nitroanilin z. B. erhält eine Formel wie



die, ohne eine Spur von Umlagerung anzudeuten, eine große Ähnlichkeit mit der Chinonformel besitzt. Der Benzolring erscheint in einem mittleren Zustand, der noch sehr ähnlich dem des Benzols ist, aber doch schon dem der Chinone nähert; diese Auffassung wird durch die schönen Versuche B a l y s aufs beste bestätigt.

Zusammenfassend kann man aussprechen, daß die Valenzen, ihre Natur und ihre Verteilung die wichtigsten Faktoren beim Zustandekommen der Farbe sind.

Müller - Mülhausen i. Els.: „Optische und elektrische Messungen an der Grenzschicht Metall-Elektrolyt“, nach Versuchen von Königberger und Müller. Die Frage ist, ob die Passivität eines Metalls auf dem Vorhandensein einer Oxydschicht beruht. Durch optische Messung wurde nun bestimmt, daß eine auf polierter Fläche niederge-

schlagene  $PbO_2$ -Schicht noch bei einer nach dem Faraday'schen Gesetz berechneten Dicke von  $8\mu\mu$ , also einer Größenordnung von molekularer Dimension, durch eine geringe Änderung des Reflexionsvermögens bemerklich ist, während die elektrischen Wirkungen erst bei fünfmal größerem Schichtdurchmesser auftreten. Dabei wurde die Homogenität der Schicht aus der Abwesenheit jeder Lichtzerstreuung bei senkrechtem Belichten der Schicht geschlossen.

Auf Grund weiterer, an verschiedenen Metallschichten gemachten Untersuchungen kommt nun der Vortragende zu dem Schluß, daß ein Zusammenhang zwischen der Passivität der Metalle und dem Vorhandensein einer Oxydschicht nicht besteht, da passive Metalle, so z. B. Cr, ein besseres Reflexionsvermögen besitzen, als aktive, man müßte denn für diese Oxydschichten ganz andere Eigenschaften annehmen, nämlich ein den Metallen völlig gleichwertiges Reflexionsvermögen.

#### D i s k u s s i o n.

R u e r - Göttingen macht den Einwand, daß die Homogenität der Schicht durch das Fehlen der Lichtzerstreuung nicht bewiesen ist, da die Wellenlängen von Licht und die Dicke der Schicht in keinem Verhältnis stehen.

Demgegenüber wird von anderer Seite betont, daß schon vom rein elektrochemischen Standpunkt aus anzunehmen ist, daß die Schicht gleichmäßig ist, da Verschiedenheit der Ablagerung auch Spannungsdifferenzen herbeiführen müßte, zufolge deren das Metall an den etwa noch freien Stellen niedergeschlagen würde.

Privatdozent Dr. M. Trautz - Freiburg i. B. : „Beiträge zur Photochemie“. Aus der Tatsache der Verschiebbarkeit chemischer Gleichgewichte bei derselben Temperatur durch Licht ergibt sich, daß die Möglichkeit von Verzögerung chemischer Gesamtreaktionen bei gleichbleibender thermometrischer Temperatur durch bloße Änderung der Strahlungszusammensetzung im System wohl zu erwarten ist. Die bisher übliche Ansicht war, daß die Wirkung der Lichtes vergleichbar sei derjenigen hoher Temperaturen, wo eben das betreffende Licht als Temperaturstrahlung auftritt, hiernach wären Reaktionsverzögerungen unmöglich, ebenso wie große Temperaturkoeffizienten bei photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten (s. w. u.). Bei Verzögerungsversuchen von Chastaign (Ann. de chim. 1877) war die Temperatur bei verglichenen Versuchen nicht gleich, so daß diese Versuche, abgesehen von anderen Einwänden, die man gegen Chastaigns Methode erheben kann, in keiner Weise für Reaktionsverzögerung beweisend sein können, wie das Ostwald (Lehrb. d. Allg. Chemie Bd. II, 1) und Nernst (Theoretische Chemie) durch Unterdrückung der Chastaignschen Ergebnisse in ihren Darstellungen der Photochemie bekräftigt haben. M. Trautz hat mit cand. F. Thomä zum ersten Male einwandfrei bei auf  $1/20^\circ$  gleicher thermometrischer Temperatur Reaktionsverzögerungen beobachtet. Die Geschwindigkeit folgender Reaktionen war im

#### Violett Dunkel Rot

Oxydat. von $Na_2S$ in Wasser.....	160	239	302
” ” $Cu_2Cl_2$ ammoniakalisch	190	254	270
” ” salzsauer.....	59	211	164
” ” Pyrogallol in Wasser ..	55	70	75

#### Violett Dunkel Rot

Oxydat. von Benzaldehyd in Alkohol	350	20	15
Zerfall von $H_2O_2$ ca. 3%ig .....	149	62	57

Auf Grund vieler Versuche ist wahrscheinlich, daß jede Reaktion durch ein Spektrum, ihre Gegenreaktion durch ein anderes Spektrum beschleunigt, bez. hervorgerufen wird. Dieser Umstand läßt manche Schlüsse zu auf physiologische photochemische Prozesse, sowie über die Natur der optischen Sensibilisierung. Ferner wird zum ersten Male gezeigt, daß es auch photochemische Reaktionen mit einem *in toto* sehr großen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit gibt. Bisher kannte man nur solche mit einem Koeffizienten = 1,01 bis 1,36, während der gewöhnlicher Reaktionen 2—3,5 ist. Die durch rotes Licht auf das 10 fache beschleunigte Oxydation von alkalischem Pyrogallol hat für  $10^\circ$  den Temperaturkoeffizienten ca. 2,4. Die Oxydation von Natriumsulfid einen ca. 3,5. Die Untersuchungen werden im weitesten Umfang fortgesetzt. Ein ausführlicher Bericht über die erwähnten Tatsachen erscheint in der Zeitschrift für Photochemie, zusammen mit einigen theoretischen Erörterungen.

E. Wedekind - Tübingen : „Über magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen“. Als magnetische Stoffe waren bis vor kurzem nur Eisen und die dem Eisen nahestehenden Metalle Nickel und Kobalt bekannt. Es ist das Verdienst Heuslers, zuerst gezeigt zu haben, daß gewisse Legierungen des Mangans, an sich unmagnetisch, doch magnetisierbar sind. Der Vortragende hat schon vor einiger Zeit magnetische Manganverbindungen dargestellt und über deren Eigenschaften auf der vorjährigen Versammlung der deutschen Bunsengesellschaft zu Karlsruhe berichtet. Die genannten Verbindungen sind nach bestimmten stöchiometrischen Quantitäten zusammengesetzt und enthalten als zweite Komponente Elemente, wie Bor, Antimon, Phosphor u. a., welche ebenfalls an sich nicht magnetisch sind. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß die genannten Substanzen einen ziemlich starken remanenten Magnetismus besitzen, und daß sowohl die kompakten Stücke als auch die gepreßten Pulver als permanente Magnete wirken. Ein Präparatenglas, das mit dem magnetisierten Manganboridpulver gefüllt und an einem Kokonfaden aufgehängt ist, stellt sich in den magnetischen Meridian ein. Schüttelt man das Gläschen, so verschwinden die Pole und damit die Richtfähigkeit. Im weiteren Verlauf der Untersuchung hat sich gezeigt, daß die Magnetisierbarkeit unter den Manganverbindungen viel verbreiteter ist, als man vermuten konnte; besonderes Interesse verdient die Verbindung des Mangans mit dem Wismut, welche stark magnetisch ist, obwohl das Wismut ein typisch diamagnetisches Metall ist. Manche Manganverbindungen sind an sich unmagnetisch, werden aber merkwürdigerweise durch Erhitzen auf hohe Temperatur magnetisierbar; hierher gehört das Schwefelmangan und die Verbindung von Mangan und Arsen. Auch das Mangancarbid ist schwach magnetisch. Das entsprechende Silicid ist hingegen nicht magnetisierbar, selbst wenn es hoch erhitzt wird. Sehr interessant gestaltete sich die Untersuchung der Manganstickstoffverbindungen; es zeigte sich, daß man

eine Magnetisierung des Mangans durch elementaren bzw. gebundenen Stickstoff (Ammoniakgas) bei den Temperaturen des Gasofens nicht erreichen kann, wohl aber bei 2000° und bei Anwendung von Ammoniak. Das erhaltene mattgraue Produkt enthält nur sehr wenig Stickstoff, zeigt aber ganz veränderte Eigenschaften, denn es springt an den Magneten wie Eisen. Eine sehr wichtige Rolle scheinen bei diesen Magnetisierungen die hohen Temperaturen (von 2000—2300°) zu spielen, denn es gelang, unter diesen Bedingungen Mangan auch im Sauerstoffstrom in den magnetischen Zustand überzuführen. Auch ein Salz des Mangans ist magnetisch, und zwar das wasserfreie Manganjodür; da letzteres sehr hygroskopisch ist, so läßt sich das Phänomen nur vorübergehend beobachten. Von einigen Manganverbindungen (MnSb und MnB) wurden Magnetisierungskurven mit Hilfe der magnetometrischen Methode aufgenommen, um sie mit dem Eisen vergleichen zu können. Der Ferromagnetismus der Manganverbindungen steht dem des Eisens ziemlich nahe. Gewisse Verbindungen des Chroms scheinen ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade, magnetisierbar zu sein. Auf Grund der Existenz von magnetischen Legierungen und Verbindungen aus unmagnetischen Komponenten und auf Grund der Tatsache, daß auch unmagnetische Legierungen aus magnetischen Metallen erhalten worden sind, bekundet sich der Magnetismus als eine molekulare Eigenschaft, welche den atomistischen im Eisen, Nickel und Kobalt an die Seite zu setzen ist.

E. Wedekind in Tübingen: „Über eine mit grüner Chemiluminescenz verbundene Reaktion“. Reaktionen, die mit prächtiger Luminescenz ablaufen, hat neuerdings Trautz studiert; besonders bekannt ist die schöne feuerrote Luminescenz, die bemerkbar wird, wenn man ein Gemisch von Formaldehyd und Pyrogallol mit konz. Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Eine prachtvolle grüne Reaktionsluminescenz beobachtete der Vortragende zufällig, als er ätherische Lösungen von Chlorpirin  $\text{Cl}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2$  und Phenylmagnesiumbromid zusammenbrachte. Der Versuch ist deswegen instruktiv, weil die grüne Flamme sich unter Äther befindet, ohne daß letzterer sich entzündet. Das erwartete Nitrotriphenylmethan  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  konnte nicht erhalten werden; aus dem Reaktionsgemisch ließ sich bisher nur Diphenyl isolieren.

D. Vörländer-Halle a. S.: „Über neue kristallinisch flüssige Substanzen“ (mit Lichtbildern). Bei kristallinisch flüssigen Substanzen bildet sich beim Schmelzen zwischen der krist. festen und der isotrop flüssigen Phase eine zweite flüssige Phase, die meist doppelbrechend ist; die Substanz schmilzt beim Erhitzen zweimal und erstarrt auch umgekehrt beim Erkalten zweimal:

krist. fest  $\rightleftharpoons$  kryst. flüssig  $\rightleftharpoons$  isotrop flüssig  
1. F. 2. F.

Vortragender hat früher festgestellt, daß diese Erscheinung im engsten Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Verbindungen steht, und daß sie durch dieselben Atomgruppen  $\text{C} = \text{C}$ ,  $\text{C} = \text{N}$  u. a. hervorgerufen und begünstigt wird, wie andere physikalische Eigenschaften, Farbe, Licht-

brechung, Drehungsvermögen. Auf Grund dieser Erfahrung wurden vom Vortragenden 26 neue kristallinisch flüssige Substanzen aufgefunden, deren Verhalten in vieler Hinsicht von den bisher bekannten abweicht. p-Anisal-p-Anisidin und p-Anisal-p-Phenetidin haben die Eigenschaft, nach dem Schmelzen nur dann in den kristallinisch flüssigen Zustand überzugehen, wenn sie frei von Keimen der festen Phase sind und wenn sie vor dem Kristallisieren unterkühlt werden; sonst erstarren sie direkt unter Umgehung der kristallinisch flüssigen Phase zur kristallinisch festen Masse:

isotrop flüssig  $\rightleftharpoons$  krist. fest  
↓ ↑  
krist. flüssig

Eigenartig ist das Verhalten des p-Anisal-p-amidoacetophenons, welches in einer dunkeln kristallinischen Flüssigkeit auftritt. Dunkle Kristalltropfen erscheinen vorübergehend (zwischen gekreuzten Nikols) und nach dem Erstarren unter Deckgläsern ist der Tropfen völlig dunkel, wie isotrop aussehend, doch zum Unterschied von der ursprünglichen isotropen Flüssigkeit bei Druck hellwerdend; auch der Rand des Tropfens ist hell. Hier liegt eine neue Art kristallinischer Flüssigkeit vor. Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen der hell anisotropen und der dunkeln anisotropen Flüssigkeit dann, wenn ein und dieselbe Substanz die beiden Arten hervorbringt. Als solche Substanzen sind p-Azoxybromzimtsäureäthylester, p-Anisal-p-amidozimtsäureester und p-Acetoxyazobenzolakrylsäureester aufgefunden worden. Diese existieren in einer kristallinisch festen, zwei kristallinisch flüssigen und einer isotrop flüssigen Phase und haben drei Schmelzpunkte bzw. Übergangspunkte:

krist. fest  $\rightleftharpoons$  hell krist. flüssig  $\rightleftharpoons$  dunkel krist.  
1. F. 2. F.  
flüssig  $\rightleftharpoons$  isotrop flüssig  
3. F.

In der Anisal-p-amidobenzoësäure wurden zwei kristallinisch feste, eine kristallinisch flüssige und eine isotrop flüssige Phase entdeckt.

Zum erstenmal ist es gelungen, flüssige Kristalle mit geraden Kanten und Winkeln zu beobachten und zu photographieren, so daß ein wesentlicher Unterschied im Wachstum der Kristalle oder in der Gestaltungskraft (nach O. Lehmann) des flüssigen und des festen Aggregatzustandes nicht mehr existiert.

### XIII. Abteilung.

#### Pharmazie und Pharmakognosie.

1. Sitzung, Montag, den 17. September, nachmittags.

H. Thoms-Steglitz-Berlin: „Über Elaterin.“ Elaterin ist der wirksame Bestandteil des Elateriums, des aus der Spritzgurke, Ecbalium Elaterium Rich., Cucurbitaceen, bereiteten Extraktes. Das Elaterin wird bei uns in Deutschland wohl kaum noch medizinisch verwendet, in England und Amerika aber als drastisches Purgans häufiger gebraucht. Hierfür spricht wenigstens der Umstand, daß Elaterin von der englischen wie auch von der neuen amerikanischen Pharmakopöe aufgenommen worden ist. Die in diesen Arzneibüchern über Zu-

sammensetzung und Schmelzpunkt des Elaterins enthaltenen Angaben sind indes nicht zutreffend.

Über die Chemie des Elaterins haben zahlreiche Forscher gearbeitet, so u. a. Walz<sup>1)</sup>, Paris<sup>2)</sup>, Morris<sup>3)</sup>, Bracconnot<sup>4)</sup>, Power<sup>5)</sup>, vor allem aber Wengen<sup>6)</sup>, welcher für das Elaterin die bis heute zumeist gebrauchte Formel  $C_{20}H_{28}O_5$  zuerst aufstellte, und in der Neuzeit A. Berg<sup>7)</sup>. Die amerikanische Pharmakopoe<sup>8)</sup> gibt dem Elaterin die Wengersche Formel und den F. 216° (420,8° Fahrenheit.). A. Berg<sup>9)</sup> berichtet nun neuerdings, daß die Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes des Elaterins in Phenollösung Werte lieferte, welche weit besser auf die Formel  $C_{28}H_{38}O_7$  stimmten als auf  $C_{20}H_{28}O_5$ . Nach Berg bildet das Elaterin ein Diacetyl derivat und wird durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und amorphes, in Alkali lösliches Elateridin zerlegt. Unter der weiteren Einwirkung von Kalilauge bildet sich Elaterinsäure.

Eine von Herrn Adolf Mann im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin unternommene Arbeit lieferte nun Resultate, welche nicht unerheblich von denjenigen Wengers und Bergs abweichen. Das Elaterin wurde durch Extrahieren von Elaterium im Soxhlet mit Chloroform und Fällen mit Äther aus der Chloroformlösung dargestellt. Durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol ließ sich der F. auf 232° hinaufrücken. In 5,38%iger Chloroformlösung zeigt das Elaterin bei 25° und 10 ccm Rohrlänge eine Linksdrehung von  $-3,27^\circ$ , woraus sich berechnet  $[\alpha]_D = -41,89^\circ$ .

Die Elementaranalyse lieferte Werte, die der Formel  $C_{22}H_{30}O_6$  entsprachen.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmannischen Apparat ergab ebenfalls für  $C_{22}H_{30}O_6 = 390$  befriedigende Werte.

Durch Titration mit  $1/10\text{-n. KOH}$  ließ sich feststellen, daß 1 Mol. Elaterin 2 Mol. KOH zur Bindung gebraucht. Elaterin reagiert in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung vollkommen neutral. Versetzt man jedoch seine Lösungen mit KOH, so verschwindet die anfangs alkalische Reaktion beim Erwärmen nach einiger Zeit und erscheint von neuem auf Kalizusatz. Das Elaterin reagiert mit Ammoniak und mit Äthylamin, die Ammoniumverbindung zeigt Biuretreaktion.

Nach dem Verhalten gegenüber KOH muß das Vorhandensein von zwei Laktorringen in dem Elaterin angenommen werden. Die Bildung eines Osa-zons ergab die Anwesenheit einer Carbonylgruppe. Daß diese als Aldehydgruppe vorhanden ist, läßt sich aus dem Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen fuchsin schweflige Säure, gegen

Feeling sche Lösung, Diazobenzolsulfosäure und alkoholische Pyrrolösung folgern. Der Nachweis einer doppelten Bindung wurde durch die Anlagerung von zwei Bromatomen erbracht.

Versuche, durch den Abbau des Moleküls einen Einblick in die Konstitution desselben zu gewinnen, lieferten die folgenden Ergebnisse.

Weder beim Erhitzen von Elaterin für sich, noch bei Einwirkung von Alkali konnte ein gut charakterisierbares Abbauprodukt erhalten werden. Ebensowenig ergab die Einwirkung von Natriummetall in alkoholischer, ätherischer und Chloroformlösung brauchbare Resultate. Auch gelang es nicht, durch Einwirkung von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure für die Analyse geeignete Spaltungsprodukte zu erzielen. Die Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat, mit Quecksilberoxyd, Feeling scher Lösung verliefen ergebnislos, hingegen lieferte die Oxydation des Elaterins mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung einen Körper  $C_{22}H_{32}O_8$ . Dieser war durch Anlagerung von 2 OH-Gruppen an die Doppelbindung entstanden.

Wurde er mit Chromsäuregemisch behandelt, so entstand normale Buttersäure und Essigsäure.

Bei der Zinkstaubdestillation lieferte das Oxydationsprodukt ein Öl, aus welchem sich nach Behandeln mit metallischem Natrium ein Kohlenwasserstoff herausdestillieren ließ, der sich als identisch mit  $\alpha$ -Methylnaphthalin erwies.

Da bei solch einem energischen Eingriff, wie es eine Zinkstaubdestillation ist, die Bildung von Naphthalinderivaten geschehen kann, ohne daß dem betreffenden Körper ein Naphthalinkern zugrunde liegt, so wurde noch auf anderem Wege der Beweis für das Vorhandensein eines solchen erbracht. Dies gelang durch Oxydation des mit Wasserstoffsperoxyd erhaltenen Dioxyelaterins mittels verdünnter Salpetersäure. Es entwickelte sich Kohlensäure. Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht und mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung gefällt. Nach Zerlegung des Bleiniederschlages mittels Schwefelwasserstoffs ließ sich eine Säure isolieren, die sich mit Phthalsäure identisch erwies.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen läßt sich folgern, daß dem Elaterin sehr wahrscheinlich ein Naphthalinkern zugrunde liegt. In welcher Weise um denselben die zwei Laktorringe und die Aldehydgruppe gelagert sind, bleibt weiteren Forschungen vorbehalten.

H. Thomas-Steglitz-Berlin: „Über Rottlerin“. Rottlerin ist ein nach A. G. Perkin<sup>1)</sup> neben Isorottlerin, Wachs, kristallisierbarem Farbstoff und verschiedenen Harzen in der Kamala, den Drüsen und Haaren der Früchte des Mallotus philippinensis Mull. Euphorbiaceen, vorkommender stickstoffreier Körper, dem in erster Linie die bandwurmbtreibende Eigenschaft der Kamala zugeschrieben wird. Perkin hat 1893 über Rottlerin und Isorottlerin gearbeitet und erteilt den Körpern die empirische Formel  $C_{32}H_{30}O_9$ . Sie lassen sich nach Perkin durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff voneinander trennen.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Rottlerin beobachtete Perkin<sup>2)</sup> das Auf-

<sup>1)</sup> Neues Jahrb. d. Pharm. 11, 21.

<sup>2)</sup> Repert. f. d. Pharm. 13, 271 (1822).

<sup>3)</sup> Repert. f. d. Pharm. 39, 134 und Annal. Chem. 2, 367.

<sup>4)</sup> Wiggers Grundriß d. Pharmakognosie S. 472.

<sup>5)</sup> Jahrest. d. Fortschr. d. Chemie 1875, 829.

<sup>6)</sup> Annal. Chem. 43, 359.

<sup>7)</sup> Bll. Soc. chim. Paris 1897 (3), 1785.

<sup>8)</sup> Ausgabe September 1905, 122.

<sup>9)</sup> Bll. Soc. chim. Paris (3) 35, 435 und Chem. Centralbl. (1906), II, 610.

<sup>1)</sup> Ph. Soc. 63, 967.

<sup>2)</sup> Ph. Soc. 67, 230.

treten von Oxalsäure, Essigsäure und Benzoesäure. Auch durch Spaltung mit Kalilauge bei 175° wurden Essigsäure und Benzoesäure erhalten. Nach dem Behandeln mit Salpetersäure konnte Perkin unter den Zersetzungprodukten o- und p-Nitro-zimtsäure nachweisen.

Außer den genannten liegen neuere Arbeiten über das Rottlerin, welche über die Konstitution des Körpers einen Aufschluß zu geben vermöchten, nicht vor. Aus diesem Grunde hat der Vortragende Herrn Apotheker Herrmann aus Köpenick veranlaßt, in dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin die Untersuchung des Rottlerins in die Hand zu nehmen.

Es wurde versucht, aus einem von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogenen Kamalin, in welchem sowohl Rottlerin wie Isorottlerin enthalten sein mußten, beide Körper zu gewinnen. Durch oft wiederholte Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gelang es indes nur, Rottlerin daraus zu extrahieren. Das sog. Isorottlerin Perkins ist wahrscheinlich als ein durch Harz verunreinigtes Rottlerin zu betrachten. Das gereinigte Rottlerin bildet hellgelbe, wetzsteinförmige Kristalle vom F. 199—200°. Die Zusammensetzung des Körpers entsprach den Angaben Perkins, nämlich  $C_{33}H_{30}O_9$ . Durch Darstellung des Natrium-, Barium- und Silbersalzes wurde die Molekulargröße ermittelt.

Bei der Oxydation des Rottlerins mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung bei einer Temperatur, die 75° nicht überstieg, erhielt man nach Ansäuern des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern und Abdampfen der ätherischen Lösung einen kristallisierenden Rückstand, in welchem unter dem Mikroskop verschiedene Kristallformen sich unterscheiden ließen. Eine Trennung dieser gelang mit Hilfe von auf 0° abgekühltem Ligroin, welches Prismen ungelöst ließ. Diese erwiesen sich als identisch mit Zimtsäure. Vom Ligroin waren, neben kleinen Mengen Zimtsäure, Benzoesäure und Essigsäure aufgenommen worden.

Perkin hat von den Oxydationsprodukten mit Wasserstoffsuperoxyd nur Benzoesäure fassen können. Dadurch, daß er bei höherer Temperatur oxydierte, hat er die primär gebildete Zimtsäure wohl zu Benzoesäure weiter oxydiert.

Durch Spaltung des Rottlerins mit Kalilauge bei einer Temperatur von 150—160°, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Ausäthern und Abdampfen der ätherischen Lösung wurde ein allmählich kristallinisch werdender Rückstand gewonnen, aus welchem sich auf geeignete Weise ein bei 208 bis 209° schmelzender Körper isolieren ließ. Dieser wurde an seinen Reaktionen und dem Ergebnis der Elementaranalyse als 2, 4, 6-Trioxytoluol erkannt, einem Körper, welchem Böhm<sup>3)</sup> bei der Spaltung eines anderen Bandwurmmittels, der Filixsäure, ebenfalls begegnet ist.

Dieser Befund ließ es angezeigt erscheinen, die Spaltung des Rottlerins analog der von Böhm bei der Filixsäure bewirkten mit Natronlauge und Zinkstaub zu versuchen.

Aus dem dabei erhaltenen Reaktionsprodukt ließ sich neben Essigsäure 2, 4, 6-Trioxo-1, 3-di-

methylbenzol ausäthern, ein Körper, welchen Böhm bei der Spaltung der Filixsäure mit Natronlauge und Zinkstaub ebenfalls beobachtet hat.

Das Hauptprodukt der Einwirkung, ein gelbfärbter, harzartiger Körper, konnte auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden. Wurde er aber in alkalischer Lösung der Wasserstoffsuperoxydation unterworfen, so ließ sich aus dem Reaktionsgemisch eine ausgezeichnet kristallisierende Säure isolieren, die nach mehrmaligem Umlenkristallisieren den F. 178—179° zeigte. Mit der Untersuchung bzw. Konstitutionsbestimmung der neuen Säure ist Herr Herrmann zurzeit noch beschäftigt. Vortragender hofft, daß mit der Feststellung der Konstitution dieser Säure die Möglichkeit eröffnet wird, auch in Erwägungen über die Konstitution des Rottlerins selbst einzutreten.

Als bemerkenswertes Ergebnis erscheint die Feststellung, daß, wie bei den bekannten Bandwurmmitteln Filixsäure und Kosin Phloroglucinderivate vorliegen, nunmehr auch das Rottlerin sich als ein solches erwiesen hat.

Gegenüber dieser Tatsache ist man versucht, der Meinung derer sich anzuschließen, welche glauben, daß das Volk mit feinem Instinkt eine Auswahl seiner Arzneimittel aus dem Pflanzenreich treffe. Häufig erst viel später kommt dann die Wissenschaft, den Nachweis einer chemischen Zusammenghörigkeit und einer dadurch bedingten ähnlichen physiologischen Wirkung der den verschiedenen Klassen des Pflanzenreichts entnommenen Stoffe zu führen. Ein typisches Beispiel dafür finden wir in den ursprünglich als Volkshilfsmittel gebrauchten bekanntesten Bandwurmmitteln des Pflanzenreichs.

A. Gadammer-Breslau: „Über die Alkalioide der Kolombowurzel“. Vortr. erwähnt einleitend, daß das Berberin bisher unter den Alkaloiden eine Ausnahmestellung in chemischer und biologischer Beziehung eingenommen hat. Während die übrigen Alkalioide sekundäre oder tertiäre Basen sind, die farblos oder doch nur in ihren Salzen gefärbt erscheinen, ist das Berberin eine quartäre Base und gelb gefärbt. Ähnliche Körper sind bisher nicht in der Natur beobachtet worden, wohl aber Alkalioide, die durch Oxydation in Berberin oder berberinähnliche Körper verwandelt werden können, z. B. Canadin, Corydalin, Corybulbin, Isocorybulbin usw.

Vortr. beschreibt anschließend daran die Eigenschaften des Berberins in biologischer Beziehung, ferner die Art der Verarbeitung der Kolombowurzel, sowie die Frage, in welcher Verbindungsform die Alkalioide der Kolombowurzel in den Auszügen der Droge vorliegen. Der Vortr. kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß in den Kolomboalkaloiden die allernächsten Verwandten des Berberins zu erblicken sind. Schließlich behandelt Verf. sehr eingehend die Konstitution der Kolomboalkaloide. Die Stellung einzelner Gruppen in den betreffenden Alkaloiden war jedoch bisher noch nicht mit Sicherheit festzustellen.

Prof. Dr. E. Rupp - Marburg: „Über theoretische Forschungen aus der Reihe pharmazeutisch interessanter Verbindungen“. Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität

<sup>3)</sup> Annal. Chem. 302, 177.

Marburg von E. Schmidt. I. *Corydalis alkaloide*. Im Verlaufe der bisherigen Untersuchungen der Alkaloide von *Corydalis cava* war es weder bei der Verarbeitung der Knollen, noch der Blätter gelungen, *Protopin*, das „Leitalkaloid“ der Papaveraceen und verwandter Pflanzen aufzufinden. In letzter Zeit hat jedoch Herr Dr. Makoshi diese Base sowohl aus chinesischen als auch aus japanischen *Corydalis*-knollen und zwar in nicht unbedeutlicher Menge isoliert. Die durch gelbe Farbe und durch hornartige Beschaffenheit äußerlich charakterisierten chinesischen Knollen zeigen bezüglich der chemischen Natur und der Mengenverhältnisse der darin enthaltenen Alkaloide bemerkenswerte Verschiedenheiten von den einheimischen Knollen der *Corydalis cava*. Von den Hauptalkaloiden der letzten *Corydalis*-art, dem *Corydalin* und *Bulbocapin* konnte bisher nur sehr wenig isoliert werden. Dagegen wurden neben *Protopin* und anderen Alkaloiden reichliche Mengen von intensiv gelb gefärbten Basen gewonnen, welche in dem Äußeren und Gesamtverhalten große Ähnlichkeit mit dem *Berberin* und seinen Derivaten zeigen. Diese Basen stehen jedoch zu dem *Berberin* in keiner Beziehung, vielmehr handelt es sich dabei anscheinend um Dehydroderivate des *Corydalins*. Die intensiv gelb gefärbten Hydrochloride, welche den Charakter quaternärer Ammoniumchloride tragen, konnten durch Reduktion mit *HCl* und *Zn* glatt in farbloses, bei 135—136° schmelzendes Alkaloid verwandelt werden, welches in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften, soweit sie bisher untersucht wurden, mit dem optisch inaktivem *Corydalin* übereinstimmt.

II. *Rhamnoside*. Durch früher von Walischko und von Brauns ausgeführte Untersuchungen war einwandfrei festgestellt, daß das *Rutin* der Gartenraute identisch ist mit dem *Sophorin* der Blütenknospen von *Sophora japonica*. Das Gleiche ist nach den Arbeiten von Wunderlich der Fall bei dem *Violqueracetin* von *Viola tricolor* und dem *Rhamnosid* der Blüten von *Fagopyrum* (Buchweizen). Das bereits von Brauns untersuchte Kappernrutin der käuflichen Kappern, welches in dem Verhalten, der Zusammensetzung und in den Spaltungsprodukten durchaus mit dem *Rutin* übereinstimmt, zeigte auch nach wiederholter, sorgfältiger Reinigung noch die kleinen, bereits früher beobachteten Differenzen in dem Erweichungspunkte. Dagegen sind die Acetyl-derivate des *Rutins* und Kappernruthins in dem Verhalten und in dem Sp. vollständig identisch. Saponin der Quillajarinde, welches bei der Hydrolyse, wie andere Saponine Pentosen liefert, steht in den zuckerartigen Spaltungsprodukten, ganz abgesehen von seinen sonstigen Eigenschaften in keinerlei Beziehung zu den *Rutinen*. Während Aktin bei der Hydrolyse *Rhamnose* und *Dextrose* liefert, gelang es, aus den Spaltungsprodukten des Quillajasaponins Galaktose in kristallisiertem Zustande zu isolieren. Von den gleichzeitig vorhandenen Pentosen konnte bisher keine in Kristallen abgeschieden werden. Die Galaktose wurde durch den Sp., das *Osazon* und durch Überführen in Schleimsäure identifiziert.

Dozent Dr. Adolf Jolles - Wien: „Über Lävulosurie und über den Nachweis von Lävulose im Harn“. Vortragender war wiederholt in der Lage,

in Harnen von Diabetikern Differenzen zwischen der polarimetrischen und titrimetrischen Methode bzw. der Gärungsprobe festzustellen, die, auf Traubenzucker berechnet, 0,2—0,9% betragen. In allen diesen Fällen war  $\beta$ -Oxybuttersäure nicht nachweisbar. Gepaarte Glykuronsäuren waren nur in Spuren vorhanden. Nach der Vergärung zeigten die Harnen keine Drehung und keine Reduktion. Albumin war wohl in einigen Fällen vorhanden, konnte aber auf die Drehung keinen Einfluß ausüben, da die polarimetrischen Bestimmungen im enteiweißten Harn vorgenommen wurden. Hingegen lieferten die Harnen mit Resorcin und Salzsäure die charakteristische Rotfärbung. Nach dem Vergären fiel die *Seliwanoff*-sche Reaktion negativ aus. Nach diesem Ergebnisse konnte auf die gleichzeitige Anwesenheit von *Dextrose* und *Lävulose* geschlossen werden. Außer in diabetischen Harnen war Jolles in der Lage, in zwei verschiedenen Harnproben, bei denen infolge der positiven *Trömer*-schen Probe *Dextrose* vermutet wurde, nur geringe Mengen von *Lävulose* (0,24% bzw. 0,16%) zu konstatieren. Solche Fälle von sogenannten Fruchtzuckerdiabetes sind schon mehrfach publiziert worden. Jedenfalls genügt die alleinige Bestimmung der polarimetrischen Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers im Harn nicht. Es muß auch die Reduktion oder die Gärung durchgeführt werden.

Vergleichende Untersuchungen haben ergeben, daß die titrimetrische Methode mit *Fehling*-scher Lösung zur Bestimmung der *Lävulose* im Harn ungeeignet ist.

Von den gewichtsanalytischen Methoden hat sich am besten bewährt die Methode von Ost in folgender Ausführung: je 100 ccm der Kupfer-kaliumcarbonatlösung werden mit 50 ccm Zuckerslösung zum Sieden erhitzt, 10 Minuten gekocht und mit der Strahlpumpe durch ein Asbestfilter filtriert. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, getrocknet, zum Glühen erhitzt und im *H*-Strome reduziert. Die Methode gibt befriedigende Resultate in Harnen, von welchen 50 ccm *Fruktose* Harn etwa bis zu 400 mg Kupfer reduzieren.

Harnen mit mehr als 0,2% *Lävulose* müssen entsprechend verdünnt werden. Ein Vorzug der Methode besteht darin, daß die durch 1 Teil Zucker gefällte Kupfermenge das Eineinhalb- bis Zweifache von der durch *Fehling*-sche Lösung abgeschiedenen beträgt. Bei gleichzeitiger Bestimmung von *Dextrose* und *Lävulose* wird die erhaltene Kupfermenge auf *Dextrose* berechnet; da die Differenzen zwischen den Faktoren für *Lävulose* und *Dextrose* nach Ost ca. 5% betragen, ist der Fehler für praktische Zwecke bedeutungslos. Bei hohem *Lävulose*-gehalt kann man das Mittel der Faktoren von *Lävulose* und *Dextrose* bzw. bei überwiegender *Lävulose* den Faktor der reinen *Lävulose* nehmen. Die Berechnung der *Lävulose* (*y*) bzw. der *Dextrose* (*x*) erfolgt nach folgenden Formeln:

$y = \frac{ma - D}{a - b}$ , wobei bedeuten: *D* = Drehung des Gemisches, *m* = die Zuckermenge auf *Dextrose* berechnet, *a* und *b* = die spez. Drehungsvermögen von *Dextrose* und *Lävulose*.

$$a = m - y.$$

Wenn man mit einem Apparate von V e n t z k e arbeitet, so entspricht 1% Dextrose = + 3,06° V, 1% Lävulose = --- 1,61° V. In Kreisgraden ausgedrückt, entspricht 1° V = 0,3448 Kreisgrade oder 1% Dextrose = 1,075°, 1% Lävulose = 0,493°.

Bei Apparaten, welche direkt Prozente Dextrose im Harn angeben, sind die Ablesungen auf Bogengrade zu reduzieren durch Multiplikation mit 0,931. Bezüglich der polarimetrischen Bestimmung im Harn weist Dr. J o l l e s darauf hin, daß die Angaben von R. und O. A d l e r , derzufolge Lävulose durch Bleiessig gefällt werde, nicht richtig sei, da durch entsprechenden Zusatz einer neutralen Blei-acetatlösung Lävulose im Harn nicht gefällt wird, wofür quantitative Belege erbracht werden.

## 2. Sitzung, Dienstag, den 18. September vormittags.

Prof. E d. S e c h a e r - Straßburg: „Über die Alkalinität der Pflanzenbasen und deren Bedeutung bei chemischen und toxikologischen Arbeiten“. Der Vortragende knüpft an eine Reihe von Arbeiten an, die teils von ihm selbst (1896 und 1901—1905), teils von verschiedenen Schülern (S p r i n g e r 1903, F e d e r 1904 und S i m m e r 1906) im pharmazeutischen Institute der Universität ausgeführt und in mehreren Zeitschriften, z. T. auch als Dissertationen publiziert worden sind. Dieselben beziehen sich hauptsächlich 1. auf die Basizität der Alkaloide gegenüber Indikatoren, 2. auf die fallende Wirkung freier Alkaloide bei Schwermetallsalzen, 3. auf den „aktivierenden“ Einfluß der freien Pflanzenbasen bei verschiedenen Oxydationsprozessen (Oxydationen durch metallische Oxydationsmittel, spontane Oxydationen und sog. innere Oxydationen), 4. auf das Verhalten der Alkaloidsalze zu den mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln (Chloroform, Äther, Benzol usw.). Unter Verweisung auf die in den erwähnten Publikationen enthaltenen Einzelheiten werden hinsichtlich der Bedeutung der Alkalinität der Pflanzenbasen bei pharmazeutisch-chemischen Arbeiten besonders folgende Punkte betont:

1. die richtige Auswahl der empfindlichsten und sichersten Indikatoren bei den immer wichtiger werdenden Alkaloidtitrationen der Pharmakopöen zur Wertbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten, wobei zu erinnern ist, daß sich z. B. bei neuen Alkaloiden das Verhalten zu Indikatoren nicht ohne weiteres aus den übrigen Anzeichen der Basizität ableiten läßt, da eine eigentümliche Nichtkongruenz in den verschiedenen als Alkalinität zu deutenden Eigenschaften ein charakteristisches Merkmal der Alkaloide zu sein scheint;

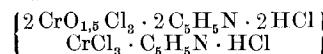
2. die Einflüsse der Alkalinität auf das Verhalten von Alkaloidsalzen zu verschiedenen Lösungsmitteln, aus welchen sich eine Anzahl von Vorsichtsmaßregeln bei der Ausschüttung oder Perforation alkaloidhaltiger Lösungen sowohl für die Wertbestimmungen als für toxikologische Untersuchungen ergeben;

3. die Anwendung von Pflanzenbasen zu Neutralisationen in Fällen, in denen aus irgend welchen Gründen die Verwendung der gewöhnlichen Alkalien weniger empfehlenswert ist;

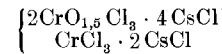
4. die Verwertung der aktivierenden Wirkungen der Alkaloide auf Oxydationsvorgänge, insbe-

sondere a) zur Erkennung kleinsten Alkaloidmengen in Lösungsrückständen, b) durch Ersatz der kauischen Alkalien, z. B. bei der F e h l i n g schen Zuckerprobe oder bei den Biuretreaktionen, c) durch Berücksichtigung der eventuellen Wirkung von Alkaloiden oder gewissen leicht dissoziierbaren Alkaloidsalzen bei Verdunstung von Pflanzenauszügen mit leicht oxydablen Substanzen, d) durch Anwendung an Stelle gewöhnlicher Alkalien bei Förderung von Oxydationsvorgängen.

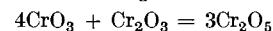
R. Weinland - Tübingen: „Über Chromverbindungen, in denen das Chrom fünfwertig auftritt“. Löst man Chromsäure in höchst konzentrierter, in der Kälte gesättigter Salzsäure und fügt zu dieser Flüssigkeit, nachdem sie kurze Zeit gestanden hat, wobei sich Chromylchlorid ölarig abscheidet, und wobei sich wenig Chlor entwickelt, gewisse Metallchloride, wie CsCl, RbCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, oder Chloride organischer Basen, wie Pyridin- und Chinolinchlorhydrat, so erhält man kristallinische Ausscheidungen von dunkelroter Farbe. Die in Gemeinschaft mit W. F r i d r i c h und M. F i e d e r e r ausgeführte Untersuchung dieser Verbindungen ergab, daß sie nicht das gesamte Chrom in sechswertiger Form enthielten, sondern daß darin zwei Drittel des Chroms sechswertig und ein Drittel dreiwertig vorhanden war. Des weiteren enthielten das Pyridin- und Chinolinsalz auf 1 Atom Cr 4 Atome Cl, 1 Atom O und 1 Mol. Pyridin, bzw. Chinolin, die anderen Salze auf 1 Atom Cr 5 Atome Cl, 1 Atom O und 2 Atome Metall. Man könnte diese Verbindungen als Doppelsalze vom drei- und sechswertigen Chrom ansehen, etwa als



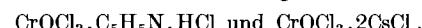
und



mit dem nicht bekannten Oxychlorid CrO<sub>1.5</sub>Cl<sub>3</sub> des sechswertigen Chroms. Indessen entspricht das gefundene Verhältnis zwischen sechs- und dreiwertigem Chrom fünfwertigem Chrom:



und unter der Annahme, daß den Verbindungen fünfwertiges Chrom zugrunde liegt, ergibt sich folgende einfache Formulierung:



Das Oxychlorid CrOCl<sub>3</sub> ist als solches nicht bekannt. Der Beweis für die Fünfwertigkeit des Chroms in diesen Verbindungen wurde erstens durch die Bestimmung des Mol.-Gew. erbracht. Dieses (beim Pyridinsalz in Eisessiglösung durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt) zeigte den für die Formel des fünfwertigen Chroms berechneten Wert. Sodann gelang es, isomorphe Mischungen des regulär kristallisierenden Salzes vom Cäsium, CrOCl<sub>3</sub>.2CsCl, mit dem entsprechenden, gleichfalls regulären Cäsiumsalz vom unzweifelhaft fünfwertigen N i o b o x y c h l o r i d , NbOCl<sub>3</sub>, zu erhalten, und zwar sowohl solche mit überschüssigem Niob, als solche mit überschüssigem Chrom:

<sup>v</sup>(Cr,Nb)OCl<sub>3</sub>.2CsCl. (Das Doppelsalz des Nioboxychlorids mit Cäsiumchlorid, NbOCl<sub>3</sub>.2CsCl, sowie andere derartige Verbindungen des Nioboxychlorids hatte der Vortragende gemeinsam mit

L. Störz dargestellt.) Auch die dunkelgrana-rote Farbe der Salze spricht für die neue Oxydationsstufe, da im allgemeinen eine neue Wertigkeit auch eine neue Farbe zeigt (Eisen, Chrom, Mangan, Molybdän). Die Reduktion der Chromsäure durch Salzsäure geht hiernach durch fünfwertiges Chrom hindurch. Die Fünfwertigkeit des Chroms ist nicht auffallend in Anbetracht dessen, daß die Nachbarn desselben im periodischen System (Vanadin, die Halogene, Molybdän) auch fünfwertig aufzutreten vermögen.

Dr. Rosenthaler - Straßburg: „Über die adsorbierende Wirkung verschiedener Kohlensorten“. Von den zur Untersuchung herangezogenen Kohlen: Tierkohle, Fleischkohle, Pflanzenblutkohle, Blutkohle, Lindenkohle, Schwammkohle adsorbiert Tierkohle am meisten, die letzten beiden am wenigsten. Die adsorbierende Wirkung einer und derselben Kohle gegenüber derselben Substanz hängt noch ab von dem Lösungsmittel und der Konzentration, nur wenig von der Temperatur. Als Substanzen, an denen die ca. 450 Versuche vorgenommen wurden, dienten solche, die als Typen der pflanzenchemisch wichtigsten betrachtet werden konnten. Auf die adsorbierende Wirkung von Tier- und Fleischkohle läßt sich eine einfache Koffeinbestimmungsmethode aufbauen. Da Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht der Körper und ihrer Adsorbierbarkeit vorhanden sind, so läßt sich sehr wahrscheinlich die Adsorbierbarkeit zu einer Molekulargewichtsbestimmung verwenden.

Dr. Rosenthaler, Privatdozent: „Über die Beziehungen zwischen Pflanzenchemie und Systematik.“ Vortr. bemängelt, daß die botanischen Systematiker pflanzenchemischen Resultaten so wenig Beachtung schenken, und zeigt an Beispielen, wie letztere der Systematik von Nutzen sein können.

Sie sind u. a. dazu geeignet, auf verwandtschaftliche Beziehungen zwischen verschiedenen Familien hinzuweisen. Als Grundlage für derartige Untersuchungen dient der Satz: Pflanzenfamilien, welche dieselben oder ähnliche Substanzen von nicht allgemeiner Verbreitung enthalten, sind miteinander verwandt. Über den Grad der Verwandtschaft hat die Botanik zu entscheiden. Der allgemeinen Anwendbarkeit dieses Verfahrens steht die Tatsache entgegen, daß sehr nahe verwandte Pflanzen nicht dieselben Stoffe enthalten. Verf. sucht diese Ausnahmen zu erklären, u. a. damit, daß er den Pflanzen auch in chemischer Beziehung ein Variationsvermögen zuschreibt. Zum Schluß weist Verf. noch auf zwei andere Probleme hin: 1. Gehen die chemischen, anatomischen und morphologischen Eigenchaften der Pflanzen in der Weise parallel, daß die Pflanzenstoffe der höheren Pflanzen auch die höheren und komplizierteren sind: 2. Gilt Häckels biogenetisches Grundgesetz: „Die Ontogenie ist eine Wiederholung der Phylogenie auch auf pflanzenchemischem Gebiete?“

Dr. Dieterich - Helfenberg: „Über Clarettaharz, einen neuen Kolophoniumersatz“. Vortr. berichtet über ein neues Harz aus Chile, welches von einer chilenischen Umbellifere, *Azorella compacta*, (nach Bestimmungen von Prof. Schumann) gewonnen und als Ersatz von Kolophonium angeboten wurde. Das Rohharz ist von dunkler Farbe mit aromatischem, scharfem und kratzendem Geruch; dasselbe ist sehr unrein, enthält bis 9% pflanzliche Rückstände, 16–19% Verlust bei 100° und 2–3% Asche. Wegen der vielen Pflanzenreste wurde neben dem „Rohharz“ das mit Alkohol „geriegt“ und endlich auch das mit Alkohol aus der Pflanze gewonnene „Extraktharz“ untersucht.

	Rohharz	Reinharz	Extraktharz
Löslichkeit	in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff wenig löslich, Flockenabscheidung in Alkohol leicht und vollständig	schwerer löslich wie Rohharz	schwerer löslich wie Rohharz
Aschegehalt .....	2–3%	Spuren	Spuren
Verlust bei 100° .....	16–19%	—	—
Ätherisches Öl .....	3,63% Refr. 37° 55' bei 18° — 1,500 Br.-Ind.	—	—
Schmelzpunkt .....	61° sintern 67–68° klar geschr.	—	—
Spez. Gew. .....	Lösung 1 : 10 = 0,8336	—	—
S. Z. d. ....	—	71,06–71,33	82,26–83,11
E. Z. ....	—	58,22–65,82	—
V. Z. h. ....	—	129,55–137,15	161,85–170,71
V. Z. k. ....	—	120,58–121,27	—
J. Z. n. H. W. ....	80,81–91,81 fehlt	76,62–77,34 fehlt	66,16–66,75 fehlt
Gummi .....	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Bitterstoff .....	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Gerbstoff .....	fehlt	fehlt	fehlt
Umbelliferon .....	tritt ein	tritt ein	tritt ein
Storch-Morawski-Reaktion ..	fehlt	fehlt	fehlt
Stickstoff u. Schwefel .....			

Das Extraktharz ist nicht identisch mit dem Rohharz, das Clarettaharz enthält keinen Gummi, aber Ester und verseifbare Bestandteile im Gegensatz zum Kolophonium, mit dem das Clarettaharz hingegen in bezug auf die Storch-Morawski-sche Reaktion, Schmelzpunkt und spez. Gew.

übereinstimmt; auch hat es dieselbe gute Klebkraft.

Die trockene Destillation ergab beim Clarettaharz:

1. Fraktion Öl 7,44% Refr. 42° 46' bei 20°  
— 1,471 93 Br.-Ind. 92° Kp.

II. Fraktion Öl 1,77% Refr. 39° 38' bei 20°	
— 1,490 22 Br.-Ind. 115—120° Kp.	
III. Fraktion Öl 7,43% Refr. unbestimbar, zu dunkel, 250° Kp.	
Übergegangene Gesamtwaßermenge ....	12,59%
Zurückgebliebener Destillationsrückstand 60,76%	
Destillationsverlust .....	10,00%
	99,99%

Als Kolophoniumersatz für pharmazeutische Zwecke kann das Clarettaharz trotz seiner guten Klebkraft und seiner zum Teil terpentinkolophonähnlichen Eigenschaften nicht in Frage kommen, da es zu viel Unreinigkeiten enthält; für technische Zwecke kann das Clarettaharz auch nicht empfohlen werden, da es bei der trockenen Destillation nicht

jene wertvollen Harzöle gibt, wie das Kolophonium. Pharmakognostisch treten wir das erste Mal vor die Tatsache, daß eine Umbellifere nicht ein Gummiharz, sondern vielmehr ein den Koniferenharzen ähnnelndes Produkt ohne Gummi liefert, trotzdem wir bisher — es sei an Ammoniakum, Galbanum, Asa foetida, Opopanax, Thapsia, Sagapen usw. erinnert — von den Umbelliferen nur wichtige Gummiharze mit viel Gummi und ätherischem Öl, zum Teil schwefelhaltig, kennen. Auch Azorella caespitosa liefert nach K o s t l e t z k y und W i e s - n e r ein Gummiharz, sowie Seseli gummiferum und Laserpitium gummiferum.

Die weitere Untersuchung des Reinarzes von Azorella compacta behält sich Verf. bis zum Ein treffen neuer Harzmenigen vor.

(Schluß folgt.)

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Handelsnotizen.

A a c h e n. Die Internationale Bohrgesellschaft in Erkelenz, von deren 1 Mill. M betragendem Aktienkapital ca. 75% im Besitze des A. Schaaffhausenschen Bankvereins sind, konnte dem Aufsichtsrat einen überaus glänzenden Abschluß vorlegen. Auf den Buchwert der Fabrik in Höhe von 11½ Mill. M wird 1 Mill. M abgeschrieben, auch sonst werden sehr bedeutende Rückstellungen vorgenommen. Als Dividende werden 500% (100) in Vorschlag gebracht. Die Internationale Bohrgesellschaft hat in dem mit dem 31. März abgelaufenen Geschäftsjahre eine Reihe außerdordentlicher und sehr hoher Gewinne durch den Verkauf von K o h l e n -, sowie K a l i f e l d e r n erzielt. Diese Verkäufe sind in gewissem Sinne als indirekte Folgen der lex Gamp anzusehen. Die durch dieses Gesetz verhängte Mutungssperre gab nämlich dem Felderbesitz der Erkelenzer Gesellschaft eine Art von Monopolwert.

B e r l i n. Die von den Bergbehörden nunmehr aufgestellte Forderung, wonach den K a l i b e r g - w e r k e n die Schaffung von zwei getrennten Grubenausgängen zur Pflicht gemacht werden soll, erscheint geeignet, die Kapitalisierung eines Kaliwerkes um mehrere Millionen Mark zu erhöhen, und dies würde die Rentabilität mancher minder ergiebiger Werke unter Umständen sehr erheblich beeinträchtigen. Eine Milderung der aus den staatlichen Anordnungen sich ergebenden Erfordernisse würde allerdings dadurch erreicht, daß eventuell benachbarte Werke gemeinsame Ausgangsschächte anlegen würden. Zwischen einzelnen Werken sind bereits darauf hinzielende Besprechungen im Gange.

Das mitteldeutsche Zement syndikat wurde auf die Zeit von fünf Jahren ab 1. Januar 1907 verlängert.

B o c h u m In der Aufsichtsratssitzung der Deutsch-Luxemburgischen Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft wurde die Bilanz sowie die Gewinn- und Verlustrechnung für das abgelaufene Geschäftsjahr 1905/06 vorgelegt, die einen Reingewinn (ohne Ab-

schreibungen) von 5 323 000 (4 133 000) M ergab. Der Generalversammlung am 20. November wird eine Dividende von 10% (8) vorgeschlagen werden.

D o r t m u n d. In der Aufsichtsratssitzung des Eisenwerks Rote Erde, A.-G., ergab sich ein Überschuß von 344 438 M. Nach Abzug der Abschreibungen und sonstigen Unkosten ein Reingewinn von 148 452 M, um den sich die Unterbilanz aus dem Vorjahre in Höhe von 201 777 M auf 53 226 M ermäßigt. Der im Oktober abzuhaltenen Generalversammlung soll eine Rekonstruktion der Gesellschaft in der Weise vorgeschlagen werden, daß das Aktienkapital im Verhältnis von 3 : 2 auf 800 000 M zusammengelegt und dann auf den Betrag von 1,6 Mill. M gleichberechtigte Aktien erhöht werden soll. Über den gegenwärtigen Geschäftsgang wurde Günstiges mitgeteilt; das Werk sei auf Monate hinaus mit Aufträgen versehen.

D ü s s e l d o r f. Die Direktion des Düsseldorfer Roheisen syndikats hat den Verkauf für sämtliche Marken, also auch für Qualitätseisen, bis auf weiteres gesperrt. Die Nachfrage war so überaus rege, daß eine längere Lieferfrist zur Erledigung der vorliegenden Aufträge verlangt werden mußte.

E s s e n. Der Bericht des Hörder Bergwerksvereins (vgl. S. 1596) macht auch über ein großes Erzgeschäft Andeutungen, worauf noch mit einigen Worten eingegangen werden soll. Mit der riesenhaften Ausdehnung der deutschen Th o m a s - s t a h l w e r k e wird natürlich die dauernde Beschaffung der phosphorhaltigen Erze zu einem immer wichtigeren Problem für unsere Stahlindustrie, speziell die am Niederrhein. Phosphorhaltige Erze gibt es in Lothringen-Luxemburg und Schweden. Die lothringische Minette gibt den Werken, die darauf sitzen, ein großartiges Fundament; aber die hohen Frachten nach dem Niederrhein vertragen diese Erze nicht. Die Bezüge aus Schweden sind auf die Dauer durch die Ausfuhrzollneigungen Schwedens gefährdet. So haben sich verschiedene rheinische Werke, darunter auch der Hörder Verein, zusammengetan zur Erwerbung ausländischer Erzfelder. Weitere Details darüber, wo diese Felder