

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 39.

27. September 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Danube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## I N H A L T:

79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Dresden: Allgemeiner Bericht 1665; — Abteilungssitzungen 1668.  
H. Ost: Der Kampf gegen schädliche Industriegase 1689.  
G. Heller: Bemerkungen zur Theorie der Molekularschwingungen 1693.  
H. Ditz: Zur Kenntnis des Chlorkaliks 1695.

## Referate:

Keramik, Glas, Zement, Baumaterialien 1695.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Amerika; — Neu-York; — Zur Schwefelkrise; — Chile; — Opiumpreise; — Japan; — Die Sisalhanfkultur in Queensland; — Kairo; — Die Roheisenerzeugung Großbritanniens; — London 1701; — Amsterdam; — Luxemburg; — Die russische Platinindustrie; — Handel mit chemischen Produkten in Italien im Jahre 1905 1702; — Wien 1704; — Berlin; — Hamburg; — Köln; — Mannheim; — Magdeburg; — Jena; — Pommritz; — Handelsnotizen 1705; — Dividenden; — Dividendenschätzungen; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: Hauptversammlung des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands 1706; — Personal- u. Hochschulnachrichten 1708; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1709.

## Verein deutscher Chemiker:

Hamburger Bezirksverein 1712.  
Berichtigungen 1712.

## 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Dresden am 15. bis 21. September 1907.

### Allgemeiner Bericht.

Jupiter Pluvius schien diesmal nicht besonders gut gestimmt zu sein. Er hatte sich in dichtetes Gewölk gehüllt und sandte am ersten Tage ununterbrochen einen feinen Sprühregen herab. Zürnte er den deutschen Naturforschern und Ärzten? Vielleicht hatten sie in letzter Zeit ihre Hand allzu ungestüm nach Wahrheit und Erkenntnis ausgestreckt. Und er war doch fest entschlossen, sie ihnen niemals restlos preiszugeben. Die Forscher waren zu kühn und selbstbewußt geworden! Nicht allein daß sie sich rühmten, die kleinsten Lebewesen als Ursachen der meisten Leiden erkannt zu haben, glaubten jetzt einige von ihnen, sie in kurzer Zeit alle wirksam bekämpfen zu können! Nicht allein, daß sie den Ursprung und die Entwicklung des Menschengeschlechts bis ins einzelne nachzuweisen versuchten, drangen sie jetzt gar in das große Geheimnis der Strahlungen und der Umwandlung der Materie ein! Das mußte den alten Wettergott verstimmen, und so machte er durchaus kein freundliches Gesicht. Nur am Tage der

### I. Allgemeinen Versammlung am 16. September 1907

zeigte er sich immerhin etwas gnädiger; und als Geh. Hofrat v. Meyer als Geschäftsführer der Versammlung die Teilnehmer im großen Saale des Ausstellungspalastes willkommen hieß und in interessanter Rede die Entwicklung der Gesellschaft, besonders auch seit den Jahren der Dresdner Tagungen 1826 und 1868, beschrieb, drangen sogar einige Sonnenstrahlen in den geschmückten und von einer festlich gestimmten Menge gefüllten Saal. Prof. v. Meyer zeigte in anschaulichster Weise,

welchen Aufschwung die Gesellschaft genommen hatte, seitdem im Jahre 1822 sich in Leipzig zur ersten Tagung 9 Gäste einfanden, die von 4 Leipziger Gelehrten in der alten Pleißenburg empfangen wurden. Lorenz Oken hatte diese erste Versammlung zur Ausführung gebracht. Diesem geistvollen Naturphilosophen lag nur die Pflege der reinen Wissenschaft am Herzen, und an eine Teilung in einzelne Gruppen war daher damals, auch wegen der geringen Teilnehmerzahl, nicht zu denken. Auch 1826 in Dresden, wo sich schon 100 Teilnehmer zusammengefunden hatten, waren alle Verhandlungen gemeinschaftliche. Einen gewaltigen Fortschritt zeigte schon die zweite Dresdner Versammlung im Jahre 1868. Sie stand bereits im Zeichen der Entwicklungslehre und der Lehre von der Erhaltung der Energie. Alexander von Humboldt hatte in der 7. Versammlung (Berlin) die erste Anregung zur Bildung von Abteilungen gegeben; im Sinne Ovens, der fürchtete, daß dadurch die allgemeinen Sitzungen an Bedeutung verlieren könnten, war diese Teilung zwar nicht, aber die folgenden Jahre haben den Beweis der Zweckmäßigkeit der Neuerung vollkommen erbracht. Humboldt bezeichnete als wichtigstes Ergebnis der Versammlungen die Gründung freundschaftlicher Verhältnisse, die den Wissenschaften Licht, dem Leben heitere Anmut, den Sitten Duldsamkeit und Milde gewähren. Humboldt vor allem ist es auch zu verdanken, daß die Naturforscherversammlungen sich einer großen Popularität erfreuten. Die Bildung von Sektionen hat rasch zugenommen. Aus 5 naturwissenschaftlichen Gruppen der Berliner

Tagung sind heute 15 geworden; die eine dieser, welche noch im Jahre 1835 Physik, Chemie und Pharmazie umfaßte, hat sich jetzt in 6 Abteilungen gespalten. Auch heute würden wahrscheinlich Oken und die damaligen Naturphilosophen für den Idealismus fürchten, der durch die angewandten Wissenschaften bedroht sei, aber der Vertreter einer Technischen Hochschule müsse es aussprechen, daß eine auf wissenschaftlicher Grundlage ruhende Technik keine Gefahr für den gesunden Idealismus bedeuten könne. Gerade im Lande der diesjährigen Tagung, wo Industrie und Handel eine so hohe Stufe erreicht haben, ist die Pflege des Idealismus an den Hochschulen eine Forderung, die auch von der hohen Staatsregierung anerkannt werde. Mit einem Hoch auf Kaiser Wilhelm und König Friedrich August schloß Geh.-Rat v. Meyer seine Begrüßungsansprache.

Staatsminister Exzellenz v. Schlieben begrüßte hierauf die Versammlung im Namen der Sächsischen Staatsregierung. Er bezeichnete es als einen großen Erfolg, daß die Naturforscher und Ärzte es verstanden haben, die Wissenschaft in unmittelbare Verbindung mit dem praktischen Leben zu setzen, und nannte die Naturforschung die Forschung der unbegrenzten Möglichkeiten. Höchst bedeutungsvoll sind die Kenntnis der Krankheitserreger und die Arbeiten, sie zu bekämpfen. So ist ein unendlicher Segen von diesen Wissenschaften ausgegangen, und der Dank der Regierungen folgt den Forschern.

Oberbürgermeister Beutler brachte den Gruß der Stadtverwaltung und der gesamten Bürgerschaft. Er führte aus, daß zwar die Wissenschaft ihre Grenzen erkennen mußte, daß aber doch ein allgemeiner großer Fortschritt zu sehen sei, der unendlichen Segen für die ganze Welt und vor allem für unser deutsches Volk gebracht habe. Er wies weiterhin auf die neben den Dresdner Hochschulen bestehenden städtischen Anstalten hin, in denen die Teilnehmer, wie er hofft, auch manches Gute finden können. Schließlich sprach er die herzlichsten Wünsche für den Erfolg der Tagung aus.

Sodann sprach Geh.-Rat Prof. Dr. Curschmann namens der Leipziger Universität. In den Zeiten der immer weitergehenden Spezialisierung und der Gefahr der vollkommenen Trennung von Medizin und Naturwissenschaften ist die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte ein Faktor, der ausgleichend wirkt und wieder zusammenfaßt. Sie pflegt die Wechselwirkung der beiden Gebiete und bahnt organische Beziehungen an.

Geh. Hofrat Prof. Pattenhausen überbrachte die Wünsche der Technischen Hochschule, der Tierärztlichen Hochschule, der Forstakademie Tharandt und der Bergakademie Freiberg. Er gab der Hoffnung Ausdruck, daß die Versammlung einen wertvollen Einfluß auf diese Hochschulen ausüben werde.

Ferner begrüßten die Versammlung noch Geh. Hofrat Kalkowsky im Namen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft „Isis“ und des Vereins für Erdkunde und Hofrat Dr. Haenel namens der Dresdner Ärzteschaft, der sächsischen Ärztekammer und der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde.

Allen diesen Rednern dankte in ausführlicher Ansprache der Vorsitzende der Gesellschaft, Geh. Rat

Prof. Dr. Naunyn. Er knüpfte unter anderem an die Worte des Oberbürgermeisters Beutler von den Grenzen der Wissenschaft an. Das Bewußtsein dieser Begrenztheit fehle den Forschern nie, und ihre Stärke beruhe auf diesem Bewußtsein. Dann gedachte er der Verstorbenen des letzten Jahres, denen er einen herzlichen Nachruf widmete.

Nun erstatteten Prof. Dr. Guttmann-Halle a. S. und Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Klein-Göttingen die Berichte der Unterrichtskommission der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte.

Wie unseren Lesern bekannt ist, war auf der Naturforscherversammlung in Breslau 1904 eine zwölfgliedrige Kommission eingesetzt worden zum Studium der Gesamtheit der Fragen des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts und zur Ausarbeitung von bestimmten abgeglichenen Vorschlägen. Auf den Versammlungen zu Meran und zu Stuttgart hatte der Vorsitzende der Kommission, Prof. Dr. Guttmann, über die Tätigkeit berichtet, indem er zugleich ausführliche Reformvorschläge namens der Kommission vorlegte, die sich auf den Unterricht in Mathematik, in Physik, in Chemie und Biologie an den neunklassigen höheren Lehranstalten, an den sogen. Reformanstalten, an den sechsklassigen Realschulen, an den höheren Mädchenschulen, sowie auf gewisse allgemeine hygienische Fragen des Unterrichts und auf die vielerörterte sexuelle Aufklärung bezogen.

Diesmal berichtete Prof. Dr. Guttmann zunächst über die allgemeinen Ergebnisse einer Umfrage betreffs der Lage des naturwissenschaftlichen Unterrichts an den höheren preußischen Lehranstalten, die die Kommission mit Genehmigung der preußischen Unterrichtsverwaltung veranstaltet hat. Es liegt darüber ein gedruckter Bericht der Kommission vor, aus dem Redner besonders die erfreuliche Tatsache hervorhob, daß sich Schulgärten in nicht unerheblicher Zahl schon finden, und daß sich 77% aller höheren Lehranstalten für die Einführung der praktischen physikalischen Schülerübungen ausgesprochen haben; auch zeigen die eingegangenen Antworten die Möglichkeit, diese Übungen wirklich dem Schulbetriebe einzubringen. Die wesentlichen Wünsche und Forderungen, die bei der Enquete hervorgetreten sind, hat die Kommission zu positiven Vorschlägen zusammengestellt. Das erfreuliche Bild der äußeren Ausstattung der Schulen bezüglich des naturwissenschaftlichen Unterrichts läßt hoffen, daß die wesentlichen Bedürfnisse, die noch nicht erfüllt sind, mit geringem Aufwand befriedigt werden können.

Was den inneren Betrieb des naturwissenschaftlichen Unterrichts angeht, so hängt hier alles von der Lehrerausbildung ab, und daher hat sich die Kommission sehr eingehend mit der Frage der Lehrerausbildung beschäftigt; sie legt einen gedruckten Bericht vor, über dessen Einzelheiten Geheimrat Klein referieren wird.

Die Kommission sieht ihre Aufgabe im wesentlichen als erledigt an. Daher hat sie ihre Auflösung beantragt. Es besteht jedoch der Plan, einen allgemeinen Unterrichtsausschuß einzusetzen, in den die großen naturwissenschaftlichen und medizinischen Vereine Vertreter entsenden sollen. Die Ver-

handlungen sind bereits im Gange. Als Abschluß ihrer Tätigkeit gibt die Kommission einen Gesamtbericht heraus.

Prof. Gutzmer verbreitete sich dann noch über die Erfolge der Reformvorschläge der Kommission. Er hob hervor, daß überall und namentlich bei den Regierungen die Geneigtheit zu Reformen gewachsen ist und sich in Taten umsetzen wird. Er erwähnte insbesondere die neuen Lehrpläne der bayerischen Oberrealschulen, den gegabelten Unterricht an den Gymnasien, wie er in Sachsen in größerem Maßstabe eingeführt sei und seitens der Kommission zu Versuchen mit ihren Vorschlägen empfohlen werde. Dann sprach er von den preußischen Bestrebungen und erwähnte insbesondere, daß eine Konferenz seitens des Ministeriums unter Hinzuziehung von Vertretern der Kommission stattgefunden habe, in der die Notwendigkeit der Einführung des biologischen Unterrichts in den oberen Klassen der höheren Schulen einstimmig anerkannt worden sei. Es sei also überall die Stagnation im Begriff zu weichen. Die Reformen werden vielleicht rascher zur Durchführung kommen, als es erst möglich schien, und die, die bisher angesichts der Lage des naturwissenschaftlichen Unterrichts trübe der Zukunft unseres Volkes entgegensehen, werden dann einstimmen können in das Wort: Es ist eine Lust zu leben!

Hier nach betrat Geheimrat Klein-Göttingen das Rednerpult und gab eine detaillierte Übersicht über die von der Kommission ausgearbeiteten Vorschläge zur Lehrerausbildung in den mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächern. Zunächst erörterte der Herr Redner die für Dresden besonders interessante Frage der wissenschaftlichen Ausbildung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Lehramtskandidaten an der Technischen Hochschule. Er schilderte eingehend die großen Schwierigkeiten, welche der zweckmäßigen Ausbildung allgemein entgegenstehen, indem die praktischen Anforderungen der Schule mit den gesteigerten Anforderungen des Studiums vielfach in Widerspruch stehen. Die Kommission sucht den Abgleich dieser Schwierigkeiten, indem sie als Norm die Abtrennung der mathematisch-physikalischen Studien von den chemisch-biologischen fordert und für jede der hier nach zu unterscheidenden beiden Gruppen von Lehramtskandidaten noch zwischen den verbindlichen (generellen) und den individuellen Studien scheidet. Für erstere stellt sie geradezu auf sechs Semester berechnete Schemata der Studien auf, für letztere stellt sie es frei, ob mehr eine Vertiefung des Studiums auf einem Spezialgebiet oder eine mäßige Ausdehnung des Studiums auf Nachbargebiete gewählt werden soll. — Prof. Klein erwähnte zum Schluß, daß auf der der Naturforscherversammlung unmittelbar folgenden Tagung der deutschen Philologen und Schulmänner in Basel gemäß seinem Vorschlage die Frage der zweckmäßigen wissenschaftlichen Ausbildung der Lehramtskandidaten für die verschiedenen, an der Schule nebeneinander in Betracht kommenden Hauptfächer in einer Reihe von Parallelvorträgen behandelt werden soll. Man darf erwarten, daß sich von da aus die Grundlinien einer allgemeinen Reform der zurzeit verwirrt liegenden Verhältnisse ergeben werden. —

Den wesentlichen Inhalt des nun folgenden

Vortrages von Geh. Hofrat Prof. Dr. H e m p e l: „*Die Behandlung der Milch*“, brachten wir schon in Heft 38 (S. 1633). Geh.-Rat H o c h e - Freiburg hielt zum Schluß einen Vortrag über: „*Moderne Analyse psychischer Erscheinungen*“, in welchem er besonders die Stellung und Erfolge der experimentellen Psychologie, den Begriff der Entartung und die Nutzbarmachung der neuen Ergebnisse für Erziehung und Rechtsprechung erläuterte.

Am Nachmittag des 16. September konstituierten sich die A b t e i l u n g e n . Die Sitzungen, welche Dienstag und Mittwoch fortgesetzt wurden, hatten sich eines sehr guten Besuches zu erfreuen. War doch auch die Zahl der angemeldeten Vorträge eine außerordentlich große, und gab es doch viel des Interessanten zu hören! Besonderer Wert ist auch diesmal auf die gemeinschaftlichen Sitzungen mehrerer Abteilungen gelegt worden, deren große Bedeutung immer mehr zutage tritt. Alle unsere Leser interessierenden Vorträge bringen wir im Auszuge im folgenden Teile unseres Berichtes.

Ein G a r t e n f e s t , welches der Versammlung vom Ärzteverein für Natur- und Heilkunde, vom Verein für Erdkunde und von der Gesellschaft „Isis“ gegeben wurde, vereinigte am Abend des 16. September die Teilnehmer im Belvedere, auf der herrlich am Elbufer gelegenen Terrasse. Durch eine stimmungsvolle, mit feinem Geschmack gewählte Illumination und das Konzert des Belvedereorchesters wurde der Abend zu einem sehr genüßreichen, und bis zu später Stunde verweilten die Gäste trotz der eintretenden Kühle in den Anlagen oder auch in den Sälen des Etablissements.

Auf allerhöchsten Befehl fand am Dienstag, den 17. September, eine F e s t v o r s t e l l u n g im Opernhaus für die Teilnehmer der Versammlung statt: Puccinis Bohème. Die capricöse, oft leidenschaftliche und stets melodiöse Musik des Italieners übte bei vollendetem Ausführung eine gewaltige Wirkung auf die Zuhörer aus.

Das F e s t m a h l am Abend des 18. September vereinigte ungefähr 800 Personen. Der Trinkspruch von Prof. N a u n y n galt dem Kaiser und dem König, Prof. W e t t s t e i n v. W e s t e r s h e i m toastete in heiterer Weise auf die Stadt Dresden, Oberbürgermeister B e u t l e r erwiederte mit einem Hoch auf die Gesellschaft. Später gedachte Prof. R u b n e r der Mühen der Geschäftsführung, der den Dank der Teilnehmer aussprach, Prof. L e o p o l d feierte die Ehrengäste und Staatsminister Graf H o h e n t h a l und B e r g e n brachte ein Hoch auf die Gesellschaft aus.

In der G e s c h ä f t s s i t z u n g , die am Donnerstag Vormittag stattfand, wurden die in unserem Vorberichte (S. 1660) mitgeteilten Vorschläge der Neuwahlen im Vorstand bestätigt. Prof. Dr. W e t t s t e i n v. W e s t e r s h e i m - Wien wird für das nächste Jahr das Amt des 1. Vorsitzenden bekleiden, Prof. Dr. R u b n e r - Berlin das des 1. stellvertretenden Vorsitzenden. Die Einladung der Stadt Köln für das nächste Jahr wurde mit Dank angenommen, zu Geschäftsführern die Herren Prof. T i l l m a n n und Stadtrat K y l l, Mitglied des Vereins deutscher Chemiker, gewählt. Aus einer Stiftung der Gesellschaft werden den Herren

Prof. v. Krehl - Straßburg uod Prof. Garré - Bonn 3000 M für wissenschaftliche Untersuchungen überwiesen. Die gleiche Summe wird im nächsten Jahr für Förderung naturwissenschaftlicher Arbeiten zur Verfügung stehen. Prof. Wettstein v. Westerheim soll gebeten werden, vorbereitende Schritte für Abfassung einer Geschichte der Gesellschaft zu unternehmen. Im Anschluß an den Bericht über die Unterrichtsfrage beschloß man, an den Staatsminister Holle in Berlin folgendes Telegramm zu senden:

„Euer Exzellenz haben in einem besonderen Erlaß Ihre Zustimmung zur Einführung des biologischen Unterrichts auf den Oberklassen der höheren Lehranstalten ausgesprochen. Die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte nimmt mit lebhafter Befriedigung hiervon Kenntnis und begrüßt Euer Exzellenz Vorgehen als für die Entwicklung des naturwissenschaftlichen Unterrichts von weitesttragender Bedeutung mit dem Gefühl und Ausdruck aufrichtigsten Dankes und mit der Bitte, daß Euer Exzellenz auch fernerhin diese wichtige Frage ingleichen fördern werden.

Die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte.

Der erste Vorsitzende: Naunyn.“

Nach Schluß dieser Beratungen sprachen in der Gesamtsitzung beider Hauptgruppen Prof. Hesse - Tübingen über „Das Sehen der niederen Tiere“ und Prof. Heine - Greifswald über „Das Sehen der Wirbeltiere und der Kopffüßler“.

Einen außerordentlich guten Besuch hatte die Einzelsitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe, die nachmittags 3 Uhr in der Aula der Technischen Hochschule stattfand, aufzuweisen. Prof. Weichert - Göttingen behandelte die „Hilfsmittel der Erdbebenforschung und ihre Resultate für die Geophysik“, indem er die Seismographen und Seismometer eingehend beschrieb und die Schwierigkeiten darlegte, auch die kleinen Erschütterungen auf weite Entfernung hin zu messen. Prof. Frech - Breslau sprach hierauf über „Die Erdbeben und ihre Beziehungen zum Aufbau der Erdrinde“.

Nahezu 2500 Personen waren am Abend der Einladung der Stadt Dresden zum Empfang im Ausstellungsgebäude gefolgt. Mit bewundernswürdiger Umsicht waren die Vorbereitungen getroffen, und bei der überaus reichlichen Bewirtung in 5 großen Sälen und Nebenräumen ließen es sich die Teilnehmer wohl sein. Nach Aufheben der Tafel entwickelte sich bald ein ungezwungenes, angeregtes Plaudern, Promenieren und Grüßen, ein Tänzchen wurde improvisiert, Gruppen bildeten sich hier und dort, überall war auf den Gesichtern eine freudige und dankbare Stimmung für den schönen Abend zu lesen.

Der Freitag brachte noch die

## II. allgemeine Versammlung,

die um 1/410 Uhr in der Technischen Hochschule stattfand. Die drei hochinteressanten Vorträge von: Prof. Hergesell - Straßburg i. E. über „Die Eroberung des Luftmeeres“, Prof. zu Rrasen - Leipzig über „Die neuere Tierpsychologie“ und Prof. M. Wolff - Heidelberg über „Die Milchstraße“ stellten einen würdigen Abschluß der gesamten Verhandlungen dar. Im Anschluß an den ersten Vortrag wurde ein Begrüßungstelegramm an den Grafen Zepelin gesandt.

Geh.-Rat Naunyn sprach noch einmal allen Mitgliedern der Geschäftsführung für die gastfreundliche Aufnahme und die große Arbeit, die sie geleistet, den herzlichsten Dank aus. — Damit war die Versammlung offiziell geschlossen.

Eine Anzahl der Teilnehmer vereinigte sich noch am Sonnabend, den 21./9., zu Ausflügen nach Meißen, nach der Bastei und nach Freiberg. Jetzt endlich wurde der olympische Wolkensammler zum Wolkenzerteiler, da er während der wissenschaftlichen Tagung zur Überzeugung gekommen sein möchte, daß die letzten Geheimnisse der Weltenschöpfung noch nicht allzusehr bedroht sind, und so begünstigte er die Studiums- und Erholungsausflüge durch hellen Sonnenschein.

Wenn er uns sein Wohlwollen bis zur nächsten Versammlung bewahrt, wenn dann auch die Organisation eine so vorzügliche und das Ergebnis der Sitzungen ein so gutes wie in Dresden ist, so wird man die nächstjährige Tagung wohl auch als durchaus gelungen bezeichnen können. Auf Wiedersehen am Rhein!

## Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe I.

### Abteilung II.

#### Physik, einschließlich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.

1. Sitzung, Montag, den 16. September, nachmittags.

O. Reichenheim - Charlottenburg: „Über Anodenstrahlen.“ Dem Vortr. ist es in Gemeinschaft mit E. Gehrke - Charlottenburg gelungen, Strahlungen positiver Elektrizität zu erzeugen. Als Anode wurden geschmolzene Salze verwandt. Die von dieser Anode ins Vakuum ausbrechende Strah-

lung trägt die Spektralfarben des als Anode verwandten Salzes; sie breitet sich geradlinig aus, ist magnetisch und elektrisch ablenkbar und erregt Fluoreszenz. Mit Na-, Li-, Sr-Salzen führt Vortr. die Leuchtphenomene vor. Mit Hilfe des „Stark“-Effekts, der bei dieser Strahlung auch beobachtet wird, haben die beiden Entdecker die Geschwindigkeit der Strahlung auf etwa  $1/3000$  Lichtgeschwindigkeit berechnet. Mit Hilfe der Methode der Ablenkung ist es auch hier möglich, den Wert von  $\varepsilon/\mu$  ( $\varepsilon = \text{el. Ladung}$ ,  $\mu = \text{Masse des materiellen Elektr.-Trägers}$ ) zu bestimmen. Aus zwei Beobachtungen

mit verschiedenen Elementen ist es dann möglich, das Verhältnis zweier Massenteilchen zu finden; so ergab sich z. B. für Natrium und Wasserstoff

$$\frac{\mu_{\text{Na}}}{\mu_{\text{H}}} = 23,2,$$

eine Zahl, die mit dem Atomgewicht des Natriums sehr gut übereinstimmt.

E. Gehrke - Charlottenburg: „Über die Strahlung der positiven Elektrizität.“ Vortr. gab eine kurze Übersicht über die Geschichte der Strahlung. Die Kanalstrahlen seien vielleicht nur eine besondere Art von Anodenstrahlen, ebenso wie die K<sub>1</sub>-Strahlen. Manches spräche indes gegen diese Annahmen. Man könnte sich den Vorgang so vorstellen: Von der Kathode fliegt ein negativ geladenes Teilchen ab, das nun etwa zwei negative Teile abspalten und dadurch vielleicht positiv wird, während es seine Richtung beibehält.

Diskussion: Der Name „Anodenstrahlen“ wird bemängelt und für ihn „positive Ionenstrahlung“ vorgeschlagen.

J. Königsberger - Freiburg i. B.: „Elektrische Leitfähigkeit.“ Die Elektrizitätsleitung ist entweder mit Materiewanderung verknüpft („elektrolytische“ Leitfähigkeit) oder nicht („metallische“ Leitfähigkeit). Vortr. hat hauptsächlich Oxyde und Sulfide untersucht. Ist W der Widerstand bei der Temperatur t, W<sub>0</sub> der bei 0°, so ist

$$W = W_0 \left(1 + at + \beta t^2\right)^{-\frac{1}{q}}$$

Aus dieser Formel folgerte Vortr., daß die Leitfähigkeit der betrachteten Körper bei niederen Temperaturen elektrolytisch, bei hohen metallisch sei. Mit der Elektronentheorie stimmten die Resultate nicht recht überein.

Diskussion: Nernst stellte fest, daß die Glühkörper bis zu Temperaturen von 1400 bis 1500° fast nur elektrolytisch leitend seien; erst bei etwa 2000° beginne die metallische Leitung.

E. Freudenhausen - Leipzig: „Über die Emissionsursachen der Spektren.“ Vortr. greift die Bunsen-Kirchhoffsche Ansicht an, daß in der Flamme Zerfall der Salze eintrate und reine Metalldämpfe das Spektrum emittierten. Er betonte im Gegensatz dazu, daß zu den gewöhnlichen bekannten Spektren stets Sauerstoff erforderlich sei; um also Sauerstoff völlig auszuschließen, hat Vortr. mit einer HCl-Flamme gearbeitet und tatsächlich andere Spektren erhalten. Erst wenn man der Flamme irgendwie Sauerstoff zuführte, traten die bekannten Spektren auf. Die chemische Affinität hauptsächlich sei es, die die Vorgänge regele. Vortr. beschrieb hierauf einige Versuche in dieser Richtung mit einem geteilten Bunsenbrenner. Er glaubt, daß die Emission während der chemischen Reaktion, also etwa bei der Oxydation oder Halogenisierung eintritt. Vortr. kommt dann zur Erklärung der Nebenserien des gewöhnlichen Spektrums; er meint aus seinen Versuchen schließen zu müssen, daß die Nebenserien hervorgebracht werden durch die reinen Metalldämpfe; die gewöhnlichen Linien („Hauptserien“) seien auf Metalloxyddämpfe zurückzuführen.

Diskussion: Pringsheim bestreitet diese Ansicht auf Grund seiner früheren Unter-

suchung; er glaubt den Erscheinungen besser gerecht zu werden, wenn er Zerfall annimmt.

H. W. Schmidt-Gießen: „Über Reflexion und Absorption von β-Strahlen.“ Beim Durchgang durch die Materie erleiden die β-Strahlen keinen großen Geschwindigkeitsverlust. Vortr. ging aus von der „Streuung“. Einem Bündel von β-Strahlen sei eine Metallplatte in den Weg gestellt; dann werden die Strahlen teils durchgehen, teils zerstreut werden; eine exakte Durchführung dieses Ansatzes führt zu einem Absorptionsgesetz für β-Strahlen. Vortr. erläuterte kurz, wie das Gesetz experimentell zu prüfen sei und wies dann auf eine merkwürdige Beziehung hin: ist a der Absorptionskoeffizient einer Substanz, D ihre Dichte, A ihr Atomgewicht, so ist

$$\frac{a}{D} \sqrt[3]{A}$$

nahezu konstant; diese letzte Beziehung macht Vortr. endlich durch eine einfache Überlegung anschaulich.

M. Töpfer - Dresden: „Über gleitende Entladung“. Nach einer kurzen Beschreibung der Versuchsanordnung demonstriert Vortr. an Photogrammien, wie der Gleitprozeß zustande kommt. Er zeigt im Versuch, wie man mit Hilfe dieser Anordnung bei 50 Kilovolt Spannung Funken von 1,30 m Länge erzeugen kann. Nachdem die Gesetze der Gleitfunkenbildung besprochen sind, extrapoliert Vortr. von den Gleitfunken auf Flüssigkeitsoberflächen auf die Blitze, die auf der Oberfläche von Wolken hingleiten; er schließt mit dem Hinweis, daß man erst die Gleitphänomene studieren müsse, wenn man etwas über Blitze aussagen wolle.

A. Löwenthal - Braunschweig: „Über die Bestimmung der Quellenemanation.“ Vortr. legt, da er nicht Fachmann ist, der Versammlung eine Frage vor. Er hat bemerkt, daß eine überaus reiche Anzahl von Quellen zwar Radiumemanation aufweist, niemals aber hat er Thoremanation bemerken können. Im Gegensatz hierzu hat er letztere in Oberflächenwässern häufig gefunden. Das ist verwunderlich. Vortr. fragt an, ob jemand diese Erscheinung erklären könne.

Diskussion: Schmidt-Gießen bestätigt im wesentlichen die Angaben des Vortr. aus eigenen Versuchen.

J. Elster - Wolfenbüttel: „Über die lichtempfindlichen Photometer.“ Bei der Sonnenfinsternis vom 30. August 1905 hat sich ein vom Vortr. und Herrn Geitel konstruiertes Photometer sehr gut bewährt. Dieses beruht auf dem Hallwachseffekt, hat aber an Stelle des früher benutzten Zinks Kaliummetall. Das Photometer zeichnet sich noch besonders durch leichte und schnelle Aufstellbarkeit aus; eine genaue Beschreibung findet sich in der Phys. Zeitschr. 1906, Heft 17.

2. Sitzung, Dienstag, den 17. September, vormittags.

W. Kaufmann - Bonn: „Neue Hilfsmittel für Laboratorium und Hörsaal.“ Vortr. zeigte im wesentlichen Neukonstruktionen des alten Bunsenstatives, welches für Physiker völlig unzureichend ist. Zu diesem Zweck hatte er den von Volkmann zusammengestellten sogen. kleinen Baukasten erweitert und verbessert. Die erste Verbesse-

rung ist das Zusammensetzen des Bunsenstatives aus der Grundplatte und einer Röhre, die man für denselben Fuß verschieden lang wählen kann. Die Stativklemmen werden durch Kreuzmesser ersetzt, die auf die Stativstange aufgeschoben und durch Stellring in ihrer Höhe fixiert werden können. Dies ermöglicht gleichzeitig das Drehen der Klemmen um eine vertikale Achse. Die vorgeführten Verbesserungen erstreckten sich ferner noch auf Zentrierklemmen, Parallelmesser, Tischklemmen usw. Die große Verwendbarkeit und Leistungsfähigkeit dieser Elemente trat besonders schön in einer nur aus ihnen zusammengesetzten optischen Bank zutage, wie auch in einer Bogenlampe und Funkenstrecke, deren Aufbau in kürzester Zeit erfolgte.

G. Helm - Dresden: „Über die kollektiven Formen der Energie.“ Nach einem geschichtlichen Rückblick auf die Entwicklung der Kollektivbegriffe und der Aufmerksamkeit, die man ihnen in anderen Wissenschaften hatte zuteil werden lassen, zeigte der Vortragende die weite Verbreitung der Kollektivgegenstände in der Physik. Ist doch z. B. das Gewicht eines Körpers, als Mittelwert aus den einzelnen Wägungen genommen, ebenfalls ein Kollektivbegriff. Die hauptsächlichsten Kollektivgegenstände der Physik aber sind die verschiedenen Energieformen, wie z. B. die kinetische Energie des Gases nach der kinetischen Hypothese, ferner die von Planck eingeführte Strahlungsenergie, die elektrische Energie usw. Vortr. leitete aus einfachen Überlegungen Gesetze ab, welche die von Gibbs rein mechanisch aufgestellten Sätze auch auf andere Kollektivgegenstände zu übertragen gestatteten.

W. Wien - Würzburg: „Turbulente Bewegung der Gase.“

W. Nernst - Berlin: „Berechnung elektromotorischer Kräfte aus Wärmetönungen.“ Zuerst gab der Vortr. einen geschichtlichen Rückblick. Schon Helmholtz hatte in seiner „Erhaltung der Kraft“ eine Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft  $\epsilon$  einer Stromquelle gegeben.

$$\epsilon = \frac{Q}{23046},$$

wobei Q die Wärmetönung des chemischen Prozesses war. Doch machte er gewisse Reserven bezüglich dieser Formel. Eine zweite Möglichkeit lieferte der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Aus ihm folgte

$$E - Q = T \frac{dE}{dT}.$$

Diese Formel zeigte, daß die elektromotorische Kraft nicht allein aus der Wärmetönung eines Vorganges berechenbar sei. Einen dritten Weg lieferte noch die osmotische Theorie, einen vierten die Berechnung aus dem chemischen Gleichgewicht. Vortr. ging nun näher auf die Berechnung aus der Wärmetönung ein. Die Theorie der galvanischen Elemente ist bis zu einem gewissen Abschluß gekommen, weil alle zur Berechnung der elektromotorischen Kräfte gebrauchten Größen rein chemischer Natur sind.

K. Scheel - Charlottenburg: „Thermische Ausdehnung fester Körper in tiefen Temperaturen.“

W. Heuse - Charlottenburg: „Ausdehnung des Platin bei tiefen Temperaturen.“

E. Blaschke - Charlottenburg: „Trans-

versalkomparator der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.“

F. Henning - Charlottenburg: „Über die spezifische Wärme von Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bis zu 1400°.“ Die vom Vortr. ausgeführten Messungen sind eine Fortsetzung der früher in der Reichsanstalt bis 800° ausgeführten Bestimmungen. Angewendet wurde die Mischungsmethode. Stickstoff zeigte deutliche Änderung der spezifischen Wärme, ebenso Kohlensäure und Wasserdampf. Während Stickstoff einen nahezu geradlinigen Verlauf für die spezifische Wärme ergab, zeigte Kohlensäure erst einen stärkeren, Wasserdampf einen langsameren Anstieg als für höhere Temperaturen.

Diskussion: Nernst wünscht die Einführung der Molekularwärme statt der spez. Wärme pro 1 g Substanz.

F. Loebe - Jena: „Über einen Spektralapparat mit fester Ablenkung.“ Vortr. weist auf den Vorteil eines Spektralapparates mit fester Ablenkung hin. Er läßt nun eine kurze geschichtliche Entwicklung folgen. Der Apparat von Abbe zeigt noch Mißstände wegen der Doppelbrechung. Vortr. setzte daher das Prisma aus zwei einzelnen Prismen zusammen, deren optische Achsen senkrecht zueinander standen. Hierdurch wurden die Komplikationen durch die Doppelbrechung aufgehoben. Um den Apparat noch möglichst geradslig zu machen, verwendete er zwei divergierende Prismen, deren brechende Kanten entgegengesetzt gestellt wurden.

3. Sitzung, Dienstag, den 17. September, nachmittags.

E. Böse - Danzig: „Physikalisch-chemische Demonstrationsversuche.“ Vortr. weist auf die vielen Vorzüge hin, die ein Vorführen von physikalisch-chemischen Versuchen in geschlossenen Röhren mit sich bringt, wie z. B. Anschaulichkeit, keine Geruchsbelästigung, ständige Bereitschaft, Billigkeit bei teuren Präparaten usw. Besonders schön läßt sich die gegenseitige Löslichkeit in den kleinen zugeschmolzenen Röhren zeigen, wie es Vortr. an einer Lösung von Phenol in Wasser, ferner von Isobuttersäure in Wasser usw. vorführte. Ferner zeigte Vortr. einen kleinen zugeschmolzenen Kolben mit Stickstoffdioxyd, dessen Dissoziationszustand er durch Erwärmen und Abkühlen sehr anschaulich machen konnte. Ebenso läßt sich leicht mit diesen Röhren das Sublimieren und Destillieren zeigen. Noch andere Beispiele der Verwendbarkeit wurden angeführt.

E. Grimsehl - Hamburg: „Eine neue Quecksilberluftpumpe.“ Die neue Quecksilberluftpumpe ist nach dem Prinzip der hahnlosen Toepler-Luftpumpe gebaut; doch besteht der wesentliche Unterschied gegenüber den sonst gebräuchlichen Luftpumpen dieser Art darin, daß die aus dem Rezipienten gepumpte Luft nicht in die freie Atmosphäre, sondern in einen Vorraum austritt, der durch eine Vorpumpe, z. B. eine Wasserstrahlpumpe, schon auf den Druck von einigen Millimetern evakuiert ist. Hierdurch wird erreicht, daß die ganze Pumpe niedrig ist, daß insbesondere das bewegliche Quecksilbergefäß (Niveaugefäß) nur um etwa 30 cm gehoben und gesenkt zu werden braucht. Zu dem Zwecke ist das Niveaugefäß geschlossen und der

Luftstrom des Niveaugefäßes ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem durch die Vorpumpe evakuierten Vorraume verbunden. An den Vorraum ist eine weite Glasflasche, die etwas konz. Schwefelsäure enthält, durch einen Dreiweghahn angeschlossen, sie kann mit dem Vorraume gleichzeitig evakuiert werden. Diese weite Glasflasche dient nach Abschluß der Vorpumpe zur Aufnahme der aus dem Rezipienten ausgepumpten Luft, um so zu ermöglichen, daß man nur zu Beginn der Arbeit die Vorpumpe gebraucht, im weiteren Verlauf der Arbeit aber von der Vorpumpe unabhängig ist, die Arbeiten mit der Quecksilberluftpumpe also dann an einem beliebigen Orte, unabhängig von der Vorpumpe, vornehmen kann. Ein zweischenkliges, abgekürztes Barometer dient zur automatischen Trennung des Vorraumes vom Rezipienten, wenn die Vorpumpe ein Vakuum von 20 mm erzeugt hat. Die Hebung und Senkung des Niveaugefäßes geschieht mit Hilfe eines einfachen Schnurzuges mit der Hand ohne Anwendung einer Windevorrichtung. Die Handhabung ist wegen der geringen Hebung des Niveaugefäßes äußerst bequem, sie kann, da keinerlei Hahnstellung erforderlich ist, von jeder ungeübten Hand ausgeführt werden. Auch kann das Pumpen jederzeit unterbrochen und wieder fortgesetzt werden. Da das Quecksilber mit keinerlei Fettabdichtung in Berührung kommt, bleibt es unbeschränkt lange Zeit völlig rein. Da ferner das Quecksilber niemals mit Luft von atmosphärischem Drucke in Berührung kommt, so ist auch ein Mitreissen solcher Luftpumpen völlig ausgeschlossen, daher kann die Verdünnung bis zu jedem beliebig hohen Grade ausgeführt werden.

T. H. Groß - Charlottenburg: „Über Wechselströme.“ Vortr. behandelte die Wechselstromelektrolyse. Er betonte, daß man zur Erklärung der Gesetze dieses Vorganges auf die elektrische Wirkung vor allem Gewicht legen müsse, erst in zweiter Linie auf die rein chemischen Vorgänge. Diese Art der Elektrolyse gehorcht im Gegensatz zur Gleichstromelektrolyse nicht Faraday's Grundgesetz. Vortr. hatte Versuche mit Wechselströmen angestellt von etwa 50 Perioden pro sec. bei 120 Volt Spannung; er wies, als unbrauchbar für derartige Messungen, künstlich aus Gleichstrom durch Kommutieren hergestellten Wechselstrom zurück. Vor allem merkwürdig war, daß die Form der Elektroden auf die ausgeschiedene Menge von größtem Einfluß war. Vortr. beantwortete sodann die Frage, ob die chemischen Reaktionen bei diesen elektrolytischen Prozessen „primär“ oder „sekundär“ seien, d. h. ob die Reaktionen während des Stromlaufs oder erst später erfolgten, dahin, daß sie nur sekundär sein könnten. Sonst käme man zu Widersprüchen mit den elementaren Stromgesetzen.

O. Wiener - Leipzig: „Herstellung langsamster Kondensatorschwingungen in der Größenlage der Schwingungsdauer von 1 sec und ihre Verfolgung mit geeignetem Galvanometer und Elektrometer.“

M. Wien - Danzig: „Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Dämpfung elektrischer Schwingungen nach der Resonormethode.“

H. Diebelhorst - Charlottenburg: „Analyse elektrischer Schwingungen mit dem Glimmlichtoszillator.“

P. Spies - Posen: „Ein Versuch betreffend

*Tonübertragung mittels elektrischer Wellen.*“ Wenn man von der drahtlosen Telegraphie zur drahtlosen Telephonie übergehen will, wird man zuerst versuchen müssen, einfache Töne zu übertragen. Der Vortr. führte in einem Versuche vor die Übertragung vom Unterbrecherton mittels elektrischer Wellen. Seine Anordnung bestand in einer Art Markonischaltung; die Tongebung wurde erreicht dadurch, daß ein Telefon parallel an einen Schwingungskreis angeschlossen war, in welchen eingeschaltet sich eine Flüssigkeit befand, deren Leitvermögen durch die auftreffenden elektrischen Wellen verändert wird.

P. Spies - Posen: „*Voltmeter für kleine Elektrizitätsmengen.*“ Vortr. zeigte, wie sich ein Knallgasvoltmeter eignet zur Messung kleinster Zeiten. Die Gleichung  $E = i \cdot t$  wird hier so verwandt, daß  $E$  und  $i$  bekannte Größen sind, und demnach  $t$  gefunden werden kann. Es wurde nicht die Menge des entwickelten Gases direkt gemessen, sondern die durch das Gas verdrängte Wassermenge.

A. Sommerfeld - München: „Ein Einwand gegen die Relativtheorie der Elektrodynamik und seine Beseitigung.“

H. Geitel - Wolfenbüttel: „Über die Radioaktivität des Bleies.“ In einem Bleigefäß ist die Ionisation der Luft etwa viermal so stark wie in einem gewöhnlichen anderen Gefäß. Es zeigt sich das Vorhandensein einer  $\alpha$ -Strahlung. Radium selbst konnte in dem Blei nicht sein, wie die Untersuchung ergab; demnach konnte es sich nur um einen Abkömmling des Radiums handeln, vielleicht um Radium-F, das sogen. Polonium. Nach der Methode der Frau Curie wurde das Blei nitriert und dann mit  $H_2SO_4$  ausgefällt. Aus der verbleibenden, stark aktiven Flüssigkeit fällt Schwefelwasserstoff ein aktives Sulfid. Die gleichen Eigenschaften wie der hier gesuchte Stoff hat Polonium. Auch die Halbwertskonstante, sowie endlich die Reichweite der Strahlung (zwischen 3 und 4 cm) stimmt mit der des Poloniums überein.

#### Abteilung IV.

##### Chemie einschließlich Elektrochemie.

1. Sitzung, Montag, den 16. September,  
nachmittags.

E. Beckmann - Leipzig: „*Studien zur Präzisierung der Siedemethode.*“ Vergleichende ebullioskopische Versuche haben gezeigt, daß die Siedemethode bei verschiedenen konstruierten Apparaten nicht immer dieselben Konstanten liefert. Sodann werden besonders bei niedrigen Konzentrationen bisweilen große Unregelmäßigkeiten beobachtet. Gegen die gefürchtete Überhitzung wurden vom Vortr. bisher Siedeerleichterer (Platin) sowie Füllmaterial (Tariertarakanaten) in das mit Gas oder Elektrizität direkt geheizte Siedegefäß gebracht. Besser noch schien Einleiten von Dampf des Lösungsmittels, was Landsberger (nach Faraday u. a.) empfahl, gegen Überhitzung zu schützen, indessen werden nach den Versuchen des Vortr., besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten, zu niedrige Konstanten erhalten. Bei den nun mitgeteilten Versuchen über die Verhältnisse bei direktem Heizen wurde die Flüssigkeit im Siede-

gefäß mittels Platindraht, welcher auf einen Glasstab gewickelt war, elektrisch geheizt; zur Erhitzung des Dampfmantels diente ein Bunsenbrenner. Umgekehrt wie bei der Dampfstrommethode resultierten hier die richtigeren Konstanten bei hochsiedenden Lösungsmitteln, während bei mittleren Siedepunkten (Benzol, Chloroform) bisweilen starke Anomalien auftraten: z. B. lieferen Benzil sowie Triphenylmethan in Chloroform bei steigender Konzentration zunächst abnorm große, dann zu kleine und schließlich ziemlich richtige Erhöhungen. Campher sowie Naphthalin dagegen gaben in Chloroform keinerlei Abweichungen. Die Unregelmäßigkeiten sind zurückzuführen auf die Neigung mancher Substanzen, die Siedeverhältnisse zu ändern und lokale Überhitzungen herbeizuführen. Besonders kommt diese Wirkung den schaumbildenden Stoffen zu. Diese Anomalien lassen sich aber auf verschiedene Weise beseitigen:

1. Durch Anwendung einer genügenden Menge Füllmaterial (Z. physikal. Chem. **40**, 136 [1902]), welches die Schaumbildung mäßigt, aber eine innige Berührung von Dampf und Flüssigkeit sichert. Die Ansicht Bigelow's, daß man bei elektrischem Heizen allgemein von Füllmaterial abssehen könne, hat sich nicht bestätigt. 2. Durch Anbringung einer Einschnürung oder eines Diaphragmas am Siederohr, wodurch ebenfalls der Schaum zurückgehalten, die Durchmischung aber gefördert wird. Die Konstanten fallen hier, wie beim Einleiten von Dampf, etwas niedriger aus. 3. Durch vorherige Auflösung einer scharumbilden den Substanz, z. B. von Benzil oder Triphenylmethan in Chloroform. Die regulierende Wirkung kann hier konstatiert werden durch eine Klappvorrichtung, welche bei geschlossener Klappe das Thermometer vor aufsteigenden Dampfblasen schützt. Während sich im Lösungsmittel bei offener Klappe eine höhere Temperatur einstellt als bei geschlossener, ist nach dem Zufügen von Substanz bis zur genügenden Schaumbildung das Öffnen und Schließen der Klappe ohne Einfluß auf das Thermometer. Darauf werden sowohl von schaumbildenden wie auch von nicht schaumbildenden Stoffen richtige Werte erhalten. 4. Durch Ermittlung der Erhöhungen bei Entfernung des Thermometergefäßes aus der Flüssigkeit. Diese bisher immer vergeblich angestrebte Art der Bestimmung läßt sich so ausführen, daß man die Dämpfe in eine das Thermometergefäß umgebende, in die Flüssigkeit tauchende Glasglocke treten läßt und dadurch das zweckmäßig umgekehrte Thermometergefäß in einen nach außen abfließenden Dampfstrom bringt. 5. Durch eine ähnliche Vorrichtung, welche entweder den Dampf zwingt, von außen nach innen am Thermometer vorbeizuströmen und verhindert, daß Schaum an das Thermometer gelangt, oder auch gestattet, dampffreie Flüssigkeit um das Thermometer zu bringen, die von außen durch den Dampf geheizt wird. Sonderbarerweise erfolgen die Einstellungen des Thermometers im Dampf der Lösungen sehr verschieden schnell, was anscheinend mit der Flüchtigkeit der Substanzen zusammenhängt. Immer vollzieht sich aber die Einstellung prompt nach vorübergehender Benetzung des Thermometers mit der Lösung.

Für die Praxis geht zunächst aus den Versuchen hervor, daß direkte Heizung mit Gas oder Elektrizität die zuverlässigsten Konstanten liefert, nur muß man den lokalen Überhitzungen, welche besonders bei Neigung zur Schaumbildung auftreten, durch geeignete Versuchsbedingungen entgegenwirken. Zumeist geschieht das am bequemsten durch Anwendung von Füllmaterial. Selbstredend wird man bei genauen Versuchen die Außentemperatur durch einen Dampfmantel konstant halten und Fehler aus Barometerschwankungen durch einen Kontrollapparat mit Lösungsmittel eliminieren. Vortr. wurde bei seinen Untersuchungen von den Herren Dr. O. Liesche und cand. Th. Klopfer unterstützt.

E. Beckmann - Leipzig: „Kurze Demonstration von Spektrallampen.“ Die Lösung irgend eines Salzes wird mit verkupfertem Zink und etwas Säure versetzt; der sich entwickelnde Wasserstoff reißt feinste Teilchen der Salzlösung mit sich und gibt der Gasflamme, durch die er hindurchgeht, die entsprechende Spektralfarbe. Als Brenner kann entweder ein unten durchbohrter Bunsenbrenner oder einfacher ein T-Stück verwendet werden (vgl. diese Z. **20**, 561 und 573 [1907]).

M. Blancke - Leipzig: „Wachstumserscheinungen der Krystalle.“ Bisher war noch kein strikter Beweis geführt, daß Lösungs- und Krystallisierungsvorgang analog sind. An der Citronensäure konnte nun gezeigt werden, daß dies der Fall ist, da in der Gleichung  $dx/dt = K \cdot C$  für beide Vorgänge die Konstante  $K$  denselben Wert zeigte. Die Vorgänge selbst sind als Diffusion aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung oder umgekehrt aufzufassen. Interessant ist, daß die Löslichkeits- bzw. Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Krystallflächen stark veränderlich ist, was an den Prismen- und Pinakoidflächen des  $\alpha$ -Chlordinitrobenzols festgestellt wurde. (Ausführliches Referat folgt.)

v. Braun - Göttingen: „Neue Aufspaltungen und Umwandlungen cyclischer Basen.“ Das Bromcyan reagiert mit tertiären Aminen nach der Gleichung



bei cyclischen Basen findet entweder die entsprechende Reaktion statt, oder es erfolgt Aufspaltung und Anlagerung des Bromcyan.

Hans Th. Bucherer - Dresden: „Zur Kenntnis der Pyridine und seiner Derivate.“ (Mitarbeiter: F. Seyde, J. Schenkel.) Vortr. weist hin auf die wissenschaftliche Bedeutung, die das Pyridin als Grundsubstanz der Alkaloiden besitzt, zu denen nach neueren Forschungen auch das Morphin zu zählen ist. In neuerer Zeit hat die Vorstellung von der Beständigkeit der Pyridinbasen eine starke Erschütterung erfahren, seitdem Th. Zinke und W. König, der eine im Dinitrochlorbenzol, der andere im Bromcyan, Mittel zur Aufspaltung des Pyridinringes an die Hand gegeben haben. Vortr. hat ein anderes, leicht zugängliches und dabei schon in wässriger Lösung wirksames Mittel gefunden, um das Pyridin und seine Derivate in höchst labile Verbindungen überzuführen. Dieses Mittel knüpft an eine ältere Beobachtung von v. Miller an, wonach die Schiffsschen Basen unter geeigneten Bedingungen Natrium-

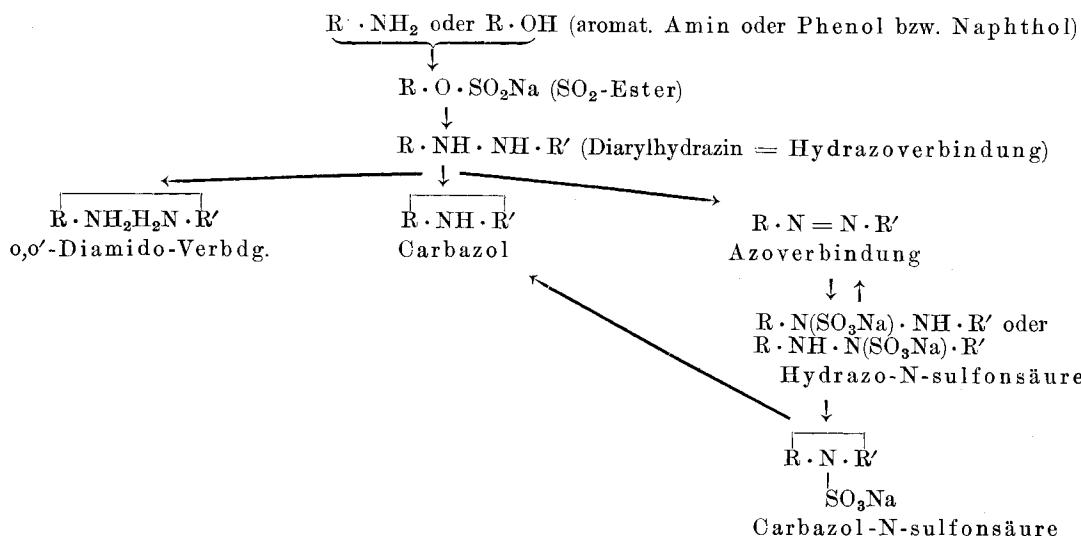
bisulfit anzulagern vermögen. Einer solchen Anlagerung sind nun auch die Pyridinbasen, die man ja als cyclische Aldimine oder Schiffsche Basen auffassen kann, befähigt, und zwar entstehen dabei nicht, wie man erwarten könnte, stabile Sulfon-säuren, sondern äußerst labile Verbindungen von eigenartigem Charakter, die als  $\text{SO}_2$ -Ester anzusehen sind. Die auffälligste Erscheinung an den neuen, in Wasser leicht löslichen und mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Verbindungen, deren Konstitution noch der näheren Erklärung harrt, ist ihre große Empfindlichkeit gegen Alkalien, durch die sie in der Kälte, rascher beim Erwärmen, aufgesprengt werden und zwar unter anscheinend vollkommener Abspaltung des Stickstoffs in Form von  $\text{NH}_3$  und unter gleichzeitiger Verseifung der  $\text{SO}_2$ -Ester. Gegen verdünnte Säuren sind diese  $\text{SO}_2$ -Ester, selbst in der Wärme, wesentlich beständiger. Bei den Derivaten des Pyridins machen sich, je nach Art und Setzung der Substituenten, Ausnahmen bemerkbar, ein Umstand, der eine sichere Trennung der Isomeren und Homologen ermöglicht. Daß auch Alkaloide  $\text{SO}_2$ -Ester zu bilden imstande sind, konnte z. B. am Nicotin, insbesondere aber am Morphin, nachgewiesen werden.

Hans Th. Bucherer - Dresden: „Über aromatische Ester der schwefligen Säure.“ Die früheren Arbeiten des Vortr. und seiner Mitarbeiter hatten sich mit dem Verhalten der aromatischen  $\text{SO}_2$ -Ester gegen Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine beschäftigt. Nunmehr ist auch die Einwirkung der Hydrazine auf  $\text{SO}_2$ -Ester in

den Kreis der Untersuchungen gezogen worden, sowie im Zusammenhang damit das Verhalten der aromatischen Hydrazine gegen Sulfite. Es handelt sich also um die folgenden beiden Reaktionen:



Die Reaktion B stellt eine neue Methode zur Gewinnung des Hydrazins (und seiner Derivate) dar; dieses läßt sich z. B. aus der leicht zugänglichen 1,4-Naphthylhydrazinsulfonsäure durch Erhitzen mit Bisulfit auf dem Wasserbade leicht abspalten und in Form der Benzaldehydverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Benzalazin) gewinnen. Die Ausbeute ist allerdings nicht quantitativ, was seinen Grund darin hat, daß — je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder minder erheblichem Grade — neben der Reaktion B die Reaktion A sich bemerkbar macht. Aus der Addition von A und B ergibt sich, für den hier vorliegenden speziellen Fall, daß  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$  (der Gleichung A) identisch ist mit dem  $\text{R}' \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$  (der Gleichung B):  $2\text{R}' \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{R}' \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}' + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ . Die eingehendere Untersuchung der Verhältnisse bei der Einwirkung aromatischer Hydrazine auf  $\text{SO}_2$ -Ester, gemäß Gleichung A in der oben wiedergegebenen allgemeineren Form, hat zu bemerkenswerten Ergebnissen (u. a. zu einer neuen Carbazolsynthese) geführt, die sich durch das folgende Reaktionsschema wiedergeben lassen:



Von besonderem wissenschaftlichen und wohl auch technischen Interesse ist hierbei die Möglichkeit der Darstellung von Azoverbindungen auf dem neuen Wege über die  $\text{SO}_2$ -Ester.

(Mitarbeiter bei dieser und der vorangehenden Untersuchung: Die Herren F. Seyde, M. Schmidt, E. Sonnenburg, J. Schenkel.)

H. Staudinger - Straßburg: „Über Ketene“. Ketene sind Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{C} = \text{C} = \text{O}$ . Bis jetzt konnten nur solche Ketene isoliert werden, bei denen beide Wasserstoffatome des einfachen Ketens  $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$  substituiert sind; z. B. das Diphenylketen, das Di-

phenylenketen, das Dimethylketen. Ein großer Teil der Reaktionen der Ketene gleicht denen der schon bekannten Körper mit „Zwillingssoppelbindung“, hauptsächlich denen der Isocyanate und Senföle. Die Ketene lagern wie diese Wasser, Alkohole, Amine an, es entstehen so Säuren, Ester, Säure-amide. Nur für die Ketene charakteristisch sind dagegen folgende Reaktionen: Sie verbinden sich mit dem Luftsauerstoff, sie sind autoxydabel. Sie geben Verbindungen mit einigen tertiären Basen, wie Pyridin, Chinolin, von der Zusammensetzung 2 Mol. Keten + 1 Mol. Base, die „Keten-Basen“. Diese Körper enthalten ein N-Atom, das mit seinen

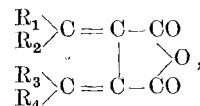
fünf Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, eine Bindungsart des N-Atoms, wie sie bis jetzt noch nicht bekannt ist. Ferner lagern sich die Ketene an Körper mit Doppelbindungen an; so z. B. an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung bei den Schiffischen Basen; dabei bilden sich  $\beta$ -Laktame, die sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Analog wie mit der  $>\text{C} = \text{NR}$ -Doppelbindung reagiert Keten mit der  $>\text{C} = \text{O}$ -Doppelbindung, dem Carbonyl, aber viel schwerer, wie ja überhaupt die  $>\text{C} = \text{O}$ -Gruppe gesättigter ist als die  $>\text{C} = \text{NR}$ -Gruppe. Die Reaktion tritt so nur in einigen Fällen ein, nämlich dann, wenn das Carbonyl durch benachbarte Gruppen additionsfähig gemacht worden ist; so z. B. beim Dibenzalaceton und Benzalacetophenon. Der Befund steht im Gegensatz zu Vorländern's Ansicht, nach der die Reaktionsfähigkeit eines Carbonyls durch benachbarte Doppelbindungen geschwächt werden sollte. Die  $\beta$ -Lactone, die primär bei der Anlagerung entstehen, sind nur in den seltensten Fällen existenzfähig, meist zerfallen sie sofort unter Abspaltung von Kohlensäure, eine Zersetzung, die schon früher, hauptsächlich von Einhorn studiert worden ist. Es bilden sich dabei aus Dibenzalaceton und ähnlichen Körpern gefärbte Kohlenwasserstoffe mit einer Anordnung der Doppelbindungen wie in den Fulvenen. Ebenso enthalten Chinone eine reaktionsfähige  $\text{C} = \text{O}$ -Gruppe. Aus dem Diphenylketen und Chinon wurde so das Diphenylchinomethan von Baeyer und Bistrzycki und das Tetraphenylparaxylylen von Thiele und Bahorn erhalten, aus dem  $\alpha$ -Naphthochinon ebenfalls der entsprechende chinoide Kohlenwasserstoff. Nach dieser Methode werden sich allgemein chinoide Kohlenwasserstoffe aus Chinonen darstellen lassen.

**Diskussion:** E. Fischer - Berlin: Rasmay hat früher einmal in einer Privatmitteilung behauptet, das einfachste Keten gefunden zu haben. Das ist Staudinger nicht gelungen, da nach seiner Meinung leicht Polymerisation eintritt.

R. v. Walther - Dresden: „Über eine im Gebrauch bewährte Methode der organischen Elementaranalyse.“ Vortr. verwendet im Prinzip die alte Liebig'sche Methode, d. h. die Verbrennung der Substanz mit CuO. Verschiedene Versuche, das CuO durch Platinieren oder durch Vermengen mit Platinasbest zu aktivieren, ergaben manche manuelle Schwierigkeiten, während mit sogenanntem gepuderten CuO — es wird grobes mit pulverförmigem geschüttelt, wobei das letztere das grobe CuO ausgezeichnet überzieht — stets gute Analysen bei größter Handlichkeit erhalten wurden. Das Schiffchen ist unnötig, dafür wird in einem Mischrohre die Substanz mit dem Kupferoxyd direkt vermengt. Für die Verbrennung schwefel- und halogenhaltiger Substanzen ist im Verbrennungsrohr eine Schicht von Bleisuperoxyd-Silberasbest eingeschaltet, durch welche die Gase hindurch müssen. Besonders wichtig bei der Methode ist die große Gasersparnis.

2. Sitzung, Dienstag, den 17. September,  
vormittags.

H. Stobbe - Leipzig: „Die Photochemie der Fulgide.“ Fulgide sind Anhydride folgender Konstitution



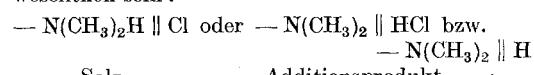
die gut krystallisiert, schön gefärbt und lichtempfindlich sind. Die Monoarylverbindungen sind gelb, die Diaryle etwas dunkler gelb, das Triaryl rot und das Tetraaryl rot bis schwarz. Unter dem Einflusse einer starken Lichtquelle ändern sie leicht ihre Farbe. Das Monoaryl wird beispielsweise unter dem Einflusse des Lichtes einer Bogenlampe gelbbraun. Man unterscheidet reversible und irreversible Fulgide, je nachdem die ursprüngliche Farbe in der Dunkelheit wieder zurückgebildet wird oder nicht. Wesentlich hierfür ist noch die Zustandsform, ob der Körper fest oder in Lösung sich befindet; die Veränderlichkeit der Lösung ist größer. Jod beschleunigt den Vorgang katalytisch.

H. Stobbe - Leipzig: „Luminescenz von Phenylnaphthalinderivaten unter dem Einfluß von Radiumstrahlen.“ Vortr. gibt eine quantitative Messung der Luminescenz an. Man legt über ein Radiumpräparat ein dünnes Aluminiumblech, darauf den Körper, dessen Luminescenz man messen will, und entfernt dann das Aluminiumblech so weit, bis die Luminescenz erlischt; die Entfernung gilt als Maß.

A. Hantzsch - Leipzig: „Über Chromoisomerie.“ Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Körperfarbe von Nitrophenolen wird gezeigt, daß durch Isomeric vielfach die Körper ihre Farbe ändern. Am besten konnte es an Nitroäthern gezeigt werden, da diese nicht so unmittelbar ineinander übergehende Isomericzustände zeigen. Auch bei den Salzen der Violursäure, die außerordentlich polychrom sind, haben wir es wahrscheinlich mit Isomericieverhältnissen zu tun, obwohl dies noch nicht nachgewiesen ist. Hantzsch glaubt annehmen zu müssen, daß, wenn keine Farbenänderung erfolgt, auch keine Konstitutionsänderung stattfindet.

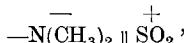
**Diskussion:** E. Fischer hält es für zweckmäßig, daß die Einführung neuer Worte, wie Chromoisomerie, möglichst vermieden werde.

D. Vorländer - Halle a. S.: „Über Farbänderungen bei Additionsvorgängen.“ Für die Färbung der Aminoazoverbindungen durch Säuren, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N.C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$ , kann die Natur der Säureverbindung als Additionsprodukt oder als Ammoniumsalz wesentlich sein:



Auf verschiedene Weise wurde versucht eine Entscheidung herbeizuführen; zunächst durch Ersatz des Wasserstoffs der Säure durch Methyl. Falls die Färbung durch die salzartige Beschaffenheit der Säureverbindung bedingt wird, und falls das Azoammonium wirklich rot gefärbt ist, sollte auch das Azobenzol-trimethyl-ammoniumchlorid  $\text{---N}(\text{CH}_3)_3 \parallel \text{Cl}$  rot sein. Entgegen der Indikatorenionentheorie ist dies nicht der Fall, sondern das Azoammoniumion ist orangegelb, wie Azobenzol und Aminoazobenzol. Sodann wurde das Wasser als Lösungsmittel ausgeschlossen. Lösungen von Chlor- und Bromwasserstoff in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloro-

form färben Dimethylaminoazobenzol momentan. Man kann sogar Amine in diesen Lösungen mit Halogenwasserstoff titrieren und dabei Dimethylaminoazobenzol als Indikator anwenden. Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft tritt die Rotfärbung ein. Es wurde nun gefunden, daß die rote Färbung auch durch wasserstofffreie Addenden hervorgerufen wird. Dimethylaminoazobenzol und p-Methoxydimethylaminoazobenzol lösen sich in wasserfreiem, flüssigem Schwefeldioxyd mit dunkelroter Farbe, deren Nuance den Säurefärbungen ähnlich, aber etwas bräunlicher ist. Aminoazobenzol selbst löst sich nur mit gelber Farbe in reinem schwefelsäurefreiem Schwefeldioxyd auf und verbindet sich kaum damit, da die Aminität oder aminische Eigenschaft der Aminogruppe geringer ist als die der Dimethylaminogruppe. Die roten Lösungen des Dimethylaminoazobenzols in Schwefeldioxyd haben ein überraschend großes, elektrisches Leitvermögen, wahrscheinlich infolge der durch Addition entstandenen Molekülionen



während die gelben Lösungen des Aminoazobenzols nicht leiten. Es gibt offenbar Lösungen verschiedener Art, solche bei denen der gelöste Stoff sich additionell mit dem Lösungsmittel verbindet und andere Lösungen, wo keine Additionsprodukte entstehen. Sämtliche Versuche führen zu dem Resultat, daß die Färbung der Aminoazoverbindungen mit Säuren durch die Addendenbeziehung zwischen Amin und Säure veranlaßt wird. Die Ursache der verschiedenen Farbe der Säurederivate und der quaternären Ammoniumsalze liegt — abgesehen von der Konstitution der Verbindungen — darin, daß die Addenden bei den Säuren locker aneinander haften nach Art der Doppelsalze, und daß sie bei den Halogenalkylaten fest mit einander verbunden sind wie in Komplexsalzen. Der Charakter der Verbindung als Salz ist dabei nebensächlich.

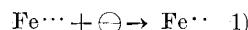
D. V o r l ä n d e r - Halle a. S.: „Einwirkung von Cyan auf schweflige Säure.“ In wässriger Lösung reagiert Dicyan mit schwefliger Säure bei Zimmertemperatur nach der Gleichung

$$(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4.$$

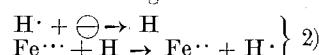
Wendet man äquivalente Mengen an in 0,1—0,2%iger Lösung, so findet man anfangs ziemlich genau den der gebildeten Blausäure entsprechenden Verlust an schwefliger Säure. Läßt man einen großen Überschuß von Cyan auf eine kleine Menge von schwefliger Säure einwirken, so sind nach 4—5 Tagen im verschlossenen Gefäß 94% der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert, umgekehrt dagegen, wenn eine kleine Menge von Cyan einem großen Überschuß von schwefliger Säure gegenübersteht, werden nur 23% des Cyans im Maximum nach 7—8 Tagen reduziert. Die Flüssigkeit enthält nach längerem Stehen stets Ammoniumsalze, aber keine Oxalsäure und bleibt vollkommen farblos. Die neue Reaktion ist neben der Wöhler'schen Reaktion des Cyans mit Alkalilauge das einfachste Beispiel für den Vergleich der Halogene mit dem Cyan als Oxydationsmittel. Jene Gleichung gilt ebenso für Chlor, Brom und Jod, doch mit dem Unterschied, daß die Reaktion mit der schwefligen Säure bei den Halogenen sehr rasch, beim Dicyan allmählich vor sich geht.

K. Drucker - Leipzig: „Unterkühlbarkeit und chemische Konstitution.“ Die Untersuchung erstreckte sich auf einfache Stoffe; Lösungen wurden absichtlich ausgeschlossen. In möglichst gleichförmiger Arbeitsweise sollte festgestellt werden, ob die Erstarrungstemperatur für jeden Stoff so genau reproduzierbar sei, daß aus der Unterkühlbarkeit, deren absolute Größe hier nicht in Betracht kommt, eine deutliche Beziehung zur chemischen Konstitution abgeleitet werden könnte. Die Arbeitsweise mußte der Natur der Frage nach statistisch sein. Es wurden kleine Gläsröhrchen sorgfältig gefüllt und dann sehr langsam abgekühlt. Die Unterkühlbarkeit jedes Stoffes wurde so ziemlich gut reproduzierbar, und da ihre Unterschiede bei verschiedenen Stoffen groß sind, konnte eine gewisse Reihenfolge festgestellt werden. Sehr stark unterkühlen lassen sich Eisessig, Acetophenon, Anethol, merklich weniger Benzol, Xylol, Äthylenbromid, sehr wenig Bromoform und Urethan. Diese Reihenfolge stimmt in großen Zügen — mehr ist zunächst nicht zu erwarten — mit dem Befunde anderer Forscher überein, die anders, aber auch gleichförmig, gearbeitet haben. Aus dem Resultate läßt sich schließen, daß Stoffe, deren Konstitution (d. h. Polymeriezustand) stark von der Temperatur abhängt, wie Essigsäure, Anethol und Acetophenon, sich stärker unterkühlen lassen, als die zum Typus des Bromoforms gehörenden, die stöchiometrisch „normal“ sind, d. h. ihre Konstitution relativ wenig mit der Temperatur ändern. Für eingehende theoretische Betrachtungen, die u. a. auf einen Zusammenhang mit Dampfdrucken und Polymerisationswärmen zu richten wären, reicht das vorhandene experimentelle Material nicht aus.

F. Foerster - Dresden: „Über die elektrolytische Reduktion von Titansulfatlösungen“ (nach Versuchen von B. Dietel). Elektrolytische Reduktionen, deren wesentliches Ergebnis in der Umänderung von Ionenladungen besteht, wie z. B. die Reduktion von Ferri- zu Ferroverbindungen, werden vielfach als im Sinne von Gleichungen wie



verlaufend angesehen. Würden dagegen solche Reduktionen in ihrem Verlaufe mit denjenigen übereinstimmen, bei denen eine Änderung des Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalts des der Reduktion unterliegenden Körpers erreicht wird, so wäre ihr Verlauf durch Gleichungen wie



wiederzugeben. Ein Vorgang im Sinne von Gleichung 1) wird nicht anders als mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen; von den durch die Gleichungen 2) dargestellten Vorgängen kann aber der zweite mit beschränkter Geschwindigkeit verlaufen und deshalb vom Kathodenmaterial abhängig sein. Für die Reduktion des vierwertigen Titans zu dreiwertigem in schwefelsaurer Lösung konnte nun durch die mitgeteilten Versuche solche Abhängigkeit vom Kathodenmaterial (platinierter Platin, glattes Platin, Kupfer, Blei) nachgewiesen werden, da sich zeigte, daß die Stromdichte-kathodenpotentialkurven für den gedachten Reduktionsvorgang an den genannten Kathoden verschiedene Lage und verschiedenen Verlauf aufwiesen. Ähnliches wurde

auch für die Reduktion von Ferri- zu Ferrosulfat festgestellt. Hieraus folgt, daß elektrolytische Reduktionen durch einfachen Ladungsübergang nicht stattfinden, sondern stets auf einer sekundären Wirkung primär vom Strome abgeschiedenen Wasserstoffs beruhen. Die Form, in welcher dieser in der Elektrodenoberfläche während der kathodischen Polarisierung vorhanden ist, scheint (wenigstens häufig) die von Wasserstofflegierungen mit verhältnismäßig hoher, freier Energie zu sein.

W. Wislicenus - Tharandt: „Über faserähnlich gewachsene Tonerde und ihre Absorptionswirkungen.“ Zur Darstellung der gewachsenen Tonerde geht man am besten vom Aluminiumgries aus, behandelt diesen mit verd. NaOH und versetzt die so angeätzte Substanz mit Quecksilberchlorid. Dieses Amalgam breitet man auf großer Oberfläche aus, und es wächst dann daraus die faserige Tonerde hervor, die unter dem Mikroskop faserige Struktur aufweist. Im Vergleich zur gefällten Tonerde nimmt sie ungefähr den 5fachen Raum ein, stellt also bei geringem Gewicht eine große Raumerfüllung dar. Die im Großen dargestellte faserige Tonerde hat eine so bedeutende Raumerfüllung nicht, erweist sich aber ebenso wirksam. Sie kann zur Trennung von Krystalloiden und Kolloiden benutzt werden, Welch letztere sie adsorbiert. Sie ist ferner zur Bestimmung des relativen Gerbwertes von Pflanzengerbstoffen verwertet worden. Daß wirklich Adsorptionsvorgänge zugrunde liegen, konnte an verschiedenen konzentrierten Lösungen gezeigt werden, da die Adsorption aus verd. Lösungen stärker ist als aus konzentrierten, wodurch die Gleichung des Adsorptionsvorganges

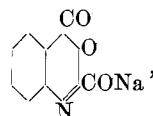
$$\frac{C_1^n}{C_2} = k$$

bestätigt wird. Für den vorliegenden Fall liegt n zwischen 1 und 2. Interessant ist, daß gewachsene Tonerde auch Bakterien adsorbiert.

E. Mohr - Heidelberg: „Über Isatosäureanhydrid.“ Das Isatosäureanhydrid ist aufzufassen als ein Zwischenprodukt bei der Darstellung der Anthranilsäure. Beim Kochen mit NaOH entsteht anthranilsaures Natrium. Mit Ba(OH)<sub>2</sub> in der Kälte erhält man einen Zwischenkörper



der sich durch Kochen oder Ansäuern in Anthranilsäure zersetzt. Das Isatosäureanhydrid bildet ein Natriumsalz



das aber in Lösung nicht beständig ist.

### 3. Sitzung, Dienstag, den 17. September, nachmittags.

W. Prandtl - München: „Über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle.“ Wenn metallisches Silber an der Luft geschmolzen wird, so nimmt es bekanntlich Sauerstoff auf; beim Erstarren gibt es ihn wieder ab, indem es die Er-

scheinung des Spratzens zeigt. Haupteule<sup>1)</sup> wies darauf hin, daß auch die geschmolzenen sauren Vanadate der Alkalien Luftsauerstoff aufnehmen und beim Erstarren spratzen (Demonstration). Vortr. hat schon früher<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß die Sauerstoffentwicklung der erstarrenden Vanadatschmelzen durch eine Dissoziation der sauren Vanadate in Vanadylvanadate und freien Sauerstoff bei Temperaturen niedrigung bedingt ist. Neuerdings hat Vortr. in Gemeinschaft mit H. Murschhäuser seine Untersuchungen weiter ausgedehnt. Die Ergebnisse lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Nur die Oxyde (bzw. deren Salze) der ausschließlich einwertigen Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems geben mit Vanadinpentoxyd spratzende Schmelzen. Am lebhaftesten spratzen die Natrium- und Silbervanadatschmelzen, weit weniger die kalium- und lithiumhaltigen, kaum merklich die Rubidium- und Cäsiumvanadatschmelzen. Schmilzt man 1 Mol. eines Oxydes Me<sub>2</sub>O nacheinander mit 1, 2, 3, 4, 5 usw. Molen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zusammen, so bemerkt man, daß die Sauerstoffentwicklung von Null (bei V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.Me<sub>2</sub>O = 2MeVO<sub>3</sub>) ziemlich rasch zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder langsam zu fallen. Das Maximum entwickelt bei den Natrium- und Silberverbindungen die Schmelze Me<sub>2</sub>O.6V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bei den Kalium-, Rubidium und Cäsiumverbindungen die Schmelze Me<sub>2</sub>O.5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und bei den Lithiumschmelzen die Schmelze Me<sub>2</sub>O.2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aus allen spratzenden Schmelzen ein und desselben Metalloxydes mit verschiedenen Mengen Vanadinpentoxyd erhält man stets ein und dasselbe Metallvanadylvanadat, z. B. aus den Natriumschmelzen die Verbindung Na<sub>2</sub>O.V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aus den Kaliumschmelzen 2K<sub>2</sub>O.V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.9V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wenn sich in den Schmelzen der sauren Vanadate stets Vanadylvanadate konstanter Zusammensetzung bilden, so läßt sich berechnen, wieviel Sauerstoff jeweils abgegeben werden kann. Die berechneten und gefundenen Sauerstoffmengen stimmen jedoch nur bei den Natrium- und Silbervanadatschmelzen gut überein, bei allen übrigen bleiben die gefundenen Werte weit hinter den berechneten zurück. In diesen Schmelzen ist offenbar die Dissoziation der sauren Vanadate in Vanadylvanadat und freien Sauerstoff unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht vollständig. Schmilzt man zwei verschiedene Oxyde Me<sub>2</sub>O mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in mehreren Verhältnissen zusammen, so liegt jedesmal die Menge des entwickelten Sauerstoffs ungefähr in der Mitte zwischen den Mengen, die jedes einzelne Oxyd für sich in einer gleich sauren Schmelze entwickelt hätte. Bortrioxid beeinflußt die Sauerstoffentwicklung von Natriumvanadatschmelzen nicht merklich; diese scheint nur von dem Verhältnis zwischen Na<sub>2</sub>O und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abhängig zu sein.

Diskussion: Hempe hält auch das Schäumen der Hochofenschlacke für eine analoge Erscheinung, besonders da in ihr geringe Mengen Vanadin gefunden worden sind.

G. Heller - Leipzig: Über die Konstitution der Anthranils. Für die Formulierung der Konsti-

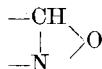
<sup>1)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 90, 744 (1880).

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 38, 657 (1905).

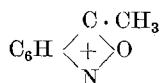
tution des Anthranils kommen zwei Symbole in Betracht,



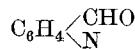
von denen das erste hauptsächlich von E. B a m b e r g e r verteidigt wird; das zweite wurde von F r i e d l ä n d e r , welcher die Base durch Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd dargestellt hat, zunächst angenommen, aber später zugunsten der anderen Auffassung wieder verlassen. B a m b e r g e r zeigte nämlich, daß Hydroxylaminverbindungen sich mit Aldehyden in der Weise kombinieren, daß die Gruppierung



entsteht. Dementsprechend verlaufe auch die Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds; es bilde sich zunächst der Hydroxylaminobenzaldehyd, welcher dann in ganz analoger Weise sich kondensiere. Daß diese Beziehung zur letztgenannten Verbindung tatsächlich existiert, konnte von E i n h o r n sowie B a m b e r g e r bewiesen werden. Vortr. nahm aber dann das zweite Symbol wieder auf und wies darauf hin, daß das Anthranil auch das Anhydrid der Anthranilsäure ist, denn diese entsteht einerseits aus der Base durch Kochen mit Alkali, andererseits bildet sich aus Anthranilsäure beim Benzoylieren in Pyridinlösung direkt Benzoylantranil. Diese Doppelnatur der Base kommt in dem zweiten Symbole sehr gut zum Ausdruck, denn je nachdem wie sich Wasser addiert oder abspaltet, ergibt sich sowohl die Beziehung zur Anthranilsäure als auch zum Hydroxylaminobenzaldehyd. B a m b e r g e r hielt aus verschiedenen Gründen an seiner Auffassung fest. Er fand z. B., daß die Reduktion des o-Nitroacetophenons in ganz analoger Weise verläuft, wie die des Nitrobenzaldehyds, und zu einer Substanz führt, welche er als Homologes des Anthranils auffaßt:



Die Verbindung muß in Anlehnung an die Literatur als Methylanthroxan bezeichnet werden. Vortr. hat nun Anthranil und Methylanthroxan, welche nach B a m b e r g e r einander sehr ähnlich sind, verglichen und gefunden, daß die Ähnlichkeit nicht über gewisse, den meisten Basen gemeinsame Eigenschaften hinausgeht. Die Ähnlichkeit des Geruches kann nicht herangezogen werden, und das analoge Verhalten gegen Reduktionsmittel ist selbstverständlich. Anthranil muß sowohl nach Symbol I wie II o-Amidobenzaldehyd, Methylanthroxan o-Amidoacetophenon geben. Da Anthranil nach B a m b e r g e r in der Weise reagiert, daß sich primär

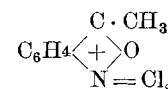


bildet, so sollte Methylanthroxan in ähnlicher Weise unter primärer Aufspaltung sich umsetzen. Dies ist aber nicht der Fall. Während erstere Base mit Benzoylchlorid Benzoylantranil, mit Chlorkohlensäureester Isatosäure und mit Phenylhydrazin je nach

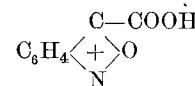
den Versuchsbedingungen ein Additionsprodukt oder o-Amidobenzaldehydphenylhydrazone gibt, bleibt Methylanthroxan unter denselben Bedingungen unverändert. Ferner wird Anthranil durch Oxydation mit Bichromat und verdünnter Salpetersäure bei 75° in o-Azoxybenzoësäure übergeführt, Methylanthroxan dagegen schon bei 45° in o-Nitrosoacetophenon



Weiterhin fanden C a m p s sowie B a m b e r g e r , daß die methylierte Base unter der Einwirkung von Natriumnitrit und konzentrierter Salzsäure eine beständige Verbindung gibt, welche von letzterem in folgender Weise formuliert wurde :



während Vortr. beobachtete, daß Anthranil unter gleichen Bedingungen eine chlorfreie Substanz, anscheinend ein Nitrosamin bildet, welches außerordentlich unbeständig ist. Ferner spricht auch die Tatsache, daß die Anthroxansäure

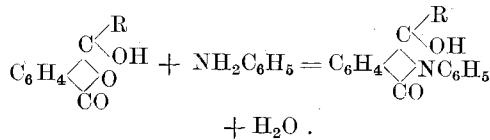


sich durch Kohlendioxydabspaltung nicht in Anthranil überführen läßt, gegen das Symbol. Aus alledem erhellt die Nichthomologie von Anthranil und Methylanthroxan, und es muß nachdrücklichst darauf hingewiesen werden, daß die Bildungsweise heterocyclischer Substanzen nicht als ausschlaggebend für die Konstitutionsformel angesehen werden kann.

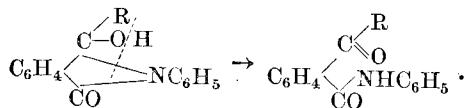
A. L o t t e r m o s e r - Dresden : „Mitteilungen über kolloide Salze und über den Hydrosol- und Gelbildungsvorgang bei Ionenreaktionen.“ Es hat sich gezeigt, daß die Adsorption zwischen Jodsilbergel und Silbernitrat nach den bekannten Adsorptionsgesetzen verläuft, daß aber das Adsorptionsgleichgewicht bei Übergang von höheren zu niedrigeren Konzentrationen sich viel langsamer (vielleicht sogar in nicht absehbarer Zeit) einstellt, als bei Einschlagung des umgekehrten Weges, weshalb durch Auswaschen Jodsilber überhaupt nicht von Silbernitrat zu befreien ist. Die Reinigung des Jodsilbers ist deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, gelingt aber, wenn man die Umsetzung zwischen  $\text{AgNO}_3$  und KJ in ammoniakalischer Lösung vollzieht und das Produkt schließlich nach sorgfältigem Waschen mit  $\text{NH}_3$ -Lösung,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  lange Zeit mit immer neuen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Durch Jodkaliumlösung wird das Jodsilbergel in das Hydrosol zurückverwandelt, es zeigt sich aber ein Maximum der Hydrosolbildung bei ganz bestimmter Konzentration der Lösung (vorausgesetzt gleiche Mengen  $\text{AgJ}$  und Flüssigkeit), welche um so tiefer liegt, je höherwertig das mit dem Jodion in äquivalenter Menge in die Lösung gelangende Kation ist. Die gleichen Verhältnisse zeigen sich auch bei der Verflüssigung des Tones durch alkalische Lösungen. Bei einer Ionenreaktion entsteht dann das Hydrosol, wenn die Konzentration der reagierenden Ionen-

lösungen einen Maximalwert nicht überschreitet, und eins der zu einem schwerlöslichen Stoffe zusammentretenen Ionen gerade noch in gewissem Überschusse verbleibt. Das Hydrosol trägt die Ladung dieses überschüssigen, des hydrosolbildenden Ions. Die Maximalkonzentration der Lösungen, bei der noch gerade Hydrosolbildung erfolgt, hängt wesentlich von den dem Hydrosol entgegengesetzt geladenen Ionen ab und liegt um so tiefer, je höherwertig diese sind. Die Wirkung jedes Elektrolyten auf ein Hydrosol setzt sich aus den entgegengesetzten gerichteten aber meist ungleichen Wirkungen seiner Ionen zusammen und hängt von der gegenseitigen Dissoziationsbeeinflussung der vorhandenen Elektrolyte ab. Die Gelbildung kann als Ionenreaktion aufgefaßt werden, da sie immer dann eintritt, wenn die absolute Menge des hydrosolbildenden Ions unter die erwähnte Minimalgrenze herabgedrückt wird. Die Umwandlung eines Gels in das Hydrosol kommt durch Zuführung des hydrosolbildenden Ions zustande. Auch hier hat man mit der kombinierten Wirkung der beiden Ionen des zugeführten Elektrolyten zu rechnen, so daß man in vielen Fällen das erwähnte Maximum der Hydrosolbildung beobachten kann. Als hydrosolbildendes Ion fungiert eins der dem Gel angehörigen oder ein verwandtes Ion in höherer Konzentration als das Gel selbst es zu liefern imstande ist, vorausgesetzt, daß das letztere vermöge seiner Struktur eine weitere Zerkleinerung seiner Molekulkomplexe oder eine Quellung erfahren kann. Das gleiche Gesetz gilt auch für die Gewinnung kolloidalen Metalls durch Anästzung.

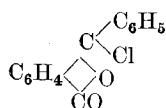
H. Meyer - Prag: „Über Anilide und Pseudoanilide.“ Die aromatischen Orthoketonsäuren reagieren mit Anilin sehr leicht im Sinne der Gleichung:



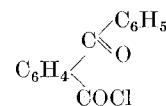
unter Bildung von Pseudoaniliden, die selbst wieder durch Säurechloride (Thionylchlorid, Acetylchlorid) oder Essigsäureanhydrid, anscheinend aber nicht durch konz. Schwefelsäure, in die wahren Anilide umgewandelt werden können:



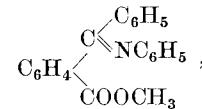
Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Aldehydsäuren (Opiansäure, Phtalaldehydsäure). Die Pseudoanilide haben den Charakter von Pseudoäuren, sie bilden farbige Salze und Ester, zeigen verzögertes Neutralisationsphänomen und abnormale Hydratbildung. Von den beiden isomeren Benzoylbenzoësäurechloriden liefert das mittels Thionylchlorid dargestellte im wesentlichen Pseudoanilid, das andere ausschließlich das wahre Anilid. Ersterem ist daher die Formel:



und letzterem die Formel:



zuzuteilen. Damit ist auch die Konstitution der aus den Chloriden entstehenden isomeren Ester bestimmt. Ein zweites Mittel zur Lösung dieser Frage liefert die vorsichtige Verseifung des mittels Dimethylsulfats erhältlichen Esters:

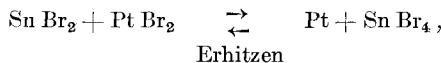


der ausschließlich den einen der beiden Benzoylbenzoësäureester, und zwar den zuerst aus dem Silbersalze erhaltenen entstehen läßt. Es sind Untersuchungen im Gange, auch isomere Amide der Keton- und Aldehydsäuren darzustellen, was einigen Vorversuchen nach nicht aussichtslos erscheint.

L. Wöhler - Karlsruhe: „Das Platinanalogon des Cassius'schen Goldpurpurs.“ Die blutrote Färbung, welche  $\text{SnCl}_2$  mit Platinlösungen erzeugt, die zuverlässigste Reaktion auf Platin, ist nicht durch das in großer Konzentration rote Platinchlorür bedingt, weil auch dieses in starker Verdünnung die Rotfärbung oder doch Gelbfärbung hervorbringt. Ein Maximum der Rotfärbung mit steigendem Zusatz von Zinnchlorür läßt sich nicht erkennen, weil die langsame Reaktion allmählich, schneller beim Erwärmen, die Farbe von Dunkelrot in tiefstes Schwarz verwandelt, dabei auch deutliche Trübung hervorbringt, ohne aber auch nach Wochen einen Niederschlag zu erzeugen. Die rote Färbung geht beim Ausschütteln mit Äther oder Essigester in diesen über, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schokoladebrauner Niederschlag, aus Platin, Zinn und Sauerstoff bestehend. Vortraf, daß dessen Zusammensetzung je nach der Herstellung sehr verschieden ist, z. B.  $\text{PtSn}_8\text{O}_{12}$ ,  $\text{PtSn}_6\text{O}_{12}$ ,  $\text{PtSn}_5\text{O}_8$ , und daß er sich auch im Wassergehalt und in der Löslichkeit (Altern) wie eine wahre amorphe Absorptionsverbindung verhält. Frisch gefällt ist er in verdünnter Salzsäure mit roter Farbe löslich, auch in Alkali und Ammoniak, getrocknet kaum noch in konz. Säure. Beim Eindampfen der roten Lösung in Essigester entsteht eine rote, wasserlösliche, gelatinöse Masse. Sind  $\text{SnCl}_2$ -Krystalle u. d. M. sichtbar, so zeigen sie einen viel dunkleren Hof, der braun bis schwarz sein kann. Die Rottfärbung diffundiert nicht durch den Kühne'schen Pergamentschlauch. Das Verhalten erinnert insgesamt an das des Goldpurpurs, der aber weniger empfindlich ist gegen Gelbildung, die beim Platin „purpur“ irreversibel auftritt. In Anbetracht des kontinuierlichen Übergangs von Rot nach Schwarz wird auch die Rottfärbung kolloidem Platin zugeschrieben werden müssen, das durch kolloide Zinnsäure als Schutzkolloid in Lösung erhalten wird und freiwillig sich dem braunen Flokkingzustand nähert, wie rotes Gold dem Zustand des blauen. Es ist die primäre metastabile Zerteilungsstufe des Platins, während für gewöhnlich die braune bis schwarze stabilere Form kolloidalen Platins auftritt. Es gelang dem Vortr., bei Ersatz des

$\text{SnCl}_2$  als Reduktionsmittel durch ätherische Phosphorlösung, und der schützenden Zinnsäure durch 2% Gelatine Platinchlorid zu blutroter Metallösung zu reduzieren, deren Identität mit der roten ätherischen Lösung der Zinnchlorürreduktion noch besonders durch das Absorptionsspektrum dargetan wurde. Reduktion durch Wasserstoff in Gelatine führte nur einmal zu einer orangefarbenen Lösung, sonst nur zu braunem, kolloidem Metall, ebenso wie Formaldehyd. Das rote geschützte Metall reagiert nicht mehr gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wie auch gewöhnliches Bleidiges Platinol nach Zusatz von kolloider Zinnsäure oder Gelatine in seiner katalytischen Wirkung fast ganz gehemmt wird. Auch Platinchlorid, das mit Zinnsäure versetzt ist, wird von Formaldehyd und Alkali nicht reduziert. Die Löslichkeit der roten Zinnplatinlösung in Essigester und in Äther zeigt, daß als Schutzkolloid auch Zinnchlorid oder ein ätherlösliches basisches Chlorid, z. B.  $\text{SnCl}_3 \cdot \text{OH}$  auftreten kann, da die tiefrote Färbung, welche aus Platinchlorid durch Phosphor in kolloider Zinnsäure entsteht, natürlich ätherunlöslich ist. In der Tat tritt auch in konz. Salzsäure die Rotfärbung auf, obwohl hier Zinnsäure fehlt. Bei Anwendung von Zinnchlorür und Platinbromid beobachtet man ein Gleichgewicht:

## Abkühlung



das sich beim Erhitzen unter Entfärbung von rechts nach links, beim Abkühlen unter Wiederrotfärbung von links nach rechts verschiebt.

L. Wöhler - Karlsruhe: „Über die Oxyde des Iridiums.“ Von der bei der Darstellung von  $\text{IrO}_2$  aus  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  durch  $\text{NaOH}$  auftretenden Farbenskala: braunrot, olivgrün, hellgelb, farblos, violett, indigoblau, wurde für die beiden letzten Stufen die noch fehlende Erklärung gefunden: gelb bis braunrot ist  $\text{IrCl}_6$ , olivgrün ist Sesquioxid, grüngelb ist nur flüchtiger Übergang zum farblosen Natriumiridit, das sich an der Luft zu violettem, kolloidem Dioxyd oxydiert. Letzteres ist kalt und verdünnt unveränderlich haltbar, in konz. Lösungen und heiß schlägt die Farbe um in die des blauen kolloiden Dioxyds, wie rotes kolloides Gold in blaues. Das frisch gefällte blaue Dioxyd löst sich in Säuren zu blauem, durch Diffusion zu reinigendem Kolloid, die blaue, konz. salzaure Lösung zeigt danach ein herrliches, tiefes Chromgrün als Mischfarbe von Blau mit dem beim Erwärmen sofort auftretenden braungelben  $\text{IrCl}_6$ , ebenso verhält sich das violette feste Dioxyd, wird aber zuvor blau. Die Tension des Wassers wird wie bei Absorptionshydraten stetig geringer, die letzten Reste entweichen erst gegen  $700^\circ$ . Die Farbe des Dioxyds ist, ähnlich dem Verhalten der Oxyde des Platins und Palladiums, um so heller, je verdünnter die Lösung, je langsamer die Fällung ist. Bei  $1000^\circ$  zerfällt  $\text{IrO}_2$  direkt zu Metall und Sauerstoff, wie aus der Regelmäßigkeit der isothermen Druckkurve in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der festen Phase, sowie aus der direkten Untersuchung der letzteren nach ihrer Zerlegung durch Schlämmen hervorgeht.  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  zerfällt daher bei höherer Temperatur als mittlere Oxydationsstufe höheren Sauerstoffdrucks freiwillig in die beiden Seitenstufen:  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{IrO}_2 + \text{Ir}$ . Die Hydrat-

bildung dagegen macht das  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  beständiger als das  $\text{IrO}_2$ , wodurch sich seine Existenzmöglichkeit — bei Ausschluß von Sauerstoff — erklärt, ferner die Glühscheinung unter geringem Sauerstoffverlust infolge Zerfalls bei raschem Entwässern in  $\text{CO}_2$  (bei  $400^\circ$ ) und schließlich die hohen Anfangsdrucke des Sauerstoffs, welche sesquioxidydhaltiges Dioxyd erzeugt beim Erhitzen, und welche freiwillig zurückgehen infolge Oxydation des durch die Umlagerung entstandenen Metalls. Die *Claus*che Darstellung des  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  aus seinem Doppelsalz durch Glühen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$  führt daher nur zu einem Gemisch von Dioxyd und Metall berechneter Zusammensetzung, wie die Dissoziationsdrücke zeigen. Das auf nassem Wege aus reduziertem  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$  gewonnene Sesquioxidyhydrat ist nicht frei von Alkali zu erhalten, da seine Entfernung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur nach vorangegangenem starken Erhitzen erfolgen darf. Das Sesquioxidyhydrat ist grünlich-weiß bis dunkelgrün und schwarz, oxydiert sich in Alkali zu blauem Dioxyd, ebenso durch Kochen mit  $\text{HNO}_3$ , löst sich aber in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kolloidal.  $\text{IrO}$ , das ebenfalls höheren Sauerstoffdruck zeigt als Dioxyd, ist auch als Hydrat nicht zu erhalten, da aus seinem einzigen bekannten Doppelsalz, dem Sulfit, mit Alkali nur ein basisches Sulfit fällt, das beim Trocknen zu Metall reduziert wird.  $\text{IrO}_3$  ist nur als Alkaliabsorptionsverbindung mit wechselndem Alkal Gehalte — wie Wasserglas — beständig. Die beim Schmelzen von Metall mit Salpeter entstehende lösliche blaue Verbindung — nach *Claus* ein basisches Salz von  $\text{IrO}_3$  — wurde als kolloides  $\text{IrO}_2$  erkannt. Durch anodische Oxydation der alkalischen blauen Lösung stellte Vortr. ebenfalls das Iridat her, verunreinigt durch ausgeflocktes Dioxyd, ebenso durch Oxydation des festen, alkalihaltigen Dioxyds mit Sauerstoff beim Erhitzen. Alkalifreies Dioxyd oxydiert sich jedoch kaum oder gar nicht. Niemals wurde der theoretische  $\text{O}_2$ -Gehalt erreicht, weil gleichzeitig entstehendes Alkalisperoxyd etwas  $\text{IrO}_3$  in wässriger Lösung reduziert. Das Iridiumtrioxyd entwickelt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Sauerstoff, mit  $\text{HCl}$  Chlor, was zu seiner jodometrischen Bestimmung diente, und wirkt stark oxydierend.

A. Müller - Fürstenwalde: „Über Herstellung kolloidaler Lösungen durch Anätzung von Gelen.“ Nach einer kurzen Übersicht über allgemeine Darstellungsmethoden von Kolloiden geht Vortr. auf die Anätzung von Gelen ein, die durch Kochen mit Alkali, durch Zusatz von verd. Mineralsäuren und durch hydrolytisch gespaltene Salze bewerkstelligt werden kann. So können gefällte Oxydhydrate, die elektrolytfrei ausgewaschen sind, durch  $1/20\text{-n. HCl}$  allmählich in eine schleimige und schließlich durch weiteren Zusatz in eine opalescirende Lösung des Gels übergeführt werden. Die Versuche ließen erkennen, daß wir es weniger mit einer chemischen Beziehung als vielmehr mit physikalischen Änderungen zu tun haben.

H. Wieland - München: „Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Amine und Hydrazine.“ Das Tetraphenylhydrazin, von Wieland entdeckt, hat Interesse erlangt, da es als Zwischenprodukt bei der Entstehung der Diphenylaminfärbung anzusehen ist. Dasselbe Verhalten zeigte auch das Tetra-tolylhydrazin, das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sofort eine violette

Färbung gibt. Es gelang auch, Salze dieser tertiären Hydrazine zu fällen, besonders leicht mit  $ZnCl_2$ , und zwar ist anzunehmen, daß nicht ein fünfwertiges Stickstoffatom entsteht, sondern chinoide Umlagerung stattfindet.

**Diskussion:** Wie bei der Nitrosodisulfinsäure wird die Blaufärbung auf das Vorhandensein eines vierwertigen Stickstoffatoms zurückgeführt.

#### Abteilung Va.

#### Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

1. Sitzung, Montag, den 16. September, nachmittags.

R. Ditmar-Graz: „Über die Oxydation von Kautschuk und Kautschukpräparaten.“ Die Oxydationsfähigkeit des Kautschuks hängt vom Harzgehalte des Rohkautschuks, von der Kautschuksorte selbst, vom Schwefelgehalte und von den verschiedenen Ingredienzen ab, welche als Füllstoffe zugesetzt werden. Zur Prüfung der Kautschukartikel auf „Sonnenbrechen“ setzt man die Proben längere Zeit dem direkten Sonnenlichte aus und vergleicht sie dann quantitativ mit den im Dunkeln gehaltenen Stücken von gleichem Material. Diese Methode ist von den Witterungsverhältnissen abhängig. Ein davon unabhängiges Laboratoriumsverfahren stammt von Weber (Gummizg. Dresden 18, 911). Vortr. beschreibt einen von ihm konstruierten Apparat, mit welchem das Trocknen und die Oxydation bei  $100^\circ$  mittels Sauerstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt wird. Die Gewichtszunahme nach zweieinhalbtagiger Oxydation, verglichen mit einer guten Par sorte, gibt ein Maß für die Güte des betreffenden Rohgummis. Hat man ein Kautschukmuster zu untersuchen, so verfährt man genau so wie mit Rohkautschuk. Die Herstellung von Mischungen mit Schwefel und Zusätzen geschieht mittels eines kleinen Laboratoriumwalzwerks, die Mischungszeit der einzelnen Proben auf der Walze muß für alle zu prüfenden Muster die gleiche sein. Die Vulkanisation wird in kleinen Gefäßen in einem Autoklaven ausgeführt.

Die verschiedenen Rohkautschuksorten oxydieren sich ganz verschiedenschnell, vom Harzgehalte wird die Oxydationsgeschwindigkeit wenig beeinflußt. Die Oxydationsfähigkeit einer Kautschuksorte stellt ein Maß für die Güte der betreffenden Sorte dar. Im Laboratorium enttarzte Rohkautschuke oxydieren stärker als unenttarzte. Es wurden auch Oxydationsprüfungen von Kautschukmassen mit Zusätzen studiert: Zinkoxyd vergrößert die auf die Kautschukmenge berechnete (prozentuale) Gewichtszunahme. Die Proben waren 2 Stunden bei 6 Atmosphären mit 4% Schwefel vulkanisiert worden. Erhöhter Zusatz von Bariumsulfat erhöht die Oxydationsfähigkeit des Kautschuks. Die Oxydationssteigerung verläuft sehr regelmäßig bis zu einem Zusatz von 4% Bariumsulfat, dann fällt sie merkwürdigerweise ab. Faktis ist ein Mittel, die Oxydationsfähigkeit minderwertiger Kautschuksorten zu verringern. Versuche mit einem Regenerat ergaben bei erhöhtem Schwefelzusatz anfangs eine Erhöhung der Oxydationsfähigkeit, bei weiterer Vermehrung des Schwefels eine Verminderung, was jedoch auch mit anderen Verhältnissen zusammenhängen dürfte. Es zeigte sich

weiter, daß die vulkanisierten, im Laboratorium enttarzten Kautschuke sich bloß eine Spur rascher oxydieren als die unenttarzten, vulkanisierten Kautschuke. Vulkanisation bei höherem Atmosphärendruck führt zu einem Produkt, welches oxydationsfähiger war, als ein bei niedrigerem Druck vulkanisiertes.

**Diskussion:** Auf Anfrage erklärt Vortr., daß der sogen. künstliche Kautschuk eine Komposition mit elastischen Eigenschaften, aber kein Kautschuk sei. Das Problem der künstlichen Darstellung harrt noch der Lösung.

S. B e i n - Berlin: „Über Trugschlüsse aus dem Arsennachweis in Leichenteilen.“ Vortr. hat infolge einer verfehlten Untersuchung und Begutachtung seitens eines anderen Experten über eine Giftmord-sache Versuche und Beobachtungen gemacht. Der frühere Untersucher hatte nämlich aus dem Nachweis von Arsen in exhumierten Leichenteilen und aus dem Fehlen desselben Körpers in der die Leiche umgebenden Erde, den Schluß auf eine Einbringung des Giftes zu Lebenszeiten des Vergifteten gezogen. Vortr. verwirft die Begründungen des früheren Sachverständigen, der sich auf die Unlöslichkeit von etwa vorkommenden Arsenverbindungen in der Erde und das Nichtvorhandensein von Gift in der den Sarg umgebenden Erde usw. beruft. Er beweist auf Grund vieler Versuche, die er mit Ammoniakwasser ausführte, daß die bei der Verwesung der Leiche entstehenden Ammoniakverbindungen imstande sind, die Arsenverbindungen in der Erde in lösliche Form überzuführen. Es ist somit das Eindringen von Arsen aus der Erde in den Organismus post mortem leicht möglich. Da entgegen dem Untersuchungsergebnis des ersten Chemikers sich bei einer Nachprüfung doch Arsen in der Erde ergeben hatte, hat Vortr. diesen Widerspruch durch Versuche aufgeklärt. Nachdem er mehrere Kilogramm Erde, die mit Spuren von Arsen versetzt waren, nach einem sogen. abgekürzten Verfahren mit  $HCl$  und  $KClO_4$ , wie der frühere Untersucher es getan, behandelte und das von  $HCl$  befreite Filtrat im Marschen Apparat untersuchte, erhielt er keinen Arsenspiegel. Wurde hingegen das Filtrat mit  $H_2S$  behandelt, der Niederschlag gelöst und dann erst in den Marschen Apparat gebracht, so war ein ziemlich deutlicher Spiegel wahrnehmbar. Wesentlich schöner und beweisender waren die Spiegel, die man nach beiden Verfahren erhielt, wenn man nur  $100-300\text{ g}$  dieser Erde in Arbeit nahm. Diese auffallende Erscheinung erklärt Vortr. dadurch, daß bei Verwendung von mehreren Kilogramm Erde die große Menge der extrahierten Salze die  $H$ - resp.  $AsH_3$ -Entwicklung im Marschen Apparat unregelmäßig wird und die Spiegelbildung eine geringe ist oder überhaupt ausbleibt. Bei Unkenntnis dieser Erscheinungen sind Irrtümer, wie das schon erwähnte, leicht möglich und können sehr verhängnisvoll werden.

S. B e i n - Berlin: „Nachweis von Phosphorwasserstoff im Acetylen.“ Bei der üblichen Acetylensuchung erhält man oft zu große Mengen von Phosphorwasserstoff. Wie Vortr. festgestellt hat, bildet sich nämlich bei der Untersuchung (Einschütten von Carbidstücken in Wasser oder umgekehrt) auch Siliciumwasserstoff, der sich dem Phosphorwasserstoff zugesellt und dessen Menge

zu groß erscheinen läßt. Vortr. gibt ein Verfahren an, welches auf Einleiten des entwickelten Acetylens in Hypochloritlösung beruht, und nach dem man den Phosphorwasserstoff von Siliciumwasserstoff reinigen kann.

R. Möhlau - Dresden: „Zur Kenntnis der Beizenfärbungen.“ Vor drei Jahren hat Vortr. begründen können, daß die Anwesenheit einer einzigen Hydroxylgruppe im Molekül eines organischen Farbstoffes genügt, um letzterem die Eigenschaft der Beizenfärbung zu erteilen, wenn sie eine bestimmte Stellung zum Chromophor einnimmt. Es wurde folgende Beizfarberegel aufgestellt: „Wenn in einer hydroxylierten aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in Ortho- oder Peristellung zum Chromophor sich befindet, so ist dieselbe ein Beizenfarbstoff“, wobei unter einem solchen jeder Farbstoff, welcher die gebeizte Faser mit einer anderen Farbe oder Farbnüance anfärbt, als die ungebeizte, verstanden wird. Diese Regel deutet gewissermaßen nur die untere Grenze an, bei welcher phenolartige Farbstoffe Beizen gegenüber ausgesprochene tinktiorelle Eigenschaften bekunden. Wahrscheinlich tönen in gewissen Fällen auch m- und p-Oxyverbindungen oxydische Beizen an. Vergleicht man aber beispielsweise die unter gleichen Bedingungen hergestellten Ausfärbungen von 1- und 2-Oxyanthachinon auf Scheuerstreifen miteinander, so erweisen sich diejenigen des erstgenannten Farbstoffes unzweifelhaft als die bei weitem kräftiger entwickelten. v. Georgievics hat den Einwand gemacht, daß das Chinizarin trotz seiner den beiden Carbonylen benachbarten beiden Hydroxylgruppen ein viel schwächerer Beizenfarbstoff sei als das Hystazarin mit seinen zwei  $\beta$ -ständigen Hydroxylen. Darauf ist zu erwideren, daß das Chinizarin auf mit Aluminium und mit Chrom gebeizter Wolle weit klarere und kräftigere Töne als das Hystazarin liefert, andererseits unterliegt das Hystazarin der Liebermann - v. Kostanecki schen Regel nach welcher o-Dioxyanthachinone Beizenfarbstoffe sind. v. Georgievics hat mit Recht erwartet, daß durch den Eintritt eines dritten Hydroxyls in das Molekül des Chinizarins ein kräftig färbender Beizenfarbstoff entsteht. Er fand jedoch, daß das 1, 4, 5-Trioxanthachinon viel schwächer färbt als das Chinizarin. Das 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthachinon, besitzt nach seinen Versuchen sogar fast gar kein Beizfarbevermögen. Er folgerte hieraus, daß die Stellungen 1,5 und 1,8 die Entwicklung von beizenförmenden Eigenschaften in ungünstiger Weise beeinflussen. Vortr. konnte sich nun davon überzeugen, daß die Frage der Beizenfärbung in diesen Fällen lediglich eine Frage der Löslichkeit ist. 1, 4, 5-Trioxanthachinon ist nämlich ebenso wie 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthachinon selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich. Es lassen sich aber mit diesen Farbstoffen sehr satte Färbungen erzielen, wenn man Pyridin als Lösungsmittel benutzt. Verdünnt man die Lösung der Farbstoffe in Pyridin, in welche man die gebeizte Faser getaucht hat, unter fortgesetztem Sieden allmählich mit Wasser, so bleiben die Farbstoffe solange in Lösung, bis sie von dem betreffenden auf der Faser abgelagerten Metalloxyd zum Farblack gebunden worden sind. Ein mit 1—2% Farbstoff angesetztes Bad wird auf diese Weise vollständig ausgezogen.

Die Folgerungen, welche v. Georgievics aus seinen Versuchen bezüglich des Einflusses der Hydroxylstellungen 1,5 und 1,8 in Oxyanthachinonen auf deren beizenförmende Eigenschaften zieht, treffen jedenfalls nicht zu.

F. Zetsche-Kötzschenbroda: „Quantitative Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier.“ Die allgemein übliche Reichsmethode zur quantitativen Bestimmung des Glycerins in Wein, Bier und ähnlichen Flüssigkeiten weist eine Reihe von wohlbekannten Fehlerquellen auf, die sich im allgemeinen zwar aufheben, unter Umständen jedoch die Ergebnisse derart unsicher werden lassen, daß die Urteile verschiedener Sachverständiger nicht übereinstimmen. Redner berichtet über einen derartigen Fall, in dem er dann den endgültigen Nachweis erbracht hat durch Überführen des Glycerins in Akrolein und durch dessen Reduktionswirkung auf alkalische Silberlösung, die bis zur Spiegelbildung führt, während bei den auf gleiche Weise behandelten Zuckerarten nur schwache Reduktion auftritt. Das Ergebnis ist jedoch auch nicht über jeden Zweifel erhaben; es wäre deshalb wünschenswert, eine Methode zu finden, die das Glycerin in leicht wägbarer Form darbietet, in der es auch mit Sicherheit als Glycerin identifiziert werden kann. Die bisher gebräuchlichen Verfahren erfüllen namentlich die zweite Bedingung nicht genügend. Von den sonst noch bekannten Methoden wird die Törringsche, Abscheidung des Glycerins durch Destillation im Vakuum, dieser Forderung am meisten gerecht, ist aber zu umständlich und wird nicht angewandt. Am meisten Aussicht bieten die Veresterungsmethoden, und von diesen die Diezsche Benzoatmethode mehr als die Triacetinmethode, weil sie keine besondere Apparatur erfordert und weil das Glycerinbenzoat ein wohlkrystallisierender Körper ist, aus dem das Glycerin leicht durch Verseifung wieder gewonnen werden kann. Da das Verfahren von 1%igen wässrigen Lösungen ausgeht, braucht das zunächst dargestellte Rohglycerin nicht getrocknet zu werden, so daß die dabei auftretenden Verluste vermieden werden. Das bisherige Urteil über das Verfahren in der Literatur ist nicht günstig; die Ergebnisse sind ungleichmäßig und fehlerhaft. Bei einer eingehenden Prüfung der Eigenschaften des entstehenden Esters gelang es Vortr. jedoch, einige Irrtümer der bisherigen Untersucher aufzuklären. Während der Ester bisher als völlig widerstandsfähig gegenüber wässrigen Ätzalkalien galt, konnte er zeigen, daß ein beträchtlicher Teil desselben der Verseifung unterlag. Dagegen wurde festgestellt, daß der Ester sich völlig ohne Zersetzung bei 100° trocknen ließ, und daß er auch mit Lösungsmitteln nicht flüchtig ist. Ferner wurde entgegen den Angaben von Suhr nachgewiesen, daß bei der Bestimmung der Verseifungszahl des Esters ein Überschuß an Alkali, mindestens 50%, erforderlich ist, um übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Die zahlreichen Versuche lassen vermuten, daß es sich bei der Methode nicht um die Bildung eines Gemisches von Di- und Tribenzoat, sondern von reinem Tribenzoat handelt. Die Ungleichmäßigkeit der Ergebnisse beruht also auf einer teilweisen Verseifung des gebildeten Esters. Nach mehrfachen vergleichlichen Versuchen gelang es, diesem Fehler zu begegnen durch Verminderung der Menge der Re-

aktionsflüssigkeit. Die Ergebnisse näherten sich mehr dem theoretischen Werte, und die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen wurden wesentlich geringer. Auch in der Ausführungsweise wurden einige Verbesserungen eingeführt. Vortr. will auf Grund der erhaltenen Ergebnisse für die Anwendung der Benzoatmethode auf die Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier ein weiteres Verfahren ausarbeiten, wozu noch die eingehende Nachprüfung der Eigenschaften der mit Benzoylchlorid gleichfalls esterartige Verbindungen gebenden anderen Bestandteile dieser Flüssigkeiten erforderlich ist, so weit sie mit in das Rohglycerin übergehen<sup>1)</sup>.

2. Sitzung, Dienstag, den 17. September nachmittags.

C. G. Schwalbe - Darmstadt: „Zellstoffbleiche.“ Weder alkalische, noch saure Bleiche von Sulfitzellstoff führt zu irgend wie erheblichen Mengen chlorierter Produkte. Die Chlormenge im fertigen Stoff erfährt nur geringfügige Vermehrung. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß ungebleichter Sulfitzellstoff, vielleicht infolge seiner kolloidalen Natur, dem Wasser kleine Chlormengen zu entziehen vermag. Die Chlorkalkbleiche verursacht relativ starke Beladung der Faser mit Salzen, bei saurer Bleiche ist die Zunahme geringer, wie die Kontrolle des Aschengehaltes beweist.

Saure Bleiche soll für Sulfitzellstoff schädlich sein. In der Tat zeigt derartig gebleichter Stoff eine beträchtliche Zunahme seines Reduktionsvermögens, ein Anzeichen dafür, daß Hydro- oder Oxy-cellulosen gebildet worden sind. Säurespuren können durch Auswaschen kaum entfernt werden; sie verursachen beim Trocknen die Bildung brüchiger Hydrocellulose. Das Zurrück gehen gewisser Zellstoffarten ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf Bildung von Oxycellulosen zurückzuführen. Diese gelben bei langem Liegen allmählich, rasch beim Trocknen bei 100°. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens nach der vom Redner ausgearbeiteten Methode gestattet eine Kontrolle des Bleichvorganges. Heiße Bleiche des Sulfitzellstoffes ist unbedenklich, solange Überschuß an Bleichmittel vermieden wird. Die Chloratbildung verläuft sehr viel langsamer als die Bleichung des Zellstoffs. Der Salzgehalt der Bleichlösungen ist von Einfluß auf die Bleichgeschwindigkeit. Bei zunehmendem Salzgehalt wird die Diffusionsgeschwindigkeit stark verringert. Die Tatsache, daß elektrolytische Bleichflüssigkeiten schneller als Chlorkalk- und Natriumhypochloritlaugen (aus flüssigem Chlor- und Natronlauge) bleichen, ist durch den geringen Alkalgehalt der elektrolytischen Bleichflüssigkeit zu erklären. Die Anwendung von Natriumhypochlorit erscheint daher wenig rationell.

V. Gerlach - Wiesbaden: „Über die Beeinflussung des Stoffwechsels durch Kakao“ (auf Grund eigener Versuche). Vortr. weist zunächst auf den Kampf um die Bedeutung des im Kakao vorhandenen Fettes, das in einer Menge von über 50% in des Kakaobohne enthalten ist, hin. Nachdem man den Fettgehalt des Kakaopulvers auf ca. 30%

heruntergedrückt hatte, gelang es der Kakao-Kompagnie Theodor Reichardt in Wandsbeck, diese Zahl auf ca. 14 zu vermindern, in der Absicht, das Getränk dadurch bekömmlicher und aromatischer zu machen. Um die Behauptung, Kakao vermindere die Ausnutzung der Eiweißkörper und des Fettes der Nahrung, zu prüfen, nahm Vortr. am eigenen Leib eine Anzahl von Stoffwechseluntersuchungen vor, deren jede 30—45 Tage in Anspruch nahm. Nachdem festgestellt war, wie eine relativ abwechslungsreiche Kost im Organismus ausgenutzt wurde, nahm er in den jeweils folgenden Perioden täglich 25 g Kakao und prüfte nun wieder die Ausnutzung der Nahrung. In den genau abgewogenen Nahrungsmitteln (Fleisch, Butter, Brot, Zwieback usw.) wurde Stickstoff und Fett bestimmt. Die gleichen Untersuchungen wurden an Harn und Kot vorgenommen. Es ergab sich, daß die Nahrung gleich gute Ausnutzung erfuhr, ob täglich 25 g Kakao (als Versuchsobjekt diente Monarchkakao von Theodor Reichardt-Wandsbek) genommen wurden oder nicht. Da die Behauptung aufgestellt worden war, daß fettärmer Kakao eine ungünstige Einwirkung auf die Nahrungsausnutzung habe, prüfte Vortr. auch diese Verhältnisse und trug dabei Sorge, daß die zu prüfenden fettarmen und fettreichen Sorten der selben Bohne entstammen. Das Eiweiß (Stickstoffsubstanz) der Nahrung wurde bei Einnahme von 25 g fettreichem Kakao zu 89%, bei fettarmem Kakao zu 88,1% ausgenutzt. Diese Zahlen sind als identisch anzusehen, ebenso wie die Zahlen für die Ausnutzung des Nahrungsfettes, die bei fettreichem Kakao 96,6%, bei fettarmem Kakao 96,9% betragen. Unterschiede bezüglich der Nahrungsausnutzung bei verschiedenen Kakaosorten konnten in keinem Fall konstatiert werden. Es braucht also für das Publikum ausschließlich die Geschmacksfrage maßgebend sein. Endlich prüfte Vortr. die Einwirkung des Theobromins auf die Ausnutzung der Nahrung. Auch hier konnte er, bei täglicher Einnahme von 0,5 g Theobromin zeigen, daß eine Verschlechterung in der Ausnutzung von Eiweiß und Fett der Nahrung nicht eintritt. Vortr. findet es völlig ungerechtfertigt, den fettärmeren Kakao als nicht vollwertig zu betrachten. Die Nahrungsausnutzung war bei Einnahme von Monarchkakao der Firma Theodor Reichardt, der ca. 14% Fett enthält, genau so gut, wie bei Verwendung von Kakao Suchard, Kakao Van Houten und Kakao Stollwerk, die alle ca. 30% Fett enthalten.

Diskussion: Jolles protestiert gegen die Schlussfolgerungen; er ist durchaus für Deklarierung der Fettmenge; wichtig ist der Fettgehalt vor allem wegen des Geschmacks, und dieser wertvolle Bestandteil darf nicht fast vollkommen entzogen werden.

Fresenius ist der Ansicht, daß der Fettgehalt bei den verschiedenen Sorten ruhig schwanken könnte, aber ein weit entölter Kakao soll nicht unter einem Namen in den Handel kommen, der großen Fettreichtum vermuten läßt.

Gerlach hebt hervor, daß er nichts darüber sagen wollte, ob die Ausnutzung der N-Substanz von Kakao oder Nahrung eine bessere sei, ob diese etwas besser oder schlechter ist, hat gar keine Bedeutung.

Beythien hält es für durchaus notwendig,

<sup>1)</sup> Der ungenügte Vortrag wird in der „Pharmazeutischen Centralhalle“ erscheinen.

daß nicht die Industrie allein den Fettgehalt festsetzen soll, er ist für Bestimmung einer Grenzzahl. Es hande sich hier im Grunde um einen Wettbewerb der Kakaofabriken. Die Komp. Reichardt, in deren Sinne Vortr. gesprochen habe, bringe eben stark entfetteten Kakao und mache viel Reklame für diesen.

G e r l a c h erwidert, er spreche für keine Fabrik; der Verband deutscher Schokoladenfabrikanten habe sich kürzlich gegen die Grenzzahl ausgesprochen.

A. S e y d a - Posen: „Der gegenwärtige Stand der modernen chemischen Reinigung und ihre hygienische Bedeutung.“ Nachdem Vortr. die Anfänge der chemischen Wäscherei als einer Industrie ausführlich geschildert hat, die durch Erfindung einer in Benzin leicht und vollständig löslichen Seife, des „Marienhöher Saponins“, bedeutend gefördert wurde, geht er auf das Verfahren, nach welchem die zum chemischen Reinigen bestimmten Sachen behandelt werden, ein. Diese werden einerseits nach Art, Stoff und Farbe, andererseits nach ihrem Schmutzzustand sortiert. Heikle Spitzen, Besätze u. dgl. garnierte Blusen, Ballkleider, Deckchen u. dgl. werden einzeln, ganz für sich bearbeitet, indem sie mit verd. Saponinlösung vorsichtig behandelt und dann in reinem Benzin wiederholt gespült werden. Die anderen Sachen werden speziell an den fleckigen, schmutzigen Stellen, sonst aber ganz mit verd. Seifenlösung angebürstet und dann in speziell konstruierten Waschmaschinen, die mit Benzin und Saponinlösung beschickt sind,  $\frac{1}{4}$ —1 Stunde lang gewaschen. Es folgt ein wiederholtes Auswaschen und Spülen des Waschgutes in weiteren Maschinen bzw. Spülgefäß, bis das Benzin klar und sauber abläuft. Die Sachen werden dann geschleudert und zum Ausdünsten der noch anhaftenden Benzinreste entweder in erwärmteten Räumen oder besser noch in freier Luft, bei schöner Witterung, aufgehängt. Das schmutzige Benzin wird in Destillierblasen mittels Wasserdampf abdestilliert und nach vollständiger Abklärung wieder in Betrieb genommen. Nur selten kommt aber ein Stück aus dieser chemischen Wäsche so sauber gereinigt heraus, daß es nur noch aufgefrischt zu werden brauchte (durch Platten u. dgl.). Gewöhnlich bleibt noch eine ganze Reihe der allerverschiedensten Flecke und Verunreinigungen zurück, die nur mit Wasser fortgebracht werden können. In der Art und Weise, wie dies durchgeführt wird, beruht nicht zum mindesten die Hauptschwierigkeit und Kunst des Detachierens. Außerdem bleibt aber immer noch eine Serie von Substanzen übrig, die weder in Benzin, noch in Wasser löslich, und die, je nach ihrer Herkunft, nach ganz eigenen Methoden zu behandeln sind. Die Detachur hat sich nicht nur nach der Stoffart, ob Seide, Wolle, Baumwolle oder Kombinationen derselben, sondern auch nach Webeart, Appretierung u. dgl. zu richten. Ein einziger Fehlgriff kann den ganzen bisherigen Reinigungeffekt illusorisch machen. Vortr. geht dann zu den Spezialmethoden über, um die noch zurückgebliebenen Flecke zu entfernen. Er bespricht dann speziell die Methoden, nach welchen bisher die Flecke von Teer, Rost, Tinte, Blut und Ölfarbe detachiert wurden, und gibt seine neuen Mittel an, die er in seiner Fabrik mit

dem besten Erfolge eingeführt hat. Wenn sämtliche Extraktionsmittel versagen, nimmt man seine Zuflucht zu Bleichmitteln: Kaliumpermanganat und schweflige Säure. Vortr. hat schon seit Jahren die schweflige Säure durch hydrochlorische Säure ersetzt. Das neuerdings in Vorschlag gebrachte Wasserstoffsuperoxyd konnte keinen Anklang finden, weil es das aus Permanganat entstehende Manganoxyd im Verein mit einer schwachen Säure — Essigsäure oder Ameisensäure — nur träge löste. Für eine der schwefligen Säure sonst ganz ebenbürtigen Reduzierflüssigkeit von Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure, die Manganoxyd vollkommen löst, gibt Vortr. 3 Rezepte an. Auch auf hellfarbigem Grund kann man die Flecke wegdetachieren, indem man dabei das Permanganat bzw. die hydrochlorische Säure in anpassender, verdünnterer Lösung anwendet. Diese beiden Methoden bilden die *ultimo ratio* in der Detachierkunst.

Auch vom hygienischen Standpunkte aus ist die chemische Reinigung notwendig, da das Ausklopfen und Ausbürsten der Kleidungsstücke nicht genügt, um die von Staub und Regen verstopften und verfilzten Stoffporen offen zu halten. Dabei ist noch der eminent hohe desinfizierende Wert der chemischen Wäsche zu beachten. Über die keimtötende Wirkung der Benzinseife hat Prof. Dr. F r ä n k e l im hygienischen Institute Halle interessante Untersuchungen ausgeführt.

B. W a g n e r - Sondershausen: „Neuere Mitteilungen zur Bestimmung des Prozentgehaltes wässriger Lösungen mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer.“ Vortr. teilt mit, daß er von allen häufig gebrauchten chemischen Substanzen Tabellen für den Gebrauch des Eintauchrefraktometers aufgestellt habe, und beschreibt dann einige für das Arbeiten mit dem Refraktometer praktische Neuerungen. Er schlägt vor, als Einheitsmaßsystem das Decilitergramm (g in 100 ccm) und als Normaltemperatur die Temperatur von  $17,5^{\circ}$  einzuführen. Die refraktometrischen Gehaltsbestimmungen lassen sich rascher, bequemer und genauer ausführen als die Bestimmungen mittels des spez. Gewichts. Vortr. kommt noch auf die vor kurzem veröffentlichten refraktometrischen Bestimmungsmethoden von Calcium, Magnesium resp. Phosphorsäure zu sprechen und erwähnt zum Schluß den auffallend niedrigen Refraktionswert des Methylalkohols, wodurch viele hochbrechende organische Körper, wie Fette, ätherische Öle usw., der Bestimmung mit dem Eintauchrefraktometer zugänglich gemacht werden.

G. L o c k e m a n n - Leipzig: „Über den Nachweis kleiner Arsenmengen und die Herstellung arsenfreier Chemikalien.“ Mit Hilfe der N e r n s t - schen Wage hat Vortr. die quantitative Abscheidung des Arsen im M a r s h s e n Apparat nachgewiesen. Zur Herstellung absolut arsenfreier Chemikalien wurde mit Eisenhydroxyd in der Kälte gefällt, welches (wahrscheinlich durch Adsorption) besser wirkte als Aluminiumhydroxyd. Starke Verdünnung erfordert viel mehr Eisenhydroxyd zur vollkommenen Ausfällung, als man erwarten sollte. Eisensalze hindern den Nachweis von Arsen nicht. Die Entfernung von Arsen aus Salzen wird einfach in deren Lösung ausgeführt. Schwefelsäure wird durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure

bei 250° arsenfrei erhalten. Vortr. hat zu diesem Zweck einen sehr sinnreichen Apparat konstruiert. Andere Säuren kann man dann aus ihren arsenfreien Salzen mit Schwefelsäure gewinnen. Stets muß man in Porzellangefäßen arbeiten, da Glas Arsen an die Substanzen abgibt. Das Aufbewahren der Salzlösungen geschieht in Berührung mit Eisenhydroxyd. Vortr. hat die verschiedensten Körper, Chemikalien und Gegenstände auf ihren Arsengehalt geprüft und (unter Ausführung von Parallelversuchen mit den angewandten Chemikalien) fast überall Arsen feststellen können (vgl. diese Z. 19, 1362 [1906]).

#### Gemeinschaftliche Sitzungen der Abteilungen II, III, IV, Va.

1. Sitzung, Dienstag, den 17. September,  
vormittags.

A. Frank - Charlottenburg berichtet über zwei wissenschaftlich und technisch bedeutsame Verwendungen der Carbide. 1. „Über Verwendung des aus Kalkstickstoff hergestellten Cyanamids und seiner Derivate als kühlenden Zusatz bei Explosivstoffen“.

Es wurden zunächst die mannigfachen Schwierigkeiten erörtert, welche die neuen rauchlosen Pulver undbrisanten Sprengstoffe bieten, einerseits durch mögliche Zersetzung der ihren Hauptbestandteil bildenden Nitrokörper, namentlich bei längerer Lagerung im tropischen Klima, und andererseits durch die bei ihrer Anwendung in den Geschützen entstehende übermäßig hohe Temperatur. Die ungünstige Einwirkung der letzteren auf das Rohrmaterial tritt nicht nur bei den schweren Geschützen hervor, sondern wurde in den letzten Jahren von den amerikanischen Militärs sogar bei den schnellfeuernden Maschinengewehren konstatiert, bei welchen direkt abgeschmolzene Teile des Rohres mit der Ladung herausgeworfen wurden. Für eine Abhilfe der so wesentlichen Nachteile ist man seit langem bemüht, und es sind dafür bereits zahlreiche Vorschläge gemacht worden; beispielsweise hat man die bei der Zersetzung der Nitrokörper entstehende freie Säure und deren üble Nachwirkung durch Zusatz von gebrannter Magnesia oder sonstigen alkalischen Stoffen neutralisiert, während man eine Herabsetzung der hohen Verbrennungstemperatur durch Zusatz solcher Stoffe zu erreichen suchte, welche bei prozentual niedrigem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bei der Verbrennung große Mengen inerte Gase, also namentlich Stickstoff, liefern, welche bei Vermehrung der Treibkraft die Verbrennungstemperatur nicht steigern, sondern selbst noch einen Teil der gebildeten Wärme für sich in Anspruch nehmen. Als Typus letztgenannter Stoffe kann neben Harnstoff besonders das Guanidin,  $\text{CN}_3\text{H}_5$  gelten, welches einen Gehalt von 71% Stickstoff hat. Da indes der Preis des Guanidins noch immer ein sehr hoher ist, so wird hierdurch seine Verwendung in der Technik der Explosivstoffe stark eingeschränkt. Vortr. hat nun an Stelle des Guanidins das aus dem Kalkstickstoff leicht und wesentlich billiger gewinnbare Dicyandiamid vorgeschlagen, welches auch 66,66% Stickstoff enthält und nebenbei noch die günstige Eigenschaft besitzt, etwa während der Lagerung durch Zersetzung der Nitrocellulose frei werdende

Säuren abzustumpfen und so deren weiteren schädigenden Einfluß auf die Munition zu verhindern. Neben dem Dicyandiamid, welches bei der Fabrikation der rauchlosen Pulver durch seine leichte Löslichkeit noch einige Schwierigkeiten bietet, ist dann noch vom Vortr. das schwerer lösliche Nitrodicyandiamid für die Versuche hergestellt, welches bei 47,61% Stickstoffgehalt noch immer weniger Wärme entwickelt, als der für den gleichen Zweck in den amerikanischen Pulverfabriken benutzte Harnstoff, der 46,6% Stickstoff enthält. Übrigens dient jetzt auch für Harnstoff und Guanidin das Calciumcyanamid als Rohmaterial. Die Versuche mit den betreffenden Pulvermischungen, welche selbstredend sehr langwierig sind, weil gerade die Einwirkung von Zeit und Ortsveränderung dabei als wesentliche Faktoren mitsprechen, werden noch fortgesetzt; Redner hofft, daß sie in der einen oder anderen Art und Weise zu günstigen Resultaten führen werden, namentlich wenn es ihm gelingen sollte, das sehr stabile und schwer lösliche Triyantriamid  $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$  (Melamin) mit besseren Ausbeuten herzustellen, so daß es zu billigeren Preisen geliefert werden kann.

Diskussion: E. v. Meyer regt Untersuchungen darüber an, ob die Zusätze auch die nitrosen Gase bei Explosionen von Nitroglycerinsprengstoffen entfernen.

2. „Über die technische Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Wassergas.“ (Vom Vortr. in Gemeinschaft mit Dr. N. Caro und Dr. A. R. Frank durchgeführt.) Die Massenherstellung von reinem Wasserstoff ist gerade jetzt für die die weitesten Kreise interessierende Weiterentwicklung der Luftschiffahrt, wie für die beinahe noch wichtigeren metallurgischen Prozesse wertvoll. Für die genannten Zwecke wurde Wasserstoff bisher entweder auf chemischem Wege durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Metalle oder, namentlich in dem letzten Jahrzehnt, auch durch Zerlegung des Wassers mittels Elektrolyse, sowie sekundär aus Calciumhydrür,  $\text{CaH}_2$ , hergestellt. Beide Verfahren boten, da sie für die Massenfabrikation kostspielig und wenig leistungsfähig waren, und außerdem häufig ein unreines Produkt lieferten, mannigfache Schwierigkeiten. Für die neue von Professor Frank und seinen Mitarbeitern, Caro und Frank, geschaffene Methode der Wasserstoffgewinnung dient als Ausgangsmaterial das unter dem Namen „Wassergas“ bekannte und durch Zerlegung von Wasserdampf mit glühenden Kohlen erhaltene Gasgemisch, welches zwar theoretisch nur aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehen soll, praktisch aber beinahe stets noch größere Mengen von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff enthält. Ein Versuch, den Fritsch und Beauvais bereits in den 80er Jahren machten, um aus den rohen Gasen reinen Wasserstoff zu gewinnen, indem sie das Gas behufs Entfernung des Kohlenoxydes mit einer Kupferchloridlösung waschen, konnte nicht zum erstrebten Ziele führen, weil diese Lösung das Kohlenoxyd nur unvollkommen und die anderen fremden Gase gar nicht aufnahm und infolgedessen nur ein Gas mit etwa 80% Wasserstoffgehalt gewonnen wurde. Bei den Aufgaben, welche sich die Luftschiffahrt jetzt stellt, ist aber die größte

Reinheit des zur Füllung des Ballons dienenden Wasserstoffgases, behufs Erzielung höchster Tragfähigkeit desselben, eine wesentliche Bedingung. Vortr. hat diese Aufgabe nun dadurch gelöst, daß er rohes Wassergas über in Retorten mäßig erhitztes Calciumcarbid führte, da letzteres, wie durch F r a n k s frühere Arbeiten festgestellt wurde, sowohl Kohlenoxyd und Kohlensäure unter Abscheidung von Graphit glatt aufnimmt, wie es auch den Sauerstoff und Stickstoff, letzteren unter Bildung von Cyanamid vollkommen absorbiert. Auf diese Weise wird aus dem technischen Wassergas, welches durchschnittlich 50% Wasserstoff, 40% Kohlenoxyd, 5% Kohlensäure, 4½% Stickstoff und 1½% Sauerstoff enthält, in einer Operation ein Wasserstoffgas erhalten, welches aus 99—99,6% Wasserstoff, neben geringen Mengen von Stickstoff und Methan, besteht, während aus dem für die Reinigung benutzten Carbid der nach F r a n k s früheren Untersuchungen in Form von Graphit ausgeschiedene Kohlenstoff ebenfalls nutzbringend verwendet werden kann. Die für das Verfahren notwendige Apparatur ist eine einfache, da nur ein gewöhnlicher, mit Koks beschickter Wassergasgenerator und die mit gepulvertem Calciumcarbid gefüllten und schwach geheizten Retorten gebraucht werden. Nimmt man den normalen Bedarf einer größeren Luftschifferstation, beispielsweise einer belagerten Festung mit 2000 cbm per Tag an, so genügt hierfür ein Apparat. Um den Verbrauch des immerhin kostspieligen Calciumcarbides noch weiter zu reduzieren, wurde zuerst eine teilweise Entfernung des Kohlenoxydes durch das vorher erwähnte Waschen mit Kupfchlorür ausgeführt, neuerdings ist aber von den Erfindern für diesen Zweck unter Mitwirkung von Professor L i n d e in München auf dessen Versuchsanstalt in Höllriegelsreuth ein in großem Maßstabe gebauter Apparat aufgestellt, bei welchem mittels Kompression und Abkühlung das Kohlenoxyd in flüssiger Form ausgeschieden wird, nachdem vorher schon durch Kalkfilter die Kohlensäure beseitigt ist. Das ausgeschiedene Kohlenoxyd liefert dann in einer Gasmaschine die für die Kompressionsarbeit nötige Kraft, so daß hierdurch ein sehr günstiger Kreisprozeß hergestellt ist. Der Versuchssapparat ist für stündliche Lieferung von 10 cbm Wassergas berechnet und wird nach seiner Erprobung den sich dafür interessierenden Behörden und Technikern vorgeführt. Eine noch ausgedehntere Verwendung wie bei der Luftschiffahrt steht aber dem reinen Wasserstoff bei der jetzt schon, nach wenigen Jahren so vielfach benutzten, autogenen Schweißung von Metallen, namentlich der Lötzung von Eisen mit Eisen, bevor, da ihr die billige Massengewinnung von Sauerstoff hierbei noch besonders zu Hilfe kommt.

**Diskussion:** M a r c k w a l d fragt an, ob die Darstellung von Wasserstoff durch Überleiten von Wasserdampf über glühendes Platin, wobei Wasserstoff durch das Platin diffundiert, möglich ist. Vortr. glaubt nicht, daß diese Methode zur Darstellung großer Mengen für die Technik dienen kann.

2. Sitzung, Mittwoch, den 18. September,  
vormittags.

G. B r i o n - Dresden : „Der Hochspannungslichtbogen und seine Bedeutung in der elektrochemi-

schen Industrie.“ Der Hochspannungslichtbogen eignet sich wegen der sehr hohen Temperatur der von ihm bestrichenen Gasstrecke in hohem Maße dazu, Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus der Luft zu bilden. Diese Verbindungen sind aus dem Grunde von sehr großer Bedeutung, weil hieraus mittels rein chemischer Prozesse Salpetersäure oder noch besser salpetersaure Salze gewonnen werden können, welche als Düngemittel in der Landwirtschaft eine immer größere Rolle spielen. Die meisten früheren Vorschläge und Versuchseinrichtungen eigneten sich hauptsächlich deshalb nicht für den Großbetrieb, weil die Apparatur zu kompliziert war. Erst dem norwegischen Gelehrten B i r k e l a n d in Verbindung mit dem Ingenieur E y d e ist es vor etwa vier Jahren gelungen, den Prozeß auf durchaus stabiler und sicherer Grundlage in großem Maßstabe durchzuführen. Die Erfinder haben dabei die Genugtuung gehabt, daß sich die Anordnung, welche sie im kleinen Maßstabe getroffen hatten, auch für den Großbetrieb als geeignet erwies. Das Verfahren von B i r k e l a n d - E y d e besteht im wesentlichen darin, daß große Lichtbögen von 5000 Volt und 200 Amp. durch starke Magnetfelder zu großen leuchtenden Scheiben ausgebreitet werden. Das hierbei entstehende Gemisch von Luft und nitrosen Gasen wird durch ein kräftiges Gebläse fortgeschafft und weiter verarbeitet. Einen noch einfacheren Weg schlug die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k vor etwa zwei Jahren ein, indem sie lange Flammenbögen in engen Röhren erzeugte. Über die Einzelheiten hat die Fabrik noch keine näheren Mitteilungen gemacht. Eine dritte, vor zwei Jahren vom Vortr. in Gemeinschaft mit Herrn Dr. M a h l k e entworfene Anordnung besteht darin, daß der Lichtbogen durch ein Magnetfeld gezwungen wird, eine rotierende Bewegung auszuführen. Eine Vorrichtung ganz ähnlicher Art war schon kurz vorher von dem Norweger P c t e r s s o n zum Patent angemeldet. Mit dieser Versuchseinrichtung wurden im elektrotechnischen Institut der Dresdner Hochschule eine Reihe noch nicht abgeschlossener Versuche über die hierbei auftretenden elektrischen und elektrochemischen Verhältnisse gemacht. Die Resultate wurden mitgeteilt. Vortr. schloß mit der Besprechung der bei dem Prozeß noch zu klärenden Fragen.

Abteilung Vb.

#### Agrikulturchemie und landwirtschaftl. Versuchswesen.

Sitzung, Montag, den 16. September,  
nachmittags.

Th. v. W e i n z i e r l - Wien: „Zur Methode der Keimfähigkeitsprüfung.“ Vortr. erklärt die bisherige Keimfähigkeitsprüfung für unkorrekt, da sie zu sehr der Subjektivität des Prüfenden unterliege. Deshalb sei eine Verbesserung der Methoden erforderlich. Die bisherige M a r c k e r sche Methode, die darin besteht, daß man 100 Samen in 25% Wasserhaltigem Sand auslegt, erfahre einen kleinen Vorteil bei der Verwendung von Glastellern anstatt der Porzellanteller, die leicht springen. Schwierig sei die Auswahl der Knäuel für eine Durchschnittsprüfung. Um stets das gleiche Verhältnis an Knäueln verschiedener Größe und Qualität zu erreichen, schlägt Vortr. vor, die vollen Knäuel einer Unter-

suchungsprobe mittels eines Siebsatzes in einzelne Siebprodukte zu zerlegen und in jedem die Anzahl der darin enthaltenen Knäuel zu bestimmen. Aus den gefundenen Zahlen ergäbe sich der Anteil der Untersuchungsprobe an den verschieden großen Knäueln nach Zählprozenten, und die 100 Knäuel der Keimprobe seien nach diesen Zählprozenten den einzelnen Siebprodukten zu entnehmen. Ein zweiter wichtiger Punkt betreffe die Waldsamensprüfung. Sie gestalte sich deshalb schwierig, weil es bei vielen überhaupt nicht möglich sei, sie zur Keimung zu bringen. Vortr. bringt dann Vorschläge, die auf dem letzten landwirtschaftlichen Kongress in Wien gemacht worden sind, und die eine Einheitlichkeit der Untersuchungen ertreben. Vor allem sei der Schnittprobe eine große Bedeutung zuzumessen. Die Samen werden 28 Tage der Keimung überlassen, und dann wird die Schnittprobe an den nicht gekeimten gemacht. Zum Keimbett dient bestes Fließpapier (Schleicher und Schüll), und das Befeuchten erfolgt stets von unten. Wegen der Händler ist es auch von Wichtigkeit, einen Maximaltermin der Keimzeit festzusetzen.

**S t e g l i c h - Dresden :** „Über Düngungsversuche mit Kalkstickstoff, Stickstoffkalk und Kalksalpeter.“ Vortr. führt aus, daß man wegen der bedrohlichen Abnahme des Chilesalpeters nach neuen Stickstoffdüngern gesucht habe. Man habe in dem Kalkstickstoff, Stickstoffkalk, Kalksalpeter und Ammoniumsulfat einen Ersatz zu finden gehofft. Verf. hat mit diesen vier Mitteln vergleichende Versuche angestellt. In Zinkgefäßen ist es ihm nicht möglich gewesen, zu Resultaten zu gelangen. Bei den Freilandversuchen findet er, daß die Kalkstickstoffverbindungen den Chilesalpeter ev. ersetzen können, und daß der Kalksalpeter in seiner Wirkungsweise dem Chilesalpeter am nächsten stehe. Stickstoffkalk und Kalkstickstoff, die in ihrer Wirkung zwischen Chilesalpeter und Ammoniumsulfat stehen, hätten den Nachteil, daß sie 8—14 Tage vor der Saat ausgestreut werden müßten, da ihnen sonst eine lebenerstickende Eigenschaft anhafe, und daß sie leicht stäuben. Auch sei der Stickstoffverlust beim Lagern nicht unbedeutend. Ein Nachteil des Kalksalpeters sei, daß er bedeutend hygroskopischer als Chilesalpeter sei.

**D i s k u s s i o n :** Schultze-Breslau behauptet, daß es doch möglich sei, in Gefäßen zu Resultaten zu gelangen. Man müsse nur genügend tief einstreuen.

**O t t o - Proskau :** Vergleichende Düngungsversuche mit Kalkstickstoff, Stickstoffkalk und anderen Stickstoffdüngern für Hafer, Salat und Kohlrüben.“ Verf. bestätigt durch seine Versuche die Brauchbarkeit der modernen Stickstoffdüngemittel und kommt zu fast gleichen Resultaten wie Steglich. Für Salat und Kohlrabi findet er Stickstoffkalk und Kalkstickstoff als Düngemittel dem Chilesalpeter bedeutend überlegen.

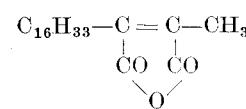
### Abteilung XIII.

#### Pharmazie und Pharmakognosie.

1. Sitzung, Montag, den 16. September, nachmittags.

**H. Thoms und J. Vogelsang-Dahlem :** „Zur Kenntnis der Agaricinsäure.“ Die Agaricin-

säure wird aus dem Lärchenschwamm, Polyporus officinalis Fries, gewonnen. Der Vortr. gibt eine Übersicht der Arbeiten von Trommsdorff, Martius, Schoonbrodt, Fleury, Massing, Jahns, Schmieder, Siedler und Wingheimer, Körner über Agaricinsäure und ihre Derivate. Körner hat ein Verfahren zur Reindarstellung der Säure (F. 141,5—142°) gefunden. Auf Grund der Untersuchungen Jahns wird die Agaricinsäure heute in der Literatur als zweibasische Oxysäure der Formel  $C_{16}H_{20}O_5 + H_2O$  aufgeführt. Die Untersuchungen des Vortr. und seines Mitarbeiters haben Klarheit in die Frage der Konstitution gebracht. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die freie Säure sowohl als auch auf die Ester entsteht Stearinäure in erheblicher Menge. Die Auffindung der Stearinäure und die Molekulargewichtsbestimmungen der Ester führten zu der Annahme, daß die Agaricinsäure nach der Formel  $C_{22}H_{40}O_7$  zusammengesetzt und eine dreibasische Oxysäure sei. Die Titration mit Kalilauge und die Analyse des Silbersalzes bestätigten diese Annahme. Zum Nachweis der Hydroxylgruppe diente die Darstellung des Benzoylagaricinsäuremethylesters. Einen weiteren Beitrag zur Konstitutionsermittlung brachte die Darstellung von Methylheptadecylketon,  $C_{19}H_{38}O$ , durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Agaricinsäure. Die erörterten Beobachtungen lassen die Agaricinsäure als eine Citronensäure erscheinen, in welcher ein Wasserstoff durch den normalen gesättigten Rest  $C_{16}H_{33}$  ersetzt ist. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Kohlensäure abgespalten und es entsteht das Anhydrid einer zweibasischen, ungesättigten Säure



Es wurde auch gefunden, daß die Agaricinsäure die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht, was, gemäß obiger Konstitutionsformel, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, zu erwarten war. Die eingehenderen Mitteilungen werden demnächst in den „Annalen der Chemie“ erscheinen.

**D i s k u s s i o n :** Gademir fragt, ob nicht außer den erwähnten Spaltungsprodukten andere gefaßt worden seien. Thomé bemerkt, daß dies (außer Essigäther) nicht möglich gewesen sei.

**M a s s u t e** bemerkt, daß er bereits früher größere Mengen Agaricinsäure dargestellt habe. Wahrscheinlich sei das Handelsprodukt ein Gemisch, was die Schmelzpunktsschwankungen erklären würde.

**A. Partheil-Königsberg :** „Darstellung von Trimethylen.“ Durch Erhitzen von Zinkwolle, Alkohol (später wurde Amylalkohol, der sich besser bewährte, verwendet) und Trimethylenbromid wird das Gas dargestellt. Diese Methode ermöglicht die Demonstration des einfachsten cyclischen Kohlenwasserstoffes.

**A. Partheil-Königsberg :** „Mennige und ihre Prüfung.“ Das deutsche Arzneibuch fordert die Lösung von Mennige in Salpetersäure bei Gegenwart von Oxalsäure, eine Methode, die schon

Dieterich als unbrauchbar bezeichnete, ohne jedoch die Fehlerquellen zu erkennen. Diese liegen in der Verwendung eines Überschusses von Oxalsäure, wobei es zur Bildung von in Salpetersäure unlöslichen Oxalnitraten des Bleies kommt. Bei Anwendung von reinem Bleinitrat stimmten Pb und Oxalsäurebestimmung auf das schon von Pellouze beschriebene Doppelsalz mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . Bei der Anwendung von Mennige bilden sich begreiflicherweise Gemische. Vortr. schlägt vor, statt der Oxalsäure Milchsäure zu verwenden, eine Methode, die sich bei etwa 50 Untersuchungen bewährt hat.

A. Partheil - Königsberg: „Nachweis kleinen Mengen von Quecksilberchlorid.“ Gemeinsam mit Kof und Hahn wurde untersucht, ob bei der Reduktion von Quecksilberchlorid mit Zinnchlorür nicht Energie in Form von „Reaktionsstrahlen“, wie sie Vortr. nennt, frei werde. Tatsächlich gelang es, eine Einwirkung auf die photographische Platte nachzuweisen. Zinnchlorürlösung allein zeigte diesen Effekt nicht; Quecksilberchlorid in Lösung, bis zu einer Entfernung von etwa 5 cm vom Rande des Gefäßes, äußerte jedoch eine Wirkung auf eine Platte, die sich, mit der empfindlichen Schicht nach unten, über einem Glasdiaphragma befand; z. B. eine 6%ige Lösung bereits nach halbstündiger Exposition. Gibt man zu einer Sublimatlösung Kochsalz im Überschusse, so daß ein Teil des letzteren ungelöst bleibt, so zeigt die Platte keinerlei Veränderung, fügt man jedoch nun Zinnchlorürlösung zu, so erscheint auf der Platte ein Bild, das sich zu dem von reiner Quecksilberchloridlösung gewonnenen wie Positiv zum Negativ verhält. Nimmt man statt der Platte Filterpapier, so kann man nach dem Darüberleiten von Schwefelwasserstoff das Quecksilber nachweisen, das dann auf colorimetrischem Wege quantitativ bestimmt werden kann. 1 gcm Papier enthielt 0,00000011 g  $\text{HgCl}_2$  bzw. die entsprechende Menge Hg. Die Empfindlichkeit der Reaktion erinnert an die Spektralanalyse, denn wenn man 100 ccm einer 1/100%  $\text{HgCl}_2$ -Lösung mit Wasserdampf destilliert, so daß man 100 ccm Destillat erhält, so zeigt ein Tropfen des letzteren noch sehr deutliche Reaktion. Die Versuche, diese Reaktion auf toxikologischem Gebiete nutzbar zu machen, lieferten vor der Hand nur das eine Resultat, daß auch andere Stoffe, wie arsenige Säure, einen Platteneffekt hervorzurufen imstande sind. Bei dieser ist jedoch längere Exposition und größere Annäherung an die Platte erforderlich. Es scheint, daß eine Diffusion des Quecksilbers bzw. des Arsens durch die zwischengelagerten Luftsichten stattfindet.

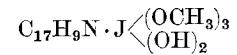
Diskussion: Schweizinger fragt, ob eine Anwendung für die Bestimmung des Hg im Harn möglich sei, was Partheil dahin beantwortet, daß er noch nicht wisse, ob nicht andere im Urin vorkommende Substanzen eine gleiche Wirkung äußerten.

Sennft - Wien: „Über ein neues Verfahren zum mikrochemischen Nachweis der Flechtenäuren.“ Das Referat erstattet in Vertretung Dr. Blau - Wien. Sennft hat gefunden, daß organische Lösungsmittel schlechte Krystalle liefern, und suchte ein nicht verdunstendes Lösungsmittel, welches er im Knochenöl fand. Man bringt den Flechtenthallus auf einem Objekträger in das Öl und erwärmt

zwischen Objekträger und Deckglas, läßt es dann 24 Stunden lagern. Das Verfahren ermöglicht auch eine Untersuchung sehr seltener Flechten, ferner eine Trennung verschiedener Inhaltsstoffe durch nachträgliches Ausschütteln mit Äther, Chloroform usw. Die Untersuchung erstreckte sich besonders auf Flechten mit gelbem Colorit; isoliert wurden: Calycin, Rhizocarpin, Usminsäure, Pinastrinsäure, Vulpinsäure, Physzin.

2. Sitzung, Dienstag, den 17. September, vormittags.

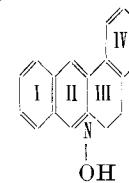
K. Feist - Breslau (i. V. von J. Gadamér): „Über die Alkaloide der Columbowurzel.“ In Fortsetzung der von Gadamér im Vorjahr gemachten Mitteilungen erinnert Vortr. daran, daß die Columbowurzel Berberin nicht enthalte, dafür aber die von Gadamér gefundenen Alkaloide Columbanin und Jateorrhizin. Bei der Trennung dieser beiden, einander sehr ähnlichen Körper gelang die Auffindung eines dritten: „Palmatin“. Jateorrhizinzinjodid hat die Formel



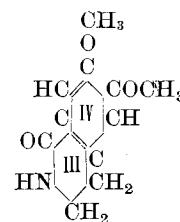
Columbaninjodid die Formel



Da sich die Methylderivate als identisch erwiesen, ist das Columbanin der Methyläther des Jateorrhizins. Neuere Untersuchungen ergaben für Palmatin die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{J}$  resp.  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{NO}_2(\text{OCH}_3)\text{J}$ . Es gelang festzustellen, daß das Columbanin als Nitrat, das Jateorrhizin als Chlorid in der Wurzel sich findet, jedoch konnte die Anwesenheit des von Bödecker als Columbosäure bezeichneten Körpers nicht bestätigt werden. Columbaninmitrat ist hartnäckig von einem farblosen, jedoch mit dem Columbin nicht identischen Bitterstoffe begleitet; dieser wurde vorläufig als Columbin II bezeichnet (s. Zeitschr. des österr. Apothekervereins 1907, Nr. 9). Diese drei Columboalkaloide sind nahe verwandt mit dem Berberin.

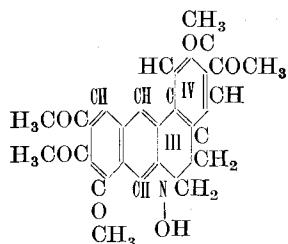


Die aus den methylierten Basen mit Permanganat erhaltenen Produkte sind den unter gleichen Bedingungen aus Berberin und Corydalin gewonnenen ähnlich: so Corydaldin

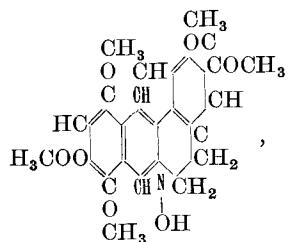


Das Corydaldin enthält zwei Methoxylgruppen; die drei restlichen Methoxyle müßten sich daher am Ring I finden. Es hätte dann entweder ein Tri-

methyläther der Gallocarbonsäure oder der Oxyhydrochinondicarbonsäure sich finden müssen. Da die Reaktionen des Rückstandes an Pyrogallol erinnerten, wurde der Trimethyläther der Gallocarbonsäure synthetisch dargestellt, jedoch wurde bis jetzt keine Übereinstimmung gefunden. Die Entscheidung über die Konstitution



oder



können erst weitere Versuche herbeiführen. Über die Konstitution des Palmatins läßt sich momentan auch noch nichts Bestimmtes sagen.

K. Dieterich - Helfenberg: „Die Analyse des Bienenwachses in seinen verschiedenen Entstehungsstadien und über das Bienenharz (Propolis).“

Vortr. hat gemeinschaftlich mit H. Mix die verschiedenen Stadien des Bienenwachses vom ganz frischen Bau ohne Brut an bis zum 5 Jahre alten Bau beobachtet und die analytischen Unterschiede in dem daraus gewonnenen Wachs festgestellt.

Ein sehr dunkel gefärbtes Wachs mit niedrigem Schmelzpunkt und spezifischem Gewicht weist auf die Verwendung eines mehrjährigen, ein hell gefärbtes mit hohem Schmelzpunkt und hohem spezifischen Gewicht auf die Verwendung eines frischen oder nur ein- oder zweijährigen Baues bei der Wachsgewinnung hin. Die Säure-Ester- und Verseifungszahlen zeigen nur ganz geringe Unterschiede.

Der Vortr. unterstützt seine Ausführungen durch eine übersichtliche Tabelle und durch reiches Demonstrationsmaterial. Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde noch ein relativ seltenes Produkt untersucht, nämlich das „Bienenharz“ oder „Propolis“.

Die Biene gebraucht es zum Befestigen der Rahmen und Wabenanfänge, zum Verschließen der Wohnungen, zum Überziehen von in Fäulnis übergehenden Stoffen u. s. w.

Nach J. o. h. Witzgall finden die Bienen die Stoffe des Bienenharzes hauptsächlich in den Zweigen und Blättern der verschiedenartigsten Bäume und Sträucher. Auch wurde schon oft bemerkt, daß die Bienen die Gummiarten, den sogen. Harzfluß an den Steinobstbäumen, einsammeln.

Die Propolis verliert, bei 100° getrocknet, 5,96% an Gewicht und hinterläßt beim Verbrennen 1,91% Asche.

Um die harz- und wachsartigen Bestandteile zu trennen, wurde dieselbe mit Chloroform einerseits und mit absolutem Alkohol andererseits extrahiert.

Die Weiterverarbeitung der Extrakte ergab schließlich: 5,96% flüchtige Bestandteile, 12,94% in Alkohol unlösliche Bestandteile, 64,61% Harz, 16,05% Wachs, Spuren flüchtiger Öle (Terpentinöl usw.), Spuren von Gummi.

Das Harz enthält Bestandteile der Coniferenharze und große Mengen aromatischer Bestandteile, die von den in der betreffenden Gegend vorkommenden Pflanzen abhängig sind.

Diskussion: Schweißinger fragt, ob die Zahlen über den Ceresingehalt einer Korrektion bedürfen, wie dies in letzter Zeit behauptet worden sei; wird verneint.

Boresch hat größere Mengen Propolis analysieren können und ebenfalls kein Cyananilin gefunden und weist auf die mit seinen und Dietrichs Angaben nicht übereinstimmenden Resultate holländischer Chemiker hin, woraus wohl der Schluß gerechtfertigt erschien, daß Propolis in verschiedenen Gegenden von verschiedener Zusammensetzung sei.

Ferner entwickelte sich eine lebhafte Diskussion über das als Heilmittel in den Handel gebrachte Propolysin. Es stellte sich heraus, daß dieses mit der Propolis nichts gemein hat, sondern ein völlig wertloses Harzöl ist.

Ferner wird über die Entstehung des Geruches im Wachs debattiert. Dietrich denkt an einen Zersetzungsvorgang, Thoms meint, es könnte auch Esterbildung die Ursache sein, Zernig glaubt an Enfleurage aus dem Honig wie bei den fetten Ölen.

Schweißinger-Dresden: „Über eine regelmäßige Nachtrübung des Himbeersaftes.“

H. Kunz-Krause-Dresden: „Über einen neuen Bestandteil der Himbeeren als Ursache der Safttrübung.“

Schweißinger beobachtete bei einem getrübten Himbeersaft unter dem Mikroskop rhombische Prismen, die Kunz-Krause später als Ellagsäure erkannte. Die Reinigung resp. die Entfernung des anhaftenden Himbeerfarbstoffes erwies sich als sehr schwierig; sie gelang schließlich unter Anwendung von  $H_2O_2$  in alkalischer Lösung. Die Verbrennung lieferte die Formel  $C_{14}H_6O_8$ . Die Identifizierung erfolgte durch das Entstehen einer Rotfärbung bei Einwirkung von salpetriger Säurehaltiger Salpetersäure. Der Körper ist wahrscheinlich kolloidal gelöst vorhanden, geht dann in sigmaförmige, verästelte Krystalle über, die sich schließlich dann in die von Schweißinger beschriebenen Prismen umwandeln.

Diskussion: Dieterich weist darauf hin, daß das Aufkochen von trübem Himbeersaft schädlich ist, wie er überhaupt den Himbeersaft immer auf kaltem Wege herstellt.

Stich kann durch eigene, an kolloidalem Schwefel und Phosphor gemachte Erfahrung die Vorstellung Kunz-Krauses über den Übergang von der kolloidalen in die krystallinische Form bestätigen.

Bernegau - Halensee - Berlin: „Die Lösung kolonialwirtschaftlicher Aufgaben im Rahmen der Naturwissenschaft und Technik.“ Vortr. zeigt an der Hand einiger Beispiele, wie Kolanuß, Johimbarinde, welche naturwissenschaftliche und wirtschaftliche Wichtigkeit Kolonialpflanzen erlangen

können, und wie wichtig das Studium des Eingeborenen hierfür sei. Die Naturwissenschaften haben als Medizin, Botanik, Zoologie, Ingenieurwissenschaft für die Hebung und Ausnutzung die weittragendste Bedeutung.

(Schluß folgt.)

## Der Kampf gegen schädliche Industriegase.

Vortrag, gehalten in Hannover, von H. Ost.

(Eingeg. d. 12/7. 1907.)

Eine Schattenseite der chemischen Industrie sind die s ch ä d l i c h e n G a s e , welche sich bei vielen Fabrikationen entwickeln und durch die Schornsteine nach außen gelangen, so daß die Gesundheit der Anwohner und noch mehr die benachbarte Pflanzenwelt gefährdet wird. Meist handelt es sich um Säuren, schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure und Flußsäure; und seitdem wir die schwefelhaltigen Steinkohlen brennen, sind nicht nur die chemischen Fabriken und Hüttenwerke, sondern alle Fabriken mit Kohlenfeuerung und jede Haushaltung an der Luftverschlechterung beteiligt; sie ist ein Kulturübel, welches ebenso wie die zunehmende Verunreinigung der Flüsse mit dem Wachstum der Industrie und der Bevölkerung verknüpft ist. Leider ist es nicht möglich, den natürlichen Bestand unserer Flussläufe hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu erhalten, wie einzelne Hygieniker fordern; und ebenso unerfüllbar ist das Verlangen, in unseren Großstädten eine Luft von der Reinheit der Gebirgsluft zu haben; aber es ist eine der wichtigsten Aufgaben der Gegenwart, die Wasser- und Luftverschlechterung in möglichst engen Grenzen zu halten. Ich werde an einigen Beispielen zeigen, wie man seit 75 Jahren die Luftverschlechterung bekämpft, und wie die Forderungen der öffentlichen Hygiene für die Fabriken ein starker Ansporn gewesen sind, die Arbeitsverfahren zu vervollkommen und neue Fabrikate zu gewinnen, so daß unser Thema neben Schattenseiten auch erfreuliche Lichtseiten zeigen wird.

Die „Rauchfrage“ wurde zuerst in England brennend, bei dem Entstehen der chemischen Großindustrie im zweiten Viertel des vorigen Jahrhunderts. Es war die Soda-industrie, welche von L e - b l a n c während der französischen Revolution begründet, in Frankreich über politischen Kämpfen vernachlässigt, in England eine Heimstätte fand, als dort 1823 die hohe Salzsteuer aufgehoben war. Die Soda, welche heute fast in jeder Industrie und in jeder Haushaltung gebraucht wird, deren Produktionswert etwa 150 Mill. Mark im Jahre beträgt, liefert bei der Herstellung nach L e b l a n c auf jedes Kilogramm Kochsalz  $\frac{2}{3}$  kg Salzsäuregas, welches J a m e s M u s p r a t t in seiner 1823 in Liverpool errichteten Fabrik als wertlosen Abfall in die Luft gehen ließ. Diese gewaltigen Säuremengen führten aber zu schlechterdings unerträglichen Zuständen, so daß M u s p r a t t seine Fabrik nach einem kleineren Orte verlegen mußte, aber auch dort bald nicht weiterarbeiten konnte. Man versuchte dem Übel zunächst durch Erhöhung der

Schornsteine zu steuern, ein Mittel, welches bei Kohlenrauchgasen meist erfolgreich ist; die verdünnte schweflige Säure des Kohlenrauchs diffundiert leicht in die Atmosphäre und pflegt, bis sie von der hohen Essenmündung den Erdboden erreicht, bis zur Unschädlichkeit verdünnt zu sein. Bei dem konz. Salzsäuregas der Soda-fabriken versagt dies Mittel, die Salzsäure verdichtet sich mit der atmosphärischen Feuchtigkeit sofort zu schweren Salzsäurenebeln, die sich rasch zur Erde senken. Ein phantasie-reicher Erfinder wollte damals die ganze Soda-fabrikation in die Nordsee, auf Schiffe verlegen und erhielt 1839 ein englisches Patent auf dies Verfahren, das natürlich nicht ausführbar ist.

Es blieb nichts übrig, als das Salzsäuregas mit Wasser zu kondensieren, aber auch dieser Weg war zunächst wenig erfolgreich, solange man die großen Massen Säurewasser in die Flüsse ableitete. Das Problem wurde im Prinzip gelöst durch G o s s a g e, welcher 1836 seinen berühmten Kokrieselturm konstruierte, einen 10 m, heute 30 m hohen Turm, der mit porösen Koksstücken gefüllt ist und von oben mit Wasser berieselt wird, während die Gase von unten nach oben ziehen. Auf diese Weise kommt das Gas mit dem Wasser in innigste Be-rührung, und bei der großen Löslichkeit des Salzsäuregases in Wasser gelingt es nicht nur, das aufsteigende Gas völlig zu entsäuren, sondern man gewinnt zugleich in der unten ablaufenden Flüssigkeit eine so konz. wässrige Salzsäure, daß sie sich technisch verwerten läßt. Aber wie lange hat es noch gedauert, bis dieser Kokrieselturm überall in den Fabriken Eingang gefunden, und bis man gelernt hatte, ihn aus haltbarem Material zu erbauen und erfolgreich damit zu arbeiten. Denn ein anderes ist es, ein prinzipiell richtiges Verfahren zu erfinden, ein anderes, es in die Industrie einzuführen.

Den entscheidenden Wendepunkt in der Salzsäurefrage hat erst die Alkaliakte vom Jahre 1863 in England gebracht, wo inzwischen etwa 50 Soda-fabriken, an einzelnen Plätzen am Tyne und in Lancashire zusammengedrängt, entstanden waren; ein Gesetz, welches die staatliche Aufsicht über diese Fabriken einführt und bestimmt, daß wenigstens 95% von der entwickelten Salzsäure kondensiert werden müssen. Eine ständige Aufsichtsbehörde überwacht die Erfüllung dieser Bestimmung und erstattet alljährlich dem Parlamente einen Bericht, der für 1906 zum 43. Male erschienen und eine reiche Quelle der Belehrung über Rauchfragen geworden ist. Die Alkaliakte ist seitdem wiederholt